

J O U R N A L
FÜR
PRAKТИSCHE
C H E M I E
HERAUSGEGEBEN

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

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

JAHRGANG 1863.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

J O U R N A L
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

H E R A U S G E G E B E N

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

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

UND

GUSTAV WERTHER,

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

ACHT UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Sci 1285.218

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSMITTED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 2 1930

I n h a l t

des acht und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite.
I. Ueber Substitutionen von Metallen in deren Sauerstoffsalzen durch elektronegative Körper	1
II. Ueber Bildung und Zersetzung der Aether	7
III. Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe. Von J. G. Gentele	15
IV. Ueber Fumarsäure und Maleinsäure. Gebromte Bernstein-säure, Maleinsäure und Aepfelsäure	37
V. Ueber Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Brenzweinsäure und Aconsäure	47
VI. Ueber die gebromten Producte aus Itacon-, Citracon-, Butter- und Capronsäure	53
VII. Ueber Acrolein und Acrylsäure	55
VIII. Notizen.	
1. Ueber die Synthese der Glykose	58
2. Umwandlung des Zuckers in Mannit	59
3. Einwirkung des Ammoniaks auf die Bromsubstitute der Buttersäure und Propionsäure	60
4. Neue Methode zur Bestimmung kohlensaurer Salze	61
5. Chemische Unterscheidung der fossilen Brennstoffe	62
6. Ueber das Fluor	63

Zweites Heft.

	Seite.
IX. Ueber Heliochromie	56
X. Ueber die Spectra der alkalischen Metalle	68
XI. Ueber Metallegirungen	69
XII. Ueber Wismuthsuperoxyd und Wismuthsäure	62
XIII. Die Verbindungen des Jods mit Zinn	76
XIV. Ueber die Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors	78
XV. Ueber die Atomendichte des Phosphorchlorids und Phosphoroxychlorids	81
XVI. Trennung von Cäsium und Rubidium	82
XVII. Rubidium in Runkelrüben	84
XVIII. Ueber die Gase der Steinkohlen	85
XIX. Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe. Von J. G. Gentele. (Fortsetzung von Bd. LXXXVII, p. 36.)	87
XX. Notizen.	
1. Einwirkung des Chlorjods auf einige organische Verbindungen	121
2. Bereitung der Jodide der Alkali- und Erdmetalle	—
3. Phipson's Quadroxalat des Eisenoxyduls	122
4. Oxychlorür des Mangans	123
5. Bildung des Acetylen-Kupfers in kupfernen Gasleitungsröhren	124
6. Producte der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer	125
7. Analyse des Esmarkits	126
8. Ueber die Phtalsäure	127
9. Ueber die Nitrification	128

Drittes Heft.

XXI. Ueber den Bromkohlenstoff	129
XXII. Ueber die Zusammensetzung der wässrigen Säuren von constantem Siedepunkt	133

XXIII.	Chemische Notizen. Von Ritthausen.	
	I. Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims	141
	II. Reactionen des Pflanzenleims	142
	III. Zur Darstellung des Pflanzenleims	145
	IV. Cholesterin im Fett des Weizens	—
	V. Trimethylamin aus Weizenbrand	147
XXIV.	Ueber die Verwandlung des Glycerins in Zucker ausserhalb des thierischen Organismus. Von Cand. med. Perls	148
	Nachschrift. Elektrolyse des Glycerins. Von Werther	151
XXV.	Ueber die Zusammensetzung des amorphen Niederschlags von harnsauren Salzen im gesunden Urin. Von Bence Jones	153
XXVI.	Ueber das Thallium	167
XXVII.	Neue Beobachtungen über das Thallium. Von Lamy	172
XXVIII.	Ueber einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren. Von F. Kuhlmann, Sohn	175
XXIX.	Ueber die Krystallform einiger Thalliumsalze. Von De la Provostaye	178
XXX.	Thallium im Tellur	180
XXXI.	Notizen.	
	1. Bildung des Oenanethylalkohols	182
	2. Ueber Acetylen und Bromacetylen	183
	3. Ueber Amylwasserstoff und Amylen	184
	4. Neue Methode der Analyse organischer Stoffe	185
	5. Ueber die Darstellung einiger geschwefelten Aetherarten	187
	6. Die Oxydationsproducte des Schwefeläthylens	188
	7. Geschwefelte Harnstoffe	189
	8. Farbstoffe aus Naphtalin	190
	9. Analyse des Orthits	—
	10. Ein neues Metall im Platin vom Rogue-Fluss in Oregon	191
	11. Cäsium und Rubidium im Triphylin	192
	12. Thallium	—

Viertes Heft.

	Seite.
XXXII. Untersuchung einiger neuer russischer Mineralien. Von R. Hermann.	
1. Ueber Planerit, ein neues Mineral	193
2. Ueber das Vorkommen von Kupfferit im Ilmengebirge, sowie über die Zusammensetzung des Kokscharowits	195
3. Ueber einen neuen Bagrationit	199
XXXIII. Ueber die Zusammensetzung des Samarskits. Von H. Rose	201
XXXIV. Ueber die Zusammensetzung des Torfes. Von Dr. Robert Hoffmann in Prag	206
XXXV. Ueber Conservirung und technische Verwendung des menschlichen Harnes. Von Prof. Alexander Müller in Stockholm (Forts. von Bd. LXXXI, p. 481.)	211
XXXVI. Ueber landwirthschaftliche Verwerthung der menschlichen Fäces. Von Prof. A. Müller	227
XXXVII. Ein Beispiel der Graham'schen Dialyse aus der Milchwirthschaft. Von Prof. A. Müller	234
XXXVIII. Ueber das Verhalten von Gummi gegen Eiweisskörper. (Vorläufige Notiz.) Von Rudolph Günsberg	237
XXXIX. Beitrag zur Frage über die Ernährungsweise der Pflanzen	242
XL. Ueber die näheren Bestandtheile der Flechten	250
XLI. Notizen.	
1. Ueber die Constitution des Phosphoroxychlorids	252
2. Homologe des Chinons	254
3. Constitution des Erythrins	256
4. Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalkes und Darstellung künstlichen Marmors	—

Fünftes Heft.

XLII. Beiträge zur Mineralogie. Von F. A. Genth.	
1. Gold, pseudomorph nach Nadelerz	257
2. Antimon-Arsen	—
3. Arsenverbindungen des Kupfers	258

	Seite.
4. Kupferglanz, pseudomorph nach Bleiglanz (Harrisit)	259
5. Millerit (Haarkies)	260
6. Automolith (Gahnit)	—
7. Pyrop	—
8. Kalk-Epidot	261
9. Leopardit	262
10. Staurolith	—
11. Chrysolith und dessen Zersetzungspoducte	263
12. Kerolit	265
13. Monazit	—
XLIII. Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens und das Schweißeisen der Meteoriten. Von Rammelsberg	266
XLIV. Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Roheisens. Von Rammelsberg	277
XLV. Weitere Notizen über das Melin und seine Umwandlung in Meletin. Von W. Stein	280
Nachtrag. Notiz über das natürliche Vorkommen des Paracarthamins	293
XLVI. Ueber die Constitution des Melampyrins. Von E. Erlenmeyer und J. A. Wanklyn	294
Nachschrift. Constitution des Erythrits	300
XLVII. Ueber die chemische Zusammensetzung des Wachses von <i>Myrica cerifera</i>	301
XLVIII. Umwandlung der sogenannten Nitrile	304
XLIX. Bereitung des salpetersauren Holzäthers und der Methylbasen	309
L. Zersetzung des Cyanallyls durch Kalihydrat	312
LI. Ueber Caproylwasserstoff und dessen Abkömmlinge .	314
LII. Notizen.	
1. Ueber die Zusammensetzung des amorphen Niederschlaiges in gesundem Urin	316
2. Nachweis der Salpetersäure	318
3. Wasser der Natronseen bei Theben in Aegypten	319
4. Thermalwasser von Balaruc-les-Bains	320
5. Ueber gelbes Quecksilberoxyd	—

Sechstes Heft.

	Seite.
LIII. Ueber neue Isomerien von Aepfelsäure und Maleinsäure. Von Dr. Hermann Kaemmerer	321
LIV. Ueber die Synthese der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure	325
LV. Ueber die Toluylsäurereihe	328
LVI. Ueber die drei letzten Glieder der Reihe der bromirten Bromäthylene. Von Reboul	331
LVII. Ueber die bei der trocknen Destillation der Boghead-Kohle entstehenden Kohlenwasserstoffe. Von C. Grev. Williams	334
LVIII. Bestimmung der Dampfdichte unter dem Siedepunkt der Flüssigkeiten	337
LIX. Ueber die Oxydations- und Desoxydationserscheinungen, welche durch die alkalischen Superoxyde hervorgebracht werden	342
LX. Ueber die Wirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Magnesiasalze. Von Edward Divers	344
LXI. Ueber den Collyrit und ein natürliches Carbonat von Thonerde und Kalk	350
LXII. Analysen käuflichen Kupfers	358
LXIII. Ueber das Thallium. Von Lamy	363
LXIV. Notizen.	
1. Ueber den Kaligehalt dör Carlsbader Mineralquellen	378
2. Ueber Doppelsulfurete des Eisens und Kupfers . . .	381
3. Eigenschaften der flüssigen Kohlensäure	382
4. Umwandlung der Citronen-, Butter- und Valeriansäure	383

Siebentes Heft.

LXV. Ueber ein Gemsbart-Elektroskop und über Mineralelektricität. Von F. v. Kobell	384
LXVI. Ueber Asterismus. Stauroskopische Bemerkungen. Von F. v. Kobell	397
LXVII. Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe. Von J. G. Gentele	399

	Seite.
LXVIII. Neue Bestimmungsmethode der Salpetersäure und salpetrigen Säure	424
LXIX. Ueber unterbromige Säure	426
LXX. Ueber die Löslichkeit des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron. Von Clemens Winckler	428
LXXI. Ueber chromsaures Kupferoxyd. Von August Viehaus	431
LXXII. Ueber eine zusammengesetzte Eisen-Kupfer-Kalium-Cyanverbindung	433
LXXXIII. Notizen.	
1. Trennung des Zinns vom Antimon	435
2. Anisöl-Chinin	—
3. Oxycinchonin isomer mit Chinin	436
4. Zersetzung des Caffeins durch Baryt	437
5. Verhalten des Chlors und Broms zu wasserfreien Säuren	438
6. Neue Methode zur Darstellung reinen Wasserstoffsuperoxyds	440
7. Bleichen organischer Farbstoffe durch Wasserstoffsuperoxyd	—
8. Ueber die Färbung der Wasserstoffflamme durch Phosphor und seine Verbindungen	442
9. Ueber den Schlamm in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken	443
10. Schnelle Bestimmung der löslichen Sulfure in der Rohsoda	445
11. Vergiftung durch kupferhaltige Austern	446
12. Einwirkung von Chlor auf Glykol	447
13. Zur Kenntniss des Rubidiums	—
14. Eigenthümliche Oxydation durch Alloxan	448

Achtes Heft.

LXXIV. Beiträge zur Kenntniss der gegenseitigen Zersetzung von Salzen in Lösungen	449
LXXV. Chemische Mittheilungen. Von C. F. Schönbein.	
I. Ueber das Vorkommen salpetrig- und salpetersaurer Salze in der Pflanzenwelt	460
II. Weitere Beiträge zur näheren Kenntniss des Jods, Broms und Chlors	469

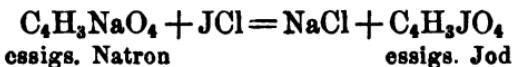
	Seite.
III. Ueber die Veränderung der Farbe der Indigo-lösung, durch die löslichen Quecksilberoxydsalze verursacht	482
IV. Einige Notizen über das Chlorbrom	483
LXXVI. Titrilmethode für Kupfer und Nickel und für Kupfer und Zink. Von Dr. C. Künzel	486
LXXVII. Die Diffusion der Gase, ein Mittel zur Unterscheidung der scheinbaren und wirklichen Dampfdichte chemischer Verbindungen. Von A. Wanklyn und J. Robinson	490
LXXVIII. Notizen.	
1. Ueber das Bibromtyrosin	493
2. Ueber die Löslichkeit des Stärkemehls und sein Verhalten zum polarisirten Licht	495
3. Asparagin in der Schwarzwurzel	496
4. Ueber das Anilinroth	—
5. Ueber arsenhaltigen Schwefel der Solfataren bei Neapel, sowie über die Darstellung des Selens	497
6. Neue Siliciumverbindungen	498
7. Wirkung der Terpentinöldämpfe auf Menschen und Thiere	499
8. Umwandlung der Haut der Seidenraupe in Zucker	500
9. Neues Verfahren zur Bildung von Anhydriden einbasischer Säuren	501
10. Bereitung des Salpetersäureäthers	503
11. Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Salze in der Zuckerfabrikation	504
12. Neue Methode der Fabrikation der Salpetersäure	505
13. Ueber brennbare Gase aus den Spalten der Vesuv-Lava von 1794	507
Berichtigungen	508



I.

Ueber Substitution von Metallen in deren Sauerstoffsalzen durch elektronegative Körper.

Unter dem in der Ueberschrift angedeuteten Gesichtspunkte theilt Schützenberger das Resultat einer Versuchsreihe mit, in welcher er die Salze einiger organischer Säuren, namentlich der Essigsäure, derartig zersetzte, dass der empirischen Zusammensetzung nach an die Stelle des Metalls im Salze entweder Chlor, oder Jod, oder Brom, oder Cyan eingetreten war. Diese Zersetzung bewerkstelligte er meistens mittelst der Chlorüre der Halogene, beim Cyan mittelst Jodcyans. Die schematische Vorstellung des Verf. beim Beginn seiner Versuche lässt sich beispielsweise durch die Formel



veranschaulichen. So einfach aber scheint die Reaction nie zu verlaufen, und da er dem wirklichen Endproduct eine in Multipeln ausgedrückte Formel erhielt, welche natürlich auch eine andere Anordnung der Elementarbestandtheile anzunehmen gestattet, so wollen wir hier, ohne dadurch dem Verf. in seiner Ansicht beizustimmen, seine Formeln wiedergeben, wie er sie aufgestellt hat.

Den Ausgangspunkt der Experimente bildete (*Compt. rend. t. LII, p. 135*) die Einwirkung der *wasserfreien Essigsäure* auf *wasserfreie unterchlorige Säure*. Beide wurden im Verhältniss gleicher Aequivalente in sehr niedriger Tem-

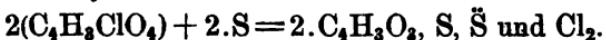
peratur zusammengebracht, wobei sie eine rothe Mischung darstellen; die sich bald ohne besondere Erscheinung entfärbte. Ein Ueberschuss unterchloriger Säure liess sich bei $+30^{\circ}$ wegjagen und dann zeigte die Flüssigkeit die Zusammensetzung $C_4H_3O_3 + ClO$ oder $C_4H_3ClO_4$, also Isomerie mit der Monochloressigsäure, aber von dieser ganz abweichende Eigenschaften. Der Verf. nennt sie *essigsäures Chlor*. Sie verhält sich wie man es von einem Gemisch wasserfreier Essigsäure und unterchloriger Säure erwarten würde: beständig in Eis und im Dunkeln, zerlegt sie sich am Licht allmählich, bei 100° mit Explosion in Chlor, Sauerstoff und wasserfreie Essigsäure; mit Wasser bildet sie sogleich die Hydrate seiner beiden Zusammensetzungsbestandtheile. Von Quecksilber wird sie heftig, von Zink langsam angegriffen; im ersteren Fall unter Bildung von essigsaurem Quecksilberoxyd, etwas Calomel und freiem Chlor, im zweiten Fall unter Entstehung von Chlorzink und essigsaurem Zinkoxyd.

Jod löst sich in der Flüssigkeit unter Chlorentwicklung zu einer farblosen krystallinisch sich ausscheidenden Substanz, welche der Verf. essigsäures Jod nennt, und weiter unten ausführlicher besprochen werden soll. Auch durch Einwirkung von Chlorjod, ClJ , auf trocknes essigsäures Natron bildet sich dieselbe Verbindung, wenn nicht Chlorjod im Ueberschuss ist, widrigenfalls auch Kohlensäure und Chlormethyl entstehen:



Brom löst sich im „essigsauren Chlor“ unter allmählicher Austreibung des Chlors und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden von selbst explodirt und durch Jod ebenso wie das essigsame Chlor zerstetzt wird.

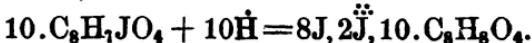
Schwefel löst sich heftig im essigsamen Chlor unter Ausscheidung von schwefriger Säure, Chlor, Schwefel und Essigsäureanhydrid:



Eine Substitution des Schwefels an Stelle des Natriums gelingt auch nicht, wenn Chlorschwefel, ClS , mit essig-

saurem Natron in Wechselwirkung gesetzt wird, vielmehr entsteht auch hier so vollständig wasserfreie Essigsäure, dass der Verf. diese Methode für ihre Darstellung empfiehlt.

Buttersaures Natron wird durch Chlorjod auf ähnliche Weise wie das essigsäure Salz zerlegt, es bilden sich *buttersaures Jod* und Chlornatrium, wenn nicht etwa 2 Aeq. JCl auf 1 Aeq. $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_4$ genommen werden. Im letzteren Fall bilden sich Kohlensäure und Chlorpropyl (Chlortrityl), $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_4 + 2\text{JCl} = \text{C}_2\text{O}_4, \text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}, \text{NaCl}$ und J_2 . Wird das buttersaure Jod für sich erhitzt, so zerfällt es in $2\ddot{\text{C}}$, 2J und buttersauren Propyläther, $\text{C}_8\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_7)\text{O}_4$, mit Wasser dagegen in Jod, Jodsäure und Buttersäure:



Benzoësaures Natron und Chlorjod liefern beim Erhitzen Kohlensäure, Jod und eine in Wasser und Kalilauge unlösliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation in ein farbloses Liquidum von 200° Siedepunkt (wahrscheinlich Jodphenyl) und in eine feste dem Naphthalin gleichende Substanz zerfällt.

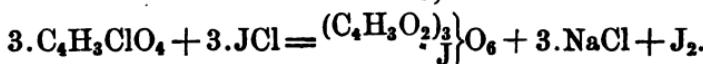
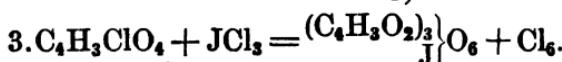
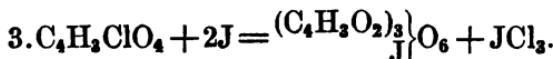
Das *essigsäure Jod*, dessen Darstellungsweisen oben angeführt sind, kann nur durch Zersetzung des essigsäuren Chlors vermittelst Jod in der für die Analyse geeigneten Reinheit gewonnen werden (*Compt. rend. t. LIV*, p. 1026), und zwar am zweckmässigsten durch Einleiten von unterchlorigsaurem Gas in abgekühltes Essigsäureanhydrid, welches Jod suspendirt enthält. Sobald das Jod in Lösung gegangen ist, setzen sich aus der dunkelgelben Flüssigkeit lange Nadeln ab, die sich bei weiterem Einleiten von unterchloriger Säure unter Entwicklung von viel Chlor wieder lösen. Schliesslich tritt Entfärbung ein und bald scheiden sich reichliche körnige Krystalle aus, die man durch Waschen und Umkristallisiren aus wasserfreier Essigsäure rein in kurzen Prismen wieder erhält. Am Licht färben sie sich augenblicklich braun und zerfließen, bei 100° zersetzen sie sich langsam, bei 140° mit Explosion. Sie bestehen aus $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{JO}_{12}$, in 100 Th.:

1 *

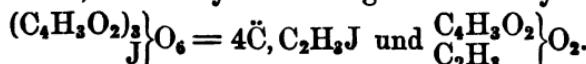
Berechnet.

C	23,68	22,21		22,78		22,30
H	2,96	2,83		2,95		2,83
O	31,57	—		—		—
J	41,77	—	41,41 41,24 42,28	—	42,83	—

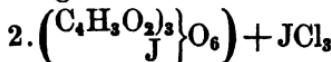
Als rationelle Formel giebt der Verf. $(C_4H_3O_2)_3\{J\}O_6$, betrachtet also darin das Jod als dreiatomiges Radical. Demgemäss stellt er folgende Gleichungen für die Bildung auf:



In der Wärme zersetzt sich das essigsäure Jod in Kohlensäure, Jodmethyl und essigsäures Methyloxid,



Die oben erwähnten Nadeln, welche der Entstehung des essigsäuren Jods vorangehen, zersetzen sich sehr leicht an der Luft wie im Vacuo und hinterlassen essigsäures Jod. Sie explodiren beim Erwärmen und geben dabei Chlorjod, Kohlensäure und essigsäures Methyloxid, werden durch essigsäures Jod und Chlor zersetzt, lösen sich in Wasser ohne Jodausscheidung und scheinen demnach aus



zu bestehen.

Das Verfahren, aus essigsäurem Silberoxyd und Jodcyan *essigsäures Cyan* zu bereiten (*Compt. rend. t. LII*, p. 139) lieferte kein gut charakterisiertes Product. Dagegen bildete sich bei Vernischen von gut abgekühltem Chloracetyl und Cyansilber eine pulvrige Masse, die erst zwischen 90 und 100° gasige Producte ausgab, nämlich Kohlensäure, ein stark stechend riechendes farbloses Liquidum von 80—85° Siedepunkt und schöne Krystallnadeln (bei höherer Temperatur). Das Liquidum betrachtet der Verf. als Gemenge von essigsäurem Cyan und Methylcyanür, weil es sich mit Wasser unter Aufbrausen in Kohlensäure und Acetamid

zerlege ($C_4H_3CyO_4 + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C_4H_5NO_2$), und aus der wässrigen mit Chlorcalcium behandelten Lösung das Methylcyanür sich abdestilliren lässt. Das letztere entsteht nach der Gleichung: $C_4H_3CyO_4 - C_2O_4 = C_4H_3N$. Weil die von der Einwirkung des Chloracetyls auf Cyansilber resultirende Masse trocken und das essigsaure Cyan flüssig ist, so nimmt der Verf. an, dass zuerst eine feste Modification des letzteren entsteht, die bei der Erwärmung in die flüssige Verbindung übergehe.

Die Abscheidung des Methylcyanürs vom essigsauren Cyan durch Destillation hat der Verf. nicht zu bewerkstelligen vermocht, da deren Siedepunkte zu nahe bei einander liegen, er hat aber bemerkt, dass die ersten Destillationstheile mehr Essigsäure enthalten, als die letzten, und meint, bei grösseren Mengen sei die Trennung durch fractionirte Destillation wohl ausführbar. Die Analysen dieses Gemenges wiesen aus, dass ungefähr gleiche Theile Methylcyanür und essigsaures Cyan darin enthalten seien.

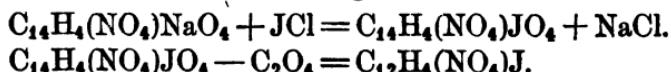
Die oben erwähnten Krystalle, das spätere Destillationsproduct nach der Flüssigkeit, lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schmelzen bei 70° und kochen bei 225° , schmecken süß, entwickeln mit kochender Kalilauge Ammoniak und haben die Zusammensetzung des Diacetamids, $C_8H_7NO_4$. Dieses musste nach dem Verf. durch Einwirkung von essigsaurem Cyan auf Essigsäurehydrat entstanden sein: $C_4H_3CyO_4 + C_4H_4O_4 - C_2O_4 = C_8H_7NO_4$.

Auf ähnliche Weise wie zuvor angeführt, zersetzt sich auch das Product von der Einwirkung des Chlorbenzoöls auf Cyansilber in Kohlensäure und Phenylcyanür. Angenommen es entstehe zuerst benzoësaures Cyan, so ist die Zersetzung diese: $C_{14}H_5CyO_4 = C_2O_4 + C_{12}H_5Cy$.

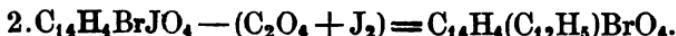
In naher Beziehung zu den bisher angeführten Versuchen stehen Experimete, welche Schützenberger und Sengenwald (*Compt. rend. t. LIV*, p. 197) über Einwirkung des Chlorjods auf nitrobenzoësaures Natron anstellten. Sie fanden, dass die nach freiwilliger Erwärmung entstandene Masse bei trockner Destillation unter Kohlen-

säureentbindung zerfällt, und zwar liefert das nitrobenzoësaure Gemenge im Rückstand Chlornatrium, Nitrobenzoësäure und ein in Kalilauge unlösliches öliges Gemisch von Monojodnitrobenzin und einer krystallisirbaren Substanz, die noch nicht näher untersucht ist. Das *Monojodnitrobenzin* ist eine gelbe in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Bittermandelölgeruch. Das brombenzoësaure Gemenge lässt im Rückstand Jod, Brombenzoësäure und ein öliges Gemisch von Monojodbenzin und einer bei 300° siedenden Flüssigkeit, die durch weingeistige Kalilösung in brombenzoësaures und phenylsaures Kali zerfällt, also aus brombenzoësaurem Phenyloxyd besteht.

Die Entstehung des Jodnitrobenzins erklärt sich aus dem nitrobenzoësaurem Jod folgendermaassen:



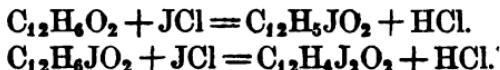
Die Bildung des brombenzoësauren Phenyloxyds findet aus dem brombenzoësauren Jod so statt:



Phenylsäure und *Chlorjod* wirken sehr energisch auf einander und entwickeln grosse Mengen Chlorwasserstoff. Das Product der Einwirkung lässt sich, nachdem man es zuvor durch Auflösen in Kali und Zusatz von Salzsäure von einer Quantität Jod befreit hat, durch Destillation im Vacuo in zwei Theile scheiden, eine Flüssigkeit und einen festen brüchigen amorphen Stoff. Die Flüssigkeit ist *Monojodphenylsäure*, farblos, syrupsdick, schwerer als Wasser und unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether, von anhaltendem Geruch, mit Alkalien unkrySTALLINISCHE Salze bildend.

Der feste Körper ist *Bijodphenylsäure*, farblos, bei 110° schmelzend, wie die vorige riechend, sehr wenig in Wasser, besser in weingeistigem Wasser löslich und daraus in feinen Nadeln krystallisirend. Sie löst sich in Alkohol, Aether und den Alkalien, indem sie mit letzteren leicht lösliche Salze bildet. Durch Erhitzen zersetzt sie sich in Jod und Rosolsäure.

Die Bildung dieser beiden Jodverbindungen erklärt sich so:



II.

Ueber Bildung und Zersetzung der Aether.

Während die Verwandtschaftsgesetze, welche die Bildung und Zersetzung der Salze beherrschen, seit langer Zeit wohl bekannt sind, hat man nur unsichere Kenntnisse über die bei der Bildung und Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten obwaltenden Gesetzmässigkeiten. Durch eine grosse Reihe Versuche haben Berthelot und Péan de St. Gilles diese zu ermitteln gesucht (*Compt. rend. LIII*, 474; *LIV*, 1263; *LV*, 39. 210. 324), und wir theilen das Resultat ihrer Versuche nachstehend mit.

1) Wenn ein Alkohol und eine Säure in gleichen Aequivalenten auf einander wirken und man entfernt nicht das bei dieser Einwirkung nothwendig sich bildende Wasser aus der Reactionssphäre, so geht zwischen beiden niemals eine vollständige Verbindung vor sich, wie lange sie auch mit einander in Berührung bleiben. Es tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand ein, hervorgerufen durch die Zersetzungswirkung des entstandenen Wassers. Das Gleiche findet im umgekehrten Sinn statt, wenn man die aus derselben Säure und demselben Alkohol bestehende Aetherart, mit 2 Aeq. Wasser vermischt, denselben Bedingungen des Versuchs aussetzt. Entfernt man aber in dem Experiment der Aetherbildung das während derselben entstehende Wasser, indem man z. B. Aethyl und Stearinsäure in eine offene Röhre bringt, die in eine andere mit wasserfreiem Baryt versehene eingeschmolzen wird, so neutralisiren sich Alkohol und Säure vollständig.

2) Die Quantität einer und derselben Säure, welche man mit verschiedenen Alkoholen — innerhalb gleicher

Aequivalente — in Wechselwirkung setzt, ätherificirt sich in den abweichendsten Fällen zu keinem grösseren Betrag, als zwischen 75 und 62 p.C. ihrer anwesenden Menge, im Mittel zu 68 p.C. Ein Gleiches findet statt bei einem und demselben Alkohol, der mit verschiedenen Säuren behandelt wird. Es scheint demnach die individuelle Natur sowohl des Alkohols als der Säure gleichgültig zu sein, und diess gilt auch für solche Fälle, in denen Säure und Alkohol in anderen als gleichen Atomgewichten mit einander vermischt sind. Eine Ausnahme machen nur die mehratomigen Alkohole, wenn sie auf mehrere Atome einer Säure einwirken. [Die Angaben unter 5 stimmen damit nicht überein. D. Red.]

3) Die Einwirkung gleicher Aequivalente eines Alkohols und einer Säure geht *bei niedriger Temperatur langsamer* vor sich als bei höherer, sie ist aber *im Beginn schneller*, als wenn sie sich ihrer Grenze nähert. In Bezug auf die Menge der ätherificirten Säure und den Gang des Proesses finden nach der Natur der verschiedenen Substanzen Unterschiede statt.

Belege dafür:

Gleiche Aequivalente zwischen 0—25°

Essigsäure und	Valeriansäure und
Aethylalkohol	Aethylalkohol

gaben in

Tagen.	prozentige Menge ätherificirter Säure.	Tagen.	prozentige Menge ätherificirter Säure.
15	10	22	3,2
22	14,0	72	18,0
70	37,3	128	21,8
72	38,3	184	22,8
128	46,8	277	31,4
154	48,1		
277	53,7		
368	55,0		

Gleiche Aequivalente Essigsäure und Aethylalkohol lieferten

in 4 Stunden bei 100°	25,8 p.C. ätherificirter Säure,
" 5 "	31,0 "
" 9 "	41,2 "
" 15 "	47,4 "
" 32 "	55,7 "
" 60 "	59,0 "

in 83 Stunden bei 100°	60,6	p.C. ätherificirter Säure,
„ 150 „ „ „	65,0	“ “ “
„ 3 „ „ 170°	64,1	“ “ “
„ 42 „ „ „	66,5	“ “ “
„ 22 „ „ 200°	66,4	“ “ “

also: 3 Stunden von 170° wirken ebenso wie 150 Stunden von 100° und mehr als 1 Jahr gewöhnlicher Temperatur.

Im Allgemeinen steht die Schnelligkeit der Verbindung zwischen dem Alkohol und einer Säure der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ im umgekehrten Verhältniss zu ihrem Atomgewicht und ihrem Siedepunkt; je höher die beiden letzteren sind, desto langsamer ätherificirt sich die Säure. Die mehrbasigen Säuren, deren Atomgewicht denen einer einbasigen Säure vergleichbar ist, ätherificiren sich schneller als die letztere: so z. B. verglichen mit der Essigsäure (Aeq. = 60) die Weinsäure (= 140) und Citronensäure (182).

4) Wenn Aethyl- und Amylalkohol in gleichen Aequivalenten mit derselben Säure (Essigsäure) gemischt werden, so ätherificiren sich in gleichen Zeiten bei niedrigeren wie bei höheren Temperaturen gleiche Mengen Alkohols. Aehnlich ist das Verhältniss auch bei dem Aethal, aber verschieden bei denjenigen Alkoholen, welche nicht zu derselben Reihe gehören.

Belege dafür:

Es ätherificirten sich	Aethyl-, Amyl-, Aethal-, Chole-	Menthol-
	sterin-,	
	Alkohol.	

in 22 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	14,0	12,6		
in 72 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	38,3	37,2		
in 128 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	46,8	45,0		
in 154 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	48,1	47,6		
in 277 Tagen bei gewöhnlicher Temp.	53,7	55,5		
in 4 Stunden bei 100°	24,9	25,0		5,2
in 9 Stunden bei 100°	41,2		38,7	17,2
in 40 Stunden bei 100°	59,8		63,7	34,1
in 10 Stunden bei 100°	43,7			11,1

Das Glycerin, ein mehratomiger Alkohol, verbindet sich mit der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur viel schneller als der Aethylalkohol.

5) Bei Anwendung mehrerer Äquivalente Alkohol auf 1 Aeq. Säure oder mehrerer Aeq. Säure auf 1 Aeq. Alkohol stellen sich folgende Resultate heraus:

Das Maximum an Aether, welches gebildet werden kann, ist aus

1 Aeq. Essigs. + 1 Aeq. Alkohol	66,5	1 Aeq. Alkohol + 2 Aeq. Essigsäure	85,8
1 Aeq. Essigs. + 2 Aeq. Alkohol	82,8	1 Aeq. Alkohol + 2,9 Aeq. Essigsäure	88,0
1 Aeq. Essigs. + 3 Aeq. Alkohol	90,7	1 Aeq. Alkohol + 5 Aeq. Essigsäure	96,6

Die Schnelligkeit der Aetherificirung ist in den Gemischen mit dem geringeren Alkoholgehalt anfangs viel grösser, als in den mit grösserem Alkoholgehalt, in letzteren aber wird sie gegen das Ende der Operation viel bedeutender gegenüber den ersteren. Diess beurtheilt man nach der Menge verbundener Substanz, die sich in jeder Stunde während eines Intervalls im Mittel gebildet hat.

Es wurden von 100 Th. Säure bei 100° ätherificirt, wenn sie gemischt war mit verschiedenen Aeq. Alkohol:

	1 Aeq. Alkohol	2 Aeq. Alkohol	5 Aeq. Alkohol
	Grenze.	Grenze.	Grenze.
in 4 Stunden	25,8	38,8	27,8
" 15 "	47,4	71,3	44,0
" 83 "	60,6	91,1	72,2
			33,8
			53,2
			87,1
			17,5
			31,3
			72,2
			19,3
			34,5
			79,4

Für den Fall, dass eine gewisse Menge Säure ätherificirt werden soll, ist es also vortheilhaft, 2 Aeq. Alkohol anzuwenden, weil in solchem Gemisch die Schnelligkeit bei gleich reichlicher Menge des Endproducts überwiegt.

Der Gang der Operation, wenn mehrere Aeq. Säure auf 1 Aeq. Alkohol wirken ist derartig, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Menge zwischen 1 und 3 Aeq. Säure keine wesentlich grössere Geschwindigkeit bemerken lässt, aber bei 5 Aeq. sehr augenfällig. Für den Fall, dass daher eine gewisse Menge Alkohol so vollständig und schnell als

möglich ätherificirt werden soll, ist es zweckmässig, einen Ueberschuss von Säure zu wählen, was ja auch bisher in der Praxis gewöhnlich zu geschehen pflegt.

Belege dafür:

Es wurden von 100 Th. Säure bei gewöhnlicher Temperatur, im Gemenge mit 1 Aeq. Alkohol ätherificirt, wenn das Gemenge enthielt:

in Tagen.	Grenze.	Grenze.	Grenze.	Grenze.	Grenze.
10	8,7	12,9	7,8	9,1	8,9
19	12,1	18,2	13,4	15,6	15,0
41	20,0	30,2	24,6	18,7	24,2
64	25,0	37,7	31,4	36,5	30,0
103	34,5	51,8	45,0	52,5	50,7
137	42,1	63,4	53,7	63,6	63,4
167	47,4	71,2	61,8	72,0	69,1
190	49,6	74,7	64,6	74,1	74,9
					84,2
					97,0
					100,0

bei 100°:

in Stund.
4	25,8	38,8	47,1	54,9		57,6
15	47,4	71,3	74,4	86,7		96,6
83	60,6	91,1	79,2	92,5		96,6
						100,0

6) Die Flüssigkeit, welche zur Aetherbildung gedient hat, besteht stets aus der gebildeten zusammengesetzten Aetherart, aus unverbundenen Antheilen von Säure und Alkohol und aus Wasser, welches in Folge der Entstehung der Aetherart sich bildete. Es musste also auch durch den Versuch festgestellt werden, welchen Einfluss diese genannten Bestandtheile bei der Aetherificirung austüben.

Wird 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Alkohol und mehreren Aeq. der neutralen Aetherart, die sich bilden soll, vermischt, so verlangsamt sich die Aetherificirung, namentlich im Beginn, nach dem Maasse der zugesetzten neutralen Aetherart.

Lässt man 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Alkohol und mehrere Aeq. Wasser, oder 1 Aeq. der neutralen Aetherart und mehrere Aeq. Wasser auf einander wirken, so drückt sich die Grenze (das Maximum) der zu ätherificirenden Substanzen in dem Maasse des Wasserzusatzes herab. Ein grosser Ueberschuss von Wasser verhindert nicht die Verbindung

der Säure mit dem Alkohol, während er auch die vollständige Zersetzung der neutralen Aetherart nicht herbeiführt.

Belege:

	als Grenze.
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol liefern ätherificirte Substanz	66,5
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 2 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	55,9
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 4 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	45,7
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 15 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	25,0
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 19 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	23,0
1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Alkohol + 164 Aeq. Wasser liefern ätherificirte Substanz	11,0

Es bildeten sich Essigäther aus 100 Th. Essigsäure im Gemisch mit Alkohol bei 100°

	1 At. Säure + 1 At. Alkohol	1 At. Säure + 1 At. Alkohol	1 At. Säure + 1 At. Alkohol + 2 H.	1 At. Säure + 19 H.
	Grenze.	Grenze.	Grenze.	Grenze.
in 4 Stunden	25,8	38,8	22,1	37,6
" 15 "	47,4	71,3	33,6	59,5
" 83 "	60,6	91,1	51,7	93,0

Von 100 Th. benzoësaurem Aether wurden zersetzt, wenn gemischt war 1 Aeq. bei 200°

	mit 6 Aeq. Wasser	mit 17 Aeq. Wasser	mit 166 Aeq. Wasser
	Grenze.	Grenze.	Grenze.
in 7 Stunden	24,1	44,4	37,0

Im Allgemeinen scheint rücksichtlich der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Wasser folgendes zu gelten:

Die Aether der vierbasigen Säuren widerstehen der Einwirkung des Wassers länger als die der mehrbasigen (mit vergleichbarem Atomgewicht).

Der grössere oder geringere Widerstand, welchen eine Aetherart der Zersetzung entgegenstellt, ist durch die Natur seiner Säure, nicht durch die des Alkohols bedingt. Die Aetherarten der am langsamsten ätherificirten Säuren leisten

gegen die Wirkung des Wassers und selbst der Alkalien den meisten Widerstand. So ist z. B. der buttersaure Aether schwieriger zu zerlegen als der essigsaure und dieser schwieriger als der ameisensaure.

7) Die Vorstellungen, welche man über die vortheilhafte Einwirkung des Drucks bei der Bewerkstelligung chemischer Verbindungen im Allgemeinen hat, erklären die Verf. für übertrieben und unbegründet, weil meistens falsch verstanden. Nach ihnen ist es nicht der Druck, welcher in den gewöhnlichen Experimenten in zugeschmolzenen Röhren so vortheilhaft wirkt, sondern die lange Zeit und bei hoher Temperatur fortgesetzte Berührung der in Wechselwirkung befindlichen Substanzen. In gewissen Fällen ist allerdings der Druck von wesentlicher Bedeutung auf die Beschaffenheit und den Gang der Reaction und die nachstehenden Belege werden diess zeigen.

In den Versuchen mit zugeschmolzenen Röhren pflegen dreierlei Ursachen zu wirken: 1) Druck, 2) Temperatur, 3) grössere oder geringere Zusammendrückung, sei es einer Flüssigkeit, sei es einer Gasart.

Die Versuche lehren, dass die Wirkung des Drucks auf flüssige Gemische fast null ist, während er bei denselben Gemischen im gasigen Zustande bedeutend sein kann. In einem gasigen Gemisch verlangsamt sich die Reaction um so mehr, je grösseren Raum dasselbe einnehmen kann. Andererseits rückt der gasige Zustand die Grenze des definitiven Gleichgewichts hinaus, und darum geht die Bildung eines neutralen Aethers aus seinen gasigen Bestandtheilen weiter, als aus seinen flüssigen.

Belege:

Von gleichen Aeq. Essigsäure und Alkohol wurden ätherificirt p.C. Säure:

	ohne Druck	bei 50 Atmosphären u. darüber
bei 86° in 1 Stunde 15 Min.	5,9	5,6
„ 86—84° in 3 Stunden 15 Min.	12,8	12,6
„ 63° in 25—30 Stunden	49,4	48,7

bei 200° in 10 Stunden 65,2, wenn 1 Grm. Mischung
2,6 C.C. einnehmen konnte,
bei 200° in 10 Stunden 10,0, wenn 1 Grm. Mischung
1351,0 C.C. einnehmen konnte,
bei 200° in 208 Stunden 47,8, wenn 1 Grm. Mischung
555,0 C.C. einnehmen konnte,
bei 200° in 458 Stunden 49,0, wenn 1 Grm. Mischung
1562,0 C.C. einnehmen konnte
Essigäther gab mit 2 Aeq. Wasser bei 200°
11,5 p.C. zersetzen Aether in $\frac{1}{2}$ Stunde, wenn 1 Grm. Mi-
schung 2,3 C.C. einnahm,
0,5 p.C. zersetzen Aether in $\frac{1}{2}$ Stunde, wenn 1 Grm. Mi-
schung 20 C.C. einnahm,
unmerkliche Spuren in 142 Stunden, wenn 1 Grm. Mischung
476 C.C. einnahm.

In den beiden ersten der zuletzt angeführten 3 Ver-
suche war ein Rest Flüssigkeit im Rohr noch vorhanden,
so dass das Gas in beiden unter gleichem Druck stand.

8) Wenn ein der Reaction untheilhaftiges Lösungsmittel
für die auf einander zu wirkenden Stoffe angewendet wird,
so wird die Wirkung verlangsamt. Die Verf. haben Aether
und Benzin zu ihren Versuchen verwendet und fanden,
dass Aether noch mehr verlangsamt als Benzin. Aber jene
indifferenten Lösungsmittel sind doch nicht ganz ohne Be-
deutung und die Schlüsse daher noch nicht unzweideutig
genug.

[Diese auszugsweisen Mittheilungen der angestellten
Versuche sind noch nicht geeignet, der Kritik eine genü-
gende Unterlage zur selbstständigen Würdigung der Schluss-
folgerungen darzubieten. Darum verweisen wir auf die von
den Verf. verheissene ausführliche Darlegung in ihrer Ab-
handlung.]

D. Red.]

III.

Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

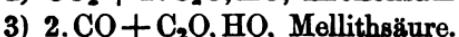
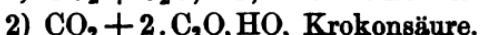
Von
J. G. Gentele.

(Fortsetzung von Bd. LXXVIII, p. 243 dies. Journ.)

In meinen früheren Abhandlungen über die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen bin ich darauf eingegangen, Ansichten über die Constitution organischer Säuren niederzulegen, nach welchen ich zuvörderst die verschiedenen Sauerstoffsäuren des Schwefels (dies. Journ. LXXVIII, p. 148) angeführt und eine neue Schreibweise für die Oxalsäure, Mesoxalsäure, und für die der Ameisensäure homologen Säuren mit ihren Alkoholen u. s. w. vorgeschlagen habe. Ich werde nun nach jener Ansicht einen Theil der übrigen organischen Verbindungen behandeln, und ich hoffe, es wird sich zeigen, dass die Thatsachen einfachere Anschauungen über diese chemischen Verbindungen zulassen, als es bei den gegenwärtigen Ansichten der Kerntheorie der Fall ist.

A. Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs.

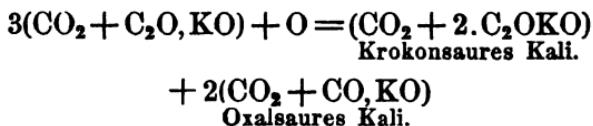
Von den Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs will ich nach jener Ansicht über ihre Zusammensetzung neben den schon angeführten Oxalsäuren noch folgende aufstellen:



Die Rhodizonsäure entspricht nach dieser Formel am genauesten, die Krokonsäure ganz den vorhandenen Analysen. Beide verhalten sich zur Kohlensäure, erstere wie die Oxalsäure, letztere wie die Mesoxalsäure, nur ist an-

statt $\text{CO C}_2\text{O}$ ein Kohlensuboxyd mit der Kohlensäure verbunden.

Die Thatsache, dass rhodizonsaures Kali bei Zusatz von Kali sogleich, an der Luft aber jedenfalls in krokonsaures und oxalssaures Kali übergeht, erklärt sich nach folgender Gleichung:



Die augenblickliche Bildung dieser beiden bei Zusatz von Kali erklärt sich aus einem Luftgehalt desselben, denn wie man sieht, ist nicht viel O nöthig, um die Zersetzung hervorzubringen.

Was nun die Mellithsäure anbelangt, so ungewöhnlich und auffallend auch meine theoretische Formel für sie sein mag, so soll doch das Nachfolgende zeigen, dass sie diese Glieder enthält, und sie ihre Zersetzung erklären lässt. Einen andern Grund für sie werde ich weiter unten anführen; zudem ist diese Verbindungsweise einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs nur eine Wiederholung desselben Verhältnisses, das bei der Oxalsäure stattfindet. C_2O ist zwar nicht bekannt, wohl aber C_2Cl im Halbchlor-kohlenstoff und diess ist nicht so sehr zu verwundern, da in den Fällen, wo C_2O sich bilden könnte, es sich eben in CO und C zersetzen wird, wie C_2Cl in C und Cl.

Die *neutralen Verbindungen* der Mellithsäure sind nach dieser Formel

- a) $2 \cdot \text{CO} + \text{C}_2\text{O}, \text{MO}$ oder
- b) $3 \times (2 \cdot \text{CO} + \text{C}_2\text{O})\text{M}_2\text{O}_3$.

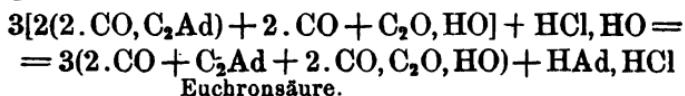
Man hat von ihr folgende Zersetzungspoducte:

1) *Paramid*. Aus $2(2 \cdot \text{CO} + \text{C}_2\text{O}, \text{HO}) + \text{HAd}$ hat man $(\text{CO} + \text{C}_2\text{O}) + (\text{CO} + \text{C}_2\text{Cy})\text{HO} + 4\text{HO}$. Demnach ist das Paramid kein Amid, also auch keine Basis, sondern vielmehr eine *Säure*. Als Säure verhält es sich aber auch, denn man hat mit Hülfe der Ammoniakverbindung das Silbersalz hergestellt. Diese Verbindungen müssen daher sein:

$\text{CO} + \text{C}_2\text{O} + \text{CO} + \text{C}_2\text{Cy}, \text{HO}, \text{HAd}$, Ammoniakverbindung.
 $\text{CO} + \text{C}_2\text{O} + \text{CO} + \text{C}_2\text{Cy}, \text{AgO}, \text{HAd}$, Silberammoniakverbindung.
 $\text{CO} + \text{C}_2\text{O} + \text{CO} + \text{C}_2\text{Cy}, \text{AgO}$, ammoniakfreie Silerverbindung.

2) *Euchronsäure*. Gmelin bemerkte in seinem Handbuche, dass die Formeln der Euchronsäure nicht gut übereinstimmen, wenn man ihre Analyse mit der ihrer Salze vergleicht. In der That scheint das sogenannte *euchronsaure Ammoniak* nicht eine Ammoniakverbindung, sondern eine Amidsäure zu sein.

Die Formel $2(2 \cdot \text{CO} + \text{C}_2\text{Ad}) + (2 \cdot \text{CO} + \text{C}_2\text{O})\text{HO}$, wonach dasselbe basisches mellithsaures Mellithamid ist, stimmt ganz mit der Analyse überein. Während also bei ihrer Bildung eintheils Paramid entsteht, entsteht auf der anderen Seite eine Amidsäure. Die nun aus dem basischen *mellithsauren Mellithamid*, dem sog. *euchronsauren Ammoniak*, ausgeschiedene *Euchronsäure* entsteht wie die folgende Gleichung ausdrückt:



Die Euchronsäure ist also mellithsaures Mellithamid, und einbasisch, weil das Atom HO in derselben durch MO ersetzt werden kann, wie es sich in der That auch aus der Analyse des Silbersalzes ergibt; dass das sogenannte *euchronsaure Ammoniak* für eine wirkliche Ammoniakverbindung gehalten wurde, kommt davon her, dass bei obiger Zersetzung 1 Atom Ammoniak durch HCl gebildet und entzogen wird.

Das Paramid, oder die Säure $\text{CO} + \text{C}_2\text{O} + \text{CO} + \text{C}_2\text{Cy}, \text{HO}$, wenn sie in Ammoniak gelöst wird, geht offenbar in die Doppelsäure $\text{CO} + \text{C}_2\text{O}, \text{HO} + \text{CO} + \text{C}_2\text{Cy}, \text{HO}$ über.

Als Schwarz die Ammoniakverbindung sogleich in Salzsäure tröpfelte, erhielt er seine sogenannte Paramidsäure, welche bei 170° 3,01 HO verlor und wofür er dann fand $\text{C}_{24}\text{N}_2\text{H}_5\text{O}_{14}$.

Die Säure ($\text{CO} + \text{C}_2\text{O}, \text{HO} + \text{CO} + \text{C}_2\text{Cy}, \text{HO}$) 3 Mal genommen, ist $\text{C}_{24}\text{N}_2\text{H}_6\text{O}_{15}$.

Bei 170° hat Schwarz etwas über 1 At. HO entfernt, das 2,88 p.C. beträgt, so dass also $C_{24}N_3H_5O_{14}$ zurückblieb. Es würde bei stärkerem Erhitzen noch 2 At. HO entweichen, und wieder Paramid geblieben sein.

Die Gleichungen für die Rückverwandlung des Paramids und der Euchronsäure in Mellithsäure, halte ich für überflüssig anzuführen. Bei dem ersteren veranlasst es das Glied C_2Cy , bei der letzteren C_2Ad .

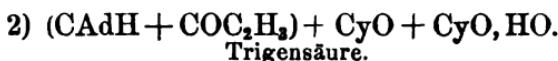
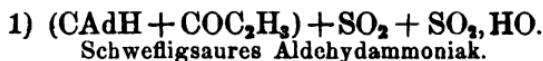
B. Der Ameisensäure homologe Säuren.

Ich habe Bd. LXXVIII, 247 dies. Journ. schon angeführt, dass sich alle die der Ameisensäure homologen Säuren, welche aus ihren sogenannten Nitrilen entstehen können, als substituirte Kohlensäuren betrachten lassen, so auch ihre Alkohole, Aldehyde, Aether, und nachgewiesen, warum ein Theil dieser Verbindungen Wasser enthalte, warum nicht die Aldehyde, und warum sie saurer und basischer Natur sind. Ein Theil dieser organischen Verbindungen kommt im organischen Reiche fertig gebildet vor. Wenn einmal nachgewiesen sein wird, dass unter Umständen Ammoniak und Kohlensäure Cyan oder Blausäure bilden können, wie es mit HAd und CS₂ der Fall ist, dann wird man auch beweisen, dass z. B. Methylamin damit Cyanmethyl oder eine ähnliche Verbindung liefert, und dann wird man weiter schliessen, dass diese Ammoniake die Kohlenwasserstoffe in die Pflanzen bringen, in welchen sie die substituirten Kohlensäuren ausmachen oder hervorbringen. Aus ihnen ist ein grosser Theil organischer Verbindungen zusammengesetzt, und diess vereinfacht die Beziehung der Kohlensäure zum Wachsthum der Pflanzen.

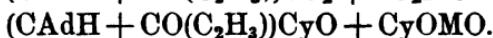
C. Aldehydsäuren und Reduction der Aldehyde in ihnen.

Ich habe an der so eben angeführten Stelle erwähnt, dass es nicht allein Aldehyd-Alkohole, sondern auch Aldehyd-Säuren gebe, zu welchen ich die Milchsäure und Äpfelsäure rechne. Ausser der Milchsäure, welche künstlich hergestellt worden ist, kennt man noch die Mandelsäure, ameisensaures Benzaldehyd. Und zu den mit der Asparagin-

säure, dem zweifach oxalsauren Aldehydamid verwandten Säuren können noch folgende gerechnet werden, die künstlich hergestellt worden sind:



Wenn auf diese Säuren nicht zu viel einer stärkeren Basis, oder eine zu starke Basis einwirkt, wodurch die mit dem Amid verbundene Säure abgeschieden wird, so entstehen offenbar



Es versteht sich, dass ausserdem die vielen schwefigsauren Salze der übrigen Aldehyde hierher gehören. Wahrscheinlich würde auch CO_2 solche Verbindungen mit den Aldehyden und dem Aldehydamid eingehen, wenn ihre Elasticität nicht so gross wäre, vermöge welcher sie die vorhandene geringe Affinität überwiegt.

Folgende Säuren und ihre Zersetzung erlaube ich mir hier anzuführen, um darzuthun, dass sie sämmtlich *Aldehydsäuren* sind.

- 1) *Aepfelsäure* $COH + COC_2H_3, 2(CO_2 + CO, HO).$
- 2) *Citronensäure* $COC_2H_3 + COC_2H_3, 3CO_2 + CO, HO.$
- 3) *Weinsäure* $COH + COH, CO_2 + CO, HO.$
- 4) *Zuckersäure* $2(COH + COH)CO_2 + CO, HO.$
- 5) *Glykolsäure* $COH + COH + CO_2 + COH, HO.$
- 6) *Milchsäure* $COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, HO.$
- 7) *Mandelsäure* $COH + COC_{12}H_5 + CO_2 + COH, HO.$

1) Von der Aepfelsäure.

a) *Zersetzung durch Brom.* Es entsteht Bromoform und CO_2 :
 $COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO) + 2 \cdot HO + 10Br =$
 $= CO_2 + CO_2 + (CBr_2 + CHBr) + 4 \cdot CO_2 + 7 \cdot HBr.$
Bromoform.

Die Oxalsäure und die substituirte Kohlensäure werden zu Kohlensäure, C_2H_3 in Chloroform verwandelt, ebenfalls eine substituirte Bromkohlensäure.

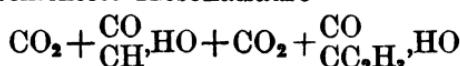
b) Durch Einwirkung von NO_3 entsteht Essigsäure und Oxalsäure. Hier wird das Aldehyd in Essigsäure verwandelt, worauf die Oxalsäure ebenfalls frei wird.

c) Mit Vitriolöl. Mit Vitriolöl giebt sie Essigsäure und Kohlenoxydgas. Es entsteht das Zersetzungssproduct der Oxalsäure und das Oxydationsproduct des Aldehyds.

d) Durch behutsames Erhitzen mit Kalihydrat entsteht unter H-Gas Entwicklung essigsaures und oxalsaures Kali. Das Aldehyd zersetzt in diesem Falle HO und bildet durch Oxydation essigsaures Kali. Mit dem Kali vereinigt sich auch die Oxalsäure.

e) Wässrige Aepfelsäure mit Silberoxyd erwärmt, färbt letzteres bräunlich, erzeugt CO_2 und Essigsäure. Diess ist ganz die Zersetzung, welche Oxalsäure und Aldehyd für sich mit Silberoxyd erleiden.

f) Zersetzung durch die Fäulniss. Bekanntlich geht der äpfelsaure Kalk in Berührung mit faulenden Körpern in bernsteinsauren Kalk über. Der Vorgang hierbei ist der, dass das Aldehyd $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3$ der Aepfelsäure in das substituirte Kohlenoxyd $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ reducirt wird, nach welchem Vorgange die Bernsteinsäure dann $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3 + 2(\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO})$ ist. Sie lässt sich daher als eine substituirte geschichtete Mesoxalsäure

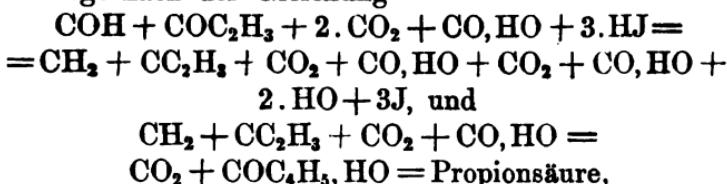


betrachten.

Ueber die Vorgänge bei der Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure sagt Liebig: Bei zuviel Hefe oder Käse entwickelt sich neben CO_2 auch H-Gas und es entsteht Essigsäure und Buttersäure; aber die Buttersäure röhrt hier vielleicht vom Casein her. Während die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Käses sich oxydiren und HO zersetzen, machen sie H frei, welcher letztere das Aldehyd reducirt. Bei zu grosser Menge der stickstoffhaltigen Substanzen oder zu grosser Wärme entwickelt sich ein Theil H, der nicht zur Reduction verwendet wird, also im Ueberschuss vorhanden ist. Ein Theil der Aepfelsäure mag sich indessen auch so oxydiren wie mit AgO , unter Bildung

von Essigsäure und CO₂, wegen Luftzutritt, daher sie vielleicht aus diesem Grunde nebenbei entsteht.

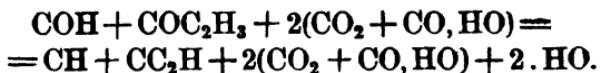
Hierher gehört auch die Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure durch Einwirkung von HJ unter Abscheidung von Jod, indem der schwächer an das Jod gebundene H unter Bildung von HO das Aldehyd auf gleiche Weise reducirt. Aber die Bildung der Propionsäure durch HJ erfolgt nach der Gleichung



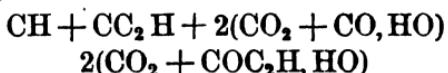
wobei also das Aldehyd nicht blos reducirt, sondern in CH₂ + CC₂H₃ = C₄H₅ hydrogenirt wurde. Nebenbei muss noch Oxalsäure entstehen. Von dem substituirten Kohlenoxyd CH + CC₂H₃ wird weiter unten die Rede sein.

Wenn nun aber die Bernsteinsäure wirklich die von mir angegebene Constitution hat, so muss sich aus ihr durch Oxydation, wenn sie nicht die Oxalsäure trifft, wieder Aepfelsäure herstellen lassen. Der einzige in diesem Sinne angestellte Versuch röhrt von Trommsdorf her. Er destillirte die Bernsteinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure und erhielt Essigsäure. Aus dem Gliede CH + CC₂H₃ + 2O entsteht wieder Aldehyd, das mit mehr O in Essigsäure übergeht, während die 2 Atome Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert werden; entstand auch Aepfelsäure als Zwischenproduct, so wurde doch auch sie auf gleiche Weise wie durch den O von AgO sogleich weiter zersetzt, und zwar in dieselben Producte.

g) Durch Erhitzung. Durch Erhitzung verwandelt sich die Aepfelsäure unter Abscheidung von 2 Atomen HO in die Maleinsäure. Da hierbei die Sättigungscapacität ebenso wenig verändert worden ist, wie bei ihrem Uebergange in die Bernsteinsäure, so traf die Zersetzung gleichfalls nicht die Oxalsäure, sondern das Aldehyd. Das leicht reducible Aldehyd in ihr wurde vielmehr durch den H in den Kohlenwasserstoff des Aldehyds selbst reducirt, nach folgender Gleichung:



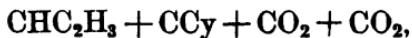
Es entstand also *eine der Bernsteinsäure homologe Säure* eines reducirten Aldehyds, welches letztere selbst $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}$ sein würde, und dem unbekannten Aldehyd der Fumarsäure entspricht. Die Maleïnsäure, nachdem sie gebildet worden ist, erleidet dann die weitere Zersetzung durch höhere Temperatur, dass das Glied $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}$ in $2 \cdot \text{C}_2\text{H}$ übergeht, wodurch dann aus



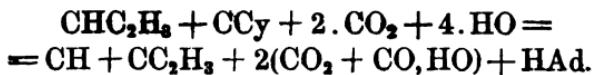
d. h. 2 Atome Fumarsäure entstehen, welche Säure wieder in gewisser Beziehung der Ameisensäure homolog ist, und sich wie solche Säuren verhält.

Des Beispiele wegen, wie die mit den Oxalsäuren verbundenen reducirten Aldehyde oder die CO in der Mesoxalsäure substituirenden Kohlenwasserstoffe sich verhalten können, möge das Verhalten der Bernsteinsäure zu Ammoniak erwähnt werden. Beim Behandeln von Bernsteinweinäther mit wässrigem Ammoniak entsteht nämlich das Succinamid $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3 + 2(\text{CO}_2 + \text{CAd})$, also mit dem reducirten Aldehyd verbundenes Oxamid, das unter denselben Umständen bernsteinsaures Ammoniak giebt, wie das Oxamid oxalsaures. Aber beim Erhitzen giebt dasselbe, wie auch neutrales bernsteinsaures Ammoniak, unter Entwicklung von Ammoniak, letzteres auch von HO, das sogenannte Bisuccinamid $\text{C}_8\text{NH}_5\text{O}_4$.

Hierbei ging in $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3 + 2(\text{CO}_2 + \text{CAd})$ das Glied $2 \cdot \text{CAd}$ in $\text{HAd} + \text{HCy}$ über, wovon HAd entweicht, letzteres aber sich mit dem Reste zersetzt zu

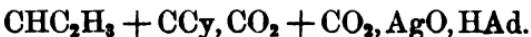


einem doppelt-kohlensauren *Cyan-Glykol-Alkohol*, von denen später die Rede sein wird. Diese Verbindung ist eine wasserfreie Säure, welche Basen ohne Abscheidung von HO aufnimmt, aber keine Amidsäure, wie die eigentliche Succinaminsäure $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3 + \text{CO}_2 + \text{CAd} + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ wäre. Die Rückverwandlung dieser Säure in Bernsteinsäure erfolgt nach der Gleichung:



Da die Säure keine Aminosäure ist, so giebt sie auch eine Ammoniakverbindung,

$\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CCy} + \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{HO}, \text{HAd}$,
denn es findet sich die ammoniakalische Silberverbindung



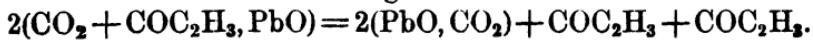
Die eigentliche Succinaminsäure ist noch unbekannt, aber ihr Silbersalz,

$\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3 + \text{CO}_2 + \text{CAd} + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{AgO}$,
erhielten Laurent und Gerhardt, als sie das Silbersalz
der vorigen Säure einige Zeit kochten, nachdem ihm einige
Tropfen Ammoniak zugesetzt worden waren.

Dass die Bernsteinsäure für sich selbst erhitzt, trotz der Homologie mit der Maleinsäure, keine der Fumarsäure entsprechende Säure giebt, wird man später einsehen lernen, wenn ich gezeigt haben werde, dass in den der Ameisensäure homologen Säuren der H wohl durch C_2H , C_4H , und die Carbüre C_2H_3 , C_4H_5 etc. aber nicht durch C_2H_2 ersetzt werden kann, wie hier geschehen müsste, wenn $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ in zwei andere Kohlenwasserstoffe zerfallen sollte, wie in der Maleinsäure geschah.

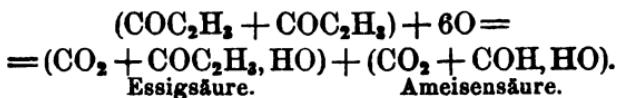
2) Von der Citronensäure.

Meine Formel erklärt zuvörderst, warum dieselbe dreibasisch ist. Aber sie enthält 1 At. H mehr, als nach der Kerntheorie darin angenommen werden kann, das darin enthaltene Aldehyd, das für sich auch schwefligsäure Aldehydsalze giebt, ist aber das *Aceton* $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COC}_2\text{H}_3$, das aber eben so wenig wie der ihm entsprechende Alkohol, oder eben so wenig wie der Alkohol, $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, \text{HO}$, eine der Ameisensäure homologe Säure bilden kann, und das entsteht, wenn aus den essigsauren Salzen, $\text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{MO}$, zwei der letzteren Glieder zusammen treten, während CO_2 mit der Basis MO des essigsauren Salzes bei seiner Entstehung verbunden bleibt.



Der Vorgang ist einfach der, dass die *substituierte Kohlensäure von der wirklichen Kohlensäure getrennt wird*.

Um die zu besprechenden Zersetzungen leichter zu verstehen, so sei erwähnt, dass das Aldehyd, COC_2H_3 , + COC_2H_3 , durch oxydirende Mittel Essigsäure und Ameisensäure geben kann, ferner mit Chlor und Brom Chloroform und Bromoform. Diess ist eine Folge des Verhaltens des Kohlenwasserstoffs, C_2H_3 , wovon unten mehr die Rede sein wird. Die Bildung der Essigsäure und Ameisensäure durch oxydirende Mittel geht nach folgender Gleichung vor sich:



wobei nur ein Glied C_2H_3 in Ameisensäure übergeht, das andere in Essigsäure eintritt. Bei starker oxydirenden Mitteln, wobei die Ameisensäure zerstört wird, wird nur die Essigsäure übrig bleiben.

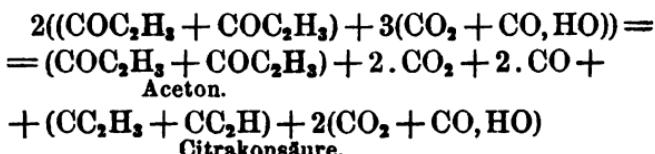
Wenn Vitrolöl auf das Aceton einwirkt, so wird Mesitylen erzeugt, und zwar durch Reduction des Aldehyds. Aber zu dieser Reduction wird ein Theil H in C_2H_3 verwendet, so dass dasselbe sein muss ($CC_2H_3 + CC_2H$), ein substituirtes Kohlenoxyd, welches wie ich nachher zeigen werde, die Zusammensetzungswweise aller reducirter Aldehyde ist, welche selbst substituirte Kohlensäuren sind, nur dass die Kohlenwasserstoffe in ihnen verschieden sind. Durch eine gleiche Reduction des Kohlenwasserstoffs und Substitution eines Theils des O im Aceton entsteht der Mesitiläther, $COCC_2H + CHC_2H_3$, ferner das Jodmesetyl, $CJC_2H + CHC_2H_3$, und das Chlorpteleyl, das dann aber ($CCIC_2H + CHC_2H$) sein muss.

Es sind diess wieder Aetherarten, die Alkohole und Aldehyde haben können, ohne dass aus ihnen ohne Zerstörung der den O vertretenden Kohlenwasserstoffe der Ameisensäure homologe Säuren gebildet werden können.

Ich gehe nun zu den Zersetzungen der Citronensäure über, um aus diesen zu zeigen, dass die von mir angenommene Constitution derselben die wahrscheinlichere sei.

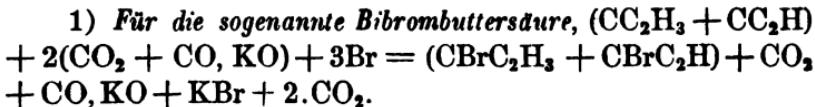
a) Sie giebt bei der trocknen Destillation Aceton, Citrakonsäure, CO_2 und CO . Es finden hier offenbar zweierlei Zersetzungne neben einander statt. Ein Theil der Säure zer-

setzt sich in Aceton und die Zersetzungsproducte der Oxalsäure. Ein Theil des Acetons wird bei anderweitiger Zersetzung auf Kosten seines eigenen H-Gehaltes reducirt, und dieses reducire Aldehyd verbindet sich mit einem anderen Theile der Oxalsäure zu *Citrakonsäure*, so dass neben einander *Aceton*, CO_2 , CO und Citrakonsäure auftreten, wie folgende Gleichung es veranschaulich machen wird.



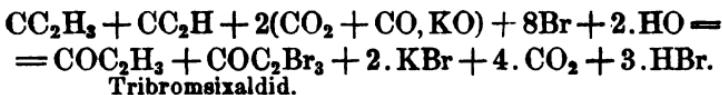
Es mögen nun hier für diese Formel der *Citrakonsäure* auch einige ihrer Zersetzung eingeschaltet werden.

Nach Cahours giebt die concentrirte Lösung des citrakonsauren Kalis mit Brom das sogenannte Tribromsixalid und die von Gmelin sogenannte Bibrombuttersäure, *acide bibromotriconique* Cahours. Beide Zersetzung finden neben einander statt:



Diese Säure ist also eine Bromaldehydsäure, worin Br an die Stelle von O trat. Gmelin gab die Formel $\text{C}_8\text{Br}_2\text{H}_6\text{O}_4$, aber alle Analysen gaben zu wenig H. Die Säure $\text{CBrC}_2\text{H}_3 + \text{CBrC}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ hält nur 5 At. H.

2) Für Tribromsixalid,



Durch Zersetzung des Kalis wird erst die Oxalsäure in CO_2 oxydiert; durch Zersetzung des HO wird $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{CC}_2\text{H}$ in das Aldehyd $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COC}_2\text{H}$ verwandelt, welches durch den Bromüberschuss zu $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COC}_2\text{Br}_3$ bromirt wird. Diese Zersetzung zu Bromsixalid wird offenbar überwiegen, wenn die vorhandene Wassermenge grösser ist. $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COC}_2\text{Br}_3$ ist offenbar das zur Hälfte bromirte Aceton.

b) *Oxydrende Körper wirken auf die Citronensäure verschieden ein; je nachdem der dargebotene O energisch genug einwirkt, wird entweder nur die Oxalsäure oder auch das Aceton zersetzt.*

Die *Uebermangansäure* zersetzt sie gerade auf in CO_2 , und Aceton durch Zerstörung der Oxalsäure.

Die *Jodsäure* wirkt nur langsam ein und entwickelt Kohlensäure, so dass zu vermuten ist, es werde eine Säure gebildet, die auf 1 Atom Aceton weniger als 3 At. Oxalsäure enthält.

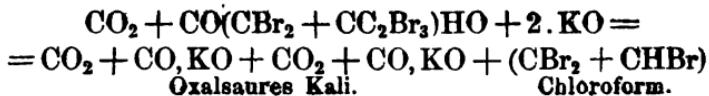
Die *Salpetersäure* giebt Oxalsäure und Essigsäure; bei grösserer Menge entsteht nur letztere; in diesem Falle wird nämlich die Oxalsäure oxydiert, und die Essigsäure entsteht so aus dem Aceton wie oben angeführt wurde.

Braunstein und *Schwefelsäure* entwickeln damit Kohlensäure. Scheele. *Quecksilberoxyd* entwickelt damit gleichfalls CO_2 , wobei es wahrscheinlich ist, dass eine mit weniger Oxalsäure verbundene Acetonsäure zurückbleibt.
 $\text{COCH}_3 + \text{COC}_2\text{H}_3 + 1$ oder 2 Atome Oxalsäure.

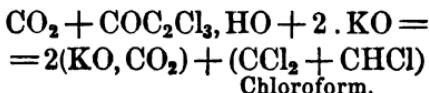
c) *Brom bewirkt in citronensaurem Kali die Bildung eines Oeles, das aus Bromoform und Bromoxaform besteht.* Wenn das Bromoxaform die unten anzuführende Zusammensetzung $(\text{CO}_2 + \text{CO}(\text{C}_4\text{Br})_5, \text{HO})$ hat, und das Bromoform $\text{CBr}_2 + \text{CHBr}$ ist, so hat man für diese Zusammensetzung folgenden Vorgang:

$(\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COC}_2\text{H}_3) + 3(\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}) + 10\text{Br} = \text{CBr}_2 + \text{CMBr}$ aus C_2H_3 und $=$ Bromoform + 2. HBr, und $\text{CBr}_2 + \text{CC}_2\text{Br}_3$ aus $\text{CO} + \text{COC}_2\text{H}_3$; und $\text{CBr}_2 + \text{CC}_2\text{Br}_3 = \text{C}_4\text{Br}_5$, wobei beide Atome O zur Zersetzung von $2(\text{CO}_2 + \text{CO})$ in 4. CO_2 verbraucht werden, und das dritte Atom $\text{CO}_2 + \text{CO}$ mit C_4Br_5 zu $\text{CO}_2 + \text{COC}_4\text{Br}_5, \text{HO}$ dem Bromoxaform zusammentreten, d. h. ebenfalls zu einer substituirten Kohlensäure.

Das Bromoxaform ist daher eine der Ameisensäure homologe Säure, $\text{CO}_2 + \text{COC}_4\text{Br}_5, \text{HO}$, in der das Glied C_4Br_5 den Kohlenwasserstoff vertritt. C_4Br_5 ist aber $\text{CBr}_2 + \text{CC}_2\text{Br}_3$, daher zersetzt sich das Bromoxaform mit Kali nach folgender Gleichung in



Die *Trichloreessigsäure* zersetzt sich mit überschüssigem Kali ähnlich, nur wird hier bei der Bildung des Chloroforms das Atom O des zersetzenen HO zur Bildung von CO₂ statt zur Bildung von CO verwendet.



Die *Zersetzung der Citronensäure mit Chlor* lassen sich vor der Hand nicht durch Gleichungen geben, und sind von Plantamour wohl kaum sicher ermittelt; denn erfolgt die Zersetzung der concentrirten Säure ohne Entwicklung von Kohlensäure, so muss sich in der Flüssigkeit Oxalsäure vorgefunden haben, was nicht ermittelt wurde. In diesem Falle kann sein Oel nicht 8 oder 10 Atome C enthalten, sondern nur 6. Es könnte daher eben so gut COC₂Cl₃ + COC₂Cl₃ als C₈Cl₈O₃ sein.

d) *Vitriolöl* entwickelt damit CO₂ und CO, durch Zersetzung der Oxalsäure, und bildet eine gepaarte Schwefelsäure, die nicht näher untersucht wurde. Sie ist vielleicht eine schwefligsaure Aldehydsäure. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich der Geruch nach Aceton.

Alle diese Zersetzung nun sprechen von der Existenz des Acetons und der Oxalsäure in der Citronensäure. Ob dem Aceton wirklich die gegebene Formel zukomme, davon soll weiter unten die Rede sein.

3) Von der Weinsäure und der Zuckersäure.

Giebt man denselben folgende Formeln

(COH + COH) + CO₂ + CO, HO, Weinsäure,

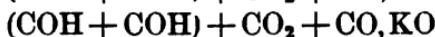
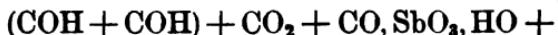
2(COH + COH)CO₂ + CO, HO, Zuckersäure,

welche auch den angenommenen Formeln C₈H₆O₁₂; O₁₂H₆O₁₆ und ihren Sättigungscapacitäten entsprechen, so ersieht man die Verwandtschaft dieser Säuren, und warum letztere in erstere überführt werden kann. Das darin enthaltene Aldehyd ist das Aldehyd der Ameisensäure, welches noch nicht

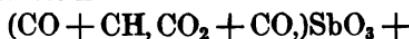
für sich bekannt ist, weil es sich leichter oxydirt als die Oxalsäure.

Diese Zusammensetzung erklärt, warum oxydirende Mittel bei Zuckersäure entweder Weinsäure und Kohlensäure oder Ameisensäure, bei beiden Säuren Ameisensäure und Oxalsäure, oder blos Kohlensäure allein geben, nämlich das vollständige Oxydationsproduct beider.

Diese Formel erklärt noch mehr. Die weinsauren Salze z. B. von der Formel des tartersauren Antimonoxydkalis



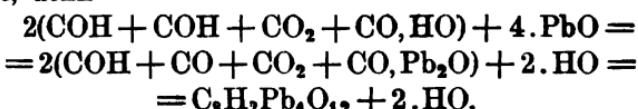
verlieren bei 100° das obige freistehende, dem SbO_3 zugehörige HO. Bei 200° verlieren sie noch 2 Atome HO; hier erfolgt offenbar eine Reduction des Aldehyds, und es entstehen die Salze der Säure $(CO + CH) + CO_2 + CO, H_0$ beim Brechweinstein



welche Säure aber bei Wasserzutritt sich durch dessen Zersetzung wieder in Weinsäure verwandelt.

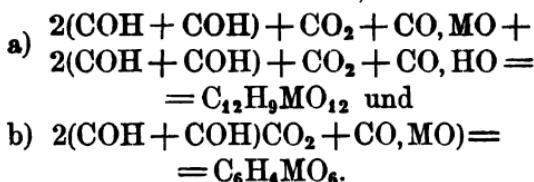
Was die Sättigungscapacität dieser Säuren anbelangt, so ist sie für die Weinsäure den bisherigen Erfahrungen entsprechend. Aber Heintz stellte ein Bleisalz von ihr dar, worin die doppelte Menge Pb enthalten war, und noch 2 Atom H weniger, nämlich $C_8H_2Pb_4O_{12}$. Dieser Sache liegt gewiss ein anderer Umstand zu Grunde als die Sättigungscapacität. Wir wissen, dass beide Säuren Kupfer- und Silberoxydsalze reduciren. Diese Reduction erfolgt ohne Zweifel durch das Aldehyd, das sich, wie schon gesagt, leichter oxydirt als die Oxalsäure. Es entsteht durch Oxydation des Aldehyds *ohne Substitution*, ohne Zweifel das Aldehyd $COH + CO$, von welchem weiter unten *speciell* die Rede sein wird. Dadurch geht die Weinsäure in $COH + CO, CO_2 + CO, HO$ und die Zuckersäure in $2(COH + CO), CO_2 + CO, HO$ über. Es ist zwar mit Sicherheit kein Bleioxydul Pb_2O bekannt, aber längere Zeit war es auch bei Ag nicht der Fall. Nimmt man aber ein solches an, so erhielt Heintz bei der Weinsäure ein Salz dieses Oxyduls mit dieser Säure, welches sich unter Oxydation des H im Alde-

hyde der Weinsäure und unter Reduction des PbO zu Pb₂O bildete, denn

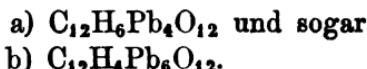


bei der Abscheidung des Pb₂O zersetzt dieses HO und die Säure wird unter Aufnahme von HO wieder hergestellt.

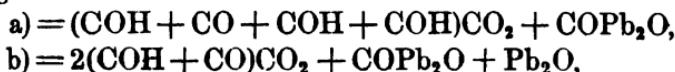
Auf ähnliche Weise muss es sich mit der Zuckersäure verhalten. Nach den bisherigen Erfahrungen bildet die Säure saure und neutrale Salze:



Aber Heintz erhielt auch die Verbindung



Aller Wahrscheinlichkeit nach sind nun diese Verbindungen ebenso



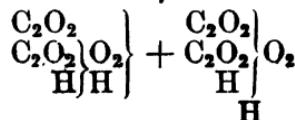
dass COH + CO ein Aldehyd ist, werde ich weiter unten beweisen, und dass es demnach auch die Säuren

- 1) $(\text{COH} + \text{CO}) + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ und
- 2) $2(\text{COH} + \text{CO})\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$
- 3) $\text{COH} + \text{CO}, 2(\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO})$

geben muss, welche 1) und 2) wahrscheinlich entstehen, wenn Kupferoxyd auf weinsaures Kali und zuckersaures Kali einwirkt und es dabei reducirt wird, wo sie dann vielleicht vom Kali würden abgeschieden werden können. Die Säure entspricht der *Glykolsäure*.

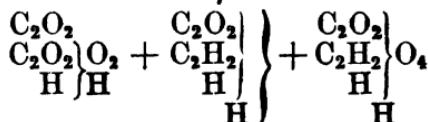
Uebrigens aber will ich bemerken, dass *meine Formeln*, welche die Constitution der Weinsäure und Zuckersäure ausdrücken sollen, gewiss ihr chemisches Verhalten eben so gut erklären, wie die von Heintz; und was ihre Einfachheit betrifft, so möge man urtheilen, da ich sie hier nebeneinander anfühe.

Heintz' Formel für Weinsäure:



Meine Formel $(\text{COH} + \text{COH}) + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$.

Heintz' Formel für Zuckersäure:



Meine Formel $2(\text{COH} + \text{COH})\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$.

Es ist zu bemerken, dass beide Säuren bei der trocknen Destillation Essigsäure geben. Diess kommt nicht davon her, dass darin etwa schon CH_2 oder C_2H_2 enthalten, ebensowenig, wie in der Oxalsäure COH enthalten ist, wenn sie bei der Destillation neben CO_2 auch $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$ Ameisensäure giebt. Auf *nassem Wege* wird es nur gelingen, aus diesen Säuren Essigsäure herzustellen, wenn solche Processe angewendet werden, wie bei der Bildung der Bernsteinsäure aus ihr, wenn also H eingeführt wird.

4) Von der Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure.

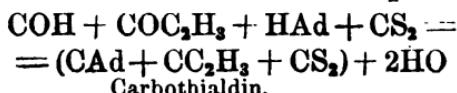
Die beiden letzteren sind bekanntlich künstlich dargestellt worden. Sowie die Zersetzung der vorhergehenden Säuren namentlich durch oxydirende Mittel den Formeln entsprechen, so auch hier. Was die *Glykolsäure* betrifft, so wird noch weiter unten von ihr die Rede sein.

D. Von der Reduction der Aldehyde und der Alkohole für sich.

Ich werde nachher zeigen, dass alle reducirten Aldehyde z. B. $(\text{COH} + \text{CO}\text{C}_2\text{H}_3 - \text{HO}) = (\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3)$ entsprechend den reducirten Kohlensäuren $(\text{CO}_2 + \text{CO}_2 - 2\text{O}) = (\text{CO} + \text{CO})$ Alkohole geben können und müssen. In den reducirten Aldehydsäuren, z. B. der Bernsteinsäure, wo $(\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3)$ mit $2(\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO})$ verbunden ist und wo die Reduction, wie angeführt wurde, durch disponirten H geschah, vertritt $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ die Stelle dieses reducirten

Aldehyds. Es ist der reducirete Alkohol ($\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{HO} - 2\text{HO} = \text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$). Um alles dieses zu beweisen, muss ich damit beginnen, darzuthun, dass diese Reduction der Aldehyde wirklich stattfinde.

Die Bildung des *Carbothialdins* mit Aldehydammoniak und CS_2 ist hiervon das einfachste Exempel. Man hat aus



Ein anderes Exempel giebt die Bildung des *Thialdins*, welches aus Aldehyd, Schwefelammonium und CS_2 entsteht und das $(\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3) + 2(\text{CS} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HS})$ ist.

Während erstere Verbindung eine neutrale Verbindung des Amids $(\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3)$ mit der Säure CS_2 ist, so kann es sich mit noch mehr einer andern Säure verbinden, daher löst es sich in HCl , einer Säure auf, die auf keinen Componenten derselben zersetzend wirkt.

Das Thialdin ist seiner Zusammensetzung nach sowohl Säure als Basis. Als Amid des Alkohols $\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HO}$ kann es sich mit Säuren verbinden. Der mit dem Amide verbundene Alkohol des substituirten Kohlenoxyds $(\text{CS} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HS})$ ist ebenso eine Säure wie die entsprechende substituirte Kohlensäure $(\text{CSH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HS})$, das sogenannte Mercaptan es ist; demzufolge muss es folgende Verbindungen des Thialdins geben können.

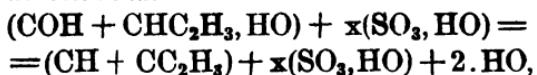
- 1) $(\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HCl}) + 2(\text{CS} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HS})$.
- 2) $(\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{NO}_5, \text{HO}) + 2(\text{CS} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HS})$.
- 3) $(\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{NO}_5, \text{MO}) + 2(\text{CS} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HS})$.
- 4) $(\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{NO}_5\text{MO}) + 2(\text{CS} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{MS})$.

Hiervon sind die Verbindungen 1) und 2) bekannt.

Die Base, die hier mit ihrem Schwefelalkohol verbunden ist, ist das eigentliche Aethylenamid $\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3$; wenn sie mit ihrem Sauerstoffalkohol verbunden ist, wäre sie $(\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3) + 2(\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HO})$ und würde den Charakter einer Basis und einer Aminsäure zugleich haben. Es zeigt sich hier die Wiederholung des Verhaltens der substituirten Kohlensäuren, deren Amide sich gleichfalls mit ihren Säuren zu Aminsäuren verbinden, und aus diesem Grunde gab ich der Mellithsäure obige Formel; denn

analoger Weise möchte dasselbe Verhalten bei den noch niedrigeren Oxydationsstufen des Kohlenstoffs eintreffen.

So wie nun aber aus dem Aldehyd durch Reduction vermittelst HAd ($\text{CAd} + \text{C}_2\text{H}_3$) entsteht, so entsteht aus dem demselben Aldehyd entsprechenden Alkohol $\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{HO}$ bei Einwirkung von Körpern, die das Wasser stark anziehen, z. B. von concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, der *reducirte Alkohol* $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$, ebenfalls ein *substituirtes Kohlenoxyd*, wenn der Alkohol ($\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HO}$) die substituirte Kohlensäure ist. Es entsteht das *ölbildende Gas*

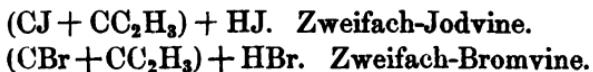


was aber ebensogut als *reducirtes Aldehyd* betrachtet werden kann.

Von seinen *Derivaten*, welche für sich bekannt sind, sollen nun folgende angeführt werden. *Sie entstehen durch Substitution:*

- ($\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$) ölbildendes Gas,
- ($\text{CBr} + \text{CC}_2\text{H}_3$) Bromacetyl,
- $\text{CJ} + \text{CC}_2\text{H}_3$ Jodacetyl,
- $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_3$ Chloracetyl,
- $\text{CO} + \text{CC}_2\text{Cl}_3$ Chloroxäthos,
- $\text{CCl} + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl})$ sogenanntes Chlorformyl,
- $\text{CCl} + \text{C}(\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H})$ Aether von Ueberchlorformyl,
- $\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3$ im Carbothialdin,
- $\text{CS} + \text{CC}_2\text{H}_3$ im Thialdin,
- $\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3$ Aethylenoxyd.

Von diesen Verbindungen sind nun wieder die folgenden bekannt. Sie verhalten sich zu den ersteren, wie die *Alkohole* zu den *Aethern*. Erstere sind also die Aether der substituirten Kohlenoxyde, folgende ihre Alkohole. Die das HO vertretende zugehörige Säure lässt sich den letztern so entziehen, wie das Wasser oder die Säure den gewöhnlichen mit HO verbundenen Aethern, wodurch die vorhergegebenen Aether frei werden.



$(CCl + CC_2H_3) + HCl$. Zweifach-Chlorvine. Oel des ölf erzeugenden Gases.

$(CS + CC_2H_3) + HS$. Zweifach-Schwefelvine, auch im Thialdin.

$(CAd + CC_2H_3) + CS_2$. Carbothialdin.

$CCl + CC_2Cl_3, HCl$. Hydrochlorat de Chlorätherose.

$(CO + CC_2H_3), HO$ ist unbekannt, sofern die Körper, welche die Reduction des Aldehyds $COH + COC_2H_3$ zu $CO + CC_2H_3$ durch Wasserbildung veranlassen, auch das Hydratwasser dieses Alkohols entziehen werden.

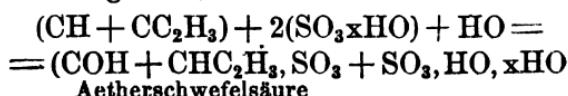
Im Uebrigen ist $(CO + CC_2H_3)$ im Lactid enthalten, wo es so entsteht, wie das reducirete Aldehyd $CO + CH$ in der Weinsäure beim Erhitzen ihrer Salze.

Da die Milchsäure $COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + COH, HO)$ ihr Anhydrid $CCOH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + COH)$ so ist das Lactid $CO + CC_2H_3 + 2(CO_2 + COH)$ und das Lactamid von Pelouze ($CAd + CC_2H_3 + CO_2 + COH$) $+ CO_2 + COH, HO$.

Es ist also nicht lactaminsaures Ammoniak.

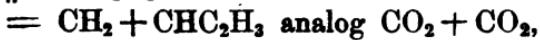
Das Lactid regenerirt die Milchsäure durch Wasserzersetzung auf dieselbe Weise wie die Säure $(CO + CH)CO_2 + CO$, in den weinsauren Salzen, wenn sie durch Erhitzung 1 At. H und O der eigentlichen Weinsäure verloren haben.

Da aus $CAd + CC_2H_3, CS_2$ dem Carbothialdin wieder Aldehyd entstehen kann, so würde diess wohl auch mit $CO + CC_2H_3$ durch Wasserzersetzung der Fall sein, und es wird daher zweifelhaft erscheinen, ob diese Verbindung in Gegenwart von Wasser existiren kann. Der Perchlорvinäther ist aus $(CCl + CC_2Cl_3)$ durch Aufnahme von Chlor dargestellt worden; das substituirte Kohlenoxyd ging in die substituirte Kohlensäure über; aber auch aus dem ölbildenden Gase $CH + CC_2H_3$ hat man neuerdings die Aetherschwefelsäure hergestellt,



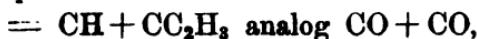
aus welcher dann Alkohol regenerirt wurde.

Die reducireten Alkohole, Aldehyde machen also wirklich substituirte Kohlenoxyde aus, wie sie selbst substituirte Kohlensäuren, und diese nun ziemlich einfachen sich strikte an die Thatsachen haltenden Untersuchungen geben uns eine viel klarere Ansicht über die Natur der Kohlenwasserstoffe und ihrer sogenannten Oxyde. Demnach wenn der sogenannte Aethylwasserstoff = C_4H_6



so ist $COH + CHC_2H_3$ Aether

$COH + CHC_2H_3, HO$ Alkohol und ölbildendes Gas = C_4H_4 ist



dessen Substitutionsproducte so eben angeführt worden sind.

Das Aceton entspricht dem Kohlenwasserstoff CHC_2H_3 + CHC_2H_3 , und das reducirete Aceton ist $CC_2H_3 + CC_2H_3$.

Warum beim Behandeln des Acetons mit Vitriol $CC_2H_3 + CC_2H$ Mesytyl entsteht, ist schon oben angeführt worden. Mit O sind nun folgende Substitutionen in

$CHC_2H_3 + CHC_2H_3$ möglich, nämlich:

$COC_2H_3 + CHC_2H_3$ Aether, und + HO Alkohol

$COC_3H_3 + ClC_2H_3$ Aldehyd, Aceton.

Wenn die Kerntheorie genöthigt ist, zusammengesetzte Verbindungen sehr weit von einander zu schieben, und z. B. für Stilbin einen Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{12}$ anzunehmen, so soll folgende Zusammenstellung der Benzoësäure-Derivate mit Klarheit zeigen, dass nur die Substitution und Reduction der Kohlenwasserstoffe der Aldehyde, Alkohole es verursacht, dass manche derselben aus der Benzoësäurerreihe zu treten scheinen.

1) Reihe der substituirten Kohlensäuren.

Modus: $CO_2 + CO_2$
 $CH_2 + CH(C_{12}H_5)$ Toluol, aus welchem Cannizzaro Bittermandelöl dargestellt hat.

$COH + CH(C_{12}H_5)$ Benzoäther.

$CAdH + CH(C_{12}H_5)$ Toluidin.

$COH + CH(C_{12}H_5), HO$ Benzalkohol.

$COH + CO(C_{12}H_5)$ Benzaldehyd. Bittermandelöl.

$CO_2 + CO(C_{12}H_5)HO$ Benzoësäure.

$\text{COH} + \text{CO}(\text{C}_{12}\text{H}_5) + \text{CO}_2 + \text{COH}$, HO Mandelsäure. Aldehydsäure.

$\text{COH} + \text{COCl}_{12}\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{CO}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$, HO Stilbinige Säure, Aldehydsäure?

$\text{CO}_2 + \text{CAd}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Benzamid.

$\text{CO}_2 + \text{CAd}(\text{C}_{12}\text{H}_5) + \text{CO}_2 + \text{COCl}_{12}\text{H}_5$, HO Benzaminsäure.

Substitutionsproducte des Aldehyds und der Benzoësäure.

$\text{COS} + \text{CO}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Schwefelbenzoyl.

$\text{COJ} + \text{CO}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Jodbenzoyl.

$\text{COCl} + \text{CO}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Chlorbenzoyl.

$\text{COBr} + \text{CO}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Brombenzoyl.

$\text{COCy} + \text{CO}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Cyanbenzoyl.

$\text{CSH} + \text{CS}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Schwefelbenzoyl.

Ich übergehe diejenigen Verbindungen, in denen ein Theil H in $(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ selbst durch Cl, Br u. s. w. substituirt ist.

Substitutionen des Alkohols.

$\text{COH} + \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{HO}$ Benzalkohol.

$\text{CClH} + \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ Chlortoluol, aus welchem Cannizzaro essigsaurer Benzylxyd, den Aether und das Bittermandelöl darstellte.

$\text{CClH} + \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{HCl}$ Chloralkohol.

$\text{CCl}_2 + \text{CClC}_{12}\text{H}_5$, HCl Hydrochlor-Trichlor-Toluol, entspricht der Benzoësäure.

$\text{CCl}_2 + \text{CCl}(\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2)\text{HCl}$ Bihydrochlor-Quintichlortoluol. Chlorbenzoësäure mit Substitution von 2 H durch 2 Cl in $(\text{C}_{12}\text{H}_5)$.

$\text{CCl}_2 + \text{CCl}(\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2)3 \cdot \text{HCl}$ Trihydrochlorquintichlortoluol.

$\text{CCl}_2 + \text{CCl}(\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2)$ Sexichlortoluol. Aether der vorhergehenden beiden Verbindungen.

2) Reihe der substituirten Kohlenoxyde.

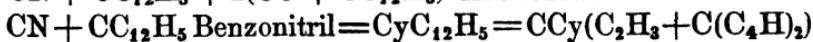
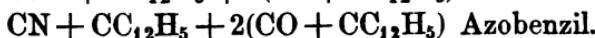
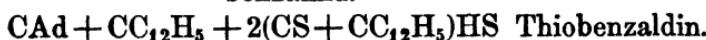
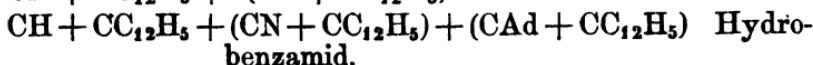
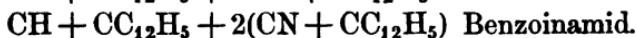
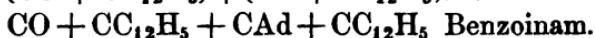
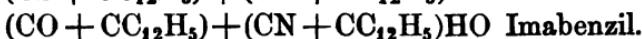
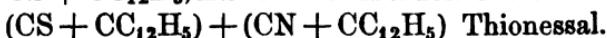
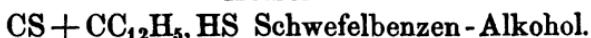
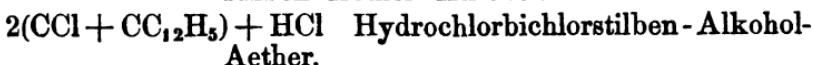
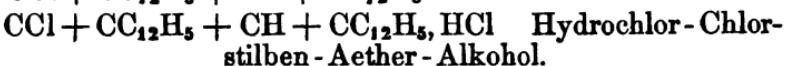
Modus: $\text{CO} + \text{CO}$.

Der reducirete Kohlenwasserstoff $\text{CH}_2 + \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$ ist:

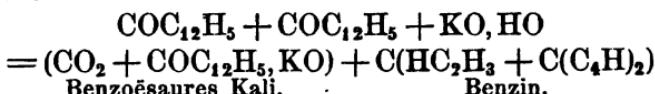
$\text{CH} + \text{CC}_{12}\text{H}_5$, entstehend analog

$\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_5$; und $\text{CH} + \text{CC}_{12}\text{H}_5 =$ Stilbin.

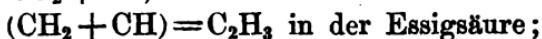
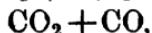
$\text{CCl} + \text{CC}_{12}\text{H}_5$ Chlorstilben-Aether.



Das Benzen dagegen ist $\text{COCC}_{12}\text{H}_5 + \text{COCC}_{12}\text{H}_5$, entsprechend dem Aceton und sich auf gleiche Weise verhaltend und analog entstehend. Es gibt mit Kali-Kalk Benzoësäure und Benzin.



Da der Kohlenwasserstoff C_{12}H_5 in allen diesen Verbindungen $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ ist, entsprechend



säure, von welchen Kohlenwasserstoffen unten die Rede sein wird, so können aus der Benzoësäure, wenn derselbe abgeschieden wird, bei H-Aufnahme wie im vorliegenden Falle, $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$, d. h. Benzin oder Fune, bei O-Aufnahme Carboläther, $\text{COCC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$, und bei Gegenwart von HO Carbolsäure, $\text{COCC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, \text{HO}$ entstehen. So giebt das benzoësaure Kupferoxyd bei der trocknen Destillation die Carbolsäure, indem wohl erst Benzin entsteht, welches dem CnO O entzieht, worauf der gebildete Carboläther mit auf andere Weise gebildetem Wasser in den Carbolalkohol oder die Carbolsäure übergeht.

(Fortsetzung folgt.)

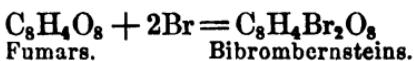
IV.

Ueber Fumarsäure und Maleïnsäure. Ge- bromte Bernsteinsäure, Maleïnsäure und Aepfelsäure.

Im Hinblick auf die Umwandlungsfähigkeit der Bernsteinsäure in Aepfelsäure und Weinsäure (s. dies. Journ. LXXXII, 313. 315) hat A. Kekulé Versuche angestellt, ob sich nicht Fumar- oder Maleinsäure auf analoge Art in zwei der Aepfel- und Weinsäure entsprechende und um 2 Atome Wasserstoff ärmere Säuren verwandeln lassen würden (Ann. d. Chem. u. Pharm. I. Suppl. p. 128).

Das Experiment hat zwar der Voraussetzung nicht entsprochen, aber das bemerkenswerthe Ergebniss liefert, dass die Fumar- und Maleinsäure sich in Bernsteinsäure umwandeln lassen und zwar vermittelst einer chemischen Reaction, die bis jetzt einzig in ihrer Art ist.

Wenn man nämlich Fumarsäure mit Wasser und Brom im Wasserbad erwärmt, so wird das Brom aufgenommen und nach dem Erkalton erhält man Krystalle der *Bibrombernsteinsäure*. Dieser Uebergang veranschaulicht sich einfach so:



Es addirt sich hier also das Brom zu den Elementen der Fumarsäure, was bei den organischen Säuren bisher ohne Beispiel ist, und das Product ist identisch mit dem Substitutionsproduct eines andern Körpers — wofür ebenfalls noch kein Beispiel existirt.

Die Identität dieser Bibrombernsäure mit der aus Bernsteinsäure dargestellten zeigt sich besonders in der gleichen Zersetzung ihres Silbersalzes, welches, wie jenes, inactive Weinsäure liefert.

Eine weitere ungewöhnliche Einwirkung zeigt das Verhalten des Bromwasserstoffs und des Wasserstoffs im statu nascendi gegen Fumarsäure. Es scheint der Bromwasserstoff sich ebenfalls direct mit der Fumarsäure zu vereinigen

und damit die Monobrombernsteinsäure, $C_8H_5BrO_8$, zu bilden. Indess hat die Identität der letztern zufolge der Unvollkommenheit und Trägheit der Reaction noch nicht sicher festgestellt werden können. Leicht dagegen gelingt die Assimilation des Wasserstoffs.

Wenn Fumarsäurelösung mit Natriumamalgam vermischt oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt wird, so verwandelt sich dieselbe in kurzer Zeit in Bernsteinsäure: $C_8H_4O_8 + 2H = C_8H_8O_8$. Diese Reaction ist bis jetzt eben so isolirt, wie die oben erwähnte der Assimilation des Broms. Doch scheint sie nicht unerhört zu sein, sondern nur wenig beobachtet, weil wenig versucht, denn der Verf. hat an der Itaconsäure dasselbe Verhalten gefunden.

Die *Maleinsäure* theilt mit der ihr isomeren Fumarsäure dasselbe Verhalten gegen Brom, aber es entsteht neben der Bibrombernsteinsäure zugleich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff und eine in Wasser leichter lösliche Säure, von welcher weiter unten die Rede sein wird. Auch die auf diese Art gewonnene Bibrombernsteinsäure liefert inactive Weinsäure.

Ebenso wandelt Natriumamalgam die Maleinsäure direct in Bernsteinsäure, aber Jodwasserstoffsäure ändert sie zuerst in Fumarsäure um. Noch leichter bewerkstelligt sich die letztere Verwandlung durch einmaliges Aufkochen der Maleinsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Obwohl aus den vorstehend beschriebenen Versuchen keinerlei Aufschluss über die Ursache der Verschiedenheit zwischen Fumar- und Maleinsäure erwächst, so ergiebt sich doch ein Aufschluss über die Beziehungen zwischen ihnen und der Bernsteinsäure und Weinsäure.

Abgesehen von der grossen Differenz in den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Aethylens glaubt der Verf. dasselbe mit der Fumarsäure parallelisiren zu dürfen, wenn man nachstehende Reactionen vergleicht — vorausgesetzt, dass man die zur Zeit üblichen rationellen Formeln bei Seite schiebt und die empirische derselben beibehält:

Aethylen.	Alkohol.	Fumars.	Aepfelsäure.
$C_4H_4 + 2\dot{H} = C_4H_6O_2$		$C_8H_4O_8 + 2\dot{H} = C_8H_6O_{10}$	
	Aethylenbromid.		Bibrombern-
$C_4H_4 + Br_2 = C_4H_4Br_2$		$C_8H_4O_8 + 2Br = C_8H_4Br_2O_8$	steinsäure.
	Aethylbromid.		Monobrom-
$C_4H_4 + HBr = C_4H_5Br$		$C_8H_4O_8 + HBr = C_8H_5BrO_8$	bernsteins.
	Aethylwasserstoff.		Bernsteins.
$C_4H_4 + 2H = C_4H_6$		$C_8H_4O_8 + 2H = C_8H_6O_8$	Weinsäure.
	Glykol.		
$C_4H_4 + 2\ddot{H} = C_4H_6O_2$		$C_8H_4O_8 + 2\ddot{H} = C_8H_6O_{12}$	

Die Fumarsäure verhält sich also in eben der Weise als Radical der Weinsäure, wie das Aethylen das Radical des Glykols ist, und sie steht zur Aepfelsäure in derselben Beziehung wie das Aethylen zum Alkohol etc.

Legt man die rationellen Formeln der Fumarsäure und Weinsäure zu Grunde, so ergiebt sich folgende Uebersicht

Aethylen.	Fumarsäure.		
C_4H_4	$C_8H_2O_4 \{ O_4$ $H_2 \}$		
Aethylen- bromid.	Bibrombern- steinsäure.	Aethyl- wasserstoff.	Bernstein- säure.
$C_4H_4Br_2$	$C_8H_2O_4 \{ Br_2$ $H_2 \} O_4$	C_4H_6	$C_8H_2O_4 \{ H_2$ $H_2 \} O_4$
Bromwasser- stoffs. Glykol.	Monobrom- äpfelsäure.	Alkohol.	Aepfelsäure.
$C_4H_4 \{ Br$ $H \} O_2$	$C_8H_2O_4 \{ Br$ $H_3 \} O_6$	$C_4H_4 \{ H$ $H \} O_2$	$C_8H_2O_4 \{ H$ $H_3 \} O_6$
Glykol.	Weinsäure.		
$C_4H_4 \{ O_2$ $H \} O_2$	$C_8H_2O_4 \{ H_4 \} O_8$		

Die bis dahin noch nicht dargestellte Monobromäpfelsäure hat der Verf. leicht aus Fumarsäure und aus Bernsteinsäure gewonnen und aus ihr hat er rückwärts wieder die Aepfelsäure dargestellt.

Die wenigen bekannten Thatsachen über das Verhalten der *Bibrombernsteinsäure* veranlassten den Verf. zu einer genaueren Untersuchung ihrer Salze und deren Zersetzungssproducte (Ann. d. Chem. u. Pharm. I. Suppl. p. 351).

Die dazu erforderliche Säure wurde nach früher angegebenen Methoden (dies. Journ. LXXXII, 315) sowohl aus der Bernsteinsäure als auch aus der Fumarsäure dargestellt und der Verf. bemerkt nur noch, dass man in jedem Rohr nicht mehr als 12 Grm. Bernsteinsäure mit 12 C.C. Wasser und 11 C.C. Brom erhitzen solle, und dass die unreine braune Bernsteinsäure bessere Ausbeute giebt als die reine weisse. Im günstigsten Fall erhält man nur $\frac{1}{2}$ der berechneten Menge, weil sich ausser Kohlensäure, Bromwasserstoff, Bromoform noch andere Nebenproducte bilden.

Die Bibrombernsteinsäure lässt sich auch, wie unten erwähnt werden soll, auf andere Weise aus der Fumarsäure gewinnen als nach der früher angegebenen Methode.

Die *Salze der Bibrombernsteinsäure* sind zweibasig und krystallisiren zum Theil ziemlich gut. Saure Salze scheinen nicht zu existiren. Sie zersetzen sich in kochendem Wasser alle, aber die Zersetzungssproducte sind verschieden je nach der Base, an welche die Säure gebunden war.

Das *Ammoniaksalz* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_6$ erhält man bei langsamem Verdunsten in grossen durchsichtigen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Das *Natronsalz*, $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_6 + 8\dot{\text{H}}$, scheidet sich aus Wasser in undeutlichen Krystallen, aus siedendem Alkohol in grossen perlglänzenden Blättern aus, die an trockner Luft verwittern und sich sehr leicht in Wasser lösen.

Das *Kalksalz*, $\text{Ca}_2\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_6 + 4\dot{\text{H}}$, bildet sternförmig gruppierte Prismen, durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt ein weisses Pulver. Es verliert bei 100° kein Wasser, sondern wird erst bei 150° wasserfrei.

Das *Bleisalz* fällt nieder, wenn Ammoniak zu der Mischung von Bleizucker mit dem Ammoniaksalz gesetzt wird.

Das *Silbersalz* ist schon früher beschrieben (s. dies. Journ. LXXXII, 313).

Der *Aether der Bibrombernsteinsäure* $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_6$ entsteht leicht, sowohl durch Behandlung einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, als auch durch Zersetzung des Bibromsuccinylchlorids (s. unten).

Zusatz von Wasser fällt ihn als Flüssigkeit, die bald kry stallinisch erstarrt. Aus Aether oder Weingeist kann er umkristallisiert und in schönen Prismen erhalten werden.

Die Zersetzung der Bibrombernsteinsäure, wenn ihre neutralen Salze in Wasser gekocht werden, vollziehen sich nach folgenden Gleichungen:

- a) $C_8H_4Br_2O_8 + 2\dot{H} \rightarrow HBr = C_8H_5BrO_{10}$ Monobromäpfel-säure.
- b) $C_8H_4Br_2O_8 - HBr = C_8H_3BrO_8$ Monobrom-maleinsäure.
- c) $C_8H_4Br_2O_8 + 4\dot{H} - 2HBr = C_8H_9O_{12}$ Weinsäure, isomere.

In der Regel finden diese Zersetzung gleichzeitig neben einander statt, indessen lässt sich jede derselben an gewissen Salzen vorzugsweise beobachten. Beim Natronsalz z. B. tritt die Zersetzung nach a, beim Barytsalz die nach b, beim Silbersalz bekanntlich die nach c ein.

Monobromäpfelsäure. Die in der Kälte mit kohlensaurem Natron gesättigte Bibrombernsteinsäure wird beim Kochen sofort zerlegt. Es bildet sich Bromnatrum und bromäpfel saures Natron, indem die Flüssigkeit saure Reaction annimmt. Beim Eindampfen erstarrt sie zu einem Krystall brei, der durch Alkohol gewaschen und aus Wasser mehrmals umkristallisiert wird, wobei man entweder kleine Schuppen oder durchsichtige Nadeln erhält.

Das bei 100° gereinigte getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $(Na\dot{H})C_8H_5BrO_8$, d. h. es ist das *saure Natronsalz der Monobromäpfelsäure*. Es löst sich leicht in Wasser und wenig in Alkohol. Wird die Lösung desselben gekocht und dabei mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, so scheidet sich *weinsaurer Kalk* aus. Digerirt man sie mit Natriumamalgam, so bildet sich *Bernsteinsäure*.

Sättigt man das saure Natronsalz mit kohlensaurem Natron oder einer andern Base, so erhält man ein unkristallisbares neutrales Salz, welches zufolge seines Verhal tens gegen Silbersalz Brommaleinsäure zu enthalten scheint. Darnach müsste durch blosse Absättigung die Bromäpfel säure 2 Atome Wasser verloren haben und dann erklärt

sich auch daraus die Bildung der Bernsteinsäure bei Einwirkung des Natriumamalgams.

Monobromäpfelsaures Bleioxyd scheidet sich bei Vermischung des sauren Natronsalzes mit Bleizuckerlösung als amorphes fast unlösliches Pulver aus $\text{Pb}_2\text{C}_8\text{H}_3\text{BrO}_8$, welches aus heisser Bleizuckerlösung umkristallisiert werden kann. Das kristallisierte Salz verliert bei 170° 4,94 p.C. Wasser und besteht darnach aus $\text{Pb}_2\text{C}_8\text{H}_3\text{BrO}_8 + 2\dot{\text{H}}$. (Die Rechnung verlangt 4,11 p.C.)

Ob die Monobromäpfelsäure isolirbar ist, steht noch nicht fest.

Brommaleinsäure. Wird die neutrale Lösung des bibrombernsteinsauren Baryts gekocht, so wird sie sauer, es scheidet sich ein wenig des mit dem weinsauren isomeren Barytsalzes ab und die Lösung liefert hinlänglich eingedampft ein in weissen Warzen kristallisirendes Barytsalz, von welchem man bei Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Waschen mit Alkohol befreit man es vom Brombaryum und durch Umkristallisiren aus Wasser wird es rein. Dieses Barytsalz, das Hauptproduct bei jener Zersetzung, hat zwar zufolge zahlreicher Analysen eine sehr nahe mit dem bromäpfelsauren Baryt übereinstimmende Zusammensetzung, wird aber vom Verf. als saures *brommaleinsaures* angesehen, dessen Zusammensetzung im Fall eines Wassergehalts mit dem des bromäpfelsauren identisch ist. Nun ist zwar das fragliche Barytsalz vor der Analyse bei 100° getrocknet worden, aber hierbei verliert es einerseits nicht alles Wasser, andererseits schon etwas seiner Säure; daher das mangelhafte Zusammenstimmen der analytischen mit den berechneten Daten:

											Berechnet als	
											Bromäpfels. Brommaleins.	
C	17,18	16,79									17,11	18,28
H	1,19	1,19									1,42	0,76
Br	29,51	29,59	29,22								28,52	30,48
Ba	25,53	25,41	25,06	24,90	24,74	25,33	25,17	24,85	24,84		24,44	26,09
O											28,57	24,39

Der saure brommaleinsaure Baryt ($\text{Ba}\dot{\text{H}}\text{C}_8\text{HBrO}_6$) kristallisiert stets in Warzen und giebt, wenn er mit Baryt abgesättigt wird, im Kochen niemals weinsaures, sondern nur neutrales brommaleinsaures Salz.

Die freie *Brommaleinsäure* erhält man durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure, aus dem zur Trockne gedampften Rückstand mittelst Aether ausgezogen in grossen prismatischen Halbkugelaggregaten. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei $125 - 126^{\circ}$, verliert bei 150° Wasser und liefert dann eine bei 212° destillirende Flüssigkeit. Das Destillat bildet zwei Schichten, die sich geschüttelt wieder vereinigen und die ursprünglich krystallisierte Säure wieder geben. Diess ist auch das Verhalten der Maleinsäure. Das *Brommaleinsäureanhydrid* bildet sich auch bei Destillation des sauren Barytsalzes und vereinigt sich auch mit dem übergegangenen Wasser zur krystallisierten Säure.

Die über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete Säure besteht aus $C_8H_8BrO_8$. Sie giebt mit Kalk gekocht keine der Weinsäure isomere Säure, mit Natriumamalgam leicht Bernsteinsäure. Mit Ueberschuss von Brom erwärmt giebt sie ausser einigen Nebenproducten eine zerfliessliche krystallinische Säure, anscheinend Bibromweinsäure.

Brommaleinsaures Natron bleibt beim Verdampfen als saures Salz in Gestalt einer strahligen Krystallmasse zurück, die hartnäckig Wasser zurückhält. Aehnliches Product giebt das saure bromäpfelsaure Natron (s. oben). Es giebt beim Kochen mit Kalk keine dem weinsauren Kalk isomere Verbindung.

Das *saure Barytsalz* ist oben beschrieben. Das *neutrale Barytsalz*, sei es aus Bibrombernsteinsäure oder direct aus Brommaleinsäure dargestellt, besteht aus weissen kleinen Krystallen $Ba_2C_8HBrO_6$, die hartnäckig Wasser zurückhalten.

Das *neutrale Kalsalz*, $Ca_2C_8HBrO_6 + 4\dot{H}$, krystallisiert in Warzen, welche über Schwefelsäure die Hälfte und bei 150° den Rest ihres Krystallwassers verlieren, aber an der Luft dasselbe völlig wieder aufnehmen.

Das *Bleisalz* fällt beim Zusatz von Bleizucker zur Brommaleinsäure als weisser Niederschlag, $Pb_2C_8HBrO_6 + 2\dot{H}$, der bald krystallinisch wird und bei 170° sein Krystallwasser verliert.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein käsiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in weissen Nadeln $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{HBrO}_6$ absetzt. Es ist in kochendem Wasser sehr beständig. — Dampft man dasselbe mit überschüssiger Brommaleinsäure ein und behandelt den Rückstand mit Aether, so hinterbleibt ein in Wasser leicht lösliches saures Salz, welches krystallisiert erhalten werden kann.

Doppelsalze bildet die Brommaleinsäure mit Kalk-Natron, $(\text{CaNa})\text{C}_6\text{HBrO}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, und mit Natron-Baryt.

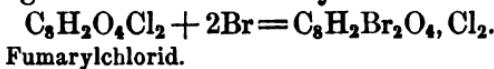
Die *mit Weinsäure isomere Säure*, welche bekanntlich (s. dies. Journ. LXXXII, 313. 315) durch Kochen des bibrombernsteinsauren Silberoxyds entsteht, bildet sich auch beim Kochen des neutralen bibrombernsteinsauren Kalks, zwar nicht in so reichlicher Menge, als die Theorie verlangt, aber immerhin in solcher Quantität, dass diese Darstellungsweise empfehlenswerth ist. Gleichzeitig entsteht dabei ein leichtlösliches Kalksalz, dessen Zusammensetzung und Verhalten gleich dem des brommaleinsauren Natrons und Baryts (s. oben) ist und welches daher entweder brommaleinsaurer oder bromäpfelsaurer Kalk ist.

Die auf diese Art gewonnene Isomere der Weinsäure hielt der Verf. früher (a. a. O.) mit Perkin und Duppia wegen des Verwitterns ihrer Krystalle und ihrer optischen Indifferenz für Traubensäure, bei genauerer Untersuchung derselben ist er aber von jener Ansicht zurückgekommen. Es findet sich nämlich in den Eigenschaften derselben eine einzige, welche eine constante Verschiedenheit von der Traubensäure darbietet, diese ist das Verhalten des Kalksalzes. Auf die missglückten Versuche der Spaltung der Säure nach Pasteur's Methoden legt der Verf. keinen entscheidenden Werth, da er mit zu geringen Mengen arbeitete.

Wird das Kalksalz aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, so scheidet es sich stets in durchsichtigen würfelförmigen Individuen mit 6 At. Krystallwasser aus, während das traubensaure Salz unter diesen Umständen in kleinen weissen Prismen mit 8 At. Wasser krystallisiert.

Dabei ist es gleichgültig, ob aus Fumarsäure oder Bernsteinsäure dargestellte Bibrombernsteinsäure angewendet wurde, oder ob man die aus dem bibrombernsteinsauren Silber resultirende Säure wählte — die Kalksalze aller dieser Producte verhalten sich gleich. Bei 180—200° verliert das Kalksalz sein Wasser und ist dann gleich dem natürlichen traubensauren zusammengesetzt. Löst man das Kalksalz in Salzsäure und fällt mit Ammoniak, so scheiden sich kleine Prismen aus, die wie der gewöhnliche traubensaure Kalk 8 At. Krystallwasser enthalten, die aber in siedendem Wasser gelöst beim Erkalten wieder die würzelförmigen Individuen mit 6 Atomen Wasser geben. Dasselbe geschieht mit den bei 200° entwässerten Krystallen. Schliesslich unterscheidet sich der künstliche traubensaure Kalk von dem natürlichen durch etwas grössere Löslichkeit in Wasser.

Die Bibrombernsteinsäure erhält man auch noch aus dem *Fumarylchlorid*, wenn dieses in Bibromsuccinylchlorid übergeführt und durch Wasser zerlegt wird (Ann. d. Chem. u. Pharm. II. Suppl. 85). Das Fumarylchlorid ist eine bei 160° destillirende Flüssigkeit, welche aus (84 Grm.) Fumarsäure und (290 Grm.) Phosphorchlorid PCl_5 bei 170° bereitet wird. Durch Erwärmen mit Brom bei 150° nimmt es davon 2 Atome auf und geht in das von Perkin und Dupp a dargestellte Bibromsuccinylchlorid über



Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von 218—220° Siedepunkt, welche beim Kochen mit Wasser sogleich Bibrombernsteinsäure neben Salzsäure liefert und mit Alkohol den bibrombernsteinsauren Aether giebt.

Das *Anhydrid der Bibrombernsteinsäure* entsteht durch Erwärmen des bei 196° (nicht 176° nach Pelouze) siedenden Maleinsäureanhydrids mit Brom auf 100°. ($\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_6$.) Es bildet eine gelbe Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt, über gebranntem Kalk aufbewahrt das anhängende Brom verliert und aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Blättern krystallisiert. Diese schmelzen unter 100° und zersetzen sich bei 180° in Bromwasserstoff und,

Brommaleinsäureanhydrid ($C_6H_2Br_2O_4$ — $HBr = C_6HBrO_4$).
Aus ihnen entsteht

Isobibrombernsteinsäure, wenn man die Krystalle in kaltem Wasser löst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt; kocht man aber die Lösung, so entweicht Bromwasserstoff und es entsteht Isobrommaleinsäure. Die Isobibrombernsteinsäure hat gleiche Zusammensetzung mit der Bibrombernsteinsäure, und das Anhydrid der letzteren muss wohl als das der Isobibrombernsteinsäure betrachtet werden. Sie bildet grosse durchsichtige Krystalle, $C_8H_4Br_2O_8$, die bei 150° schmelzen, sich leicht in Wasser lösen und sowohl dadurch, als durch mehrere Zersetzungarten von der Bibrombernsteinsäure unterscheiden. Bei 180° oder schon in wässriger kochender Lösung zersetzen sie sich in Isobrommaleinsäure. Dasselbe findet statt, wenn ihr Barytsalz in Wasser gekocht wird. Dagegen zerfällt ihr Silbersalz in dieselben Producte wie das bibrombernsteinsaure.

Die *Isobrommaleinsäure*, $C_8H_3BrO_8$, am bequemsten durch Einkochen des in Wasser gelösten Isobibrombernsteinsäureanhydrids dargestellt, krystallisiert in kleinen sternförmig vereinten Prismen, die bei 160° schmelzen, und unterscheidet sich bei sonst grosser Aehnlichkeit von der Brommaleinsäure durch ihren Schmelzpunkt und durch die leichte Zersetzbarkeit ihres Silbersalzes.

Ausser auf die vorher angeführten Weisen entsteht die Isobrommaleinsäure auch als Nebenproduct bei der Bereitung der Bibrombernsteinsäure aus Maleinsäure und sie ist die oben erwähnte in Wasser leichter lösliche Säure. Es ist daher anzunehmen, dass bei diesem Process das Brom, eines Theils sich zu der Maleinsäure addirend, Isobibrombernsteinsäure bildet, andererseits mit einem Theil der aus Maleinsäure vermittelst Bromwasserstoff entstandenen Fumarsäure sich verbindet und damit Bibrombernsteinsäure liefert.

Dass die Maleinsäure durch Einwirkung von Jod- oder Bromwasserstoff in die Fumarsäure und nicht in eine mit

dieser isomere Säure übergehe, hat der Verf. durch wiederholte Versuche festgestellt, ebenso, dass diese nämliche Umwandlung durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure erfolgt.

V.

Ueber Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Brenzweinsäure und Aconsäure.

Da die Citronensäure bei trockner Destillation bekanntlich zwei isomere Säuren liefert, welche mit den aus der Aepfelsäure abstammenden Isomeren eine gewisse Analogie zeigen und sogar ihnen homolog sind (wenn man ihre empirische Zusammensetzung vergleicht: $C_8H_4O_3$, Fumar- und Maleinsäure, $C_{10}H_6O_3$, Itacon- und Citraconsäure), so hat Kekulé (Ann. der Chem. u. Pharm. I. Suppl. p. 338, II Suppl. p. 94) versucht, auf dieselbe Weise chemische Veränderungen von homologer Form an der Citracon- und Itaconsäure hervorzubringen, wie sie ihm an der Fumar- und Maleinsäure gelungen waren (s. vorstehende Abhandlung). In der That hat sich bestätigt, dass der Weg der Bromirung zu einer der Bibrombernsteinsäure homologen Säure führt, deren Silbersalz in eine der Weinsäure homologe Säure und Bromsilber zerfällt, auch hat man durch Addition von Wasserstoff die der Bernsteinsäure homologe Säure erhalten.

Die *Itaconsäure* nimmt sehr leicht *Brom* auf und bildet damit die *Bibrombrenzweinsäure*, $C_{10}H_6Br_2O_3$, wenn man in den durch die Formel angezeigten Äquivalentverhältnissen die beiden Bestandtheile unter wenig Wasser zusammenbringt. Beim Erkalten der sich von selbst erhitzenden Mischung krystallisiert die gebromte Säure aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren hinlänglich rein. Sie ist sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich in ihren Salzen, wenn deren Lösung erhitzt wird, ausnehmend leicht. Durch Natriumamalgam

wird sie in *Brenzweinsäure*, $C_{10}H_8O_8$, übergeführt, und diese nämliche Säure bildet sich auch direct bei Behandlung der Itaconsäure mit demselben Mittel. Der letztere Weg ist sehr leicht ausführbar und man gewinnt die dabei entstandene Brenzweinsäure, wenn man die mit Salzsäure übersättigte und eingedampfte Masse mit Alkohol auszieht, die alkoholische Lösung verdampft und den Rückstand mit Aether erschöpft. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser macht die Säure rein. Sie bildet dann sternförmig gruppierte Prismen, die bei $110 - 112,5^\circ$ schmelzen, sehr leicht in Wasser Aether und Alkohol sich lösen und zweifellos mit der durch trockne Destillation aus Weinsäure und Traubensäure erhaltenen Brenzsäure identisch sind. Diess zeigen auch die Eigenschaften der Salze, von denen der Verf. folgende dargestellt hat.

Brenzweinsäures Ammoniak verliert leicht die Hälfte seines Ammoniaks und geht in das luftbeständige schön krystallisirbare saure Salz, $C_{10}H_7(NH_4)O_8$, über.

Brenzweinsaurer Baryt ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet kleine Prismen, die bei 100° aus $C_{10}H_6Ba_2O_8$ bestehen.

Das *Kalksalz* scheidet sich bei Bildung durch doppelte Zersetzung aus nicht sehr concentrirten Flüssigkeiten allmählich in grösseren Krystallen ab, $C_{10}H_6Ca_2O_8 + 4\dot{H}$, welche ihr Wasser erst bei 160° verlieren.

Das *Bleisalz* bildet nach einiger Zeit ausscheidende sternförmig gruppierte Prismen; die in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem sich lösen.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_6Ag_2O_8$, löst sich in siedendem Wasser nur wenig, leichter bei Anwesenheit von etwas Ammoniak und krystallisiert dann in mikroskopischen Prismen.

Die Salze der Bibrombrenzweinsäure zersetzen sich beim Erhitzen ihrer Lösungen stets unter Abscheidung beider Bromatome und der Process verläuft entweder nach der Gleichung: $C_{10}H_6Br_2O_8 + 4\dot{H} = C_{10}H_8O_{12} + 2.HBr$, oder nach dem Schema: $C_{10}H_6Br_2O_8 - 2.HBr = C_{10}H_4O_8$. Das erstere findet statt bei der Zersetzung der Säure durch

Silberoxyd und das gebildete Product ist eine nur schwer krystallisirende Säure, deren Barytsalz nahezu mit der Formel $C_{10}H_6Ba_2O_{12}$ übereinstimmte. Das zweite tritt ein beim Kochen der Säure mit den kohlensauren Salzen des Kalis und Natrons oder den Hydraten des Baryts und Kalks. Am besten gelingt die Zersetzung, wenn das neutrale Natronsalz gekocht, die dabei sauer gewordene Lösung mit kohlensaurem Natron wieder neutralisiert und darnach eingedampft wird. Aus der hinlänglich concentrirten Flüssigkeit krystallisiert dann das Natronsalz der

Aconsäure in rhombischen Tafeln, die man durch Umkrystallisiren gross und wasserhell erhält. Dieses Natronsalz, $C_{10}H_8NaO_8 + 6\dot{H}$, reagirt neutral, verwittert langsam und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Das *Barytsalz*, direct aus dem Salze der Bibrombrenzweinsäure dargestellt, fällt durch Alkohol flockig aus der Lösung, zieht aber leicht Feuchtigkeit an. Aus siedendem verdünnten Weingeist krystallisiert es in Nadeln.

Die Aconsäure ist krystallisirbar und sehr leicht in Wasser löslich.

So wie die Itaconsäure, so werden auch Citraconsäure und die aus letzterer durch Erhitzen mit Jodwasserstoff bei 100° gewonnene Mesaconsäure durch Natriumamalgam in Brenzweinsäure umgewandelt, von denen beide denselben Schmelzpunkt von 114° besitzen. Aus der Mesaconsäure kann man aber auch durch Digestion mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 140° Brenzweinsäure erhalten und diese besitzt den Schmelzpunkt von $112,5^\circ$. Die aus der Citraconsäure dargestellte Brenzweinsäure enthält für sich wie in ihren Salzen etwas zu wenig Kohlenstoff (45,16 statt 45,45).

Gleicherweise vereinigen sich auch Citracon- und Mesaconsäure mit je 2 Atomen Brom und die dabei entstehenden Säuren sind mit der Bibrombrenzweinsäure isomer, unterscheiden sich aber von der aus der Itaconsäure dargestellten wesentlich und es existieren demnach drei isomere gebromte Brenzweinsäuren, die der Verf. durch die Vorsetsylben Ita-, Citra- und Mesa- unterscheidet, wobei an ihre Abstammung erinnert wird.

Die Citraconsäure vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Mesaconsäure erst bei 60—80° mit Brom. Die aus ersterer entstehende *Citrabibrombrenzweinsäure* ist sehr leicht in Wasser, Aether und Alkohol löslich und darum schwierig krystallisirbar. Die *Mesabibrombrenzweinsäure* ist weit weniger löslich als die vorige, aber leichter, als die Itabibrombrenzweinsäure, und krystallisiert nicht deutlich. Die Salze beider zerlegen sich bei Anwesenheit von Base im Kochen sehr leicht und liefern ganz andere Producte als die entsprechende Zersetzung der Itabibrombrenzweinsäure. Es scheidet sich nämlich nur 1 Atom Brom als Bromwasserstoff, gleichzeitig aber auch Kohlensäure aus, so entsteht *Bromcrotonsäure*,



Am bequemsten eignet sich das Kalksalz zu diesem Zweck, welches durch Vermischung von citrabibrombrenzweinsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium und Zusatz von Weingeist, als weisses Krystallpulver, bei 120° = $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_2\text{Ca}_2\text{O}_8$, erhalten wird. Kocht man es in Wasser, so entweicht Kohlensäure und die Lösung setzt weisse Warzen von bromcrotonsaurem Kalk ab:



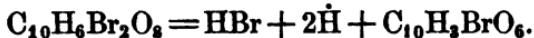
Die *Bromcrotonsäure* bildet lange platte Nadeln, ähnlich der Benzoësäure, schmilzt bei 65°, unter wenig Wasser selbst unter 50° und löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Heiss gesättigte Lösungen scheiden über 50° ölförmige Säure aus, die langsam krystallinisch erstarrt. Die Säure ist unzersetzt flüchtig, riecht entfernt wie Buttersäure und verwandelt sich in diese durch Behandlung mit Natriumamalgam, $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrO}_4 + \text{Na}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_4 + \text{NaBr}$. Wahrscheinlich geht die Bromcrotonsäure durch Auswechslung des Broms gegen ein Äquivalent Wasserstoff zunächst in Crotonsäure und diese unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasserstoff in Buttersäure über.

Bromcitraconsäure. Während die wasserhaltige Citraconsäure mit Brom kein Substitutionsproduct giebt, sondern sich nur additionell verbindet, liefert dagegen das Anhydrid der Citraconsäure ein solches. Man erhält es durch Be-

handlung des letzteren mit trocknem Brom bei 140° in zugeschmolzenen Röhren. Es siedet bei etwa 225° und krystallisiert aus Aether oder Schwefelkohlenstoff in grossen Blättern, $C_{10}H_8BrO_6$, welche bei 95° schmelzen. Wahrscheinlich bildet sich zuerst bei dieser Operation zweifachgebromtes Brenzweinsäureanhydrid, welches bei weiterem Erhitzen unter Abscheidung von Bromwasserstoff das *Bromcitraconsäureanhydrid* giebt, es gelingt aber nicht, das erstere rein darzustellen.

Seltsamer Weise lässt sich das Bromcitraconsäureanhydrid aus siedendem Wasser unverändert umkristallisiren, während es in kaltem Wasser allmählich, in warmem schnell in Bromcitraconsäurehydrat, $H_2C_{10}H_8BrO_6$, übergeht. Umgekehrt zerfällt dieses letztere sehr leicht, schon beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure, in das Anhydrid und Wasser.

Das Bromcitraconsäureanhydrid entsteht auch bei der Destillation der Citrabibrombrenzweinsäure und sammelt sich theils im Retortenhals krySTALLINisch an, theils geht es als nachher erstarrendes Oel über:



Das *bromcitraconsäure Silberoxyd* scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure bei Zusatz von Silbernitrat als flockiges Präcipitat aus, welches bald krySTALLINisch wird. Es besteht bei 100° aus $C_{10}H_8BrAg_2O_8$.

Das Barytsalz, auf ähnliche Weise dargestellt, scheidet sich allmählich in deutlichen Krystallen ab.

Das Kalksalz fällt bei Zusatz von Alkohol als ein krySTALLINisches Pulver.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Aconsäure, Itaconsäure und Brenzweinsäure, so enthalten sie bei derselben Menge Kohlen- und Sauerstoff, um je 2 Atome differirende Mengen Wasserstoff. Für die Brenzweinsäure existirt ein Homologon in der Bernsteinsäure und für die Itaconsäure in der Fumarsäure, aber die Aconsäure steht bis jetzt noch isolirt da. Vergleicht man ferner die beiden anderen isomeren Säuren Citracon- und Mesaconsäure mit

den aus der Aepfelsäure abgeleiteten Isomeren, der Fumar- und Maleinsäure, so muss, wenn man als Homologon der Itaconsäure die Fumarsäure ansieht, die Maleinsäure das Homologon für Citracon- oder Mesaconsäure sein, wenn man nicht etwa auch die Fumarsäure als Homologon der Mesaconsäure ansehen will. In der That zeigt die Fumarsäure mehr Analogie mit der Mesaconsäure, denn sie entsteht auf dieselbe Art aus der Maleinsäure wie die Mesaconsäure aus der Citraconsäure, und die Maleinsäure gleicht darin der Citraconsäure, dass sie wie diese leicht ein Anhydrid bildet, welches wieder durch Wasseraufnahme in dieselbe Säure übergeht.

Die beiden aus der Aepfelsäure abstammenden Isomeren, $C_8H_4O_4$, unterscheiden sich von der Bernsteinsäure durch einen Mindergehalt von 2H. Die aus der Citronensäure abstammenden drei Isomeren, $C_{10}H_6O_8$, stehen in derselben Relation zu der Brenzweinsäure, einem Homologon der Bernsteinsäure. Beiderlei Abkömmlinge besitzen die bemerkenswerthe Neigung, durch directe Aufnahme von Wasserstoff in das ihnen zugehörige wasserstoffreichste Glied überzugehen und zwar liefert Fumar- und Maleinsäure die Bernsteinsäure, Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure die Brenzweinsäure. Während aber die durch Wasserstoffaddition in beiden Reihen entstehenden Endglieder identisch sind, finden zwischen denen durch Aufnahme von Brom entstehenden Producten wesentliche Verschiedenheiten statt.

Der Verf. sucht diese Thatsachen der Isomerien und was damit in Verbindung steht, durch die Hypothese zu erklären, dass die Bernsteinsäure einerseits, $\frac{C_8H_4O_4}{H_2}O_4$, und die Brenzweinsäure andererseits, $\frac{C_{10}H_6O_8}{H_2}O_4$, geschlossene Moleküle seien, in deren constituirenden Atomen alle Verwandtschaftseinheiten gesättigt sind, während diess bei den wasserstoffärmeren Abkömmlingen derselben nicht der Fall ist. Je nachdem nun das eine Paar intraradicaler Wasserstoffatome (welches durch die Verwandtschaft des einen Kohlenstoffdoppelatoms gebunden ist) austrete oder das andere entstehe aus der Bernsteinsäure entweder die Fumar-

oder die Maleinsäure. Da nun in der Brenzweinsäure drei Paar intraradicaler Wasserstoffatome vorhanden seien, so können sich darnach durch Austritt je eines Paars drei verschiedene Isomere: Citracon-, Itacon- oder Mesaconsäure bilden. Wie aber die Umbildung der Maleinsäure in die Fumarsäure und der Citraconsäure in Mesaconsäure vorgehe, deutet der Verf. nicht an.

VI.

Ueber die gebromten Producte aus Itacon-, Citracon-, Butter- und Capronsäure.

Dieselbe Versuchsreihe, welche Kekulé mit der Itacon- und Citraconsäure angestellt hat (s. vorstehende Abhandlung), ist auch von Cahours (*Compt. rend. t. LIV*, 175 u. 506) ausgeführt. Beide Experimentatoren stimmen in mehreren Thatsachen überein, in anderen entfernen sie sich von einander, wie wir im Verlauf dieser Mittheilung hervorheben werden.

Wenn Citraconsäure mit 2 Aeq. Brom behandelt wird, so entsteht durch Addition das gebromte Product $C_{10}H_6BrO_8$. Dieses ist nach Kekulé die Bibrombrenzweinsäure, nach Cahours Bibromcitraconsäure, ein gebromtes Substitut einer der Bernsteinsäure homologen Säure.

Wird diese gebromte Säure mit Kali nicht vollständig gesättigt und gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht ein Kalisalz, dessen Säure aus Aether in langen Nadeln krystallisiert. Dieses Product soll auch entstehen, wenn Itaconsäure auf dieselbe Art behandelt wird, was nach Kekulé's mit Analysen belegten Versuchen durchaus irrig ist. Diese in Nadeln krystallisierte Säure fand Cahours anfangs aus $C_8H_6Br_2O_4$ zusammengesetzt und erklärte sie mit der Bibrombuttersäure für identisch; später jedoch überzeugte er sich, dass er sich bei der Analyse um 16 p.C. Brom geirrt hatte, und ertheilt dann ihr dieselbe

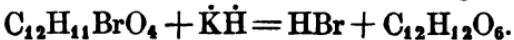
Formel, welche Kekulé gefunden hatte, $C_8H_5BrO_4$. Cahours nennt sie *Monobrompropylallylsäure*, nach Kekulé ist sie Bromcrotonsäure.

Die Zerspaltung der Bibromcitraconsäure geht nach Cahours demnach in zwei Phasen vor sich: zuerst entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure $C_8H_6Br_2O_4$ und aus dieser unter Entwicklung von Bromwasserstoff $C_8H_5BrO_4$. Die Säure $C_8H_6Br_2O_4$ betrachtet der Verf. als mit der Bibrombuttersäure nicht identisch, sondern nur isomer.

Die *Bibrombuttersäure*, welche der Verf. durch Erhitzen von Monobrombuttersäure mit Brom bei 140° darstellte, bildet lange farblose Prismen von $45—48^\circ$ Schmelzpunkt und $230—232^\circ$ Siedepunkt, wobei sie sich ein wenig zerstetzt. Sie bildet leicht einen Aether, wenn ihre heiße alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt wird; derselbe ist flüssig, riecht angenehm und siedet bei $191—193^\circ$. Mit Basen bildet die Säure im Allgemeinen lösliche und leicht krystallisirbare Salze.

Die *Valeriansäure* verhält sich gegen Brom bei $140—145^\circ$ ebenso wie die Buttersäure. Es bildet sich eine flüssige gebromte Säure, die zwischen 226 und 230° ohne merkliche Zersetzung siedet und einen Aether von $190—194^\circ$ Siedepunkt liefert. [Mangel an Analysen lässt nicht erkennen, ob diese Säure einfach- oder zweifach-gebromte sei. D. Red.]

Capronsäure mit $\frac{2}{3}$ Theilen Brom bei 140° behandelt, liefert eine farblose Säure von 240° Siedepunkt und einem der Capronsäure ähnlichen Geruch. Dieselbe geht durch Behandlung mit Silberoxyd und Kalihydrat in Leucinsäure, mit Ammoniak in Amidocapronsäure d. h. in Leucin über. Der Verf. veranschaulicht diess durch folgendes Schema:



Die oben erwähnte Monobrompropylallylsäure bildet leicht krystallisirbare Salze, und ist im Stande, sich mit weiteren Aequivalenten Brom zu verbinden. Dadurch entsteht zunächst ein Product $C_8H_5Br_3O_4$, welches an Kali $\frac{1}{2}$ seines Broms und 1 At. Wasserstoff abtritt, $C_8H_4Br_2O_4$; dieses nimmt seinerseits wieder Brom auf und bildet

$C_8H_4Br_4O_4$, welches Product fernerhin durch Kali zerlegt werden kann.

Aus der Propylallylsäure, $C_8H_6O_4$, leiten sich nach dem Verf. drei gebromte Säuren ab, indem zuerst eine der Bi-brombuttersäure isomere entsteht, aus welcher nachher die Mono-, Bi- und Tribrompropylallylsäuren sich bilden.

Die *Monobromanthylsäure* zersetzt sich mit Ammoniak in Valeramidsäure und Alanin.

VII.

Ueber Acrolein und Acrylsäure.

Behufs neuer Untersuchung der acrylsauren Salze hat Dr. A. Claus (Ann. d. Chem. und Pharm. II. Suppl. p. 117) zunächst eine ausgiebigere Methode zur Darstellung der Acrylsäure, als wie sie Redtenbacher angiebt, ausfindig zu machen gesucht. Er behandelte desshalb das nach bekannten Vorschriften dargestellte Acrolein mit saurem chromsauren Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, mit Chlorwasser, Salpetersäure und dergleichen, erhielt aber dabei gar keine Acrylsäure, sondern mit Hülfe des chromsauren Kalis nur Ameisensäure, mittelst Braунsteins eine schlammige Kohle, mittelst Chlorwassers ein Substitutionsproduct und mittelst Salpetersäure Oxalsäure neben Glykolsäure. Beim Stehen des Acroleins an der Luft entstand zwar ein wenig Acrylsäure, das meiste aber aber verwandelt sich in Disacryl.

Eine bemerkenswerthe Verbindung bildete sich bei Behandlung des Acroleins mit alkoholischer Kalilösung unter lebhafter Einwirkung. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, wird aus der Kalilösung durch Säuren als amorpher, in Basen löslicher Körper gefällt, löst sich leicht in Alkohol und Aether und besitzt die Zusammensetzung des Acroleins, jedoch mit sechsfach höherem Atomgewicht. Der Verf. nennt die Substanz desshalb

Hexacrolösäure. Sie scheidet sich aus alkoholischer Lösung als Oel aus und erstarrt darnach amorph, treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus und wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Für sich erhitzt stösst sie unangenehm stechende Dämpfe aus, darauf ölige widrig riechende Producte. Ihre ganz unkristallinischen Verbindungen mit Basen, von denen der Verf. die mit Natron und Kalk analysirt hat, führen zu der Formel $C_{36}H_{24}O_4$. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind die übrigen in Wasser unlöslich.

Nach allen vergeblichen Versuchen ist der Verf. schliesslich bei Redtenbacher's Methode für die Darstellung der Acrylsäure stehen geblieben. Er liess das in dem dreifachen Volum Wasser gelöste Acrolein zu frisch gefälltem in Wasser suspendirtem Silberoxyd fliessen, das gegen Licht geschützte Gefäss ein Paar Tage stehen, kochte auf, sättigte mit kohlensaurem Natron, dampfte zur Trockne und zersetzte mittelst verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat gab bei der Destillation die Acrylsäure und im Rückstand auf dem Filter war neben dem Silber etwas Hexacrolösäure bemerklich.

Die Acrylsäure hatte die bekannten Eigenschaften und konnte nicht wasserfrei erhalten werden, da sie mit den Wasserdämpfen bei der Destillation übergeht. Von ihren Salzen sind nur das Silber- und Bleisalz leicht in deutlichen Krystallen zu gewinnen, alle übrigen sind zu leicht löslich. Sämmtliche verlieren bei 100° etwas Säure und lösen sich nicht mehr vollständig und bei manchen geschieht diess schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Man bereitet sie am besten durch directe Absättigung der Säure mit den betreffenden Carbonaten, aber ihre Lösungen sind meist mit Thierkohle zu entfärben, weil auch bei ganz farbloser Säure Gelbfärbung eintritt.

Das *Natronsalz* ist leicht zerfliesslich und krystallisiert wasserfrei (Redtenbacher's Angabe von 3 Atomen Krystallwasser beruht auf einem Irrthum und einem Rechenfehler) in dendritischen Efflorescenzen. Die von Redtenbacher beschriebenen Prismen zu erhalten gelang dem Verf. nicht.

Das *Kalisalz* scheidet sich in filzig verwirrten ebenfalls deliquescirenden Nadelchen aus. $\text{KC}_6\text{H}_3\text{O}_3$.

Das *Barytsulz* trocknet zu einem Gummi ein, der allmählich sternförmig gruppirt Nadeln bekommt, wenn ungefärbte Lösung angewendet war. Ein Theil des Salzes bleibt beim Wiederlösen ungelöst als basisches.

Das *Kalksalz*, $\text{CaC}_6\text{H}_3\text{O}_3$, bildet kleine dicke Nadeln, die nach einiger Zeit undurchsichtig werden und fest am Gefäß haften. Bei 100° verlieren sie gegen 6 p.C. an Gewicht, dieses ist aber nur Säure, kein Wasser.

Das *Bleisalz* krystallisiert aus kochender Lösung in schön seideglänzenden Nadeln, $\text{PbC}_6\text{H}_3\text{O}_3$, die im Luftbad unlöslich basisches Salz geben, über 100° schmelzen und Säure ausscheiden und stärker erhitzt verpuffend in schwarzes Kohlenblei sich verwandeln.

Das *Zinksalz* bildet beim Abdampfen zur Trockne kleine Krystalschüppchen, $\text{ZnC}_6\text{H}_3\text{O}_3$, die sich ebenfalls leicht zersetzen.

Das *Silbersalz*, kann man nicht durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd bereiten, weil hierbei gekocht werden muss und sich fast alles Silberoxyd reducirt. Aber durch doppelte Zersetzung aus verdünnter Lösung gewinnt man es in prächtigen Nadeln, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht lösen, jedoch dabei theilweise zersetzt werden.

Der *acrylsaure Aether*, den Redtenbacher nicht hatte darstellen können, wurde vom Verf. durch Zersetzen des Bleisalzes mit Jodäthyl ebenfalls nicht erhalten.

Schliesslich stellte der Verf. noch einige Versuche über das Verhalten des Acroleins zu dem Bisulfit des Ammoniaks an, welche zu einem nicht wieder nach Willkür zu bereitendem Körper, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_5$, führten.

Die Basen, welche bei der trocknen Destillation des Acroleinammoniaks (s. dies. Journ. LXXXI, 105) entstehen, beschäftigen den Verf. zur Zeit.

VIII.

Notizen.

1) Ueber die Synthese der Glykose.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Glykose ein sechsatomiger Alkohol sei, $C_{12}H_6\{O_6}_{H_6}$, und man das Chlor- oder Brombenzin, $C_{12}H_6Br_6$, als dessen Aetherarten ansehen könne, hat Rosenstiehl (*Compt. rend. LIV*, 178) es versucht, an die Stelle des Chlors andere Säureradicale zu substituiren, um auf diese Weise vielleicht zur Synthese der Glykose zu gelangen. Dieses ist nun zwar vorläufig noch nicht gelungen, aber der Verf. verzweifelt nicht daran, wenn vielleicht bessere Salze zur Zersetzung gewählt werden möchten, als er angewendet hatte.

Man liess 30 Stunden lang ein Gemisch von 1 Atom Chlorbenzin, $C_{12}H_6Cl_6$, und 6 Aeq. essigsauren Silberoxyds in essigsaurer Lösung bei 160° auf einander wirken. Die Lösung, welche darnach alkalische Kupferoxydlösung reducirte, wurde mit Soda abgesättigt und mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb ein gefärbtes bitteres Oel zurück, welches Kupferlösung stark reducirte und ein Ge- menge mehrerer Verbindungen zu sein schien. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden im Wasserbad behandelt, worauf sich kleine harte Krystalle, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff ausschieden. Diese schmeckten sehr bitter, reducirenen Kupferoxydlösung, entwickelten mit siedender verdünnter Schwefelsäure Essigsäure und hatten die Zusam-
 mensetzung $C_{24}H_{12}\{O_6}_{Cl_9}$

Durch Digestion von 2 Aeq. Chlorbenzin mit 3 Aeq. essigsaurem Silberoxyd unter gleichen Umständen erhält man schliesslich ein in heissem Wasser sehr lösliches, in ölichen Tropfen sich ausscheidendes Product, welches zu einem harten Firniss eintrocknet und in gelinder Wärme

schmilzt. Seine Zusammensetzung näherte sich der Formel
 $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{24}\text{H}_{12} \\ (\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2)_4 \\ \text{Cl}_8 \end{array} \right\} \text{O}_8$, aber es scheint noch ein Gemenge zu sein.

Uebrigens war die Ausbeute in beiden Versuchen so ausnehmend gering und so viel Silber reducirt, dass man an anderweitige überwiegende Zersetzungsprozesse denken muss, für welche auch die reichliche Kohlensäureentwicklung beim Oeffnen der Röhren spricht.

2) Umwandlung des Zuckers in Mannit.

Die Verwandlung der Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleinsäure und Bernsteinsäure vermittelst Natriumamalgam ist eine solche Nachahmung des Gährungsprozesses mittelst Käse, dass Ed. Linnemann (Annalen der Chemie und Pharmacie CXXIII, 136) versucht hat, auch die Umwandlung des Zuckers in Mannit statt durch Gährung durch Natriumamalgam zu bewerkstelligen. Das Resultat des Versuchs war in der That das erwartete. Der Verf. modifizierte Rohrzuckerlösung durch Schwefelsäure, entfernte die Säure und versetzte die concentrirte Flüssigkeit allmählich mit kleinen Stücken Natriumamalgam. Besser noch ist es, die Lösung zuvor etwas alkalisch zu machen. Bei der Wirkung des Amalgams tritt starke Erwärmung ein, so dass künstlich abgekühlt werden mag. Sobald die Einwirkung aufhört, die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Kreide neutralisiert ist, wird die Hauptmenge des Sulfats auskristallisiert, der Rest durch Alkohol gefällt und das Filtrat zum Syrup eingedampft. Dann scheidet sich nach einiger Zeit reiner Mannit von 165—166° Schmelzpunkt und der normalen Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{12}$ aus.

Man kann in Bezug auf die Zusammensetzung den Mannit, welcher sich bei der Milchsäuregährung bekanntlich stets bildet, als Analogon der Bernsteinsäure betrachten, denn die Differenz zwischen Mannit und seiner Muttersubstanz Zucker ist der Mehrgehalt des ersten an 2 Aeq.

Wasserstoff und dasselbe findet statt zwischen Bernstein-säure und ihrer Muttersubstanz Fumarsäure.

Die von Berthelot beobachtete Umbildung des Mannits und Zucker in der Gährung beruht augenscheinlich auf einer Oxydation von 2 At. Wasserstoff des Mannits, wie sie auch bekanntlich vermittelst Salpetersäure bewerkstelligt werden kann. Diese Gährung ist also der gerade Gegensatz von der zuerst erwähnten.

Welcher Zucker von den verschiedenen Isomeren, $C_{12}H_{22}O_{12}$, es ist, der den Mannit bildet, ist noch zweifelhaft. Nach Berthelot scheint es der links drehende zu sein, welcher aus Mannit entsteht, und nach dem Verf. scheint es auch derselbe im intervertirten Rohrzucker zu sein, welcher sich zu Mannit umwandelt.

3) Einwirkung des Ammoniaks auf die Bromsubstitute der Buttersäure und Propionsäure.

Wenn nach Friedel und Machuca (*Compt. rend. t. LIV*, 220) Monobrombuttersäure mit alkoholischem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Gefäß eine Zeit lang im Wasserbad erwärmt und der Inhalt mit Wasser und Bleioxyd bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht wird, so enthält das Filtrat nach Ausfällung des Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff eine Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_4$. Dieses *Homolog des Glykokolls* krystallisiert in weissen perlglänzenden Blättern, löst sich ziemlich gut in Wasser mit schwach saurer Reaction, weniger in Weingeist, schmeckt süß und bildet mit Chlorwasserstoff eine in schönen Prismen, mit Bleioxyd eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Die Bibrombuttersäure erhielten die Verf. durch Erhitzen der Monobrombuttersäure mit 2 At. Brom bei 140°. Das Product wurde wiederholt bei 3 Mm. Quecksilberdruck destillirt, enthielt aber 1 p.C. Brom mehr als die Theorie verlangt, und konnte nicht, wie Cahours von dieser Säure angiebt, krystallisiert erhalten werden.

Die Bibrompropionsäure, auf gleiche Art gewonnen, erstarrt krystallinisch, sobald man das Gefäss öffnet. Die Krystalle sind farblos, in Wasser löslich, schmelzen bei 65° und destilliren nicht ganz unzersetzt bei 227°.

Die beiden letzteren Säuren zerlegen sich leicht mit Silberoxyd und liefern dann Kalksalze, die durch Alkohol fällbar sind, wie der glycerinsaure Kalk.

4) Neue Methode zur Bestimmung kohlensaurer Salze.

Es steht fest, dass die wasserfreien Fluorüre, Chlorüre, Bromüre und Sulfate der Alkalien durch schmelzendes zweifach-chromsaures Kali selbst in beginnender Rothgluth nicht zersetzt werden, dass aber beim Schmelzpunkt das Gemenge von Kalibichromat aus einem salpetersauren und einem kohlensauren Alkali nur Kohlensäure entwickelt, und dass bei höherer Temperatur erst die Salpetersäure ausgerieben wird. Darauf gründet Persoz (*Compt. rend. t. LIII*, 239) sein neues Verfahren zur Bestimmung der kohlensauren und salpetersauren Alkalien, welche sich im Gemenge der Handelsproducte Soda und dergl. nicht selten vorfinden. Es lassen sich auf diesem Wege auch alle kohlensauren Salze anderer Metalloxyde analysiren und selbst die rohen Soda-Proben, wenn sie keine Kohle mechanisch beigemengt enthalten. Denn das Kalibichromat oxydirt die Schwefelalkalien, die Oxysulfurete, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze ohne Gasentwickelung, die auf die Bestimmung der Kohlensäure von schädlichem Einfluss sein könnte. Auch die etwa beigemengten Hydrate lassen sich nach dieser Methode ermitteln, wenn man nur weiss, in welchem stöchiometrischen Verhältniss die vorhandene Base hydratirt zu sein pflegt. So z. B. ist in den rohen Soda-sorten nicht NaH , sondern meist NaH_2 enthalten.

Auf folgende Weise wird operirt: mit einer Verbrennungsröhre (wie sie zu organischen Analysen dient) wird an einer Seite Chlorcalcium-, Kali- und nochmals Chlorcalciumapparat und damit ein Aspirator verbunden, an der

anderen Seite ein Röhrensystem, welches die Luft von Wasser und Kohlensäure befreit. Die zu untersuchende Substanz wird mit dem 20—30fachen Gewicht frisch geschmolzenen reinen Kalibichromats vermengt und zwar innig und fein gepulvert, wenn man Carbonate des Kalks, Baryts, Zinks und dergleichen analysirt, sonst im Gegentheil, damit die Kohlensäureentwickelung nicht zu stürmisch gehe.

5) Chemische Unterscheidung der fossilen Brennstoffe.

Die unbezweifelte Abstammung der fossilen Brennstoffe von einst lebenden Pflanzen hat E. Frémy (*Compt. rend. t. LII*, p. 114) zu Untersuchungen veranlasst, wie weit die Substanz der ersteren mit dem Gewebe der letzteren chemisch noch übereinstimmt und wie weit sie davon differirt. Dass eine grosse Verschiedenheit in vielen physikalischen Eigenschaften zwischen den fossilen Kohlen verschiedenen geologischen Alters obwaltet, ist eben so bekannt wie die Thatsache, dass Kohlen von verschiedenen geologischen Formationen sich äusserlich sehr ähnlich sehen können.

Der Verf. hat die in Rede stehenden Brennstoffe hauptsächlich abweichend gefunden in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure, Alkalien, unterchlorigsaure Salze und ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Es hat sich herausgestellt, dass man mit Hülfe dieser Reagentien in der That die von den Geologen nach den verschiedenen Altersformationen gemachten Classificationen als unterscheidbare nachweisen kann.

Ueber die Zusammensetzung und das Verhalten des Torfs, welcher unter allen fossilen Brennstoffen das meiste unveränderte Pflanzengewebe enthält, hat der Verf. dasselbe wie Payen gefunden. Er charakterisirt sich durch die Anwesenheit der Ulminsäure und gestattet, dass man mittelst Salpetersäure oder unterchlorigsaurer Salze reichlich Holzfasern und Zellen der Markstrahlen aus ihm rein darstellen kann.

Die Braunkohlen zerfallen in zwei Abtheilungen. Diejenigen mit erkennbarer Holzstructur haben trotz dessen

eine tief greifende chemische Aenderung erlitten und verhalten sich gegen Alkalien, unterchlorigsaure Salze und Salpetersäure ganz anders als das Holz. Sie lassen sich vollständig pulverisiren, geben an verdünnte Kalilauge beträchtlich viel Ulminsäure ab, und werden durch heisse Salpetersäure vollständig in ein gelbes darin lösliches Harz verwandelt. Holz wird durch Salpetersäure nur theilweis gelöst und hinterlässt reine Cellulose. Aehnlich wirken unterchlorigsaure Salze auf Holz, dagegen lösen sie die Braunkohle fast völlig auf und hinterlassen nur einige Spuren farbloser Markstrahlen. — Die dichte und fast schwarze Braunkohle, welche der Steinkohle sehr gleicht, giebt an Kalilösung kaum Spuren von Ulminsäure ab und gleicht darin der Steinkohle, dagegen wird sie von Salpetersäure in das gelbe oben erwähnte Harz umgewandelt und von unterchlorigsauren Alkalien völlig gelöst.

Die Steinkoblen, von den im Alter ungleichsten Flötzen werden durch unterchlorigsaure Alkalien durchaus nicht angegriffen, durch Salpetersäure nur äusserst langsam und unvollständig. Dasselbe gilt vom Anthrazit. Für Steinkohle und Anthrazit ist das beste Lösungsmittel ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, worin sie sich mit schwarzbrauner Farbe zu einer Ulminsubstanz lösen, die durch Wasser wieder fällbar ist.

Der Verf. meint, es müssten in den fossilen Brennstoffen noch andere intermediäre Zersetzungspoducte des Pflanzengewobes enthalten sein, worauf die mannigfachen industriell wohl unterschiedenen Abarten, z. B. der Steinkohlen, hinweisen. Ob diese durch Reagentien ebenfalls erkennbar seien, ist der Verf. zu untersuchen im Begriff.

6) Ueber das Fluor.

Zur Isolirung dieses Körpers hat T. L. Phipson (*Chem. News No. 99*) einige Versuche gemacht, welche über die Eigenschaften des Metalloids neue den früheren Angaben widersprechende Resultate lieferten.

Das Fluor ist ein farbloses unverbrennliches Gas von eigenthümlichem Geruch nach Austern, *ohne Wirkung auf Glas*, aber von so grosser Verwandtschaft zum Wasser, dass es augenblicklich davon absorbirt wird, und im Tageslicht beginnt dann schnell Wasserzersetzung. Das Gas bleicht Lakmus wie Chlor.

Man kann in Glasgefässen auf mehrfache Art Fluor gewinnen. Wenn Fluorwasserstoffsäure in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt wird, so entweichen anfangs wenige rothe Dämpfe, dann kommt ein Gas, welches, wenn die Leitungsrohre unter Wasser taucht, so schnell absorbirt wird, dass das Wasser sogleich in die Retorte steigt.

Wird eine Lösung von Fluorsilber mit Chlor behandelt, so schlägt sich ein Gemenge von Chlor- und Fluorsilber nieder, welches ziemlich lichtbeständig ist, denn es bräunt sich nur ein wenig und verändert sich dann im Sonnenlicht nicht weiter. Die Lösung entwickelt inzwischen Sauerstoffgas.

Erhitzt man vorsichtig eine Mischung von Flusspath, übermangansaurem Kali und Schwefelsäure, so entweicht das austernähnlich riechende Gas, ohne dass das Glas irgendwie angegriffen wird. Wenn aber statt des übermangan-sauren Salzes Braunstein genommen wird, dann entsteht so viel Fluorwasserstoff, dass der Apparat bald zerfällt. Das Gas in Natron geleitet erzeugt ein krystallinisches Salz, welches der Verf. ohne Weiteres für Fluornatrium hält.

Ein Gemenge von Fluorkalium, übermangansaurem Kali und Salpetersäure, in Wasser gelöst, scheidet nach einigen Tagen zahlreiche, goldig glänzende krystallinische Blätter aus, welche dem Glimmer ähneln und Kalium, Mangan, Fluor und Silicium enthalten.

IX.

Ueber Heliochromie.

Das Verfahren, gefärbte Lichtbilder zu erzeugen, womit sich Nièpce de St. Victor gegenwärtig beschäftigt, ist zwar noch nicht so weit gediehen, um das Problem der Fixation gelöst zu haben; gleichwohl hofft der Verf. nach seinen neuen Mittheilungen (*Compt. rend. t. LIV, p. 281*) diesem Ziele einen Schritt näher gekommen zu sein.

Die farbigen Lichtbilder werden bekanntlich auf einer Chlorsilberschicht erzeugt, die sich auf einer Metallplatte befindet. Unter den verschiedenen Methoden, die Chlorirung des Silbers zu bewerkstelligen, zieht der Verf. jetzt die alkalische Lösung des unterchlorigsauren Kalis vor, obwohl selbst nach dem Aufheizen der Platte der Grund des Bildes ein wenig düster bleibt und stets gewisse Farben vorherrschen.

Wenn man Farben auf einem weissen Grunde hervorufen will, muss die Platte, ehe sie dem Licht ausgesetzt wird, entweder erhitzt werden, bis das Chlorsilber rösafarbig geworden, oder der Einwirkung des Lichts unter einem gewissen Schirm (nach E. Becquerel) unterworfen werden. Gegenwärtig ersetzt der Verf. dieses Verfahren durch ein anderes. Er überzieht nämlich die chlorirte Platte vor ihrer Aussetzung an das Licht mit einem Firniss, welcher aus einer hinlänglichen Menge Dextrin und gesättigter Chlorbleilösung besteht. Der Firniss bleibt 24 Stunden auf der Platte, nachdem diese vorher aufgeheizt war, wird dann abgegossen, die Platte über der Weingeistflamme getrocknet und dann dem Lichte ausgesetzt. Dieser Firnissüberzug hat einerseits die Wirkung, dass die durch Einwirkung des Lichts entstehenden Farben intensiver auftreten, andererseits dass der Grund des Bildes weiss erscheint; denn das Chlorblei macht das Chlorsilber, namentlich wenn dieses aufgeheizt war, weiss.

Nach dem Eintreten der Farben erhitzt man die Platte allmählich so stark als der Firniss, ohne zu verkohlen, es

nur duldet; was bisweilen leicht an den vom weissen Licht direct getroffenen Stellen zu geschehen pflegt, besonders wenn das Chlorblei zu concentrirt oder zu sauer war.

Durch Einfluss der Wärme sieht man gewöhnlich die Farben intensiver werden, besonders wenn das Licht durch die ganze Dicke der Chlorsilberschicht gewirkt hat. Im entgegengesetzten Fall macht die Wärme die blauen Stellen violett und die schwarzen roth; aber bemerkenswerther Weise ist es die Einwirkung der Wärme auf den vom Lichte veränderten Firniss, wodurch die augenblickliche Fixirung der heliochromischen Farben erfolgt.

Wenn der Chlorbleifirniss nach dem Auftreten der Farben angewendet wird, bewirkt er zwar grössere Belebung derselben, aber weit geringere Haltbarkeit, als wenn er vorher aufgetragen wird, und dennoch wird das Erscheinen der Farben durch ihn nicht verzögert.

Im Allgemeinen bewirken alle Firnisse auf dem Chlorsilber, mag man sie vor oder nach dem Erscheinen der Farben auftragen, im Licht eine Schwärzung der hellen Stellen des Bildes; nur die Bleisalze, insonderheit das Chlorblei, machen sie weiss.

Mehrere Salze, z. B. das schwefelsaure und salpetersaure Kupferoxyd, wenn sie mit dem Dextrin auf der Chlorsilberschicht vor der Aussetzung ans Licht aufgetragen werden, beleben gewisse Farben und lassen sie vorherrschen, aber fixiren sie nicht hinlänglich.

Wenn man die Platte ganz rosafarbig anlaufen lässt, so erzeugen sich die Farben schneller, die Licher sind weisser und die Beständigkeit ist grösser, aber im Allgemeinen sind die Töne weniger lebhaft.

X.

Ueber die Spectra der alkalischen Metalle.

Bekanntlich zeigen manche metallische Gase im Spectro-skop unter gewissen Umständen eine Anzahl Lichtlinien, die sie unter anderen Umständen nicht beobachten lassen, und besonders ist es eine hoch gesteigerte Temperatur, welche mehr Lichtlinien zum Vorschein bringt, als eine niedrigere. Dieses haben Wolf und Diacon (*Compt. rend. t. LV*, 334) auch an den Spectren der Alkalimetalle beobachtet.

Sie leiteten Wasserstoffgas durch ein krummes Rohr, in dessen tiefster Stelle das Metallkugelchen lag, erhitzten diese und zündeten das austretende Wasserstoff an. Die Flamme desselben zeigte dann im Spectralapparat andere Erscheinungen, als wenn dasselbe Metall auf gewöhnliche Weise im Bunsen'schen Brenner verflüchtigt wurde.

Natrium liess *sechs* wohl charakterisirte Lichtlinien auf folgenden Theilstrichen der Scala wahrnehmen:

105,7 100 95 80 74 60,7*).

Von diesen war die intensivste 100, demnächst kam 95, dann 74, dann 60,7 und 105,7, endlich 80. Sie hoben sich auf einem leicht gefärbten Untergrunde ab, der von Theilstrich 110 bis 35 sich erstreckte. Dieser Untergrund war kein continuirlicher, sondern besass zwei schroffe Intensitätsabstufungen bei 90 und bei 85. Die erste von diesen beiden Grenzen kennzeichnet sich durch eine grüne Linie, welche die Verf. schon früher beim Verbrennen des Natriums in der Luft oder in Chlor beobachtet hatten. Wenn man Wasserstoff mit reichem Ueberschuss von Natriumgas beladet, dann sieht man den grünen Streifen durch eine sehr feine Linie bei 90 begrenzt, die zwischen β des Calciums und δ des Baryums liegt; gleichzeitig beobachtet

*) Die Theilstriche dieser Scala sind unmittelbar von einem Flintglasspectrum aufgezeichnet und entsprechen den Fraunhofer-schen Linien in folgender Ordnung:

A	a	B	C	D	E	b	F	G	h	H
125,5	120,3	116,8	112,3	100	84,3	81	69,7	41,7	27	16,5

man die von Fizeau angegebene Umkehrung der glänzenden Linie α in Folge der die Flamme umgebenden Natriumdämpfe.

Kalium giebt unter den oben angeführten Umständen eine prächtige Flamme, deren einzelne Linien meist schon von Grandeau und Debray angeführt sind; sie haben folgende Stellungen, die durch ihre Reihenfolge in ihrer Intensität bezeichnet sind:

125,5	121,5	117,5	98,5	97,8	97,5	87	86,5	86	79,6	79	78,5	74	73,3	72,5
						69	66,7	65				59,7		

Erhitzt man gleichzeitig Kalium und Natrium, so erscheint das Spectrum des ersteren anfangs allein; indem es sich schwächt, tritt das des Natriums auf. Auf diese Weise beide Spectra beobachtend, überzeugt man sich, dass die blauen Linien des Natriums (60,7) und des Kaliums (59,7) nicht zusammenfallen.

Da die Verf. kein Lithium besassen und bemerkten hatten, dass auch die Chloride des Kaliums und Natriums recht zierliche Spectra gaben, so wickelten sie Chlorlithium in ein Platinblech und erhitzten es auf obige Art. Sofort zeigten sich in absteigender Intensität 4 Lichtlinien auf:

114,3	104,3	57,2	73,2
-------	-------	------	------

Von diesen fällt die blaue 57,2 fast genau mit der schwächsten der beiden blauen des Cäsiums zusammen, wie directe Versuche lehrten. Dass die blauen Linien 73,2 und 57,2 dem Lithium eigenthümlich sind, beweist die Abwesenheit der stärkeren Cäsiumlinien, der rothen des Strontiums und der secundären des Natriums.

Zahlreiche Versuche haben dasselbe Resultat geliefert, möchte man mit Natriummetall oder mit einer seiner Verbindungen operiren, auch wenn das Natrium zu einer Elektrode des Ruhmkorff'schen Apparats gemacht wurde.

Auch das Chlorcalcium verflüchtigt sich leicht in einem Strom Wasserstoff und Kupfer- und Zinkchlorid geben auf diese Art schöne Spectra. Dagegen liefern die Chloride des Strontiums und Baryums kein besseres Ergebniss als

in der gewöhnlichen Flamme. Mit einigen Stoffen entwickelt die brennende Wasserstoffflamme solchen Glanz, dass man die Versuche selbst objectiv anschaulich machen könnte.

XI. Ueber Metallegirungen.

Zu der noch so wenig durch Versuche behandelten Frage über die Verbindung der Metalle unter einander in gewissen stöchiometrischen Verhältnissen hat A. Riche (*Compt. rend. t. LV*, p. 143) einen Beitrag geliefert, indem er Metalle in verschiedenen Proportionen zusammenschmolz, und das Maximum der Contraction ermittelte.

1) Zinn und Blei.

Die Legirungen wurden direct durch Zusammenschmelzen in irdenen Tiegeln bereitet und in lange schmale guss-eiserne Formen gegossen, damit fast augenblickliche allseitige Erstarrung eintrat.

Das spec. Gew. wurde vom ganzen Barren auf der hydrostatischen Wage bei $+18^{\circ}$ genommen, oder auf $+18^{\circ}$ berechnet.

Spec. Gew. des angewandten geschmolzenen Zinns = 7,30

" " " " " Bleis = 11,364

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.	Differenz.
Sn ₆ Pb	8,046	8,047	- 0,001
Sn ₄ Pb	8,195	8,193	+ 0,002
Sn ₃ ₁ Pb	8,2915	8,289	+ 0,0025
Sn ₃ Pb	8,414	8,407	+ 0,007
Sn ₂ Pb	8,565	8,562	+ 0,003
Sn ₂ Pb	8,7662	8,764	+ 0,0022
Sn ₁ ₁ Pb	9,046	9,044	+ 0,002
SnPb	9,451	9,455	- 0,004
SnPb ₂	10,110	10,115	- 0,005
SnPb ₃	10,419	10,437	- 0,018

Es ergiebt sich aus vorstehender Tabelle, dass bei einer Mischung Sn_3Pb das Maximum der Contraction eintritt, wie das auch Rudberg fand, und diese ist die einzige chemische Verbindung. Da die Differenzen zwischen gefundenem und berechnetem spec. Gew. überhaupt nur gering sind, so hat der Verf. gerade von Sn_3Pb eine sehr grosse Anzahl (17) Bestimmungen gemacht, deren Werthe zwischen 8,417 und 8,411 liegen.

2) Blei und Wismuth.

Spec. Gew. des angewendeten Bleis = 11,364.
 " " " " Wismuths = 9,830.

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew.		Differenz.
	Gefunden.	Berechnet.	
BiPb	10,232	10,099	+ 0,133
BiPb	10,519	10,288	+ 0,231
BiPb ₂	10,931	10,536	+ 0,395
BiPb ₂ ₁	11,038	10,622	+ 0,416
BiPb ₃	11,108	10,488	+ 0,660
BiPb ₃ ₁	11,166	10,748	+ 0,418
BiPb ₄	11,194	10,797	+ 0,397
BiPb ₅	11,299	10,874	+ 0,335
BiPb ₆	11,225	10,932	+ 0,293
BiPb ₇	11,235	10,979	+ 0,254

Die grösste Contraction findet bei BiPb₃ statt, und dass dieses eine chemische Verbindung sei, dafür spricht überdiess der Umstand, dass die beiden Enden des Barrens wie die Mitte gleiche Zusammensetzung haben.

Destillirtes Wasser greift diese grauweisse und kry stallinische Legirung ziemlich schnell an und wandelt sie in weisse perlglänzende Schüppchen um.

3) Antimon und Blei.

Spec. Gew. des Antimons = 6,641.
 " " " Bleis = 11,364.

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew.		Differenz.
	Gefunden.	Berechnet.	
Sb ₄ Pb	7,214	7,237	- 0,023
Sb ₃ Pb	7,361	7,385	- 0,024
Sb ₂ Pb	7,622	7,651	- 0,029
SbPb	8,233	8,271	- 0,038

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew.		Differenz.
	Gefunden.	Berechnet.	
SbPb ₂	8,999	9,046	- 0,047
SbPb ₃	9,502	9,510	- 0,008
SbPb ₄	9,817	9,819	- 0,002
SbPb ₅	10,040	10,040	0
SbPb ₆	10,211	10,206	+ 0,005
SbPb ₇	10,344	10,335	+ 0,009
SbPb ₈	10,455	10,438	+ 0,017
SbPb ₉	10,541	10,521	+ 0,020
SbPb ₁₀	10,615	10,592	+ 0,023
SbPb ₁₁	10,673	10,652	+ 0,021
SbPb ₁₂	10,722	10,702	+ 0,020
SbPb ₁₃	10,764	10,746	+ 0,018
SbPb ₁₄	10,802	10,785	+ 0,017

Das Maximum der Contraction entspricht hier einer ziemlich complicirten Verbindung SbPb₁₀. Die Legirungen sind alle krystallisiert; die, welche nahezu aus Pb₂Sb bestehen, krystallisiren in ziemlich umfangreichen Schuppen, die anderen in sehr feinen Krystallen.

4) Zinn und Wismuth.

Aeq.-Verhältn.	Spec. Gew.		Differenz.
	Gefunden.	Berechnet	
Bi ₂ Sn	9,434	9,426	+ 0,008
BiSn	9,145	9,135	+ 0,010
BiSn ₂	8,754	8,740	+ 0,014
BiSn ₃	8,506	8,491	+ 0,015
BiSn ₄	8,327	8,306	+ 0,021
BiSn ₅	8,199	8,174	+ 0,025
BiSn ₆	8,097	8,073	+ 0,024
BiSn ₇	8,017	7,994	+ 0,023

Hier liegt das Maximum der Condensation bei der Verbindung BiSn₅, welche silberweiss, krystallinisch körnig ist und von Wasser nicht schnell angegriffen wird.

XII.

Ueber Wismuthsuperoxyd und Wismuthsäure.

Die bisher geltigen Angaben über die Existenz der höchsten Oxydationsstufe des Wismuths, der Wismuthsäure, beruhen wie die Festsetzung ihrer Zusammensetzung, sowie die des Wismuthsuperoxyds, hauptsächlich auf den Versuchen Arppe's. Diesen Angaben wird nun neuerdings von C. Schrader (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 204) insofern widersprochen, als derselbe zwar nicht die Existenz der Wismuthsäure leugnet, sie aber nach den von Arppe empfohlenen Methoden nicht darzustellen vermochte. Dagegen gewannen Boedecker und O. Deichmann (ib. CXXIII, 61) die Wismuthsäure nach einem anderen Verfahren.

Die Angabe Arppe's, dass bei Zusatz von kalter alkalischer unterchlorigsaurer Alkalilösung zu Wismuthsalzen ein gelber wasserhaltiger Niederschlag entstehe, der beim Kochen braun und wasserfrei, $\ddot{\text{B}}\text{i}, \ddot{\text{B}}\text{i}$, werde, fand Schrader nicht bestätigt. Es entstand vielmehr je nach der Concentration des Fällungsmittels ein bald mehr, bald weniger hellgelber Niederschlag, der nach langem Auswaschen chlorfrei wurde und dann beim Kochen sich nicht veränderte. Er bestand, wie aus sonst bekanntem Verhalten des Wismuthoxyhydrats erklärlich ist, aus wechselnden Gemengen des letzteren mit wasserfreiem Wismuthoxyd. Während demnach unterchlorigsaures Alkali in der Kälte Wismuthoxyd nicht höher oxydiert, geschieht diess dagegen im Kochen. Doch erhielt der Verf. dabei nicht, wie Arppe, einen brauen in Salpetersäure löslichen Niederschlag $\ddot{\text{B}}\text{i}$, sondern, je nach der Concentration des unterchlorigsauren Alkalis, bald gelbe, bald orangefarbige, bald braune, bald schwarze Niederschläge, die theils in concentrirter kochender Salpetersäure sich lösten, theils einen orangefarbigen Rückstand liessen, theils krystallinisch, theils amorph waren.

Alle waren kalihaltig, entwickelten mit Salzsäure Chlor und waren nicht homogen.

Nur dann, wenn Chlor in eine siedende Kalilösung von 1,055 spec. Gew., in welcher Wismuthoxyd suspendirt ist, geleitet wird, erhält man Niederschläge, die je nach der Menge des vorhandenen Kalis in der Farbe vom Lichtbraunen ins Schwarze wechseln; nimmt man aber concentrirtere von 1,385 spec. Gew. und zwar in steigendem Verhältniss zu derselben Menge Wismuthoxyd, so erhält man entweder schwarze oder auch rothe Niederschläge.

Die mittelst der Kalilauge von 1,055 spec. Gew. gewonnenen Körper enthalten Kali, Wismuthoxyd und eine höhere Oxydationsstufe des Wismuths in wechselnden Mengen. Sie lösen sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung, in Schwefelsäure unter Ausgabe von Sauerstoff, in verdünnter Salpetersäure unter Hinterlassung eines braunrothen Stoffs und in concentrirter Salpetersäure völlig und farblos. Bei 120° verlieren sie ihren Wassergehalt und bei 160° fangen sie an Sauerstoff abzugeben.

Der *braunrote* Stoff ist das stetige Zersetzungssproduct dieser Gemische durch verdünnte Salpetersäure. Er hat die Zusammensetzung BiO_4 , ist also das Superoxyd oder wismuthsaures Wismuthoxyd, $\ddot{\text{B}}\ddot{\text{i}}\ddot{\text{B}}$, welches sich in concentrirter Salpetersäure vollständig löst.

Wird eine siedende Kalilauge von 1,385 angewendet und zwar so viel, dass sie 2 Th. Kalihydrat auf 1 Th. Wismuthoxyd enthält, so fällt beim Einleiten von Chlor ein pechschwarzer Niederschlag, der von kochender concentrirter Salpetersäure zuerst in einen dunkelbraunen und weiterhin in einen orangegelben verwandelt wird. Wird dieser getrocknet, so wird er hellbraun und bei erneutem Kochen mit concentrirter Salpetersäure wieder orangegelb.

Der pechschwarze Niederschlag, über Schwefelsäure getrocknet, bestand wesentlich aus krystallisirtem Wismuthoxyd, und enthielt nur ein wenig der höheren Oxydationsstufe. Durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure hinterliess er eine dunkelbraune Substanz, die nach Ab-

rechnung von ein wenig Kali nahezu die Zusammensetzung $\text{BiO}_4 + 2\dot{\text{H}}$ besass.

Aehnliches Product wurde erhalten, wenn der gelbe Niederschlag, der sich in Lösungen von 3 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd und der orangefarbige, der sich in Lösungen von 6 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd gebildet hatte, mit concentrirter Salpetersäure gekocht wurde. Es entstand dabei ein *orangegelber* Körper, der ebenfalls ein wenig Kali und das Superoxydhydrat $\text{BiO}_4 + 2\dot{\text{H}}$ enthielt. Dieses Superoxydhydrat wird frei von Kali, wenn die vorher genannten orangegelben Körper lange genug mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden. Es zeigte dann die Zusammensetzung, die der Theorie hinreichend gut entspricht:

	Lufttrocken.			Ueber $\dot{\text{H}} \ddot{\text{S}}$ getrocknet.	Berechn. Atome.
$\ddot{\text{Bi}}$	88,78	88,76	88,47	89,5	89,9 1
O	3,11	3,24	3,06	3,2	3,2 1
$\dot{\text{H}}$	8,10	8,23	8,9	7,1 7,23	6,9 2

Wenn siedende Kalilauge, die 10 oder 20 Th. Kali auf 1 Th. Wismuthoxyd enthält, mit Chlor behandelt wird, so färbt sich das Wismuthoxyd roth und die Farbe wird beim Trocknen über Schwefelsäure braunroth. Die Substanz ist ein Gemenge, wie die früheren, von Wismuthoxyd, höheren Oxyden desselben und Kali, und hinterlässt, mit Salpetersäure behandelt, das vorerwähnte orangegelbe Zersetzungssproduct.

Der auf ähnliche Weise aus höchst concentrirter Kalilauge von Arppe bereitete rothe Körper, dem Arppe durch verdünnte Salpetersäure alles Kali und Wismuthoxyd entzogen haben will und die Formel $\dot{\text{H}}\ddot{\text{Bi}}$ zutheilt, ist nach dem Verf. ein Gemenge, welches nur höchstens 28 p.C. Wismuthsäurehydrat, dagegen 6,6 p.C. Kali und 1,32 p.C. Kohlensäure enthält. Auch durch erneute Behandlung mit Chlor in überschüssiger Kalilauge verändert er sich nicht wesentlich weder in Farbe noch in Zusammensetzung. Bei Behandlung dieser rothen Körper mit verdünnter Salpeter-

säure ist eine Zersetzung schwer zu vermeiden, und wenn diese weiter vorschreitet, so erhält man unter Sauerstoffentweichen einen orangegelben Körper. Wird die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nur kurze Zeit vorgenommen, so wird ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung die rothe Farbe etwas heller und die Substanz hat dann die annähernde Zusammensetzung $\tilde{\text{Bi}}\text{Bi}_3 + 6\dot{\text{H}}$. Behandelt man aber mit concentrirter Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwickelung, so hat der über Schwefelsäure getrocknete ziegelrothe Rückstand die Zusammensetzung:

$\tilde{\text{Bi}}$	88,6
O	4,4
K	1,9
H	4,7

woraus sich nach Abzug des Kali- und Wassergehalts allerdings für den Rest die Zusammensetzung der Wismuthsäure nahezu ergiebt. Der Verf. hält jedoch eine solche Umrechnung bei dem bedeutenden Wassergehalt nicht für zulässig.

Versuche, mit Essigsäure statt mit Salpetersäure die Isolirung der höchsten rothen Oxydationsstufe zu bewerkstelligen, führten eben so wenig zum Ziel. Der anscheinend homogene Körper von schön rother Farbe hatte die Zusammensetzung:

$\tilde{\text{Bi}}$	87,8	88,4
O	4,1	3,9
K	2,5	—
H	5,4	5,7

und der Verf. schliesst, dass diese Gemenge ausweisen, es existire noch eine höhere Oxydationsstufe als BiO_4 , aber sie lasse sich nicht rein darstellen.

Die sogenannte wasserfreie braune Wismuthsäure Arppe's gelang dem Verf. ebenfalls nicht darzustellen. Dagegen erhielten Boedecker und Deichmann die selbe auf folgende Art:

Es wurde eine Lösung salpetersauren Wismuthoxyds mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium im Ueber-

schuss versetzt, wobei sich ein dunkelbraunes Pulver abschied. Dieses bestand, gehörig ausgewaschen und mit Wasser ausgekocht, aus *Wismuthsdurehydrat*, frei von Kali, Cyan und sonstigen Beimengungen.

Das braune Pulver verliert im Luftbade allmählich 2,48 p.C. Wasser bis 150° C., welches die Verf. aber nicht als chemisch gebundenes betrachten, da es successiv wegeht. Das bei 150° getrocknete Präparat giebt bei weiterem starken Erhitzen Wismuthoxyd, Sauerstoff und Wasser und zwar entsprechend der Zusammensetzung $\text{Bi} + 2\dot{\text{H}}$.

	Gefunden.	Berechnet.	Nach Atomgew.
$\ddot{\text{B}}\text{i}$	87,6	87,31	234
O_2	—	5,97	16
$\dot{\text{H}}_2$	6,4	6,72	18

Bei dieser Darstellung der Wismuthsäure spielt das dem Cyankalium beigemengte cyansaure Kali gar keine Rolle, wie directe Versuche mit letzterem Salz und Wismuthoxydsalz lehrten.

XIII.

Die Verbindungen des Jods mit Zinn.

Die bis jetzt noch etwas abweichenden Angaben über die Jodzinnverbindungen hat Personne (*Compt. rend. LIV*, 216) durch neue Untersuchungen aufzuklären versucht.

Wenn gleiche Aequivalente Jod und Zinn in zugeschmolzenen Röhren erwärmt werden, so tritt bei 50° Einwirkung ein, die bis zur Lichtentwickelung sich steigert. Die geschmolzene Masse besteht aus Zinn und Zinnjodid. Digerirt man eine Schwefelkohlenstofflösung von Jod mit Ueberschuss von Zinn, so löst sich nur Zinnjodid ohne Spur von Jodür. Nur durch Behandlung von Zinn mit Jodwasserstoffsäure (s. dies. Journ. LX, 190) oder durch

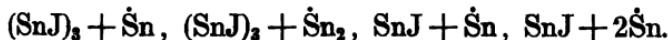
doppelte Zersetzung nach Boulay's Angabe erhält man Zinnjodür.

Das *Zinnjodür* krystallisirt in orangerothen Octaedern, die man sowohl durch Schmelzen, als auch durch Verdampfen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff gewinnt. Aus überschüssiger Jodwasserstoffsäure scheidet es sich in kristallinischen Krusten aus, ebenso aus Lösungen von Zinnchlorür und jodhaltigem Jodkalium. Es schmilzt bei 146° unter Ausgabe gelber Dämpfe und siedet bei 295°, seine Dämpfe verdichten sich in rothen Nadeln. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether und absoluten Alkohol, mit den drei letzteren scheint es Verbindungen einzugehen. Mit Wasser zersetzt es sich, ohne Oxyjodide zu bilden, in Jodwasserstoff und Zinnsäure.

Mit alkalischen Jodüren scheint es sich nicht zu vereinigen, aber mit Ammoniak liefert es drei Verbindungen, $(\text{SnJ})_2(\text{NH}_3)_3$, $\text{SnJ}_2(\text{NH}_2)_2$ und $\text{SnJ}_2(\text{NH}_2)_3$, alle drei flüchtig und durch Wasser zersetzbare. Von diesen ist die erste gelb, die anderen beiden farblos. Man erhält sie leicht durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in die Lösung des Zinnjodids in Schwefelkohlenstoff oder Aether.

Das *Zinnjodür*, aus Lösungen vermittelst doppelter Zersetzung dargestellt, bildet rothgelbe Nadeln, welche über Schwefelsäure getrocknet noch hartnäckig Wasser zurückhalten. Sie schmelzen in dunkler Rothgluth und zersetzen sich dabei. Bei Schmelzhitze des Glases destilliren sie und liefern eine zinnoberrothe Masse. Mit Wasser zerlegen sie sich theilweis. In wässrigen Lösungen der alkalischen Chlorüre und Jodüre und in verdünnter Salzsäure lösen sie sich, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin kaum.

Durch Wasser erhält man aus ihm oder aus seiner Verbindung mit Jodkalium vier Oxyjodüre von gelber oder Orangefarbe, die aber schwierig völlig rein darzustellen sind. Die Formeln derselben sind:



Doppeljodür mit den Jodalkalien hat schon Boulay beschrieben und der Verf. hat diese Angaben bis auf die Analyse bestätigt gefunden. Das *Kaliumsalz* scheidet sich

in schwefelgelben Krystallen aus, $KJ + 2.SnJ + 9\dot{H}$, welche über Schwefelsäure oder bei 100° 6 Atome Wasser verlieren, bei $140-150^{\circ}$ unter Entwicklung von Jodwasserstoff sich zersetzen. Die Angabe Boulay's für die Zusammensetzung $KJ + 3.SnJ$ ist demnach unrichtig.

Das Ammoniumsalz hat die Zusammensetzung $NH_4J + 2.SnJ + 3\dot{H}$.

Man gewinnt beide ausser nach Boulay's Verfahren auch durch Digestion von Zinn mit Jod in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium.

Zinnbromid erhält man leicht wie das Jodid durch Behandlung von Zinn mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Dabei kann leicht ein Gehalt des Broms an Jod erkannt werden, indem zuerst das Brom sich bindet und das Jod dann mit seiner eigenthümlichen Farbe im Schwefelkohlenstoff gelöst bleibt.

XIV.

Ueber die Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors.

Zu den jetzigen Kenntnissen über diesen Gegenstand hat E. Baudrimont (*Compt. rend. LV*, 419) mehrere neue hinzugefügt.

Das *Phosphorbromid*, PBr_5 , existirt in zwei Modificatio-
nen: einer rothen unbeständigen und einer gelben beständigen. Bei 100° zersetzt es sich in einem indifferenten Gas
in PBr_3 und Br_2 .

An feuchter Luft verwandelt es sich allmählich, bei Destillation mit trockner Oxalsäure sofort in *Phosphoroxybromid*, PBr_3O_2 , welches schöne perlglänzende fast farblose Blätter von 55° Schmelzpunkt, 193° Siedepunkt und 10,06 Dampfdichte (= 4 Vol.) bildet.

Phosphorbromsulfid, PBr_3S_2 (s. d. J. LXXXVII, 303), erhält man sowohl durch Behandlung des Phosphorbromids mit Schwefelwasserstoff oder Antimonsulfür, als auch durch Lösen

von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Phosphorbromür. Die letztere Weise der Darstellung ist leicht, aber die Reinigung schwierig, inzwischen erreicht man sie durch Destillation und nachherige wiederholte successive Behandlung mit Wasser. Das Phosphorbromsulfid krystallisiert in citronengelben Lamellen, die bei 39° schmelzen, bei 215° sieden und sich dabei theilweise unter Abgabe von Schwefel zersetzen.

Das Phosphorchlorid erleidet noch mancherlei bisher unbekannte Zersetzung. Zunächst lässt sich sein Chlorgehalt direct sowohl theilweise als ganz durch Sauerstoff ersetzen. — Mit Selen liefert es Phosphorchlorür und Selenchlorür, durchaus kein der Schwefelverbindung entsprechendes Phosphorchloroselenid. — Jod im Ueberschuss zersetzt das Phosphorchlorid in Phosphorchlorür und Chlorjod, JCl welches letztere sich mit Ueberschuss von PCl_5 verbinden kann.

Die Verbindung des *Phosphorchlorids mit Selenchlorür*, $PCl_5 \cdot SeCl_2$, ist eine feste orangerothe, in höherer Temperatur carmoisinrothe Masse; die mit *Chlorjod*, $PCl_5 \cdot JCl$, bildet schöne orangefarbige Nadeln, welche die Haut wie glühendes Eisen ätzen. Dampfdichte 4,993.

Auf die Metalle wirkt Phosphorchlorid mehr oder weniger energisch ein, tritt an sie einen Theil seines Chlors ab und die entstandenen Metallchloride verbinden sich meistens mit dem Phosphorchlorür. In Rothgluth jedoch wird alles Chlor an die Metalle übertragen und es entstehen zuweilen selbst Phosphormetalle. Besonders leicht greift Phosphorchlorid das Platin an und das gebildete *Doppelchlorid von Platin und Phosphor* verflüchtigt sich zu nicht geringem Antheil. Das $PCl_5 \cdot PtCl$ ist ein ochergelbes Pulver, welches man durch Sublimation nur schwierig rein erhält. Aus der Flüchtigkeit dieser Verbindung erklären sich vielleicht die Schwierigkeiten, welche Hofmann und Cahours bei der quantitativen Bestimmung des Platins in den chlorwasserstoffsäuren Doppelsalzen der Phosphorbasen zu überwinden hatten.

Mit Schwefelverbindungen zersetzt sich Phosphorchlorid in Producte, wie sie schon von R. Weber (s. dies. Journ. LXXVII, 65) zum Theil beobachtet worden. Der Verf.

hat ausserdem das Verhalten des Phosphorchlorärs gegen Schwefelmetalle geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass PCl_5 mit den alkalischen Schwefelmetallen sich im Chlormetalle und Phosphorsulfür, PS_3 , umsetzt, welches letztere von den Chloriden abdestillirt werden kann, dass es mit den Sulfüren des Antimons, Zinns und Quecksilbers, so lange man es nicht im Ueberschuss anwendet, Doppelsulfür von PS_3 mit dem angewandten Metallsulfür liefert.

Leitet man Phosphorchlorid und Schwefelwasserstoff durch rothglühende Röhren, so bildet sich Phosphorsulfid, PS_5 . Mit Schwefelmetallen zersetzt sich Phosphorchlorid zunächst unter Bildung von Phosphorchlorsulfid (so Weber l. l.), welches seinerseits durch Ueberschuss des Schwefelmetalls schliesslich in Phosphorsulfid übergeführt wird. Aber Verbindungen des Phosphorsulfids entstehen nicht, weil dieses durch jeden Ueberschuss von Phosphorchlorid in Sulfür und Chlorschwefel zerlegt wird:



Unter den Verbindungen des *Phosphorsulfirs* hat der Verf. nur das einzige mit *Schwefelquecksilber*, $3 \cdot \text{HgS} + \text{PS}_5$, isoliren können. Es ist ein orangerother Körper, der beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth wird, und sich sublimiren lässt, obwohl nicht ganz unzersetzt.

Das *Phosphorchlorsulfid*, PCl_3S_2 , (s. a. d. Journ. LXXXVII, 301) erhält man am leichtesten durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Dreifach-Schwefelantimon: $3 \cdot \text{PCl}_5 + 2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 = 3(\text{PCl}_3\text{S}_2) + 2 \cdot \text{SbCl}_3$. Der Verf. hält diese Verbindung für ein werthvolles Mittel zur Darstellung vieler geschwefelter Verbindungen.

Ausserdem hat der Verf. die schon von R. Weber und Casselmann dargestellten Verbindungen des Phosphorchlorids mit Chloraluminium, Eisenchlorid und Zinnchlorid ebenfalls bereitet und untersucht. Das letztere $\text{PCl}_5 + 2 \cdot \text{SnCl}_2$ zersetzt sich mit Wasser in ein Phosphat, $\text{Sn}_2\ddot{\text{P}} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Eine Verbindung von $\text{PCl}_5, 3 \cdot \text{HgCl}$ erhält man durch directe Vereinigung beider Bestandtheile in farblosen, perlglänzenden, leicht schmelzbaren und flüchtigen Nadeln.

XV.

Ueber die Atomendichte des Phosphorchlorids und Phosphoroxychlorids.

Gleichzeitig mit Geuther (s. d. Journ. LXXVIII, 180) haben sich auch A. Béchamp und C. Saintpierre (*Compt. rend. t. LV*, 58) mit dem Nachweis beschäftigt, dass Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid, wenn sie in Phosphorsäure übergehen, niemals die dreibasige, sondern die einbasige (Meta) Phosphorsäure liefern, vorausgesetzt, dass man gegen Ende der Operation die Anwesenheit einer Sauerstoffbase, sei es auch nur des Wassers, vermeide. Die Verf. sind zu dieser Arbeit durch eine schon vor längerer Zeit von Béchamp (s. dies. Journ. LXVIII, 489) gemachte Beobachtung über Bildung der Metaphosphorsäure bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf organische Substanzen veranlasst worden.

Die gegenwärtigen Versuche wurden in folgender Weise angestellt: man trug völlig trocknes essigsäures Silberoxyd in einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid ein, indem die Temperaturerhöhung vermieden wurde, destillierte nach 24 Stunden das Acetylchlorür und Phosphoroxychlorür in einem Wasserstoffstrom bei 100° ab und behandelte den trocknen Rückstand mit Wasser. In Lösung ging nichts als Phosphorsäure und zwar einbasige; denn sie coagulirte sofort Eiweiss, fällte Chlorbaryumlösung und nachdem sie mit kohlensaurem Natron neutralisiert war, Silbersalpeter weiss. Dieses Natronsalz, mit etwas Essigsäure versetzt, coagulirt ebenfalls Eiweiss.

Daraus folgt, dass die Moleküle PCl_5 und PO_2Cl_3 einbasig sind und die Zersetzung so vor sich ging: $2.\text{PO}_2\text{Cl}_3 + 3.\text{C}_4\text{H}_3\text{AgO}_4 = 3.\text{AgCl} + 3.\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl} + 2\ddot{\text{P}}$. Die Verf. haben aber auch das Molekül PO_5 , aus einem dreibasig phosphorsauren Salz isolirt, als einbasig befunden. Sie verfahren dabei folgendermaassen: das aus gewöhnlichem phosphorsauren Natron ausgefällte Silbersalz $\text{Ag}_3\ddot{\text{P}}$ wurde im Vacuo völlig getrocknet und dann 24 Stunden mit einem

Ueberschuss von Chloracetyl in Berührung gelassen. Darauf goss man die Flüssigkeit ab und gewann aus ihr durch Fractionirung Chloracetyl und Essigsäureanhydrid. Der feste weisse Rückstand, in einem Wasserstoffstrom und über Kalk im Vacuo völlig getrocknet, gab mit Wasser eine sehr saure Lösung, die eine Spur Silberoxyd und sonst nur Phosphorsäure mit allen Eigenschaften der Metaphosphorsäure enthielt. Demnach wurde die dreibasige Phosphorsäure, sobald sie aus ihrer Verbindung wasserfrei ausschied, einbasig und die Reaction fand folgendermaassen statt: $\text{Ag}_3\ddot{\text{P}} + 3 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl} = \text{AgCl} + 3 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 + \ddot{\text{P}}$. Sobald aber die dreibasige Phosphorsäure im Moment ihrer Abscheidung eine Base, selbst nur Wasser, vorfindet, wird sie dreibasige. Leitet man z. B. über $\text{Ag}_3\ddot{\text{P}}$ trocknen Chlorwasserstoff, so erhält man keine Spur Metaphosphorsäure, sondern nur dreibasige.

Die wahre Phosphorsäure scheint demnach die durch Verbrennen des Phosphors sich bildende einbasige zu sein, die Pyro- und Metaphosphorsäure sind molekuläre Modificationen derselben.

XVI.

Trennung von Cäsium und Rubidium.

Oscar D. Allen (*Amer. Journ. of sc. and arts Nov. 1862*) hat die Trennung nach anderen Methoden als den von Bunsen angegebenen, durch absoluten Alkohol, versucht. Pikrinsäure führte nicht zum Ziele, eben so wenig die Platinverbindungen der Alkalimetalle. Dagegen wurde mit den Bitartraten ein günstiger Erfolg erzielt. Die kohlensauren Salze von Cäsium und Rubidium wurden mit doppelt so viel Weinsäure versetzt, als zur Sättigung erforderlich, und die Lösung concentrirt, bis sie bei 100° fast gesättigt war. Die beim Abkühlen sich bildenden Krystalle zeigten die Rubidiumlinien stärker als die ursprüng-

liche Mischung, während die Cäsiumlinien viel schwächer erschienen. Durch dreimaliges Umkristallisiren wurde das Rubidiumsalz rein erhalten. Um zu sehen, ob das löslichere Cäsiumbitartrat durch fractionirte Krystallisation vom Rubidiumsalze getrennt werden könnte, wurde die Lösung, aus welcher die ersten Krystalle sich abgeschieden hatten, etwa auf die Hälfte abgedampft, worauf sich beim Erkalten eine sehr kleine Menge von Salz der beiden Alkalien abschied. Diese Operation wurde dreimal wiederholt, worauf die zur Trockne verdampfte Lösung nur noch die Cäsiumlinien gab. Die Zwischenprodukte, welche beide Alkalien enthielten, wurden vereinigt und neue Mengen der beiden Salze auf die angegebene Weise daraus erhalten. Bei viermaliger Behandlung von 40 Grm. des Salzgemisches wurden 23,77 Grm. Cäsiumbitartrat und 12,51 Rubidiumsalz erhalten, während 3,74 Grm. ungetrennt blieben.

Obwohl übrigens das Cäsiumsalz, nachdem es durch Glühen in kohlensaures verwandelt worden war, bei der Prüfung mittelst des Spectroskops keine Verunreinigung zeigte, so ergab sich doch, als es in Chlorid verwandelt worden war, dass es noch eine Spur von Rubidium enthielt. Wiederholtes Umkristallisiren entfernt auch diese Spur. Allen hat auch die Zusammensetzung und Löslichkeit der entsprechenden weinsauren Salze des Rubidium und Cäsium untersucht.

Das Rubidiumbitartrat krystallisiert aus heißen Lösungen in grossen, farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche an der Luft und bei 100° C. unveränderlich sind. Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz gab die Formel



Ein Theil Salz braucht zu seiner Lösung 8,5 siedendes oder 84,5 Wasser von 25° C.

Die Krystalle des entsprechenden Cäsiumsalzes waren von gleicher Form, aber meist kleiner. Bei 100° verhielt es sich wie das Rubidiumsalz und zeigte die entsprechende Formel



Ein Theil des Salzes braucht zur Lösung 1,02 siedendes Wasser und 10,3 Wasser von 25° C. Das Rubidium-salz braucht also acht Mal so viel Wasser als das Cäsium-salz, was die Trennung beider Salze durch Krystallisation möglich macht.

XVII.

Rubidium in Runkelrüben.

Der Salzrückstand von den zu Zucker verarbeiteten Runkelrüben wird von Lefebvre in Corbehem (Depart Pas de Calay) zur Salpeterfabrikation benutzt und die von dieser Fabrikation rückständigen Laugen enthalten Chlor-rubidium, welches auf folgende Art gewonnen wird (*Compt. rend. t. LV, 430*).

Die Laugen von 40° B. äschert man mit Sägespänen ein, um den Schwefel abzubrennen und die Salpetersäure zu zerstören. Den kohligen Rückstand laugt man aus und die Lösung, auf $\frac{1}{6}$ eingedampft, liefert Krystalle, während die Mutterlauge davon, 35° B. stark, das Rubidium in Lösung behält. Um die darin enthaltenen Carbonate, Sulfure, Bromüre und Jodüre zu zerstören, übersättigt man sie mit Salzsäure und versetzt das Filtrat kochend mit Salpetersäure, bis keine rothen Dämpfe mehr erscheinen. Dann befinden sich nur noch Sulfate und Chlorüre in der Lösung. Diese wird zu 5° B. verdünnt und kochend mit einer siegenden gesättigten Lösung Kaliumplatinchlorids vermischt. Es scheidet sich Rubidiumplatinchlorid mit nur so wenig Kaliumplatinchlorid verunreinigt aus, dass letzteres durch einige Auskochungen zu entfernen ist.

Der Salzrückstand von der Salpeterfabrikation enthält im Kilo 4,9 Grm. Chlrorubidium, der von den Zuckerrüben 1,75 Grm. Nach den Ergebnissen der letzten zwei Jahre brachte 1 Hectar 226 Grm. Chlrorubidium.

Folgende war die Zusammensetzung der Salzrückstände aus verschiedenen Runkelrübenfabriken:

- a) aus der Fabrik von Lens, Béthune.
- b) aus der Fabrik von Dunkerque.
- c) aus der Fabrik von Albert (Somme).
- d) aus der Fabrik von Soissons.

	a.	b.	c.	d.
Wasser und Unlösliches	26,22	19,82	17,47	13,36
KS	12,95	9,88	2,55	3,22
KCl	15,87	20,59	18,45	16,62
RbCl	0,13	0,15	0,18	0,21
NaC	21,52	19,66	19,22	16,54
KC	23,40	29,90	42,13	50,05

XVIII.

Ueber die Gase der Steinkohlen.

Eine Anzahl Kohlensorten, welche auf den französischen Markt zu kommen pflegen, hat Commines de Marsilly (*Compt. rend. t. LIV*, 1273) in Bezug auf die Menge Gas, welche sie bei der trocknen Destillation geben, und welches die Zusammensetzung des Gases ist, untersucht.

Da die Analyse des Gases einen technischen Zweck hatte, so begnügte sich der Verf. mit einer approximativen Genauigkeit, indem er dasselbe Gas zahlreichen Analysen unterwarf. Er fing in Röhren von 20 C.C. Inhalt, die in Zehntel getheilt waren, das Gas über Quecksilber auf, liess durch Kali Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, dann durch Pyrogallussäure Sauerstoff, durch rauchende Schwefelsäure Aethylen und die andern Polycarburete des Wasserstoffs absorbiren und analysirte den Rest, der aus Sumpfgas, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, eudiometrisch. Er bemerkte, dass man die rauchende Schwefelsäure nicht länger als höchstens 24 Stunden wirken lassen darf, sonst zerstesse sie merklich Sumpfgas; dass Brom ebenfalls nicht

ohne Wirkung auf Grubengas und Wasserstoff sei; dass Alkohol ungenügende Resultate bei der Trennung der Polycarburete gebe.

Die Resultate der Untersuchung, bei welchen die Kohlen entweder zu 8—10 Grm. in schwerschmelzbaren Gläsern oder zu 800—1000 Grm. in Sandsteinretorten erhitzt wurden, sind folgende:

1) Die *magere* französische Kohle gab pro Kilogr. 216 Liter Gas, welches 14,61 Sumpfgas, 5,58 Kohlenoxyd, 79,71 Wasserstoff enthielt, mit wenig leuchtender Flamme brannte und specifisch leicht war. Die Flamme dieser brennenden Kohle ist heiss und kurz. Sie sind zur Gasbereitung untauglich.

2) Die *halbmageren* Kohlen gaben pro Kilogr. bis 300 Liter Gas, welches sehr wenig Polycarburete, ziemlich viel Sumpfgas und hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasserstoff enthielt.

3) Die *fetten Schmiedekohlen* gaben bei 300—320° pro Kilogr. 3—4 Liter Gas, wenn sie frisch aus der Grube kamen. Das Gas war sehr leuchtend und bestand (aus der Kohle von Agrappe bei Mons gewonnen) aus wenig Wasserstoff und Kohlenoxyd, Spuren von Polycarbureten, hauptsächlich aus Sumpfgas und Stickstoff. Die Ausbeute an Gas ist 250—270 Liter pro Kilo. (Diese Angaben sind sehr unklar und widersprechend. D. Red.) Es zeichnet sich von dem Gas aus halbmagern Kohlen durch einen reichern Gehalt an Polycarbureten aus.

4) Die *fetten* Kohlen mit langer Flamme gaben 300 Liter Gas pro Kilo. Bei 300° entwickelt sich vornehmlich Grubengas oder Stickstoff und Kohlensäure. Diese Kohlen dienen hauptsächlich zur Gasfabrikation und geben mehr Gas und reicheres an Polycarbureten aus, wenn sie frisch sind, als wenn sie schon einige Zeit an der Luft gelegen haben. Bei langsamem Erhitzen liefern sie weniger Gas, als bei schnellem. Uebrigens ist die Zusammensetzung des Gases aus verschiedenen Proben fetter Kohlen sehr wechselnd. Bei grossem Reichthum an Sumpfgas enthält es zwischen 5 und 16 p.C. Polycarburete.

5) Die *trocknen* Kohlen mit langer Flamme geben nicht

so viel Gas als die vorigen, indessen sind sie doch zur Gasfabrikation tauglich, denn ihr Gas ist gut leuchtend. Bei dieser Kohle beobachtete der Verf. die Aenderungen der Zusammensetzung des Gases in dem Maasse, als es sich entwickelte. Zuerst erschienen die Polycarburete, welche am Ende ganz ausblieben; das Grubengas verharrt bis ans Ende, wird aber zuletzt spärlicher als am Anfang; das Kohlenoxyd nimmt wenig zu, aber der Wasserstoff wird sehr beträchtlich.

Die allgemeinen Schlussfolgerungen, welche der Verf. zieht, sind folgende:

Man sollte nur frisch aus der Grube kommende Kohlen verwenden und sie schnell der nöthigen Hitze aussetzen.

Das Gas bewahre man nicht lange Zeit im Gasbehälter auf, denn nach 40 Tagen hat es nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung, indem es wasserstoffreicher wird.

(Diese aphoristischen Bemerkungen werden wohl besser verstanden werden, wenn man des Verf. Mémoire vom 10. Mai 1858 vergleicht. D. Red.)

XIX.

Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Von
J. G. Gentele.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, p. 36.)

E. Von den Kohlenwasserstoffen insbesondere.

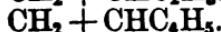
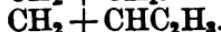
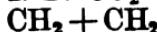
Aus dem Vorhergehenden möchte nun der Schluss zu ziehen sein, dass wir die organischen Verbindungen mit weit mehr Erfolg werden beurtheilen können, wenn wir uns von der Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe selbst eine klarere Einsicht verschafft haben. So können sich offenbar

$\text{CH}_2 + \text{CH} = (\text{C}_2\text{H}_3)$ nicht verhalten wie
 $\text{CH}_2 + \text{CHC}_2\text{H}_3 = \text{C}_4\text{H}_6 = 2 \times (\text{C}_2\text{H}_3)$ und
 $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3 = \text{C}_4\text{H}_4 = 2 \times \text{C}_2\text{H}_2$ und
 $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ nicht wie
 $\text{CH}_2 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ u. s. w.

Nach Allem, was nun vorliegt, und noch angeführt werden wird, giebt es wenigstens folgende Arten von Kohlenwasserstoffen:

1) *Carbüre*. *Hydrocarbüre*, entsprechend dem *Kohlensäuretypus*.

z. B. $\text{CO}_2 + \text{CO}_2$.



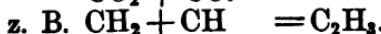
2) *Hydrocarbide*, entsprechend dem *Kohlenoxydtypus*.

$\text{CO} + \text{CO}$.



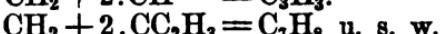
3) *Hydrosupercarbüre*, entsprechend dem *Oxalsäuretypus*.

$\text{CO}_2 + \text{CO}$.



4) *Hydrosupercarbüre*, entsprechend dem *Mesoxalsäuretypus*.

$\text{CO}_2 + 2 \cdot \text{CO}$.



5) *Hydrohypercarbide*, entsprechend den niedrigeren Oxydationsstufen des Kohlenstoffs in seinen Sauerstoffsäuren,
z. B. C_6H , C_4H , C_2H , CH .

Die Kohlenwasserstoffsäuren mit höheren Atomzahlen entstehen demnach, wenn in den einfacheren Kohlenwasserstoffen, z. B. in $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ 1 Atom H durch ein Carbür oder Carbid, z. B. in $\text{CH}_2 + \text{CHC}_2\text{H}_3$ ersetzt wird, und es sind die Carbüre und Carbide im Stande, alle einzelnen Atome H zu ersetzen, und selbst in anderen Carbüren. Eine nothwendige Folge davon ist dann, dass ihr Atomvolum, Ausdehnung etc. bei den homologen Gliedern den gleichen Werth hat; und da auch die Sauerstoffverbindungen nur Substitutionsproducte derselben sind, so muss $\text{CH}_2 + \text{CHC}_2\text{H}_3$ und $\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3$, $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3$

einerlei Volumen mit $\text{CO}_2 + \text{CO}_2$, und $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$, $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_3$ etc. einerlei Volumen mit $\text{CO} + \text{CO}$ einnehmen, so dass alle meine Aufstellungen in den meisten Fällen nicht mit den Erfahrungen über das Dampfvolumen der Verbindungen in Collision gerathen werden.

a) Von den Hydrocarbüräuren und ihren Substitutionsproducten im Speciellen.

1) Die einfachste Form ist

CH_2 , oder

$\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ wovon

$\text{COH} + \text{CH}_2$, Holzäther,

$\text{COH} + \text{CH}_2, \text{HO}$, Holzgeist,

$\text{COH} + \text{COH}$, Aldehyd, unbekannt,

$\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$, Ameisensäure.

2) Wenn in diesem Kohlenwasserstoffe 1 Atom H durch ein Hydrosupercarbür ersetzt ist, so entstehen durch Substitution noch alle die der vorigen Reihe entsprechenden Glieder; z. B. bei
 $\text{CH}_2 + \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, Aethylwasserstoff, Aethylreihe,
 $\text{CH}_2 + \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_5)$,

die oben angeführten Glieder der Benzoëreihe, mit allen ihren Derivaten, Amiden, Alkoholen, Aldehyden, Säuren, Aldehydsäuren, Aminosäuren u. s. w. Nur will ich noch für diese Substitutionsproducte auf das wiederholt aufmerksam machen, was ich über die saure und basische Natur derselben und über ihre Ursache Bd. LXXIX, p. 247 dieses Journals angeführt habe. Ebenso entstehen aus ihnen die den Kohlenoxyden entsprechenden Verbindungen, ihre Alkohole, Amide u. s. w.

Z. B. von $\text{CO} + \text{CH}$, $\text{CAd} + \text{CH}$;
 Methylak.

von $\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3$, $\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3$.
 Aethylak.

3) Wenn in dem Kohlenwasserstoffe $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ 2 Atome H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, wie in $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CHC}_2\text{H}_3$, dem dem Aceton entsprechenden Kohlenwasserstoff, so kann die Substitution des H durch O nur die

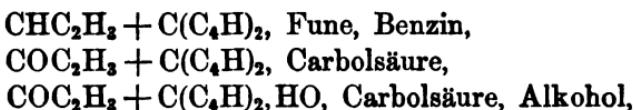
den Aethern $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{CHC}_2\text{H}_3$,

den Alkoholen $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HO}$

und den Aldehyden $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COC}_2\text{H}_3$

entsprechenden Producte hervorbringen, und es können weiter nur die Substitutionsproducte des Alkohols und Aldehyds entstehen, ebenso ist eine Reduction in $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{CC}_2\text{H}_2$ möglich, aber eine Säure kann sich nicht bilden, wenn nicht ein solcher Kohlenwasserstoff, der H vertritt, ausgeschieden wird. Die Aldehyde dieser Art, in welchen übrigens zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe vorhanden sein können, z. B. in $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{COCH}_3$ haben mit den übrigen Aldehyden ihr Verhalten gegen schwefligsaurer Alkalien, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak gemein, aber unterscheiden sich dadurch von ihnen, dass wasserbildende Körper, wenn sie nicht selbst den H dazu liefern, sie nicht reduciren können. Werden sie aber doch reducirt, so wird zugleich das Supercarbür in ihnen reducirt, wie bei Aceton angeführt wurde. Welche Producte durch Einwirkung oxydirender Stoffe auf solche Aldehyde entstehen, hängt hauptsächlich von den sie componirenden Hydrosupercarbüren oder Carbiden ab.

4) Wenn in dem Kohlenwasserstoffe $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ 3 Atome H durch Hydrosupercarbüre oder Supercarbide ersetzt sind, wie in $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$, dem Fune oder Benzin, so hat man wie bei Fune als Substitutionsproducte des H durch O blos einen Aether, einen Alkohol, aber kein Aldehyd und keine Säure. Folgendes sind die Substitutionsproducte des H in Fune durch O:



durch Ad:



Da es kein Aldehyd und keine Säure geben kann, wie die Formel zur Genüge ausweist, so fehlen das Aldehydammoniak, die Zersetzungspoducte desselben mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, und mit Schwefelammonium, die Aldehydsäure; auch kann die dem reducirten Aldehyd oder dem Kohlenoxyde entsprechende Verbindung nicht entstehen.

Die Substitutionen des H im Fune durch Brom, Chlor sind davon im Toluol ähnlich.

$\text{CBrC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{Br})_2$, Tribromfune, Aether,
 $\text{CBrC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{Br})_2 + 3 \cdot \text{HBr}$, Trihydrobromtribromfune, so
 auch mit Chlor.

Substitutionen des Alkohols:

$\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{HO}$, Carbolsäure.

$\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{Cl} + \text{C}_4\text{H})\text{HO}$, Chlorcarbolsäure.

$\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{Cl})_2 + \text{HO}$, Bichlorcarbolsäure.

$\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}) + \text{C}(\text{C}_4\text{Cl})_2 + \text{HO}$, Trichlorcarbolsäure.

$\text{CO}(\text{C}_2\text{Cl}_3) + \text{C}(\text{C}_4\text{Cl})_2 + \text{HO}$, Quintichlorcarbolsäure.

$\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$, Carboläther.

$\text{CAdC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$, Carbolamid. Anilin.

$\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CyO}$, cyansaurer Carboläther.

Alle diese Substitutionsproducte und noch viele andere hierher gehörige sind aus dem Fune wirklich hergestellt worden, so das Anilin, aus diesem die Carbolsäure und umgekehrt.

Wegen der Amide der Hydrosupercarbüre,

$\text{CAdH} + \text{CH}_2$, $\text{CAdH} + \text{CHC}_2\text{H}_3$, $\text{CAdC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$,
 Methylamin Aethylamin Anilin

welche sich alle von substituirten Kohlensäuren ableiten, wogegen $\text{CAd} + \text{CH}$ Methyliak und $\text{CAd} + \text{CC}_2\text{H}_3$ von den ihnen zugehörigen substituirten Kohlenoxyden deriviren, sei es erlaubt, noch folgendes anzumerken:

Durch weitere Substitution des H in Ad, z. B.: in

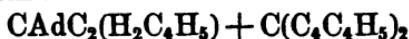
$\text{CAdH} + \text{CHC}_2\text{H}_3$, Aethylamin =
 $= \text{H}, \text{NH}(\text{CH}_2 + \text{CC}_2\text{H}_3) = \text{H}, \text{NHC}_4\text{H}_5$,

worin C_4H_5 wieder Supercarbüre ($\text{CH}_2 + \text{CC}_2\text{H}_3$), können diese Basen wie Aethylamin in Biäethylamin, $\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ und in Triäethylamin

$\text{C}_4\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$ übergehen. Aber wenn eine solche Substitution von H durch Supercarbüre in den Amiden statt hat, so ist es nicht allgemeine Regel, dass der H des Amids $\text{NH}_2 = \text{Ad}$ substituiert wird. Oefters erfolgt diese Substitution an dem H, der den Carbiden zugehört. Wenn das Anilin nämlich $\text{CAdC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$, oder

$\text{H}, \text{NH}(\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CC}_2\text{H}_3) = \text{H}, \text{NHC}_{12}\text{H}_5$ ist, so können nur noch 2H des Restes vom Ammoniak durch Supercarbüre ersetzt werden. Aber man hat im Anilin auch 3 At. H durch Kohlenwasserstoffe ersetzt, wie in Formevinemyl-

anilin. Demnach möchte es möglich sein, darin alle einzelnen H-Atome durch Kohlenwasserstoffe zu ersetzen, sowie in der Carbolsäure durch Chlor. Trivineanilin möchte daher wohl sein :



Ob in einer Amidbase, in welcher man noch 2 und 3 Atome H durch Hydrosupercarbüre. ersetzt hat, der H des Ad oder der der Carbüre selbst, substituiert worden sei, lässt sich übrigens ermitteln; so kann $\text{H}_2\text{NHC}_{12}\text{H}_5$ das Anilin

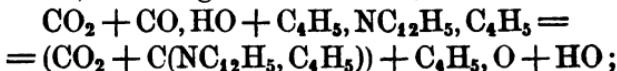
z. B. Oxanilid = $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{NHC}_{12}\text{H}_5)_2$

den Harnstoff $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{NHC}_{12}\text{H}_5)_2 + \text{Ad}$)

und $\text{CO}_2 + \text{C}_2(\text{NHC}_{12}\text{H}_5)_2$, entsprechend dem Harnstoff $\text{CO}_2 + \text{CAd}_2$, geben, und $\text{H}_2\text{NC}_{12}\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_5$ ebenfalls die entsprechenden Verbindungen, z. B.:



aber bei $\text{C}_4\text{H}_5, \text{NC}_{12}\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_5$, entsprechend H_2NH_2 , kann es nicht mehr geschehen, ohne dass ein Alkohol des Kohlenwasserstoffs ausgeschieden wird, denn



analog $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO} + \text{HNH}_2 =$
 $= (\text{CO}_2 + \text{CAd}) + \text{HO}, \text{HO};$
 Oxamid

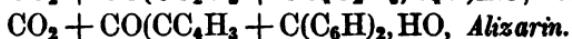
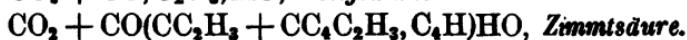
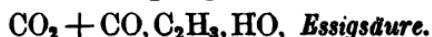
noch weniger können dem Ammonium homologe Basen existieren, so wenig als dieses selbst für sich existiert. Sie sind, wie wir am Schlusse dieser Abhandlung sehen werden, Aminbasen, verbunden mit einem Alkohol entsprechend den Ammoniaksalzen der Säuren, von welchen ebenfalls das HO nicht abgeschieden wird.

Es ist auch noch zu erwähnen, dass es die Cyanamide dieser Basen giebt, z. B.:



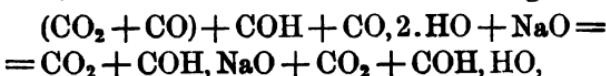
worin das Carbür $\text{C}_{14}\text{H}_7 = (\text{CH}_2 + \text{CC}_{12}\text{H}_5)$. Die Formel enthält 1 At. H weniger als bisher angenommen wurde; aber die basische Natur dieser Verbindungen, wie die dem CyAd gemeinsame Unverdampfbarkeit sprechen für diese Zusammensetzung derselben.

Das Verhalten der in den substituirten Kohlensäuren enthaltenen Supercarbüre möge gleichfalls hier berührt werden. Es können als Exempel genommen werden:



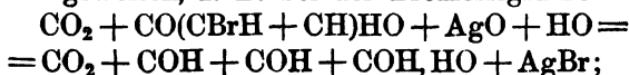
Zuerst ist ersichtlich, dass in den Carbüren selbst überall der ihnen zugehörige H durch Br, Cl etc. ersetzt werden kann; *oxydirende Körper haben aber einen sehr verschiedenen Einfluss, je nachdem der in ihnen selbst enthaltene O mehr oder weniger lose gebunden ist, und je nach der Beschaffenheit des Supercarbids.* So wirkt NO_5 nicht auf Essigsäure; aber Jodsäure und Ueberjodsäure zersetzen sie in CO_2 und HO. Ist die Essigsäure an Natron gebunden, so giebt sie beim Kochen mit halbüberjodsäurem Natron ameisensaures Natron.

Damit dieser letztere Erfolg eintreffen könne, entsteht erst aus: $\text{CO}_2 + \text{CO}(\text{CH} + \text{CH}_2)\text{NaO} + 4\text{O}$
die Verb. $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{COH} + \text{CO} + \text{NaO} + 2 \cdot \text{HO}$
und dieses Product, das wir später noch näher kennen lernen werden, zerfällt sofort nach der Gleichung:



d. h. in Ameisensäure.

In der *Chlor-* und *Bromessigsäure* hat man dieselben Zersetzungswisen, z. B. bei der Bromessigsäure



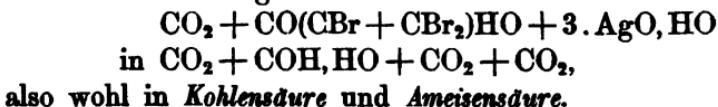
es entsteht statt 2 At. Ameisensäure das ameisensaure Aldehyd, die Glykolsäure, die ohne Zweifel durch schickliche Oxydation Ameisensäure giebt.

Die *Bibromessigsäure* mit AgO, HO



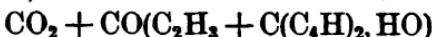
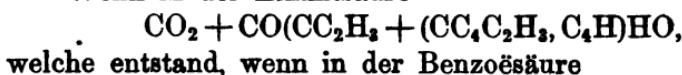
giebt so $\text{CO}_2 + \text{COH} + \text{COH} + \text{COBr}, \text{HO}$ die *Bromglykolsäure*, worin 1 At. Br 1 At. H vertritt.

Die *Tribromessigsäure* muss mit AgO sich zersetzen nach der Gleichung:



Die *Zimmtsäure* giebt durch oxydirende Körper Benzoësäure; das Zimmtaldehyd Bittermandelöl oder Benzoësäure.

Wenn in der Zimmtsäure

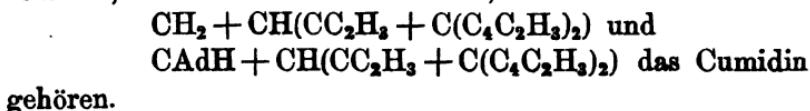
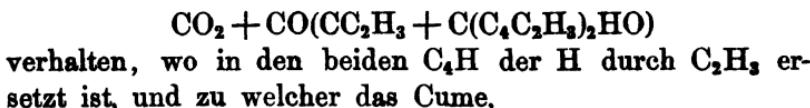


1 At. H der Glieder C_4H durch C_2H_3 ersetzt wurde, dieses C_2H_3 wieder entfernt wird, so erhält man wieder Benzoësäure, so auch aus dem Zimmtaldehyd



Es entsteht bei dieser Oxydation wohl erst aus $\text{C}_2\text{H}_3 = = (\text{CH}_2 + \text{CH})$ das Glied $\text{COH} + \text{CH}$, welches mit C_4 und HO in C_4H , das seine Stelle behält, und in $\text{COH} + \text{COH}$ übergeht, welches letztere durch weitere Oxydation Ameisensäure oder Kohlensäure liefern muss.

So muss sich auch die Säure



Das *Naphtalin*, homolog $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ etc., giebt, eben solche Verbindungen mit Chlor, Brom wie

$\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$, das Fune;

ferner eben solche Nitroverbindungen, woraus das dem *Aethylamin* und *Anilin* homologe *Naphtalidin* hervorgebracht wurde. Aber bei der Oxydation desselben lässt sich nicht die der Benzoësäure homologe Säure hervorbringen, weil auch die Supercarbüre an der Zersetzung durch Oxydation

Theil nehmen. Wird das Naphtalin oxydirt, so entsteht Phtalsäure und Oxalsäure. Die Phtalsäure aber ist



d. h. *Carbolätheroxalsäure*. In dem *Naphtalin*

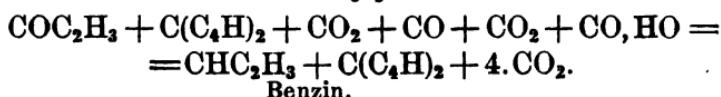


wurden nicht die einzelnen H-Atome durch Substitution ersetzt, so dass

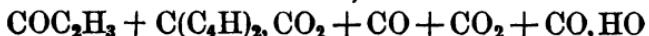


die Naphtalinsäure entstehen konnte, sondern es wurden einfach in jedem Carbide, $\text{C}_4\text{H}_3, \text{C}_6\text{H}$, 2 Atom C oxydirt und Oxalsäure gebidet, ebenso aus $\text{CH}_2 + \text{CO}$. Der Rückstand $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ wurde in $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ oxydirt, und dieser Aether verband sich sogleich mit der Oxalsäure, von der ein anderer Theil frei wurde.

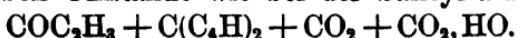
Dass die *Phtalsäure* die angeführte *Constitution* habe, ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Kalikalk.



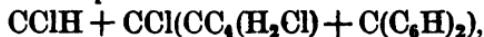
Durch Kochen mit Kali ist zwar die Phtalsäure noch nicht in Carbolsäure und Oxalsäure zerlegt worden, aber alle diese Carbolätherverbindungen verhalten sich so; z. B.: benzoësaurer Carboläther, der erst bei höherer Temperatur mit Kali in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, in benzoësaures Kali und Carboläsäure zerfällt. Gegen meine Annahme, die Phtalsäure sei Carbolätheroxalsäure, spricht die bisherige Classification unter die zweibasischen Säuren, denn



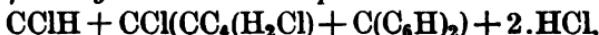
kann wie jede Oxaläthersäure nur einbasisch sein. Nun hat aber Laurent und Marignac mit der durch HAd übersättigten Säure beim freiwilligen Verdunsten nur ein Ammoniaksalz mit 1 Atom HAd erhalten, wie es meiner Formel entspricht. Das Kali-, Natron-, Baryt- und Kalk- sowie Zinkoxydsalz wurden nicht untersucht, und das untersuchte Blei- und Silbersalz, welche 2 At. MO enthielten, sind wahrscheinlich basische Salze. Es wiederholen sich hier dieselben Umstände wie bei der Salicylsäure,



Das *Trichlornaphthalin* ist:



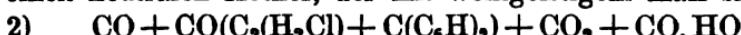
das *Zweifach-Hydrochlortrichlornaphthalin*:



letzteres giebt beim Kochen mit Salpetersäure,



einen neutralen Aether, der mit weingeistigem Kali sich in

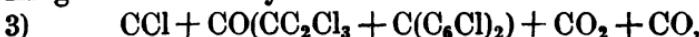


umsetzt: die *Chlornaphthalinsäure*.

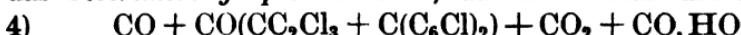
Das *Sechsfach-Chlornaphthalin* dagegen ist



Es giebt durch Oxydation

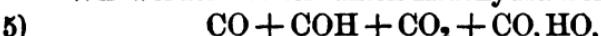


das *Ueberchloroxynaphthalinchlorür*, das durch Kali die Säure



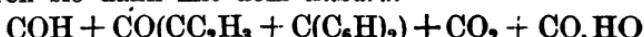
giebt: die *Ueberchlornaphthalinsäure*.

Wir werden weiter unten Aldehydsäuren von der Form



wovon dieses ein Substitutionsproduct ist, kennen lernen.

Es ist jedoch wahrscheinlich, dass ihnen nicht diese Formel zukommt, sondern die mit 1, 2, 3, 4 und 5 numerirten Producte 1 Atom H mehr enthalten, das zu dem Gliede CO und CCl gehört, so dass z. B. die Chlornaphthalinsäure wäre: $\text{COH} + \text{CO}(\text{CC}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{C}(\text{C}_6\text{H})_2) + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, wodurch sie dann mit dem *Alizarin*



übereinkommt, mit dem sie nicht nur in manchen Reactio-
nen übereinstimmt, sondern auf dieselbe Weise *Chlorphthal-
säure* giebt, wie das *Alizarin Phtalsäure*; doch giebt dieses letztere keinen vollkommenen Grund zu dieser Annahme, da zur Bildung der Phtalsäure auch dem Gliede C_6H C entzogen werden muss.

5) Wenn in den Hydrocarburen $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ alle 4 Atome H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, so können sie weder Alkohole, Aldehyde noch Säuren durch blosse Substitution des H durch O bilden. Es gehören wohl hierher manche indifferenten Kohlenwasserstoffe, welche gleichwohl Substitutionsproducte mit Chlor bilden können. Auch ist es möglich, dass C durch Oxydation daraus entfernt werden kann

wie bei Naphtalin. Die weitere Untersuchung ihres Verhaltens behalte ich mir vor.

b) Von den Hydrosupercarbüren und ihren Substitutionsproducten im Speciellen.

1) Ihre einfachste Form ist:

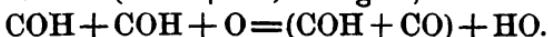


davon sind die Substitutionsproducte des H durch O:

- a) $\text{COH} + \text{CH}_2\text{HO}$ Alkohol.
- b) $\text{COH} + \text{CO}$ Aldehyd.
- c) $\text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{HO}$ Säure,

Der Alkohol a) $\text{COH} + \text{CH}_2\text{HO}$ oder $\text{CH}_2 + \text{CO}_2\text{HO}$ ist der sogenannte Glykolalkohol, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$.

Das Aldehyd b) ist das sogenannte Glyoxal; es verhält sich gegen schweflige Säure wie die Aldehyde. Es ist aus Verbindungen hergestellt worden, die entweder wie der Alkohol $\text{COH} + \text{CH}_2\text{H}_2\text{HO}$ das Supercarbür ($\text{CH}_2 + \text{CH} = \text{C}_2\text{H}_3$) enthalten, oder $(\text{COH} + \text{COH})$, das Aldehyd der Ameisensäure, welches durch Oxydation von 1 At. H ohne Substitution ebenfalls in $(\text{COH} + \text{CO})$ übergeht,



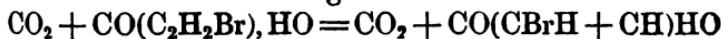
Die Säure $\text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{HO}$ ist die Oxalsäure, also sind die vorhergehenden ihr Aldehyd und Alkohol.

Das Aldehyd $\text{COH} + \text{CO}$ gibt durch Oxydation Ameisensäure nach folgender Gleichung:



ebenso der Alkohol $\text{COH} + \text{CH}_2\text{HO}$ oder $\text{CH}_2 + \text{CO}_2\text{HO}$.

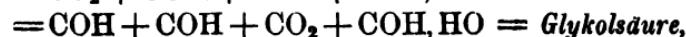
Wenn in der Bromessigsäure



das Brom durch O ersetzt wird, so dass entsteht:



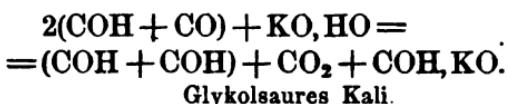
so zersetzt dieses Product sogleich HO nach folgender Gleichung:



die ameisensaure Formylaldehydsäure.

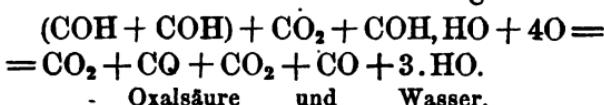
Das Aldehyd $\text{COH} + \text{CO}$, Glyoxal, zersetzt das Wasser

in Berührung mit Kali auf dieselbe Weise nach folgender Gleichung:

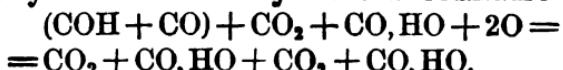


Man sieht hieraus die Umstände, unter welchen die Alkohole und Aldehyde dieser Hydrosupercarbüre in Carbüre und ihre Aldehydsäuren übergehen.

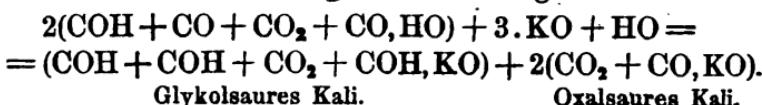
Durch völlige Substitution des H in dem Supercarbür $\text{CH}_2 + \text{CH}$, in $\text{COH} + \text{CH}, \text{HO}$ und $\text{COH} + \text{CO}$, gehen sämmtliche in Oxalsäure $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ über. Aber auch die Glykolsäure liefert durch Oxydation Oxalsäure; dann erfolgt die Oxydation des H im Aldehyd und in der Säure *theilweise ohne Substitution* durch O nach folgender Gleichung:



Wie die Glykolsäure die Formylaldehydformylsäure ist, so dagegen ist die Glyoxalsäure die oxalsäure Oxalaldehydsäure $= \text{COH} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$. Sie kann durch Oxydation des Aldehyds 2 At. Oxalsäure geben:

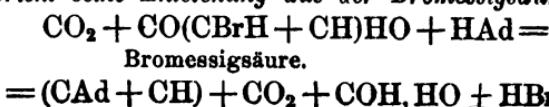


Sie muss aber, wie auch gefunden worden ist, mit wässrigen überschüssigen Basen und HO in Oxalsäure und Glykolsäure zerfallen, weil das Aldehyd $\text{COH} + \text{CO}$, welches darin mit der Oxalsäure verbunden ist, wie wir soeben gesehen, mit Basen und HO *selbst in Glykolsäure zerfällt*. Diess veranschaulicht folgende Gleichung:

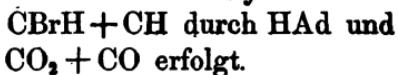


Das Leimsüss ist die reducire Aldehydaminsäure
 $= \text{CH} + \text{CAd} + \text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$.

Das spricht seine Entstehung aus der Bromessigsäure.

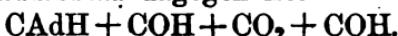


wo die Reduction des Brommethyls



Dass diess die Zusammensetzung des Leimsüsses ist, ersieht man daraus, dass es als Amid sich mit noch mehr Säure verbindet, wie es z. B. auch saures schwefelsaures Ammoniak thut, das sich noch mit Oxalsäure verbindet. Aber es verbindet sich auch mit Basen unter Elimination von HO, weil $\text{CH} + \text{CAd}$, wie jedes Amid, mit einer wasserhaltigen Säure verbunden ist, deren HO sich durch MO ersetzen lässt. Aber mit HAd kann es sich nicht verbinden. Die Base ist $\text{CH} + \text{CAd}$, entsprechend der Base $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{CAd}$ von gewöhnlichem reducirten Aldehyd, wie sie im Thialdin, Carbothialdin u. s. w. enthalten ist.

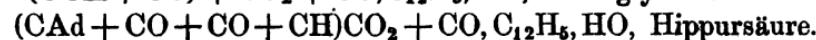
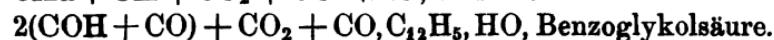
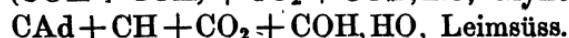
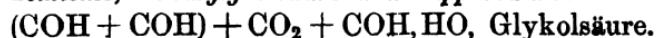
Das Glykolsäureamid dagegen ist:



Es wird aus glykolsaurem Ammoniak erhalten, und wird nur mit Säuren, aber nicht mit Basen verbindbar sein, denn es ist kein HO durch MO vertretbar vorhanden.

Man hat bisher angenommen, die Hippursäure sei entweder das Amid der Benzoglykolsäure oder Leimsüss, verbunden mit Benzoësäure unter Abscheidung von HO sowohl vom Leimsüss als von der Benzoësäure. Allein diese Ansicht ist jedenfalls unrichtig; denn das Amid einer einbasischen Säure kann keine Säure sein, und wenn Leimsüss und Benzoësäure sich verbinden, so kann kein HO abgeschieden werden, denn Säuren behalten ihren HO-Gehalt bei, wenn sie sich mit Amiden verbinden; und wäre er aber doch abgeschieden worden, so dürfte die Hippursäure mit MO sich nicht unter Abscheidung von HO verbinden können.

Folgendes ist der Zusammenhang zwischen Glykolsäure, Leimsüss, Benzoglykolsäure und Hippursäure:



Da die Benzoglykolsäure das Aldehyd $\text{COH} + \text{CO}$ enthält und Benzoësäure, so muss sie mit Wasser in Gly-

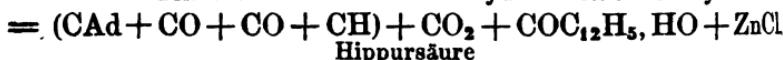
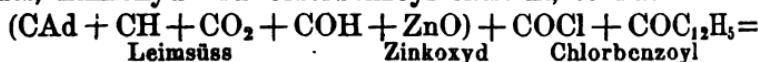
kolsäure und Benzoësäure zerfallen können, ähnlich wie es mit der Glyoxalsäure geschieht, die dasselbe Aldehyd enthält.

Die Hippursäure entspricht der Zuckersäure



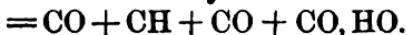
nur dass darin statt der Oxalsäure die Benzoësäure enthalten ist. Das Aldehyd darin ist aber reducirt und zum Theil Amid.

Wenn die Hippursäure nach Dessaignes aus Leimsüss, Zinkoxyd und Chlorbenzoyl entsteht, so hat man:



wo gerade die HO-Bildung die Reduction veranlasst.

Das Glied $(\text{CAD} + \text{CO}) + (\text{CO} + \text{CH})$ entspricht einem Aldehydalkohol der Kohlenoxydreiehe



Er kann für sich nicht bestehen, ohne mit dem HO in $\text{COH} + \text{CO} + \text{COH} + \text{CO}$ zu zerfallen.

Man wird also in der Hippursäure das Amid Ad nicht durch O ersetzen und abscheiden können, ohne dass Glykolbenzoësäure entsteht.

2) Auch in den Supercarbüren $\text{CH}_2 + \text{CH}$ können die einzelnen Atome H durch Supercarbüre und Carbide ersetzt sein. Solche neue Supercarbüre wurden in verschiedenen Säuren angenommen, z. B. in der Metacetsäure hat man



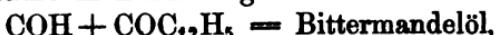
C_4H_5 ist aber $(\text{CH}_2 + \text{CC}_2\text{H}_3)$. In der Benzoësäure ist $\text{C}_{12}\text{H}_5 = \text{CC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H}_5)_2$.

Wenn in dem Supercarbür $\text{CH}_2 + \text{CH}$ blos 1 Atom H durch ein Supercarbür oder Carbid ersetzt ist, so können die beiden übrigen nicht durch ein Supercarbür oder Carbid ersetzen H-Atome durch O ersetzt werden, so dass z. B. aus $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CH} = \text{C}_4\text{H}_5$ entsteht:

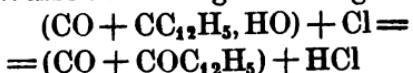
$\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{CH}$ oder $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CO}$ ein Aether und $+ \text{HO COC}_2\text{H}_3 + \text{CH, HO}$ ein Alkohol

und $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{CO}$ ein Aldehyd entsprechend dem Glyoxal.

Wenn auf die Aldehyde der Carbüre, d. h. auf die der Ameisensäure homologen Säuren entsprechenden Aldehyde wasserbildende und entziehende Körper einwirken, die es entweder als solches anziehen, oder sich auch nur dessen Bestandtheile bemächtigen können, so wird das Aldehyd reducirt und in den substituirten Kohlenoxydalkohol verwandelt, mit dem das HO doch verbunden bleibt. So ist es beim Bittermandelöl der Fall, wenn es mit weingeistigem Kali, wässrigem Cyankalium oder Blausäure in Berührung ist. Man hat so aus

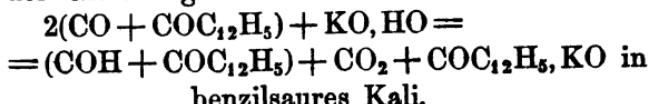


doch erfolgt diese Reduction nicht bei allen Aldehyden. Wird dieser Alkohol mit Chlor zusammengebracht, so entsteht unter Wasserzersetzung nach folgender Gleichung:



das Benzil $\text{COC}_{12}\text{H}_5 + \text{CO}$, das Aldehyd, entsprechend
 $\text{COH} + \text{CO}$, dem Glyoxal.

Dieses, das Benzil, zersetzt sich mit weingeistigem Kali nach der Gleichung:



Es entsteht hier also die Benzoëaldehyd-Benzoësäure gerade so wie aus dem Glyoxal $\text{COH} + \text{CO}$ die Glykolsäure, die Ameisenaldehyd-Ameisensäure. Es ist also offenbar, dass das Benzil, wie die Formel angiebt, die dem Glyoxal homologe Verbindung ist.

Wenn dieselbe Säure sich mit weingeistigem Kali auch aus Benzoin bilden soll, so muss noch ein Nebenproduct entstehen, das dabei freiwerdenden H aufnimmt, also vielleicht



denn $3(\text{CO} + \text{CC}_{12}\text{H}_5, \text{HO}) + \text{KO}, \text{HO} =$
 Benzoin



Benzalkohol.

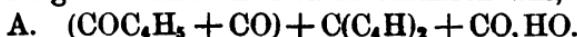
Auf ähnliche Weise werden sich daher auch andere Alkohole der Carbide, die dem Kohlenoxydtypus entspre-

chen, verhalten, und alle Aldehyde, die dem Oxalsäuretypus entsprechen, wie das Glyoxal, indem sie eine Aldehydsäure geben.

Sowie die Ameisensäure als eine *geschichtete Kohlensäure*, $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$, eigentlich als $3 \cdot \text{CO}_2 + \text{CH}_2, 2 \cdot \text{HO}$ betrachtet werden muss, und die Oxalsäure als eine mit CO und HO verbundene Kohlensäure $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, so lässt es sich auch denken, gebe es *geschichtete Oxalsäuren*, welche sich von $(\text{CH}_2 + \text{CH}) + (\text{CH}_2 + \text{CH})$ ableiten, worin der H durch verschiedene Supercarbüre vertreten sein kann. Es sind ihre Derivate dann die geschichteten Derivate zweier Supercarbüre, wie die Ameisensäure und ihre Homologen nebst ihren Derivaten, z. B. gewöhnlicher Alkohol,

$\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HO} = 2 \cdot \text{CH}_2 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3)_2 + 2 \cdot \text{CO}_2, 2 \cdot \text{HO}$, *geschichtete Kohlensäuren* sind.

In der That finden sich nun solche Verbindungen wo von ich einige mit ihren Derivaten anführen will, nämlich:



Anisige Säure. Aldehydalkohol.

Das doppelte Aldehyd kann es nicht geben, weil in $\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ kein Platz für die Substitution durch O ist.



Anisalkohol.

Durch Oxydation dieses Alkohols, d. h. durch Substitution des unterstrichenen H-Atoms in dem ersten Gliede desselben durch O, entsteht die anisige Säure, das Alkoholaldehyd. Sie hat daher die Eigenschaften eines Alkohols, dessen HO durch MO vertretbar ist, und die eines Aldehyds in Bezug auf schweflige Säure Salze. Durch weitere Oxydation entsteht die Anissäure. Da diese Carbüre keine den Ameisensäuren homologe Säuren bilden können, so wird CO in CO_2 oxydiert, so dass aus

$(\text{COC}_4\text{H}_5 + \text{CO}) + (\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}, \text{HO}) + 2\text{O}$ entsteht $(\text{OOC}_4\text{H}_5 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}_2) + \text{CO}_2, \text{HO}$, d. h. die Aethersäure des neuen Alkohols



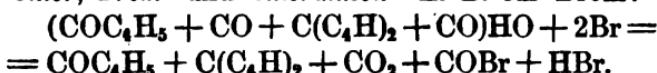
Diese Aetherkohlensäure muss 1 Atom Basis neutralisieren. Eine Reduction dieser Säure zu den vorigen ist nun unmöglich.

Mit Kalikalk zersetzt sich die Anissäure in
 $(COH + CH_2) + COC_2H_5 + C(C_4H)_2$, Anisol,
 indem $(C_4H_5) = CH_2 + CC_2H_5$ sich mit HO in $COH + CH_2$
 und C_2H_5 zersetzen, wovon das letztere den Platz von C_4H_5
 einnimmt. Beide Aether bleiben nun mit einander ver-
 bunden.

Das *Thianisol* aus der *anisigen Säure* ist:



Durch Wasserzersetzung zugleich entsteht mit *Brom* und *Chlor*, *Brom-* und *Chloranisol*. Z. B. für Brom:



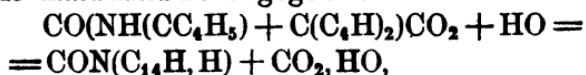
Der Vorgang ist derselbe wie bei der Oxydation der anisigen Säure, und mit 2. KO zerfällt das Bromanisol auch in *anissaures Kali* und *Bromkalium*, d. h. in



Diese *Bromoxykohlensäure* ist als eine geschichtete Kohlen-
 säure bemerkenswerth.

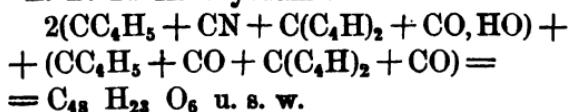
Aus dem Bromanisol wie aus anissaurem Vinäther entsteht mit Ammoniak das sogenannte Anisamid. Dieses ist also nicht $CAdC_4H_5 + C(C_4H)_2 + 2.CO_2$, sondern $COC_4H_5 + C(C_4H)_2 + CO_2 + COAd$, sowie das Urethan ebenso wahrscheinlich $COH + CHC_2H_5, CO_2 + COAd$ sein

Die *Anisaminsäure* dagegen ist:



entsprechend der *Anthranilsäure*, von der nachher die Rede sein wird.

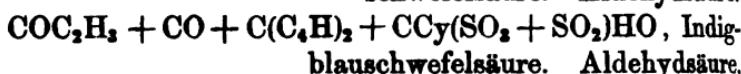
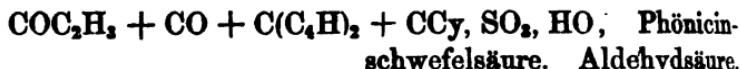
Mit Ammoniak zersetzt sich die *anisige Säure* wie mit anderen Aldehyden, nur dass den Zersetzungssproducten der Alkohol mitfolgt. Z. B. zu Anishydramid =



B. $COC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy$, Indig. Aldehyd.

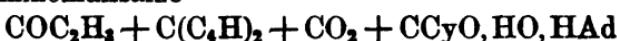
$CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, HO$, Indigweiss. Alko-
 holäther.

$CHC_2H_3 + CO + C(C_4H)_2 + CCy, MO$, Indigweissmetalle.



Oxydationsproducte des Indigs.

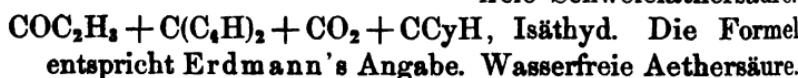
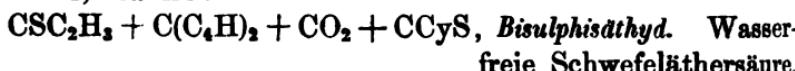
$\text{COCH}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}_2 + \text{CCyO}$, Isatin. Wasserfreie Aetherkohlensäure entsprechend dem sogenannten Bromanisol ($\text{COCH}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}_2 + \text{COBr}$). Sie giebt daher Verbindungen mit MO, doch ohne Abscheidung von HO. Man sieht diess bei dem Isatin-Silberammonium. In dem Ammoniaksalze



ist in der Silberverbindung HO durch AgO vertreten. Die Analysen von Laurent gaben daher für die Formel $\text{C}_{16}\text{NH}_3\text{NH}_4\text{AgO}_4$ zu wenig Ag und H, und im sogenannten Isatinsilber zu wenig Ag.

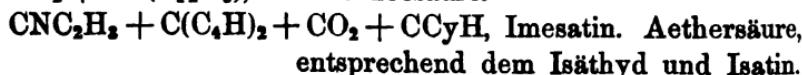
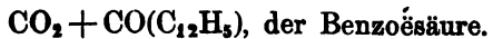
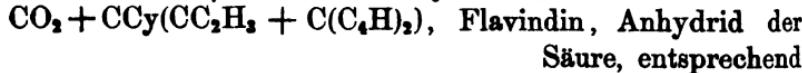
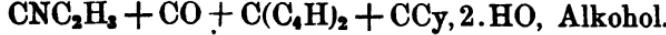
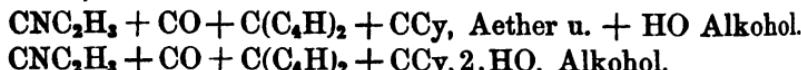
Producte der Reduction des Isatins.

1) *Mit HS:*

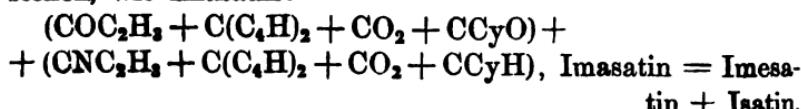


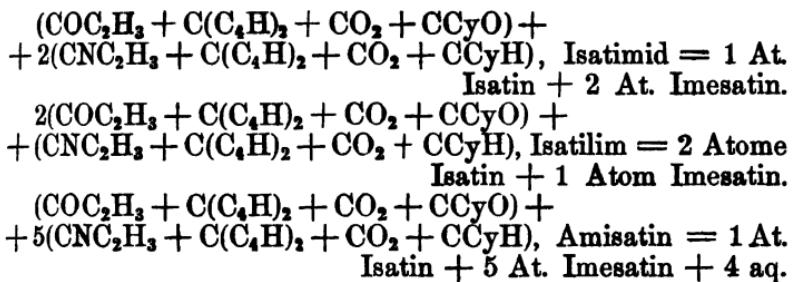
2) *Mit disponirtem H entsteht dieselbe Verbindung.*

3) *mit HAd:*

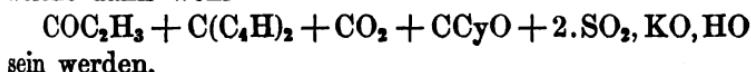


Doppelverbindungen, welche auf dieselbe Weise entstehen, wie Imasatin:

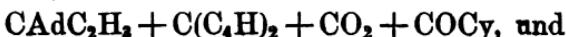




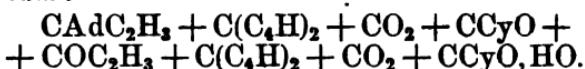
Als Aethersäure ist das Isatin einbasisch. Wegen des Gliedes CCyO scheint es auch die Rolle eines Aldehydes spielen zu können, indem es schwefligsäure Isatinsalze giebt, welche dann wohl



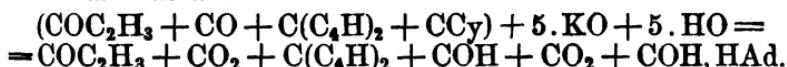
Das *Isamamid* würde sein:



die Isamsdure

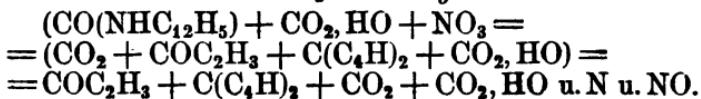


Beim Schmelzen mit Kali entsteht aus *Indig* und *Isatin* erst *Anhtranilsäure* dann *Anilin* oder beide zugleich. Ich werde nur die Gleichungen für die Zersetzung des Indigs anführen. Man hat aus



Aber diese *primitiven* Producte entstehen nicht. $\text{COCH}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ der Carboläther bildet im Augenblick des Freiwerdens mit dem ebenfalls gebildeten HAd Anilin, und dieses mit der Kohlensäure im Augenblicke ihrer Entstehung kohlensaures *Carbanilid*, $\text{CONHC}_1\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{HO}$, d. h. die Anthranilsäure; C_1H_5 , ist nämlich $\text{CC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2$ und $\text{H.NHC}_1\text{H}_5 = \text{CAdC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 = \text{Anilin}$.

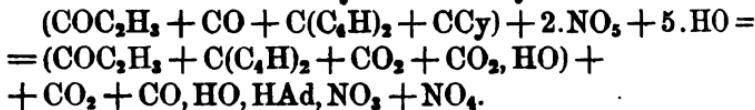
Die Anthranilsäure zerfällt durchs Schmelzen mit Kali oder durch Behandeln mit NO_3 in Salicylsäure.



Die *Salicylsäure* ist also die *Carbolätherkohlensäure*. Sie ist wie alle Aethersäuren des Carboläthers mit KO schwierig, leichter bei hoher Temperatur und Druck in die Säure und

den Alkohol zersetzbare. Wie Indig verhält sich Isatin und Isatinsäure.

Durch Salpetersäure wird der Indig von Anfang an in Kohlensäure und Kohlenoxyd und Salicylsäure zersetzt.

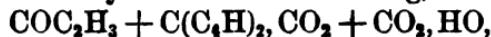


Weil aber immer ein Ueberschuss von NO_3 vorhanden ist, so entsteht aus dem *Cyan Kohlensäure und Kohlenoxyd, oder erst aus der Oxalsäure, und die Salicylsäure geht in Nitrosalicylsäure über.*

C. Die Reihe der Salicinverbindungen ist ganz dieselbe des Indigs. Im Indig ist 1 At. O des Saliretins durch Cy, 1 At. H durch O ersetzt, daher derselbe ein Aetheraldehyd ist, während das Saliretin ein Aether. Man hat:

- 1) $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}$, *Saliretin. Aether.*
- 2) $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{CO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}$, *HO*, *salicylige Säure. Alkoholaldehyd*, entsprechend dem Indigweiss.
- 3) $\text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}$, $2.\text{HO}$, *Saligenin. Doppelalkohol.*

Durch Oxydation der Verbindung 3 unter Substitution entsteht 1 und 2; durch Oxydation von 1, 2 und 3 entsteht dieselbe Salicylsäure wie beim Indig, nämlich:



und zwar nach derselben Ordnung wie dort und wie die Anissäure aus der anisigen.

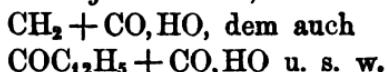
Man rechnet die Salicylsäure neuerdings zu den zweibasischen Säuren, namentlich darum, weil sie sich mit einem Aether und dann noch mit MO verbindet, jedes Mal unter Elimination von H, wie in der Methyl- und Aethylsalicylsäure. Ich habe aber schon bei Anilin bemerkt, dass im Trivineanilin nicht der H des Amides, sondern im Carbür selbst er durch Vine ($\text{CH}_2 + \text{CC}_2\text{H}_3$) ersetzt sein muss. Diess muss nun auch bei den Aethersalicylsäuren der Fall sein, so dass sie etwa ist:



in dem anderen Glied C_4H kann wahrscheinlich das Atom H ebenfalls so durch C_4H_5 ersetzt werden, worauf die Säure $\text{COC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{C}_4\text{H}_5)_2, \text{CO}_2 + \text{CO}_2, \text{HO}$ immer noch 1 Atom

Basis neutralisiren muss, und in dieser Verschiedenheit der Anordnung der Kohlenwasserstoffe liegt auch der Unterschied zwischen der *Methylsalicylsäure* und der mit ihr gleich zusammengesetzten *Anissäure*.

D. Endlich gehören zu dieser Art von Verbindungen alle die sogenannten Glykolalkohole. Der einfachste derselben, dessen Verhalten wir schon kennen gelernt haben, ist



entsprechen muss, da sein Aldehyd $\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{CO}$ vorhanden ist. Geschichtete sind z. B.:

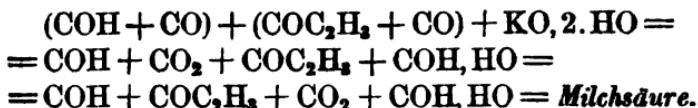
- 1) $\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{CHC}_2\text{H}_5 + \text{CO}, 2.\text{HO}$, Propylglykol.
- 2) $\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{CHC}_4\text{H}_9 + \text{CO}, 2.\text{HO}$, Butyralglykol.
- 3) $\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{CHC}_4\text{H}_9 + \text{CO}, 2.\text{HO}$, Amylglykol.

Während die einfachen Glykolalkohole, z. B. $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ einbasisch sind, sind die geschichteten zweibasisch. Das darin enthaltene HO muss also durch 1 oder 2 Atome MO oder 1 und beziehungsweise 2 Atome einer Säure vertreten werden können. Aber offenbar können sich auch wie von anderen Alkoholen Aethersäuren bilden, indem ein Alkohol mit 1 oder 2 Atomen Säure und mit noch 1 oder mehreren Atomen wasserhaltiger Säure verbunden ist.

Bei den geschichteten Alkoholen von der für sie gegebenen Formel ist der Umstand anzumerken, dass wenn sie blos mit 1 Atom einer Säure verbunden sind, sie noch Basis und Säure bleiben; denn in ihnen ist blos 1 Atom HO durch die Säure vertreten, das andere Atom kann also noch durch eine Basis oder eine Säure ersetzt werden.

Was ihre Zersetzung betrifft, so scheint HO allein nicht auf sie einzuwirken, aber Cl + HO und wohl auch Br + HO zerstetzt sie nach folgender Gleichung: z. B. für $(\text{CH}_2 + \text{CO}) + (\text{CHC}_2\text{H}_5 + \text{CO}) + 2.\text{HO} + 2\text{Cl} + 2.\text{HO} = (\text{COH} + \text{CO}) + (\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{CO}) + 2.\text{HCl}$, es entsteht das Doppelaldehyd.

Durch Oxydation, welche auch hier stattgefunden hat, entstehen also zuvörderst die Doppelaldehyde. Diese zersetzen sich mit wässrigen Basen in die Aldehydsäuren, z. B. bei:



Diese Zersetzung des Propylglykols ist ausgeführt worden, während der Verfasser diese Abhandlung niederschrieb. Auf dieselbe Weise muss aus jedem solchen Glykolalkohol die entsprechende Aldehydsäure hergestellt werden können.

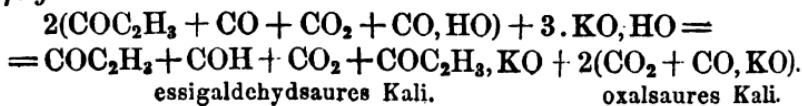
Bei den nicht geschichteten einfachen aus den Glykolalkoholen entstandenen Glykolaldehyden ist die Zersetzung wie wir schon gesehen haben, dieselbe, nur entsteht die Aldehydsäure desselben in die Kohlensäurerreihe übergegangenen Aldehyds. Z. B. von

2(COH + CO) Glyoxal
entsteht COH + COH, CO₂ + COH, HO,
von 2(COC₂H₅ + CO) dem Benzil
entsteht COC₁₂H₅ + COH + CO₂ + COC₁₂H₅, HO,
woraus unbestreitbar folgt, dass diese Verbindungen homolog sind.

Durch weitere Oxydation der nun angeführten Glykolalkohole, d. h. der geschichteten oder ihrer Aldehyde, z. B. von (COH + CO + COC₂H₃ + CO),

Aldehyd des Propylglykols,
entsteht jedenfalls entweder
a) (COC₂H₃ + CO) + CO₂ + CO, HO, oder
b) (COH + CO) + CO₂ + COC₂H₃, HO
eine Glykolaldehydsäure, welche wie die Aldehydsäuren der Ameisensäure homologen Säuren 6O halten aber 1 Atom H weniger. Es sind hier a) die oxalsauren Glykolaldehydsäuren, entsprechend der Glyoxalsäure
COH + CO + CO₂ + COH, HO.

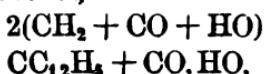
Sie müssen die mit der Glyoxalsäure gemeinschaftlichen Eigenschaften besitzen, mit überschüssiger Basis in Oxalsäure und die der Glykolsäure entsprechenden Aldehydsäuren zu zerfallen, sowie es mit der Glyoxalsäure der Fall ist. Durch Behandlung mit wässrigem Kali muss also die Säure a) vom Pyrolglykol folgendermaassen zersetzt werden:



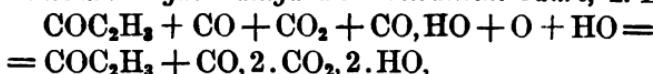
Da das Essigsäurealdehyd sich so leicht oxydirt, so wird diese Säure a nicht, sondern von vornherein Essigsäure und Ameisensäure entstehen, indem das Aldehyd den O und die Oxalsäure den H von zersetzenem HO aufnimmt. Aus solchen Säuren a werden im Allgemeinen aus 2 Atomen 2 At. Oxalsäure und eine neue Säure durch Einwirkung von Basen entstehen.

Die Säuren b müssen bei der Zersetzung mit überschüssiger Basis Glykolsäure und eine andere Säure geben, denn $2(\text{COH} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{HO}) + 3 \cdot \text{KO}, \text{HO} = (\text{COH} + \text{COH} + \text{CO}_2 + \text{COH}, \text{KO}) + 2 \cdot \text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3, \text{KO}$.

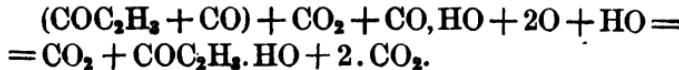
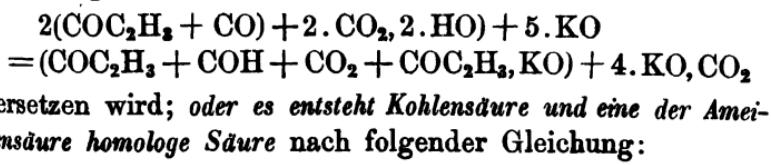
Dass auch diese letztere gefolgte Proposition kein leerer Traum sein werde, zeigt sich schon daraus, dass die Benzoglykolsäure, $2(\text{COH} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{COC}_{12}\text{H}_5, \text{HO})$, sich so verhält; in ihr sind aber 2 At. $\text{COH} + \text{CO}$ mit der Benzoësäure verbunden; sie muss also von einem dreifach geschichteten Glykolalkohol,



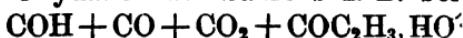
Durch eine noch weiter fortgesetzte Oxydation der der Glyoxalsäure entsprechenden Säuren a entsteht entweder ein kohlensaures Glykolaldehyd als zweibasische Säure, z. B. von



welche sich mit überschüssiger Basis und Wasser nach der Gleichung:



Und bei der Oxydation der Säure b z. B. bei



entsteht entweder Oxalsäure neben der vorhandenen Säure, oder Ameisensäure oder Kohlensäure nach folgenden Gleichungen:

- 1) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO + 2O =$
 $= (CO_2 + CO, HO) + CO_2 + COC_2H_3, HO.$
- 2) $COH + CO + CO_2 + COC_2H_3, HO + 2O =$
 $= (CO_2 + COH, HO) + CO_2 + COC_2H_3, HO.$
- 3) $(COH + CO) + CO_2 + COC_2H_3, HO + 3O =$
 $= CO_2 + CO_2 + CO_2 + COC_2H_3, HO.$

Die *Benzoglykolsäure* gibt jedenfalls beim Kochen mit NO₂, *Benzoësdure* und *Oxalsäure*.

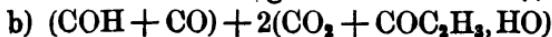
Nur der Glykolalkohol und sein Aldehyd CH₂ + CO, HO und COH + CO kann durch Oxydation ganz in Oxalsäure übergehen, dagegen muss COC₁₂H₅ + CO, das Benzil, Benzoësdure liefern, und so müssen sich alle homologen einfachen Glykolalkohole und Aldehyde verhalten.

Die mit Säuren verbundenen Aether dieser Glykole, z. B. a) CH₂ + CO, CO₂ + COC₂H₃, und ihre Aethersäuren, z. B. b) CH₂ + CO, CO₂ + COC₂H₃ + CO₂ + COC₂H₃, HO haben in Beziehung auf ihr Verhalten gegen Basen alles mit den analogen Verbindungen der Alkohole der Ameisensäurerereihe gemein, aber durch oxydirende Mittel muss aus

a) nach und nach entstehen

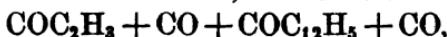


dann alle die vorhin angeführten Producte, und aus

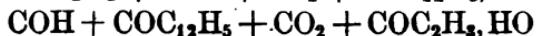


eine zweibasische Säure u. s. w.; das übrige leicht einzusehende übergehe ich.

Sind die geschichteten Glykole nicht von der Art, dass sie ein Glied CH₂ + CO enthalten, sondern in beiden ist ein H durch ein Supercarbür vertreten, z. B. in dem unbekannten Glykolalkohol, CHC₂H₃ + CO + CHC₁₂H₅ + CO, 2.HO, so entstehen durch Oxydation zuvörderst a) das neue Aldehyd



welches mit wässrigem Kali wieder analog die Säure,



liefern wird. Oder es entstehen durch weitere Oxydation die beiden Säuren bei Gegenwart von HO



Man kann leicht voraussehen was entstehen wird, wenn diese Alkohole oder vielmehr ihre Aether mit Säuren ver-

bunden sind, und dann an ihnen die Oxydation vollzogen wird.

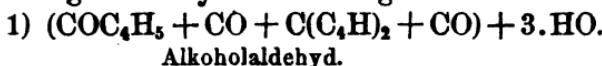
Wie die Glykolalkohole von der Form, z. B.



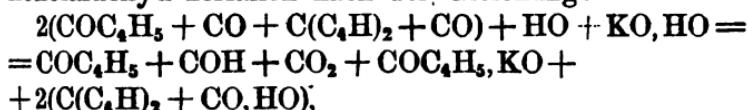
sich verhalten müssen, haben wir bei Anisalkohol und Saligenin gesehen; bei dem Anisalkohol,



sind nur folgende Oxydationen möglich:



Durch Behandeln mit wässrigem Kali sollte dieses Alkoholaldehyd zerfallen nach der Gleichung:

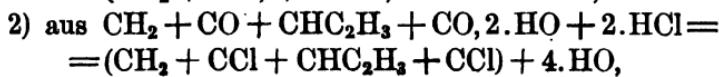
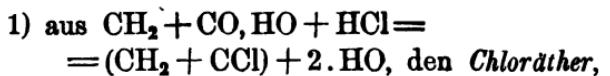


wovon jedoch nichts bekannt ist, vielmehr erfolgt die Zersetzung auf andere Weise,



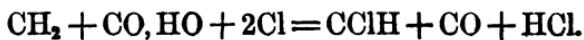
wie schon oben angeführt worden.

Mit HCl , HBr werden sich diese, sowohl die einfachen als die geschichteten Glykolalkohole gerade so verbinden, d. h. unter denselben Erscheinungen, wie mit den Alkoholen der substituirten Kohlensäuren. So wird man ohne Zweifel haben:



d. h. den *Chloräther*, und so werden auch in den Aethersäuren der Glykolalkohole solche Substitutionen erfolgen können.

Offenbar können Cl und Br dieselbe Wirkung hervorbringen wie O. Als Beispiel möge $\text{CH}_2 + \text{CO}$ dienen. Man hat so

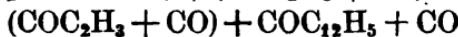


Aus dem *Chloräther* $\text{CH}_2 + \text{CCl}$ würde man endlich C_2Cl_2 erhalten.

Dass sie diess aber in der That thun, fanden wir bei der anisigen Säure. Durch Oxydation entsteht aus ihr die

Anissäure $\text{COCH}_3 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{CO}_2 + \text{CO}_2, \text{HO}$, durch Bromirung $\text{COCH}_3 + \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{CO}_2 + \text{COBr}$.

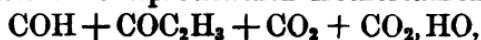
Wie die geschichteten Alkohole = Aldehyde von der Formel der *anisigen Säure* und des *Saligenins* nicht gern Aldehydsäure liefern, wie es angeführt wurde, dass es geschehen könnte, und welche Zersetzung vielleicht derinst gelingen werden, so scheinen wiederum die geschichteten Glykolaldehyde von den Formeln:



nicht gern die Aldehydsäuren



zu liefern, und die ihnen entsprechenden Alkohole nicht die der Anissäure entsprechenden Aethersäuren, z. B.:

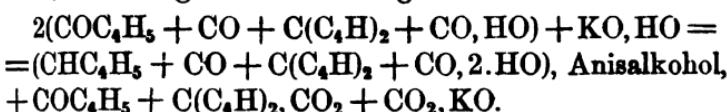


von welcher letzteren, der Aetherkohlensäure, freilich bekannt ist, dass sie sofort in Alkohol und Kohlensäure zerfällt.

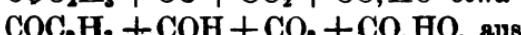
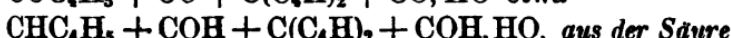
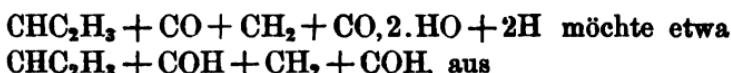
Ohne Zweifel geben die *Glykolalkohole*, *ihre Aldehyde* und *Aldehydsäuren eine Reihe von Amiden, Aldehydamiden und Amidsäuren*. Zuvörderst zeigt sich diess an dem ungeschichteten Glykolaldehyd, dem Benzil, gegen Ammoniak. Das Leimsüss ist ein solches Derivat. Das *Leucin* gehört ebenfalls hierher. Es derivirt offenbar von dem *Capronglykol* $\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{CHC}_8\text{H}_9 + \text{CO}, 2.\text{HO}$, dessen Aldehyd $\text{COH} + \text{CO} + \text{COCH}_3 + \text{CO}$, woraus die Säure $\text{CO}_2 + \text{COH} + \text{COCH}_3 + \text{COH}, \text{HO}$ entstehen muss. Das Leucin ($\text{CAd} + \text{CC}_8\text{H}_9$) + $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$ verhält sich zu dieser Säure wie das Leimsüss zur Glykolsäure. Es muss durch Oxydation obige Aldehydsäure geben, aber durch weitere Oxydation, wobei $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$ zerstört wird, giebt es das Aldehyd $\text{COH} + \text{COCH}_3 = \text{Valeral}$, oder wenn auch dieses oxydiert wird, giebt es *Valeriansäure*. Gegen Basen muss es sich daher wie Leimsüss verhalten, denn es ist demselben homolog.

Es ist noch wenig untersucht, wie H disponirende Körper auf die *Glykolalkohole*, *Aldehyde* und *ihre Verbindungen einwirken*. Bei dem *Indig*, einem *Aldehyd*, finden wir, dass eine solche Einwirkung statt hat, wodurch er in einen *Al-*

kohol, Aetheralkohol übergeht. Bei der anisigen Säure, einem Alkoholaldehyd finden wir, dass sie mit Kalhydrat in Weingeist gelöst in Anisalkohol und anissaures Kali zersetzt wird, nach folgender Gleichung:



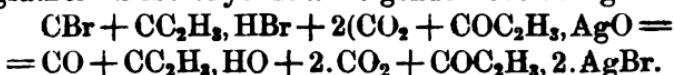
Es ist daher zu vermuten, dass durch disponirten H nicht allein solche Reductionen, die ohne Veränderung des Glykoltypus vor sich gehen, statt haben, sondern dass sie auch sich noch weiter erstrecken. Aus



$\text{COCH}_3 + \text{COH} + 2 \cdot \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, d. h. *Apfelsäure* entstehen können.

Dadurch, dass die Glykolsäuren aller Art, z. B. $\text{COH} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, die Glyoxalsäure sich mit ihren und anderen Glykolalkoholen unter Abscheidung von HO verbinden können, entstehen viele neue Verbindungen wie die Gerbsäure, das Salicin, welche man jetzt schon als Verbindungen von Zuckerarten mit Säuren angesehen hat. Es entstehen von ihnen Aethersäuren, welche einen gewöhnlichen oder einen Glykolalkohol mit Basen liefern werden, und zwei Säuren, wenn die Säure eine Glykolaldehydsäure, ähnlich der Glyoxalsäure, ist, welche mit Basen, wie gezeigt worden, zerfallen müssen. Ebenso verbinden sich zwei Glykolalkohole unter einander unter Abscheidung von HO, wodurch vielleicht die geschichteten Aether erzeugt werden, die sich nicht trennen lassen, wie im Saliretin; und fernier mit den der Ameisensäure entsprechenden Alkoholen, wodurch eine unabsehbare Reihe von Verbindungen entsteht, deren Classification nach dem von mir entwickelten System wohl gelingen wird.

Da aus dem Benzoin, $\text{CO} + \text{CC}_{12}\text{H}_5, \text{HO}$, das heisst dem Alkohol der Kohlenoxydreihe der Benzoësäure das Aldehyd des zughörigen Glykolalkohols hergestellt worden ist, nämlich das Benzil $\text{COC}_{12}\text{H}_3 + \text{CO}$, so würde dieser Weg, wenn dessen Reduction durch disponirten H gelänge, ein Mittel abgeben, aus den Aldehyden der Kohlensäurereihe die Glykolalkohole darzustellen. Der Weg zur Darstellung des Glykolalkols $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ ist folgender: die Verbindung $\text{CBr} + \text{CC}_2\text{H}_3 + \text{HBr} = \text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ zersetzt sich mit essigsaurem Silberoxyd nach folgender Gleichung:

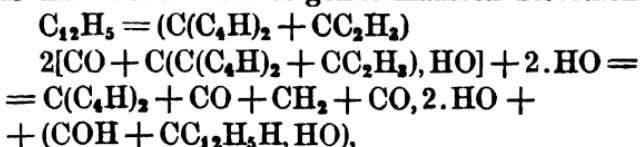


Hier entstand also neben freier Essigsäure und AgBr $\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HO}$, entsprechend dem Benzoin. Aber unter den Umständen, wo die vorhergehende Zersetzung statt fand, zersetzt sich $\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HO} + 2.\text{HO}$ in

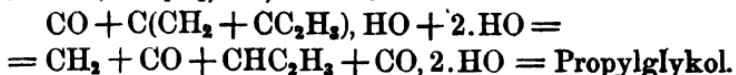


die Stelle des HO nimmt aber die Essigsäure ein.

Eine solche Zersetzung ist bei allen den Kohlenoxydalkoholen entsprechenden Alkoholen, sie mögen nun wie das Benzoin $\text{CO} + \text{CC}_{12}\text{H}_5$ oder wie vorhin gezeigt entstan- den sein, möglich. So wird das Benzoin in höherer Temperatur mit Wasser sich folgendermaassen zersetzen:



und aus $\text{CBr} + \text{CC}_4\text{H}_5, \text{HBr}$, worin $\text{C}_4\text{H}_5 = (\text{CH}_2 + \text{CC}_2\text{H}_3)$ erst $\text{CO} + \text{CC}_4\text{H}_5, \text{HO}$, und daraus



Es eröffnet sich hier ein Feld zu ergiebigen Forschungen. Aus dem Alkohol lässt sich durch Ueberführung in ölbildendes Gas, dieses in $\text{CBr} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HBr}$ u. s. w. der Glykolalkohol herstellen, daraus die Aldehydsäure der Ameisensäure. Durch Ueberführung des Capronaldehyds in die dem Benzoin homologe Verbindung muss sich daraus das Caprylglykol darstellen lassen, aus ihm die der Glykolsäure entsprechende Verbindung, und daraus wahrscheinlich Valeriansäure, so

dass man dadurch die Darstellung der Reihen der um C₂H₂ niedrigen Säuren auf diesem Wege erreichen wird, während durch die Vermittelung der gewöhnlichen Cyanäther die der Ameisensäure homologen Säuren, welche nun C₂H₂ mehr enthalten als der Aether, erhalten werden können.

Das Alanin ist wahrscheinlich:



d. h. die dem Leimsüss und Leucin entsprechende Verbindung, daher sie mit NO₃ die der *Glykolsäure homologe Milchsäure* giebt

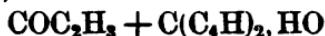
2) Wenn in den Hydrosupercarbüren 1 At. H durch ein Supercarbür ersetzt ist, so entstehen daraus die Glykolalkohole der Art, wie wir sie bereits unter den geschichteten antrafen. Sind in ihnen 2 At. H durch Supercarbüre ersetzt, wie in CH + C(C₄H)₂, so kann nur 1 At. H in ihnen durch O substituiert werden, z. B. zu C(C₄H)₂ + CO, HO, welcher Alkohol in dem Saligenin geschichtet enthalten ist, und im Indig als Cyanäther, C(C₄H)₂ + CCy.

Die einfachen Glykolalkohole dieser Art können weder Aldehyde noch Säuren geben, aber es wäre etwa möglich, dass sie durch disponirten H in COH + C(C₄H)₂, Aether, und bei Gegenwart von HO in den Alkohol übergingen, welcher, obgleich den Alkoholen der Ameisensäure homolog, doch auch kein Aldehyd und keine Säure geben wird. Ebenso wird das Amid CAd + C(C₄H)₂ daraus entstehen, und die dazu gehörigen Aminosäuren; ferner die Aethersäuren dieses Alkohols, worin die Säuren doch keine Derivate von ihm selbst sein können.

3) Wenn in den Hydrosupercarbüren (CH₂ + CH) alle 3 At. H durch Supercarbüre oder Carbide ersetzt sind, wie in CC₂H₃ + C(C₄H)₂ = C₄H₅, welches Carbid in der Benzoësäure und ihren Derivaten enthalten ist, wo es 1 Atom H vertritt, so entstehen daraus indifferenten Kohlenwasserstoffe, welche durch Oxydation ohne Substitution sofort in den Aether von der Form COC₂H₃ + C(C₄H)₂ oder bei Gegenwart von HO den Alkohol COC₂H₃ + C(C₄H)₂, HO liefern müssen. Aber eigentliche Substitutionsproducte wie von CH₂ + CH giebt es nicht. Die durch Chlor, Brom darin hervorgebrachten Substitutionen ändern ihren chemischen Werth ebenso wenig wie bei CH₂ + CH. Geht die Verbindung aber in

$\text{CClC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, \text{HCl}$ über, so wurde ein Chloräther oder Alkohol gebildet, der den Alkoholen oder Aethern der substituirten Kohlensäuren angehört.

Welche Rolle die Supercarbüre und Carbide, welche den H in dieser Art von Verbindungen ersetzen, bei Einwirkung verschiedener oxydirender, chlorirender Mittel etc. spielen, davon giebt die anisige Säure und ihre zugehörigen Glieder, die Salicin- und Indigreihe ein Beispiel. Salpetersäure bildet aus ihnen bei ihrer vollständigen Zersetzung ebenso *Pikrinsäure*, wie aus dem Alkohol



der *Carbolsäure*, und ebenso entsteht *Chloranil daraus* bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zugleich. Aus der Zusammensetzung der Indig- und der Salicinreihe ersieht man leicht, dass die Producte dieselben sein müssen, wie bei der Carbolsäure, und bei der Anissäurerreihe findet blos der Unterschied statt, dass C_2H_3 mehr oxydiert werden muss.

Das Aldehyd Chinon $\text{COH} + \text{COC}_4\text{H}$ giebt ebenfalls Chloranil $\text{COH} + \text{COC}_4\text{Cl}$. Obgleich hier nicht der rechte Platz ist, so erlaube ich mir doch über das Supercarbid C_4H anzuführen, dass es namentlich auch in allen *Gerbsäuren* enthalten zu sein scheint; daher ein grosser Theil derselben von ihnen bei der Destillation Kinon liefert, und die Carbolsäure die bei der trocknen Destillation der Hölzer in geringer Menge entsteht, möchte ihren Ursprung davon haben. Sie scheinen entweder das Aldehyd $\text{COH} + \text{COC}_4\text{H}$, oder $\text{CO} + \text{COC}_4\text{H}$, oder $\text{COC}_4\text{H} + \text{COC}_4\text{H}$, verbunden mit einer Säure zu enthalten, welche Aldehydsäuren dann noch weiter mit Glykolalkoholen zu Aethersäuren etc. verbunden sein können. Sind sie einbasisch und mit 2 Atomen eines Glykolalkohols verbunden, so sind es keine eigentlichen Säuren mehr, aber das eine Atom Alkohol, das sein HO hierbei behält, giebt der Verbindung noch die Eigenschaft einer Säure und einer Basis. Wegen des Gliedes C_4H giebt:

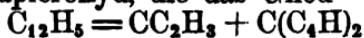
$\text{COH} + \text{COC}_4\text{H}$, das Chinon,

$\text{CO} + \text{CHC}_4\text{H}, \text{HO}$, das Brenzkatechin,

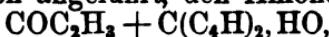
$(\text{CHC}_4\text{H} + \text{COC}_4\text{H}), 2(\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO})$, die Gallussäure,

$(CC_4H + CC_4H)CO_2 + COH, HO$, die Metagallussäure,
 $(CC_4H + CC_4H) + 2(CO_2 + CO, H)HO$, die Pyrogallussäure,
 $(COH + COC_4H) + CO_2 + COC_4H, HO$, die Melansäure,
durch Einwirkung von Kali und Luft *moderartige Materien* und *Oxalsäure*, indem sich wahrscheinlich C_4H zu dem Suboxyd C_4O oxydirt, und neben freier Säure eine der Krokonsäure ähnliche entsteht, welche Säure ähnliche Färbungen verräth, wie die, welche bei der Zersetzung der Gallussäure einzutreten pflegen.

Das Verhalten der den H substituiren Supercarbüre und das der freien oder theilweise durch O substituirten Supercarbüre gegen oxydirende Mittel ist in seinen Resultaten völlig gleich. Denn so giebt die Benzoësäure im benzoësauren Kupferoxyd, die das Glied



enthält durch Reduction, von CuO , also durch Oxydation wirklich wie schon angeführt, den Alkohol

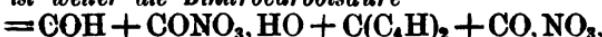


und die Essigsäure giebt so Glykolsäure oder ameisen-saures Ameisenaldehyd, weil sie $CH_2 + CH = C_2H_3$ enthält, wovon dieselbe, wie wir gesehen haben, entstehen kann, und ein Derivat ist.

Geht die Carbolsäure $COC_2H_3 + C(C_4H)_2, HO$ in Nitro-carbolsäure, so hat man daraus:

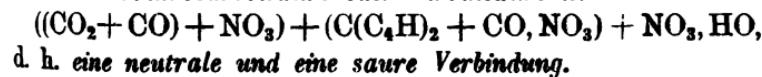
$CO + (CO + CH_2) + C(C_4H)_2, NO_3, HO =$
 $= (CH_2 + CONO_3 + C(C_4H)_2 + CO, HO)$, *Nitrocarbolsäure*, d. h. einen *Doppelglykolalkohol*, $CH_2 + CO + C(C_4H)_2, 2.HO$, aber dessen eines Atom HO ist durch NO_3 ersetzt; vermöge des anderen Atomes HO ist die Verbindung eine Säure, und wahrscheinlich auch eine Basis.

So ist weiter die *Binitrocarbolsäure*

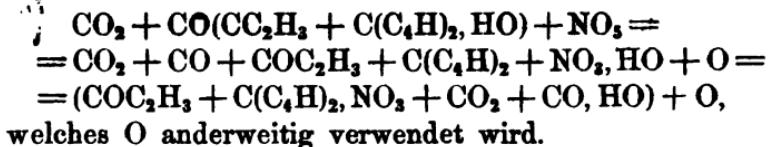


der *Aldehydalkohol* desselben *Glykolalkohols*. Der Alkohol ist mit NO_3 neutralisiert, und das Aldehyd ist mit NO_3, HO eine *Aldehydsäure*, und deswegen ist die Verbindung eine Säure.

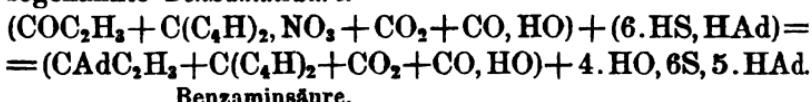
Die *Trinitrocarbolsäure* oder *Pikrinsäure* ist



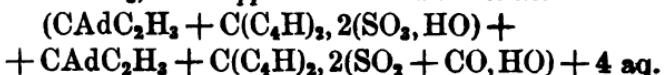
Durch die Nitrirung der Benzoësäure erhält man erst aus ihr nach der Gleichung:



Diess ist eine *Aethersäure*, die *Nitrobenzoësäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_8$ nicht $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$, und die Analysen stimmen keineswegs zu ersterer Formel besser. Durch weingeistiges Hydrothionammoniak entsteht aus ihr nach folgender Gleichung die sogenannte *Benzaminsäure*.



Nach diesen Folgerungen ist die Benzaminsäure aber nichts anderes als oxalsäures Anilin, und der Kürze wegen bitte ich, nur in *Gmelin's Handbuche* das Verhalten der Benzaminsäure und des oxalsäuren Anilins nachzuschlagen, und man wird finden, und Versuche werden zeigen, dass beide identisch sind. Im oxalsäuren Anilin kann HO durch MO ersetzt werden, auch muss es mit SO_3, HO Doppelsalze von der Formel:

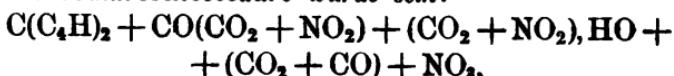


bilden, d. h. die sogenannte schwefelsaure Benzaminsäure, $\text{CAdC}_2\text{H}_3 + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}, \text{SO}_3, \text{HO} + 2 \text{ aq.}$, aber mit Ammoniak kann es keine Verbindung geben.

Die *Binitrobenzoësäure* entsteht durch Oxydation von C_2H_3 in dem Supercarbür, und ist

$\text{COH} + \text{CO}(\text{NO}_2 + \text{CO}_2)\text{HO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}(\text{NO}_2 + \text{CO}_2)$, d. h. eine *Glykolaldehydsäure mit neutralem Glykoläther* derselben Säure. Die Säure ist $\text{CO}_2 + \text{NO}_2, \text{HO}$, die *Stickoxydkohlensäure*, sie muss mit Basen als eine einbasische Säure existieren, wie die Säure $\text{NO}_2 + \text{SO}_2, \text{HO}$. Diese Säure ist auch eine viel schwächere als die Nitrobenzoësäure.

Die *Trinitrobenzoësäure* würde sein:



eine neutrale Verbindung + dem sauren Glykoläther.

Es scheint unthunlich, die Verbindung $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{NO}_3$ zusammenzustellen, aber wie es $\text{NO}_2 + \text{SO}_2$ giebt, mag es auch $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{NO}_3$ geben, und es giebt selbst eine Ver-

bindung von zweifach-schwefelsaurem Ammoniak mit Oxalsäure, während freie Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird.

Bei der Bildung der Oxybenzoësäure aus Benzaminsäure geht die Oxydation so vor sich wie bei Bildung der Binitrobenzoësäure, so dass entsteht:



in welcher zwei Glykolalkohole, der eine mit Oxalsäure, der andere mit HO verbunden ist. Sie ist daher nicht $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$, sondern $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_6$, weswegen auch das Bleisalz gab statt 46,38 46,87, während meine Formel 46,99 PbO erfordert.

Es erhellt hier, wie es mit den Nitroverbindungen und mit den geschichteten Glykolalkoholen sich verhält, wenn nur einer derselben mit einer Säure verbunden ist, oder der eine derselben neutralisiert, der andere mit einer Säure in eine Aldehydsäure übergegangen ist. Es muss auch noch der Fall existiren, wo der Alkohol in eine Aethersäure, und das Aldehyd mit mehreren Atomen einer Säure in eine mehrbasische Säure übergegangen ist, und der Alkohol und das Aldehyd können mit zwei verschiedenen Säuren verbunden sein, und doch geschichtet bleiben. Auch kann jeder Alkohol mit einer anderen Säure zu einer Aethersäure, und so auch zu einer Aldehydsäure oxydiert sein, wenn nämlich beide Aldehyde bilden können.

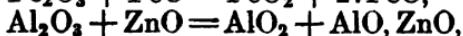
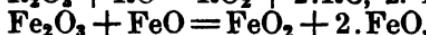
Endlich sei mir noch erlaubt, hier vorauszusehen, dass wie $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ mit essigsaurem Silberoxyd *essigsaures Glykol* giebt, es mit HCy, KCy wahrscheinlich Cyanglykol, $\text{CH}_2 + \text{CCy}$, geben wird. Dieses wird sich vielleicht mit $\text{KO}, 3.\text{HO}$ in $\text{CH}_2 + \text{CAd} + \text{CO}_2 + \text{COH}, \text{KO}$ zersetzen, aber durch Oxydation erhält man vielleicht $\text{CO}_2 + \text{CCy}, \text{HO}$, und wenn dieses der Fall wäre, so hätte man die Bildung der *Cyanoxalsäure*, $\text{CO}_2 + \text{CCy}, \text{HO}$, erreicht, welche es geben muss.

Man sehe meine Abhandlungen über Stickstoffverbindungen, die Harnsäure etc.

Anmerkung.

Es ist die Aehnlichkeit zwischen dem *einfachen Glykolalkohol* $\text{CH}_2 + \text{CH}$ und seinem Derivate $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ und den Oxyden $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Co}_2\text{O}_3$ nicht zu ver-

kennen. Sie sind offenbar $\text{AlO}_2 + \text{AlO}$, $\text{FeO}_2 + \text{FeO}$, $\text{CrO}_2 + \text{CrO}$, $\text{CoO}_2 + \text{CoO}$. Bei Blei ist PbO_2 und PbO für sich bekannt. Ihre Hydrate sind z. B. für Eisen $\text{FeO}_2 \cdot 2\text{HO} + \text{FeO}$, HO , welches HO in den Salzen durch die Säure vertreten wird. Auch die krystallisirte Oxalsäure ist $\text{CO}_2 + \text{CO} \cdot 3\text{HO}$. Bei $\text{AlO}_2 + \text{AlO} \cdot 3\text{HO}$ zeigt es sich, dass dieses HO wie in der Oxalsäure durch Basen vertreten werden kann. Das schwefelsaure Titanoxydkali von Warren, Liebig's Jahresber. 1857, p. 175, $\text{TiO}_2 + \text{KO} + 3\text{SO}_3$, ist eine hierhergehörige Verbindung, ähnlich $\text{CO}_2 + \text{CCy}$, HO ; RO_2 in diesen Basen sättigt auch 2 At. Basis, daher die Verbindungen:

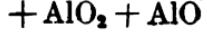
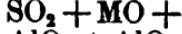
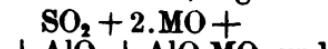


welche deswegen so schwer zersetzbare und löslich sind. Es sind neutrale Verbindungen. Auf diesem Umstände beruht wohl das verschiedene Verhalten, z. B. des Eisenoxyds. Das Oxyd $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO} = \text{FeO}_2 \cdot 2\text{HO} + \text{FeO}$, HO ist äusserst leicht löslich. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HO} = \text{FeO}_2 \cdot \text{HO} + \text{FeO}$, HO ist in stärkeren Säuren leicht löslich; aber $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO} = \text{FeO}_2 + \text{FeO}$, HO , wo HO die Stelle nicht des Hydratwassers, sondern eines Oxyds vertritt, ist so schwer löslich, wie $\text{FeO}_2 + \text{FeO}$, FeO . Wahrscheinlich verhält sich



wie eine Säure, so dass mit Basen $\text{FeO}_2 + \text{FeO}$, MO die oben angeführten Verbindungen entstehen.

Dass $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{AlO}_2 + \text{MO}$ im Mineralreiche die Stelle von SO_2 wird vertreten können, ergiebt sich daraus, dass



etwa isomorph sein können wie $\text{TiO}_2 + \text{KO} \cdot 3\text{SO}_3$ und $\text{AlO}_2 + \text{MO} \cdot 3\text{SO}_3$ und wie TiO_2 im Titaneisen, wo $\text{TiO}_2 + 2\text{FeO} + \text{FeO}_2 + 2\text{FeO}$ isomorph mit $\text{FeO}_2 + 2\text{FO}$ sind. Auch die oxalsauren Salze haben nach meiner Schreibart diese Formel: $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{MO}$.

(Fortsetzung folgt.)

XX.

Notizen.

1) Einwirkung des Chlorjods auf einige organische Verbindungen.

Wenn Leuchtgas durch geschmolzenes Chlorjod geleitet wird, so findet nach Geuther (Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII, 123) Abscheidung von Jod und Bildung von Elaylchlorür (Chloräthylen) statt: $C_4H_4 + 2.JCl = C_4H_4Cl_2 + J_2$. Hier wirkt also das Chlorjod wie freies Chlor.

Grubengas ist ohne Einwirkung auf Chlorjod.

Benzin zersetzt sich mit Chlorjod unter heftiger Wärmeentwickelung und Abscheidung von viel Jod. Das dabei entstehende mit Natronlauge gewaschene farblose Oel färbt sich an der Luft violett und zersetzt sich beim Destilliren in jodhaltige und krystallinische chlorhaltige Producte, von denen die letzteren bei weitem die ersteren an Menge übertreffen.

Aethylenjodür und Chlorjod zersetzen sich unter heftiger Wärmeentwickelung und das Product ist Aethylenchlorid, $C_4H_4J_2 + 2.JCl = C_4H_4Cl_2 + 4J$.

Aehnliche heftige Einwirkung zeigen Jodäthyl und Chlorjod. Condensirt man das hierbei auftretende Gas durch Kältemischung, so siedet dasselbe nachher bei $+18^\circ$ und brennt mit grüngesäumter Flamme. Es ist demnach Chloräthyl. Die Zersetzung geschieht also: $C_4H_5J + JCl = C_4H_5Cl + 2J$.

2) Bereitung der Jodide der Alkali- und Erdmetalle.

Man kann auf bequeme und vortheilhafte Weise nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 222) diese Jodide darstellen, wenn amorpher (oder auch gewöhnlicher) Phosphor mit der 40fachen Menge warmen Wassers übergossen und dann allmählich mit der 20fachen Menge Jod verrieben wird. Die farblos gewordene und von dem et-

waigen Phosphorrückstand abgegossene Lösung, welche mit ein wenig Jod (um die Bildung der phosphorigen Säure zu vermeiden) vermischt werden mag, wird nun in zwei Theile getheilt, wovon der eine mit kohlensaurem Baryt oder Kalkmilch neutralisiert und dann mit dem zweiten vermischt wird, um aus dieser Lösung das Jodid eines Alkalimetalls zu erhalten. Zu diesem Zweck wird sie dann entweder mit kohlensaurem Lithion oder kohlensaurem Kali oder Natron neutralisiert. Die in der baryt- oder kalkhaltigen Lösung vorhandene Phosphorsäure wird bei dieser Absättigung vollständig an Baryt gebunden und nebst dem kohlensauren Baryt niedergeschlagen. Die Bereitung des Jodkaliums nach diesem Verfahren hat Mich. Pettenkofer (ib. p. 225) mit folgendem Resultat ausgeführt: 1 Unze Phosphor mit 36 Unzen heissen Wassers übergossen wurde mit $13\frac{1}{2}$ Unzen Jod behandelt, die Lösung mit einer aus 8 Unzen Aetzkalk bereiteten Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, colirt und ausgewaschen und die Colatur mit einer heissen Lösung von 9 Unzen schwefelsauren Kalis in 48 Unzen Wasser vermengt. Nach sechsständigem Stehen colirte man, wusch ein wenig und presste aus, dampfte die Colatur ein bis auf 1 Liter und fällte den noch gelösten schwefelsauren Kalk mit einer Lösung reinen kohlensauren Kalis (*Sal Tartari*).

Das Filtrat lieferte bei der Krystallisation 13 Unzen trocknes und die Mutterlauge zur Trockne gebracht noch $3\frac{1}{2}$ Unzen völlig reines pulvriges Jodkaliump.

3) Phipson's Quadroxalat des Eisenoxyduls.

Die höchst unwahrscheinliche Existenz eines wasserfreien vierfach-oxalsauren Eisenoxyduls (s. dies. Journ. LXXXII, 247), ganz besonders nach der von Phipson angegebenen Darstellungsmethode, welche aus FeS und $4 \cdot \text{NH}_4\ddot{\text{C}}$ das Freiwerden von $3 \cdot \text{NH}_4$ involviren würde, hat H. Croft (*Chem. News No. 106. p. 309*) zu einer scharfen Kritik und einer wiederholten Analyse des mit Ueberschuss von Oxalsäure bereiteten Präparats veranlasst.

Das Resultat davon war, was schon durch die Analysen vieler früherer Forscher hinreichend festgestellt, dass es aus nichts als neutralem Eiseinoxyluloxalat mit 2 At. Wasser besteht. Der Eiseinoxylulgehalt betrug in Proben von verschiedener Darstellungsweise im Mittel 39 p.C., die Rechnung verlangt 40 p.C.

Wenn nun Phipson bei seinen Analysen 19,44 p.C. Eiseinoxylul fand, so lässt sich wohl eine Vermuthung aufstellen, wie er zu diesem Resultat kam. Hat er die Oxalsäure nicht direct bestimmt — was wahrscheinlich ist — sondern aus dem Glührückstand, dem Eiseinoxyl, das Oxydul berechnet, so hat er wahrscheinlich den curiosen Fehler gemacht, für 1 At. Fe nur 1 At. Fe zu berechnen. Verdoppelt man daher die von ihm gefundene Zahl, so ergiebt sich 38,88, was mit der berechneten Menge nahezu und sehr wohl mit den von Croft, Rammelsberg und anderen Analytikern erhaltenen Zahlenwerthen übereinstimmt.

4) Oxychlorür des Mangans.

Ein auffallend zusammengesetztes Manganoxychlorür hat Péan de St. Gilles (*Compt. rend. t. LV*, p. 329) durch Erhitzen von Manganchlorür mit Natronsalpeter bis 280° erhalten. Bei 220° entwickelten sich viel rothe Gase, die erst nach 10 stündigem Erhitzen aufhörten. Der mit Wasser vollständig ausgewaschene Rückstand, ein schwarzes Pulver vom Aussehen des Mangansperoxyds, enthielt Chlor, Mangan und Sauerstoff und zwar in 100 Th.:

	Aequiv.
Mangan	63,8
Chlor	11,3
Sauerstoff	23,5
Wasser	0,9

Die Analyse bestimmte das bei Auflösen der Substanz in Salzsäure frei werdende Chlor nach Gay-Lussac, ferner den ganzen Mangangehalt, endlich in einer mit schwefliger Säure betesteten Lösung den Chlorgehalt als

Chlorsilber. Daraus lässt sich die Formel $\tilde{\text{Mn}}_2\text{MnCl}$ berechnen, die in 100 Th. verlangt:

Mn	64,2
Cl	11,8
O	24,0

Der Verf. ist der Ansicht, dass hier vielleicht eine Verbindung in bestimmten Proportionen nicht vorliege, sondern dass man wahrscheinlich vielerlei Gemenge zwischen Manganchlorür und Oxyd, vielleicht auch je nach der Temperatur bei der Bereitung mit anderen Oxydationsstufen des Mangans werde darstellen können. [Was macht denn das Manganchlorür in solchen Gemengen unlöslich in Wasser? D. Red.]

5) Bildung des Acetylen-Kupfers in kupfernen Gasleitungsröhren.

Der Todesfall mehrerer Arbeiter in Philadelphia, welcher durch eine bei der Reinigung des Innern von kupfernen Gasleitungsröhren entstehende Explosion herbeigeführt wurde, hat Crova (*Compt. rend. t. LV*, p. 435) zu Versuchen über die Natur der explosiven Substanz veranlasst.

Es war von vornherein kein anderer Verdacht vorhanden, als dass die von Böttger entdeckte Verbindung des Kohlenwasserstoffs C_2H_2 mit Kupfer die Ursache der Explosion gewesen sein könne, und es galt nun die experimentelle Entscheidung, ob jener Kohlenwasserstoff auch direct sich mit dem Kupfer verbinde, was bisher noch nicht bekannt war.

Der Verf. liess feuchtes Acetylen, mit Luft gemischt, durch ein Glasrohr streichen, in welchem glänzende Kupferdrehspähne sich befanden. Sehr bald verlor das Kupfer seinen Glanz, wurde irisirend und schliesslich schwarz.

Durch Wasserstoff reducirtes Kupfer wurde in zwei Kolben vertheilt, deren jeder ein Gemisch gleicher Volumina Acetylengas und Luft enthielt. In den einen Kolben wurde ausserdem ein Tropfen Ammoniakflüssigkeit gegossen. Nach zwei Tagen wurden die Kolben unter Wasser geöffnet

und das Wasser füllte sofort nahezu die Hälfte der Kolben aus, anscheinend in dem Ammoniak haltenden etwas mehr als im andern.

Das schwarz gewordene Kupfer wurde gewaschen und getrocknet. Es entwickelte mit Salzsäure Acetylengas und gab auf einer erhitzen Metallplatte eine heftigere Explosion als das reine Acetylenkupfer.

Aus diesen Versuchen erhellt demnach die Möglichkeit der Entstehung des Kupferacetylens in kupfernen Gasleitungsrohren, die lange Zeit — wie die in Philadelphia — im Dienste gewesen.

6) Producte der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer.

Bekanntlich entstehen bei der Berührung von Kupfer, Luft und Ammoniak salpetrigsaures Ammoniak, welches mit Kupferoxyd in die blaue Lösung geht, und ein oliven-grüner, brauner oder gelber Rückstand von Kupfer und den beiden Oxyden desselben. Die blaue Lösung giebt kein homogenes Product, wenn sie selbst bei gewöhnlicher Temperatur verdampft wird. Erhitzt man sie zum Kochen, so fällt schwarzes Kupferoxyd und es bleibt salpetrigsaures Ammoniak gelöst.

Wenn nach Péligot (*Compt. rend. t. LIII, p. 209*) der durch Verdampfen der blauen Flüssigkeit im Wasserbade erhaltene Rückstand mit einer alkoholischen Ammoniaklösung ausgekocht wird, so scheiden sich im erkaltenden Filtrat blauviolette Prismen, $\text{CuN} + \text{NH}_3 + 2\text{H}$, aus, und auf dem Filter bleibt Kupferoxyd. Dieses Salz wird bei 100° grün, verliert allmählich sein Wasser und Ammoniak und hinterlässt wasserfreies salpetrigsaures Kupferoxyd. In Papier gewickelt explodirt es, wenn es auf einem Amboss mit einem Hammer geschlagen wird. In wenig Wasser löst es sich unter beträchtlicher Kälteentwicklung, etwas Ammoniak wird frei, und bei freiwilliger

Verdunstung scheidet sich ein grünes basisches Salz ab,
 $\text{Cu}_2\tilde{\text{N}} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Wird eines dieser genannten ammoniakalischen Salze oder auch die durch Berührung von Kupfer mit Luft und Ammoniak entstandene blaue Flüssigkeit mit sehr viel Wasser behandelt, so scheidet sich schön türkisblaues Kupferoxydhydrat aus, welches nur eine Spur Ammoniak enthält.

Dieses Product verhält sich ganz anders, als von dem auf gewöhnliche Weise dargestellten bekannt ist. Es verträgt 100° und die Einwirkung des siedenden Wassers, ohne sich zu schwärzen. Es ist krystallinisch und von so schöner Farbe, dass es in der Malerei und Färberei wohl Anwendung finden wird, da man es auch auf andere billigere Weise darstellen kann. Es bildet sich nämlich auch, wenn irgend ein Kupferoxydsalz mit ein wenig Ammoniak in sehr viel Wasser gelöst und mit fixem Alkali gefällt wird, auch wenn eine schwach ammoniakalische Lösung salpetersauren Kupferoxyds mit viel Wasser versetzt wird.

Concentrirtte Ammoniakflüssigkeit löst von diesem Kupferoxydhydrat 7—8 p.C., und diese Lösung ist das beste Lösungsmittel für Cellulose, auch scheint nur sie das Wirksame zu sein in den aus anderen Kupferoxydsalzen dargestellten ammoniakalischen Flüssigkeiten. Denn wenn man z. B. salpetrigsaures Kupferoxyd und Ammoniak mit Cellulose in Berührung bringt, so wird diese weder aufquellen noch sich lösen.

7) Analyse des Esmarkits.

Das von A. Erdmann beschriebene Mineral von Brække bei Brevig (Norwegen), welches er *Esmarkit* genannt hat, ist bisher als ein durch Verwitterung veränderter Cordierit betrachtet worden. Es scheint aber unter dem Namen Esmarkit noch ein anderes Mineral umzulaufen, welches das Ansehen des Wernerits (Skapoliths) besitzt. Dufrenoy beschreibt in seinem *Traité etc.* ein solches, von Es-

mark eigenhändig an Adam gegebenes, welches zwei auf einander rechtwinklige Spaltungsrichtungen besitzt.

Ein dem letzteren ganz gleichendes Mineral hat Daubrée von seiner norwegischen Reise unter dem Namen Esmarkit mitgebracht. Es röhrt ebenfalls von Esmark selbst her. Jüngst hat nun Pisani (*Compt. rend. t. LV*, p. 450) eine Probe Esmarkit mit allen Eigenschaften des von Daubrée mitgebrachten analysirt und dadurch die Ueberzeugung gewonnen, dass dieses Mineral nichts anderes als Wernerit sei.

Seine Farbe ist weissgrünlich, Spec. Gew. = 2,69, Härte = 6. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter Aufbrausen zu einem weissen Glas. Im Kolben giebt es Spuren Wassers. Von Chlorwasserstoffssäure theilweis angreifbar.

Zusammensetzung in 100 Th.:

	Sauerstoff.	
Si	48,38	26,01
Al	32,65	15,21
Fe	0,87	0,26
Ca	13,32	3,80
Mg	1,15	0,46
Na	2,59	0,66
K	0,63	0,10
H	1,30	
	101,29	

Da der Name Esmarkit früher auch schon auf den Datolith angewendet worden, so schlägt Pisani vor, um Verwirrung zu vermeiden, ihn ganz und gar zu beseitigen.

8) Ueber die Phtalsäure.

Die nahen Beziehungen dieser Säure zur Benzoëreihe, welche schon Laurent durch Zerspaltung derselben in Benzin nachgewiesen, hat L. Dusart (*Compt. rend. t. LV*, p. 448) noch auf eine andere Art darzuthun versucht.

Die Vermuthung, dass die Entstehung des Benzins bei Destillation der Phtalsäure mit Kalk in zwei Phasen vor sich gehe, deren erste in der Bildung von Benzoësäure besthe: $C_{16}H_8O_8 - C_2O_4 \rightleftharpoons C_{14}H_6O_4$, hat sich durch das Experiment nicht bestätigen lassen, bei so vorsichtig geleiteter Temperatur man auch operirte.

Dagegen gelang es, Bittermandelöl, wenn auch nur in sehr geringer Menge zu erhalten, indem man 1 Th. phtalsaures und 4 Th. oxalsaures Natron mit 4 Th. geköschttem Kalk der trocknen Destillation unterwarf. Das Destillat bestand aus Benzin, einem unbekannten ölichen Körper und ein wenig Bittermandelöl. Letzteres wurde durch wässrige Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron ausgezogen, wieder abgeschieden und verwandelte sich an der Luft in Benzoësäure, welche mit wasserfreiem Zinnoxydul erhitzt Benzin und Bittermandelöl lieferte.

Die letztere Reaction, beruhend auf der Abgabe von 2 At. Sauerstoff Seitens der Benzoësäure an Zinnoxydul ist eine so empfindliche, dass sie der Verf. für den Nachweis kleiner Mengen Benzoësäure empfiehlt.

9) Ueber die Nitrification.

Die Ideen über die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks aus dem Stickstoff der Luft und dem Wasser, welche Schönbein (s. dies. Journ. LXXXVI, 131) entwickelt und in einem Brief an Faraday (Philos. Magaz. Juni 1862) als überraschend und neu bezeichnet hat, werden von St. Hunt (*Compt. rend. t. LV*, p. 460) nicht also angesehen. Der Verf. bemerkt, dass er schon im März 1861 in dem Canadian Journal von Toronto dieselbe Theorie der Nitrification aufgestellt habe. Uebrigens halte er nicht sowohl die Verdampfung für die Ursache der Nitrification, als vielmehr die etwas höhere Temperatur bei der Anwesenheit des Wassers.

XXI.

Ueber den Bromkohlenstoff.

Den Verbindungen von Kohlenstoff mit Brom hat man bis jetzt nur geringe Aufmerksamkeit zugewandt. Der Vierfach-Bromkohlenstoff — C_2Br_4 von der Methylireihe — ist gänzlich unbekannt. Kolbe gelang es nicht, diese Verbindung durch Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur darzustellen, und Hofmann sagt, dass die Wirkung von Fünffach-Bromantimon auf Schwefelkohlenstoff kein besseres Resultat giebt. Der Bromkohlenstoff von der Formel C_4Br_4 ist von Loewig (Ann. d. Chem. u. Pharm. III, 292) dargestellt worden, der diese Substanz sich verschaffte, indem er Brom auf Alkohol oder Aether wirken liess, wobei er sich nach folgenden Gleichungen bildet:



Inzwischen scheint diese Gewinnungsweise so schwierig zu sein, dass sie Völkel, der Löwig's Versuche wiederholte, nicht geglückt ist.

Einfacher erschien E. W. Lennox (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* XIV, 205) das Verfahren, durch Substitution des ölbildenden Gases den Bromkohlenstoff darzustellen. Man kennt bis jetzt aus Regnault's, Cahours', Würtz's und Sawitsch's Untersuchungen von den Bromsubstituenten des ölbildenden Gases folgende: $C_4H_4Br_2$; $C_4(H_3Br)Br_2$; $C_4(H_2Br_2)Br_2$; $C_4(HBr_3)Br_2$; C_4H_3Br ; $C_4H_2Br_2$ d. h. die ganze Reihe mit Ausnahme des C_4Br_4 .

Der Verf. wiederholte nun die Umwandlung des Aethylenbibromids durch alkoholische Kalilauge in Vinylbromid und die des letztern durch Brom in das correspondirende Bibromid und konnte so Schritt für Schritt die Beobachtungen seiner Vorgänger verfolgen.

Die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali auf einfach-gebromtes Aethylenbibromid liefert neben se-

cundären Producten eine verhältnissmässig geringe Menge der ölichen Verbindung $C_4H_2Br_2$, die sich noch weiter vermindert, da diese Substanz eine ausserordentliche Neigung besitzt, eine ähnliche Molekularumwandlung zu erleiden, wie das zweifach-gechlorte Aethylen nach Regnault's und das einfach-gebromte Aethylen nach Hofmann's Untersuchungen. Da das zweifach-gebromte Aethylen vor Kurzem Gegenstand einer genaueren Untersuchung von Sawitsch geworden ist, hat der Verf. selbst diesen Körper nicht genauer untersucht, sondern ihn gleich durch erneuerte Wirkung von Brom in das

Zweifach-gebromte Aethylenbibromid

verwandelt. Brom greift das zweifach-gebromte Aethylen sehr energisch an, es wird Wärme entwickelt und das Brom verschwindet. Als das Brom nicht mehr aufgenommen wurde, behandelte man die orangegelbe Flüssigkeit mit einer schwachen Kalilösung, wusch mit Wasser und destillierte schliesslich vorsichtig. Sie siedet bei ungefähr $200^{\circ} C.$, aber nicht ohne theilweise Zersetzung, indem weisse bromwasserstoffhaltige Dämpfe ausgestossen werden, welche die Augen fortwährend sehr empfindlich angreifen.

Die Bromverbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; einer Kältemischung ausgesetzt, erstarrt sie zu einer weissen krystallinischen Masse. Da es unmöglich war, diese Substanz für die Analyse durch Destillation zu reinigen, wurde ein Strom von vollkommen trocknem Kohlensäuregas durch die in einem Wasserbade auf ungefähr $75^{\circ} C.$ erwärmte Flüssigkeit geleitet. Nach einiger Zeit nahm sie eine hellere Farbe an und gab keine Bromwasserstoffsäure mehr ab.

0,470 Grm. Substanz, mit Kalkerde geäugt, gab 1,016 Grm. Bromsilber. Die Formel $C_4H_2Br_4$ erfordert folgende Werthe *):

*) H = 1; O = 16; C = 12; Br = 80.

Theoric.	Experiment.
$C_4 = 24$	
$H_2 = 2$	
$Br_4 = 320$	$92,40$
346	$91,97$

Dreifach-gebromtes Aethylen. Das vorher beschriebene Dibromid wird durch eine alkoholische Kalilösung kräftig angegriffen:



Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung sondert das dreifach-gebromte Aethylen als eine ölige Substanz ab, die bei 130° C. siedet und durch Digestion über Chlorcalcium und folgende vorsichtige Destillation hinreichend rein für die Analyse erhalten werden kann.

0,342 Substanz, mit Kalkerde geglüht, lieferte 0,726 Bromsilber. Die Formel C_4HBr_3 erfordert:

Theorie.	Experiment.
$C_2 \quad 24$	
$H \quad 1$	
$Br_3 \quad 240$	$90,56$
265	$90,32$

Das dreifach-gebromte Aethylen giebt, wie das andere Substitutionsproduct des Aethylens, einen isomeren festen Körper, leicht löslich in Alkohol und Aether, woraus er in farblosen Tafeln krystallisiert. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung der ölichen Modification in Alkohol oder Aether wird der krystallinische feste Körper gleichfalls erhalten.

Dreifach-gebromtes Aethylenbibromid. Um diese Verbindung zu gewinnen, wurde dreifach-gebromtes Aethylen in eine Retorte gebracht und vorsichtig in eine Brom enthaltende Vorlage überdestillirt. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung fand Verbindung statt. Die so dargestellte orangegelbe Flüssigkeit wurde zuerst mit schwacher Kalilauge und zuletzt mit Wasser gewaschen. So gereinigt stellt diese Bromverbindung ein gelblichrothes Oel dar, löslich in Alkohol und Aether, und in einer Kältemischung erstarrend. Es ist zwar nicht gelungen, diese Substanz hinreichend rein für die Analyse darzustellen; aber ihre Natur kann man hinlänglich an ihrer leichten Ueberführung in

vierfach-gebromtes Aethylen oder *Bromkohlenstoff* durch eine alkoholische Kalilösung erkennen. Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung bewirkt, dass diese Verbindung als eine ölige Flüssigkeit sich absondert, welche, wenn sie langsam durch freiwilliges Verdunsten aus ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösung sich abscheidet, schöne krystallinische Tafeln von angenehmen aromatischem Geruch und brennendem Geschmack bildet; ein- oder zweimaliges Umkristallisiren macht die Substanz vollkommen rein. Sie ist leichter als Wasser, schmilzt bei 50° C., sublimirt bei höherer Temperatur und wird durch Mineralsäuren nicht angegriffen. Diese Eigenschaften identificiren diese Verbindung mit dem Bromkohlenstoff, welchen Löwig durch Einwirkung von Brom auf Alkohol und auf Aether gewann. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet und lieferte folgende Resultate:

0,315 Grm. Substanz, verbrannt mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd, gaben 0,078 Kohlensäure.

0,175 Grm. Substanz, mit Kalkerde gebrüht, gaben 0,330 Grm. Bromsilber.

Die Formel C_4Br_4 fordert folgende Werthe:

	Theorie.	Experiment.
C_4	24	6,98
Br_4	320	93,02
	<u>344</u>	<u>92,57</u>

Der Bromkohlenstoff entsteht durch die Wirkung einer alkoholischen Lösung von Kali auf das vierfach-gebromte Aethylenbibromid nach folgender Gleichung:



XXII.

Ueber die Zusammensetzung der wässrigen Säuren von constantem Siedepunkt.

In einer früheren Mittheilung (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIII*) hatte H. E. Roscoe gezeigt, dass die sauren Flüssigkeiten von constanter Zusammensetzung, die man durch Destillation wässriger Säuren von sehr verschiedener Stärke unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck gewinnt, nicht als bestimmte chemische Verbindungen von Säure und Wasser angesehen werden können, weil erstens ihre Constituenten, mit einer zufälligen Ausnahme, nicht in einfachen atomistischen Verhältnissen darin enthalten sind; und zweitens, weil diese sauren Flüssigkeiten eine allmähliche Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleiden, wenn sie einer allmählichen Veränderung der physikalischen Bedingungen, z. B. einem Wechsel der Siedetemperatur, ausgesetzt werden.

Der Verf. bewies, dass bei der Destillation wässriger Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Jodwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure von verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen, für jede Temperatur jede Säure eine besondere konstante Zusammensetzung verlangt und einen bestimmten Siedepunkt erreicht; und schloss, dass in diesen Fällen die resultirende Zusammensetzung viel mehr durch physikalische, als durch chemische Anziehungskräfte bestimmt wird. Seitdem wies der Verf. ebenso nach, dass wässrige Ueberchlor-säure (s. dies. Journ. LXXXVII, 111) sich bei des Destillation in analoger Weise verhält. Diesen Resultaten fügt er jetzt (*Journ. of the Chem. Soc. XV*, 270) eine Beschreibung hinzu, wie sich wässrige Ameisen- und Essigsäure bei der Destillation verhalten.

1) Ameisensäure.

Nach Liebig erhält man eine wässrige Ameisensäure, welche 1 Atom Wasser (H_2O) auf 2 Atome wirklicher Säure (CH_3CO_2) enthält und bei der bestimmten Temperatur von

106° C. siedet, wenn man 18 Th. ameisensaures Bleioxyd mit 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser destillirt: der Siedepunkt der wirklichen Säure ist nach demselben bei 98,5° C. Um weitere Klarheit über die Zusammensetzung dieser wässrigen Säure von constantem Siedepunkt zu erlangen, wurde durch Zersetzung ameisensauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und Rectification über einem Ueberschuss des trocknen Bleisalzes reine eisähnliche Ameisensäure dargestellt. Der Siedepunkt der so bereiteten Säure wurde nach Kopp's Methode zu 101,1° C. unter 758 Mm. Quecksilberdruck gefunden. (Kopp fand 105,3° C. unter 760 Mm. Druck.) Die ersten Antheile des Destillats wurden fest gemacht und nachdem $\frac{1}{2}$ der eisähnlichen Säure durch Schmelzen entfernt worden war, wurde der Rückstand mit titrirter Natronlösung analysirt und 100,2 p.C. reiner Ameisensäure gefunden. Ein anderer Antheil derselben Säure wurde bis auf $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen Volumens abdestillirt und der Rückstand analysirt, erstens durch Natron und zweitens durch Neutralisation mit reinem kohlensauren Baryt, wobei die in Lösung gehende Baryterde als schwefelsaures Salz bestimmt wurde. Der Analyse durch Natron zufolge enthielt die Substanz 100,0 p.C. Ameisensäure; nach der Baryumbestimmung 99,72 p.C.

Die reine Säure wurde mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen gemischt, die Flüssigkeiten unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck bis zu einem bekannten Bruchtheil ihres ursprünglichen Volumens destillirt und der Rückstand analysirt. Aus einer Reihe so gemachter Experimente ergiebt sich, dass eine Flüssigkeit, welche 77,5 Th. Säure auf 22,5 Th. Wasser enthält, keine Veränderung durch Destillation unter gewöhnlichem Druck (760 Mm.) erleidet und bei der unveränderlichen Temperatur von 107,1° C. siedet; und ferner, dass alle Mischungen, welche mehr Säure oder mehr Wasser als diese Quantität enthalten, unter den eben angeführten Bedingungen destillirt, schliesslich denselben unveränderlichen Siedepunkt und dieselbe constante Zusammensetzung erreichen. Die folgende Tafel enthält die Resultate der Experimente.

Columne I gibt das Volumen der angewandten Flüssigkeit in C.C.; Columne II die Procente an wirklicher Säure, welche in dieser Flüssigkeit enthalten sind; Columnne III das Volumen der Flüssigkeit, welches nach der Destillation zurückbleibt in C.C.; Columne IV den Procentsatz an wirklicher Säure, welcher in der rückständigen Flüssigkeit enthalten ist.

I. Destillation wässriger Ameisensäure unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	Nr.	I.	II.	III.	IV.
1	1000	6,7	250	12,8	10	30	77,7	5	77,5
2	250	12,8	60	28,4	11	30	78,2	5	77,6
3	60	28,4	15	43,4	12	30	78,5	5	77,6
4	15	43,4	5	60,7	13	30	78,6	5	78,3
5	30	74,1	5	75,8	14	30	80,4	5	79,2
6	30	77,0	5	77,3	15	30	80,9	5	78,9
7	30	77,1	5	77,5	16	30	87,6	5	80,6
8	30	77,3	5	77,4	17	30	92,5	5	85,9
9	30	77,3	5	77,4	18	30	97,4	5	90,4

Unter einem höheren Druck destillirt, erleidet diese wässrige Säure eine Änderung in der Zusammensetzung. Unter einem Druck von 1,83 M. Quecksilber erreicht die rückständige Flüssigkeit eine constante Zusammensetzung von 83,2 p.C. wirklicher Säure und siedet unverändert bei 134° C. Die folgenden Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie auf der vorigen Tafel.

II. Destillation von wässriger Ameisensäure unter höherem Atmosphärendruck.

1) 1,83 M. Quecksilberdruck.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	Nr.	I.	II.	III.	IV.
1	30	77,5	5	83,2	5	30	83,0	5	83,2
2	30	81,2	5	81,6	6	30	83,1	5	83,2
3	30	81,7	5	82,3	7	30	83,8	5	83,3
4	30	82,4	5	82,7					

2) Druck von 1,35 M. Quecksilber.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1	30	77,8	5	78,4
2	30	79,2	5	79,5
3	30	79,5	5	80,0
4	30	80,3	5	79,9

Die 80 p.C. wirkl. Säure enthaltende Flüssigkeit siegte unter einem Druck von 1,35 M. Quecksilber bei der unveränderlichen Temperatur von 124,1° C.

Um die Relation zwischen den Mengen Wasser und Säure zu bestimmen, welche in der Flüssigkeit vorhanden sind, die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erfahren, wurde trockne Luft durch wässrige Ameisensäure von verschiedener Stärke geleitet, bis die rückständige Flüssigkeit ihre Zusammensetzung nicht mehr veränderte. Die Resultate der Experimente befinden sich auf der folgenden Tafel, in welcher Columne I die Procente an wirklicher Säure angiebt, welche in der Flüssigkeit vor dem Durchströmen trockner Luft enthalten sind; Columne II giebt die Zeitdauer der durchströmenden Luft; Columne III die Temperatur der Flüssigkeit während des Experiments; Columne IV den Bruchtheil des ursprünglichen Volumens, auf welchen die Flüssigkeit schliesslich reducirt wurde, endlich Columne V die Procente wirklicher Säure, welche in der rückständigen Flüssigkeit enthalten waren.

III. Durchströmen trockner Luft durch wässrige Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.
1	77,3	24 Stunden	14°—15° C.	$\frac{1}{2}$	77,1
2	77,1	8	15° C.	$\frac{1}{2}$	68,4
3	68,4	24	12°—16° C.	$\frac{5}{8}$	61,2
4	61,0	8	12°—15° C.	$\frac{2}{3}$	60,3
5	60,3	16	14°—15° C.	$\frac{1}{2}$	60,4
6	58,9	24	14°—15° C.	$\frac{1}{2}$	59,6
7	59,6	16	12° C.	$\frac{1}{2}$	59,3

Aus den obigen Experimenten erhellte, dass Ameisensäure kein Hydrat einfacher atomistischer Constitution besitzt, welches einen constanten Siedepunkt hat, sondern dass eine beliebige Anzahl von Mischungen von Ameisensäure und Wasser gemacht werden kann, von denen eine, unter einem gegebenen Druck destillirt, keine Veränderung in der Zusammensetzung erleidet wird und daher bei einem unveränderlichen Punkt sieden muss. In dieser Beziehung also ist das Verhalten der Ameisensäure ganz analog den vorher geprüften wässrigen Säuren.

2) *Essigsäure.*

Es ist wohl bekannt, dass schwache Essigsäure bei der Destillation ein mehr wässriges Destillat und eine stärkere rückständige Säure liefert. Ebenso wird in den meisten Handbüchern angegeben, dass die wässrige Säure, welche 77 p.C. wirklicher Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) enthält, die grösste Dichte besitzt und in der auf ein Atom Wasser ($\text{H}_2\Theta$) ein Atom Säure kommt, destillirt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, und bei der unveränderlichen Temperatur von 104° C. siedet. Die folgenden Experimente zeigen, dass diese letztere Angabe nicht richtig ist, dass es vielmehr keine wässrige Essigsäure giebt, welche unverändert bei einer bestimmten Temperatur siedet, dass vielmehr Essigsäure und Wasser, in was für Verhältnissen sie auch mit einander gemischt sein mögen, durch Destillation getrennt werden können, so zwar, dass der Rückstand zuletzt aus Eisessig besteht. In dieser Weise unterscheidet sich die Essigsäure von allen vorher untersuchten wässrigen Säuren.

Die Analyse der wässrigen Essigsäure wurde mit titrirter Natronlösung ausgeführt:

1006 Aeq. drei Mal umkrystallisierten Eisessigs waren erforderlich, um mit 1000 Aeq. kohlensauren Natrons die neutrale Lakmusreaction zu geben.

I. Destillation wässriger Essigsäure unter gewöhnlichem atmosphärischen Druck.

1) Ein Liter wässriger Säure, enthaltend 32,5 p.C. wirklicher Säure, wurde destillirt; die successiven Destillate und der Rückstand wurden analysirt. Columne I giebt das Volumen des Destillates, Columne II die Procente an wirklicher Säure, welche jedes Destillat enthielt.

Nr.	I.	II.	Nr.	I.	II.
1	50	21,9	8	100	28,8
2	100	23,6	9	100	33,7
3	50	23,2	10	50	37,1
4	75	23,2	11	50	40,1
5	100	25,2	12	50	45,1
6	100	26,8	13	50	55,8
7	100	28,7			

Der Rückstand von 25 C.C. enthielt 80,3 p.C. wirklicher Säure.

2) 180 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 80,7 p.C. wirklicher Säure, wurden destillirt; drei successive Destillate enthielten resp. 73,1, 81,0, und 89,3 p.C. Säure; der Rückstand von 20 C.C. enthielt 96,1 p.C. Säure.

3) 270 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. wirklicher Säure, wurden destillirt; fünf successive Destillate enthielten 71,8, 74,4, 77,4, 81,6 und 85,2 p.C. wirklicher Säure; der Rückstand von 20 C.C. enthielt 97,9 p.C. Säure und erstarrte beim Erkalten.

4) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 77,5 p.C. Säure, begann zu sieden bei 103° C. (Barom. = 760 Mm.); bei der Destillation der auf $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen Volumens eingegengten Flüssigkeit stieg die Temperatur bis 113° C., und der Rückstand enthielt 96,3 p.C. Säure.

5) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 79,0 p.C. Säure, begannen bei 103,3° C. zu sieden; bei Concentration bis auf $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen Volumens stieg die Temperatur bis 112° C., und der Rückstand enthielt 96,3 p.C. Säure.

6) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 80,0 p.C. Säure, begannen bei 104° C. zu sieden; bei Concentration bis auf $\frac{1}{2}$ stieg der Siedepunkt bis 114° C. und der Rückstand enthielt 96,8 p.C. Säure.

7) 250 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 88,2 p.C. Säure, liessen bei der Destillation bis zu 15 C.C. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 98,6 p.C. wirklicher Säure enthielt.

8) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 96,7 p.C. Säure, liessen bei der Destillation bis zu 15 C.C. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 98,8 p.C. wirklicher Säure enthielt.

9) 50 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 91,7 p.C. Säure, liessen, bis zu 15 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,6 p.C. wirklicher Säure enthielt.

Aus diesen Bestimmungen ersieht man, dass wässrige Essigsäure, unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck destillirt, in Wasser und Eisessig zerfällt. Das nämliche Resultat wurde sowohl durch Destillation bei höherem Atmosphärendruck, als auch bei niedrigerem Druck erhalten, wie die folgenden Zahlen zeigen.

II. Destillation wässriger Essigsäure unter höherem Atmosphärendruck.

Druck = 1,340 M. Quecksilber.

1) 60 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. Säure, liessen, bis zu 15 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, der 95,3 p.C. Säure enthielt.

2) 60 C.C. einer Flüssigkeit, enthaltend 90,7 p.C. Säure, lieferten, bis zu 10 C.C. abdestillirt, einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,3 p.C. Säure enthielt.

III. Destillation von wässriger Essigsäure unter geringerem Druck als 760 Mm. Quecksilber.

Druck = 40 Mm. Quecksilber.

1) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 81,4 p.C. Säure, lieferten einen Rückstand von 5 C.C., enthaltend 92,5 p.C. wirklicher Säure.

2) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 89,7 p.C. Säure, geben bei der Destillation einen Rückstand von 5 C.C., enthaltend 95,1 p.C. Säure.

3) 50 C.C. Flüssigkeit, enthaltend 95,8 p.C. Säure, geben bei der Destillation einen Rückstand von 5 C.C., welche beim Erkalten erstarrten und 99,4 p.C. Säure enthielten.

Die folgenden Bestimmungen des specifischen Gewichts verschiedener wässriger Essigsäuren, welche der Relation von $C_2H_4O_2$ auf 1 At. H_2O nahe stehen, stimmen genau mit Van Toorn's Resultaten (s. dies. Journ. VI, 171) überein und zeigen, dass die wässrigen Säuren, welche 76,5—80,0 p.C. wirkl. Säure enthalten dieselbe specifische Dichte besitzen, so dass kein Maximum der Dichte genau der Verbindung von 1 Atom Wasser und 1 Atom Säure entspricht.

Procente wirkl. Säure.	Specifische Dichte bei 15,5° C.
76,5	{ 1,0751 1,0753
77,5	{ 1,0754 1,0754
79,0	1,0754
80	1,0754
98,5	1,0597
100,0	{ 1,0563 1,0675

XXIII.

Chemische Notizen.

Von
H. Ritthausen.

I. Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims.

Die Elementaranalyse des Pflanzenleims (ausgeführt unter Anwendung von O-Gas) hat folgende Resultate gegeben:

1) Pflanzenleim mit 18,13 p.C. N, 0,92 p.C. S, 0,26 p.C. Asche (nach meinen früheren Mittheilungen, dies. Journ. LXXXVI, 258, unter 2), bei 130° getrocknet.

a) 0,282 Grm. gaben 0,541 CO₂, 0,1945 HO oder 0,147 C, 0,0216 H.

b) 0,2715 Grm. gaben 0,5215 CO₂, 0,170 HO oder 0,1422 C, 0,0188 H.

2) do. mit 17,91 p.C. N, 0,78 S, 0,26 p.C. Asche (dies. Journ. LXXXVI, 258 unter 1), bei 130° getrocknet.

0,355 Grm. gaben 0,6845 CO₂, 0,226 HO oder 0,1867 C, 0,0251 H.

Hieraus ergiebt sich als procentische Zusammensetzung:

	1.		Im Mittel.		Nach Abrechnung d. Asche. p.C.
	a.	b.	2.	p.C.	
C	52,48	52,40	52,59	52,49	52,6
H	7,66 *)	6,92	7,07	6,97	7,0
N	18,13		17,91	18,02	18,06
S	0,92		0,78	0,85	0,85
O	21,29	21,37	21,39	21,41	21,49
Asche	0,26		0,26	0,26	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Günsberg **) erhielt bei der Analyse verschiedener Producte die Zahlen:

$$\begin{array}{ll} C = 52,56 & 52,68 \\ H = 6,77 & 6,88 \\ N = 17,45 & 17,78 \end{array}$$

*) Diese Zahl ist allem Anschein nach zu hoch und bei Berechnung der Mittelzahlen nicht berücksichtigt.

**) Dies. Journ. LXXXV, 224—225.

Die Uebereinstimmung zwischen den C- und H-Bestimmungen in meinen und Günsberg's Analysen ist befriedigend, nur bei den für N gefundenen Zahlen zeigen sich grössere Differenzen. G. fand 17,45—17,78 und 17,87 p.C. N; da sich einige dieser Bestimmungen den meinigen (17,91, 18,09, 18,13 p.C.) sehr nähern, so scheint es unzweifelhaft, dass einige der von ihm untersuchten Präparate noch nicht völlig rein, oder auch in Folge des Kochens mit Wasser ein wenig zersetzt waren.

Aller von mir dargestellte Leim enthält Schwefel.

II. Reactionen des Pflanzenleims.

a) Verhalten des festen und trocknen Leims.

Gelind erhitzt schmilzt die Masse, zersetzt sich aber bald unter starkem Aufschäumen, nach stärkerem Erhitzen mit Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle.

Concentrirt Salzsäure löst in der Wärme zu einer klaren Flüssigkeit von bläulicher Färbung mit deutlichem Schimmer von Braun.

In *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. erfolgt nach kurzem Kochen vollständige Lösung zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich nach dem Erkalten nur wenig trübt, mit Wasser vermischt aber gelbe Flocken abscheidet. Diese lösen sich, abfiltrirt von der gelben salpetersauren Flüssigkeit in KO mit bräunlich-gelbrother Farbe. Während der Auflösung in Salpetersäure bläht sich der Leim stark auf. Dämpfe von Unteralpetersäure bilden sich in nur geringer Menge.

Verdünnte *Phosphorsäure* wirkt in der Kälte langsam und kaum wahrnehmbar, löst aber beim Kochen zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten Leim scheinbar unverändert fallen lässt.

Weinsäure (kalt gesättigte Lösung) löst beim Kochen völlig klar; die Lösung ändert sich nicht durch Erkaltung.

Essigsäure löst unter allen Verhältnissen leicht und vollständig klar mit schwach gelblicher Färbung. Die Einwirkung der *Kleesäure* dagegen ist sehr unbedeutend.

Kali und *Natron* wirken selbst in sehr geringer Menge, und sehr verdünnt angewandt, leicht lösend, in der Kälte

ohne den Pflanzenleim zu verändern, in der Hitze unter Zersetzung. 1 Grm. trockner reiner Leim gab mit 22 C.C. Kalilauge, die 0,0438 Grm. KO enthielten, übergossen, innerhalb 12 Stunden ohne Erwärmung eine klare, stark gelb gefärbte Flüssigkeit von noch alkalischer Reaction; die Lösung zeigte mit Nitroprussidnatrium vermischt keine Reaction auf Schwefel, die aber nach kurzem Erhitzen derselben deutlich hervortrat, sehr schön nach Erhitzen mit überschüssiger reiner Kalilauge. Nach Uebersättigung mit Essigäsüre fällt der Leim bei Zusatz von Ammoniak mit allen ursprünglichen Eigenschaften.

Ammoniak löst weniger leicht als KO und NaO und niemals klar.

Kalk- und *Barytwasser* lösen merkliche Mengen von Leim auf und geben verdünnt, sowie in genügender Menge angewandt, klare Flüssigkeiten von etwas gelblicher Farbe.

In Salzlösungen, selbst wenn sie nur wenig Salz enthalten, ist, soweit ich beobachten konnte, der Leim schwerlöslich oder ganz unlöslich.

Frisch gefällter Leim wird von den angegebenen Lösungsmitteln viel schneller und leichter gelöst als getrockneter (durch absoluten Alkohol entwässert).

Mit dem Millon'schen Reagens gibt frisch gefällter Leim oder im Hydratzustande die bekannte schön rothe Färbung, getrocknete Stücke dagegen färben sich braunroth, welche Farbe beim Kochen in Folge von Zersetzung zum Theil verschwindet.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Zuckerlösung zeigt sich vorübergehend gelbe und rothe Färbung, bald aber, nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, tritt das bekannte schöne Violett hervor*); die Lösung, welche in etwa 24 Stunden erfolgt, ist dunkelviolettroth gefärbt, wie auch Günsberg angiebt.

* Günsberg giebt (dies. Journ. LXXXV, 227) den Verlauf dieser Reaction anders an: „Mit etc. — färbt sich der Körper nicht violett; allein der Körper löst sich in der SO₃ allmählich, und in dem Maasse, als er sich löst, färbt sich die Lösung anfangs rosenroth und nach vollständiger Lösung (welche etwa nach 24 Stunden erfolgt) dunkelviolettroth“. — Ich habe in allen Versuchen die Reaction, wie oben angegeben, erhalten.

b) Reactionen der wässrigen, essigsauren, alkoholischen Lösung und der Lösung in Kali.

In kaltem Wasser lösen sich nur sehr geringe Mengen Pflanzenleim auf; doch giebt Gerbsäure noch eine immerhin bemerkenswerthe Fällung von weissen Flocken.

Basisch-essigsaurer Bleioxyd, Quecksilberchlorid, schwefelsaurer Zinkoxyd, salpetersaurer Silberoxyd, verursachen nur sehr schwache Trübung; in heißer gesättigter Leimlösung wird nur durch schwefelsaurer Zinkoxyd eine stärkere Trübung hervorgebracht. Salpetersaurer Quecksilberoxyd trübt sehr stark und scheidet nach einiger Ruhe unter Klärung der Flüssigkeit, weisse Flocken ab.

Die violblaue Färbung, welche beim Kochen von essigsaurer Leimlösung nach Zusatz von wenig Kupfervitriol und Kali sich bildet, ist bei kalt gesättigter Lösung in Wasser kaum wahrnehmbar, deutlich hervortretend bei heiß gesättigter Solution.

Schwefelsaurer Eiseinoxid mit Ammon vermischte bis zur blutrothen Färbung giebt zu Leimflüssigkeit hinzugefügt beim Kochen die für thierischen Leim bezeichnende Reaction d. h. einen orangefarbigen bis bräunlichen Niederschlag, welcher sich zu einer etwas elastischen Masse zusammensetzt.

Die Lösung in Kali giebt mit den meisten Metallsalzen käsigflockige Niederschläge: Quecksilberchlorid fällt weiss, salpetersaurer Quecksilberoxyd weiss, flockig zusammenballend; ähnlich fallen Bleiessig, Zinkvitriol, salpetersaurer Silber; Platinchlorid, Kupfervitriol, Eisenchlorid geben farbige Niederschläge (gelb — blau — gelbbräunlich); wässrige und alkoholische Jodlösung fällen nicht, scheiden aber bräunliche Flocken ab, wenn noch wenig Jodkalium zugesetzt wird.

Kohlensäure oder lösliche kohlensaure Salze, essigsaurer Blei, Alaun, Ferrocyan-Kalium, Kalksalze etc., trüben die Lösung, die sich indess unter Abscheidung unveränderten Leims nach einiger Zeit völlig klärt.

In essigsaurer Lösung bewirken die meisten der genannten Metallsalze Abscheidung unveränderten Leims; nach

Zufügung der Salzlösung erscheint sie milchig trübe, klärt sich aber nach längerem Stehen, indem sich der Leim klar und firnissartig absetzt. Quecksilberchlorid trübt gar nicht fällt aber nach Zusatz von KO weisse käsige Flocken. Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd, mit etwas Ammon vermischt, geben beim Kochen mit der Lösung die oben bezeichneten Niederschläge. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sofort starke Fällung in weissen käsigen Flocken.

Bei alkoholischer Lösung, die nur wenig Alkohol enthielt, beobachtete ich Trübung nur durch Sublimat und Eisenchlorid, Fällung durch salpetersaures Quecksilberoxydul.

III. Zur Darstellung des Pflanzenleims.

Die Form dieser Substanz, in welcher sie dem thierischen Leim oder der Gelatine des Handels täuschend ähnlich erscheint, gewinnt man am besten, wenn man gesättigte alkoholische Lösung in flachen Gefäßen, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; während des Trocknens löst sich die dünne Platte in Folge starker Zusammenziehung von selbst von der Unterlage los. Die Masse ist in nicht zu dicker Schicht klar und durchsichtig, etwas gelblich oder auch schmutzig-gelb gefärbt und sehr spröde.

IV. Cholesterin im Fett des Weizens.

In meinen ersten Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers*) gedachte ich eines in *blattrigen Krys-tallen* auftretenden Fettes, das aus dem gelben ölichen Fettgemisch sich ausscheidet und aus einer ätherischen Lösung bei sehr langsamer Verdunstung des Aethers einmal in $1\frac{1}{2}$ Zoll langen sehr dünnen Krystallen von sehr geringer Masse erhalten wurde.

Es gelang, die Krystalle durch Filtriren und wiederholtes Auflösen der auf dem Filter zurückgebliebenen Masse in Aether und Auskrystallisiren bei langsamer Verdunstung

*) Dies. Journ. LXXXV, 212.

Journ. f. prakt. Chemie. LXXXVIII. 3.

des Lösungsmittels zu isoliren und in reinem Zustande zu gewinnen.

Die Krystalle lösen sich leicht in Aether, schwieriger in absolutem Alkohol; wässriger Alkohol fällt aus der Lösung in Aether die Substanz in sehr kleinen blättrigen perlmutterglänzenden Krystallen, wogegen sie bei langsamer Verdunstung des Aethers in lose bedecktem Gefäß in ziemlich grossen dünnen Blättern, deren Winkel messbar scheinen, und die einzeln betrachtet klar und glänzend sind, in Masse weisslich und perlmutterglänzend, krystallisiert erhalten wird.

Die Ausbeute aus etwa 15 Pfd. Weizenmehl betrug im Ganzen nur einige Decigrammen, so dass es unmöglich war, die Natur der Substanz genauer durch Analyse festzustellen.

Nachdem Bencke^{*)} Cholesterin als Bestandtheil in verschiedenen Pflanzenfetten aufgefunden, war es mir bei dem ausgezeichneten Aussehen der von mir erhaltenen Substanz höchst wahrscheinlich, dass diese *Cholesterin* sei.

Ich prüfte sie mittelst der von H. Schiff für Cholesterin angegebenen Reaction^{**)}; das Gemisch von 3 Vol. concentrirter SO₂ und 1 Vol. mässig verdünnten Eisenchlorids gab bei vorsichtigem Verdampfen *violette* bis *blaue Färbung*. Diess Verhalten, so wie das gegen NO₅ und Ammon, gegen verdünnte SO₃ (nach Moleschott^{***}) lassen keinen Zweifel, sofern die Reactionen charakteristisch sind, dass die Substanz *Cholesterin* sei.

Bei Behandlung mit SO₂ tritt schwach ein an Benzoësäure erinnernder stechender Geruch auf; möglicherweise ist die Substanz eine der Verbindungen des Cholesterins mit Benzoësäure, welche Berthelot künstlich darstellte[†] — ein *Cholesterid*.

Da mir nur sehr geringe Menge Substanz zur Verfügung steht, vermag ich nicht zu entscheiden, ob eine Täuschung vorliegt oder nicht.

^{*)} Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXII, 249.

^{**) Dies. Journ. LXXXII, 384.}

^{***} Dies. Journ. LXIV, 405.

[†] Dies. Journ. LXXVII, 3.

V. Trimethylamin aus Weizenbrand.

Im Jahre 1857 hatte ich Gelegenheit, von einem stark brandigen Weizenfelde, das den eigenthümlichen Fischgeruch weit hin verbreitete, selbst so viel brandige Körner zu sammeln, dass ich eine kleine Quantität Trimethylamin, welches ich als Ursache des Gestankes ansah, darstellen konnte. Ich destillirte mit Kalkmilch und liess das Flüchtige durch Salzsäure gehen; der unangenehme Fischgeruch trat dabei äusserst intensiv auf, und bei der grossen Flüchtigkeit der Base wurde durch ClH, wie es schien, nicht die ganze Menge derselben gebunden. Die Salzsäure dampfte ich, nach Zusatz von PtCl_2 , vorsichtig bis nahe zur Trockne, versetzte dann mit absolutem Alkohol und Aether, wobei *Platinsalmiak* ungelöst blieb (der Pt-Gehalt dieses Rückstandes ergab sich nach einer Bestimmung zu 44,1 p.C., denn 0,752 Grm. gaben 0,332 Grm. Pt), die sonst noch vorhandenen Salze aber sich lösten. Aus dieser Lösung wurde nach vorsichtigem Zusatz kleiner Mengen Platinchlorid durch Verdampfen, Auflösen in wenig absolutem Alkohol ein Platinsalzrückstand endlich erhalten, der 36,9 p.C. Pt enthielt: 0,103 Grm., gaben 0,038 Pt = 36,9 p.C.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}\text{PtCl}_2$ verlangt 37,3 p.C. Pt.

Zu untersuchen, ob die Base Trimethylamin oder Propylamin sei, habe ich damals unterlassen, da ich auf Grund der Untersuchungen von Hoffmann, Winkler ohne Weiteres angenommen, dass sie Trimethylamin sei. Später fand ich im Jahresbericht von Kopp, Liebig und Wöhler, 1854, p. 479 die Notiz, dass Walz im Brand des Weizens, des Spelzes und der Gerste Propylamin durch Destillation mit Alkalien erhalten. Eine im Jahr 1861 versuchte Darstellung der Base aus allerdings nur kleinen Quantitäten brandiger Körner von starkem Geruch, lieferte zu wenig Material, als dass ich die Probe mit Jodmethyl sicher ausführen konnte. Propylamin ist indess nur in wenigen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen worden.

XXIV.

Ueber die Verwandlung des Glycerins in
Zucker ausserhalb des thierischen
Organismus.

Von

Cand. med. Perls*).

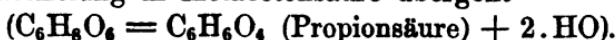
(Aus d. Königsb. medic. Jahrb. Bd. III, p. 341.)

Im Archiv für holländ. Beitr. (Bd. III, Heft I, 1861) hat J. van Deen darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man durch eine verdünnte Glycerinlösung den galvanischen Strom gehen lässt, oder eine Lösung von 1 Theil NO_5 und 3 Theile Glycerin erwärmt, man eine Substanz erhält, die die chemischen Zuckerproben giebt, gährungs- und krySTALLisationsfähig ist. Er meint in dieser Substanz einen nicht depolarisirenden Zucker gefunden zu haben, der der von Lehmann (Handb. d. physiolog. Chem. 1859, p. 134) vermuteten Zwischenstufe $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ zwischen Glycerin ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$) und Glycerinsäure ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8$) entspricht. Die Bildung dieses Zuckers sollte über die Function der Leber einen wichtigen Aufschluss geben, und musste daher einer näheren Untersuchung würdig erscheinen. Verschiedenes in van Deen's Angaben erregte mir jedoch sogleich einige Zweifel.

* Ich veranlasste Herrn Perls im Anfange dieses Jahres die Angaben van Deen's zu prüfen und erhielt von ihm bereits im Juli ein Manuscript, welches die Resultate seiner Untersuchungen zusammenstellte. Der Druck desselben verzögerte sich leider, und so kam es, dass durch die seitdem publicirte Arbeit Dr. Huppert's die ganze Frage bereits ihre Erledigung fand, bevor Perls' Angaben mitgetheilt werden konnten. Da jedoch die letzteren Einzelnes geben, was wir in Huppert's Abhandlung vermissen, die Bestätigung aber der letzteren in ihren wesentlichen Punkten durch eine ganz selbstständige anderweitige Untersuchung bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wohl von Werth erscheint, so stehe ich nicht an, auch jetzt noch die vorstehende Mittheilung zu veröffentlichen.

v. Wittich.

1) Die Beobachtung der Gährungsfähigkeit vor Allem beruht auf einem Irrthum. Lässt man nämlich jene Flüssigkeit mit Hefe an einem warmen Orte stehen, so entwickelt sich allerdings eine nicht unbeträchtliche Menge Gas, aber selbst nach 14 Tagen noch besitzt sie eine nicht geringere Reductionsfähigkeit, wenn man Kali und Kupfervitriol hinzusetzt als am Anfang. Die reducirende Substanz geht also nicht in Gährung über; die Gasentwickelung stammt erstens von dem hinzugesetzten Fermente, zweitens aber und hauptsächlich von dem noch nicht oxydirten Glycerin selbst, das bekanntlich, mit Hefe gemischt, unter Gasentwickelung in Metacetonsäure übergeht



2) Auf die Bereitung des vermeintlichen Zuckers durch Vermischung mit Salpetersäure kommt van Deen durch folgenden Schluss:

Debus (Philos. Magaz. Vol. XV. Nr. 99. p. 196 und dies. Journ. LXXV, 299) und Sokolof (Bullet. de St. Petersbourg No. IV. 384 und dies. Journ. LXXV, 302) haben aus einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Salpetersäure die höhere Oxydationsstufe (Glycerinsäure) erhalten, die niedrigere (Zucker) wird daher erhalten werden, wenn man etwa 3 Theile Glycerin mit 1 Theil Salpetersäure mischt. Dieser Schluss bewährt sich aber in praxi als vollständig falsch; denn beide Mischungen reduciren gleichmässig stark Metalle.

3) Dieser letztere Umstand führte mich auf den Gedanken, dass die Glycerinsäure selbst die *Materia peccans* sei. Van Deen hat diesen Gedanken dadurch zurückzuweisen gesucht, dass seine Substanz schon in der Kälte reducirt, die Glycerinsäure dagegen nach Warren de la Rue und Hugo Müller erst beim Kochen Kupferoxydul ausscheidet. Hätte van Deen zur Controle sich die Glycerinsäure dargestellt, so hätte er gefunden, dass bei unreiner Darstellung dieselbe auch oft schon in der Kälte reducirt; bei reiner dagegen, d. h. gehörigem Umkristallisiren des glycerinsauren Kalkes, aus welchem Salze man eben die Säure erhält, dieselbe gar nicht reducirt.

4) Van Deen behauptet, seine Substanz sei krystallisationsfähig, die Krystalle aber reduciren nicht in der Kälte, ebenso wie Traubenzucker nicht in der Kälte reducirt, wenn er nicht in gehöriger Menge vorhanden sei! Diess ist ein zu arger Widerspruch. Die Krystalle werden erhalten, wenn man ein Gemenge jener Substanz mit Alkohol längere Zeit stehen lässt. Diese Krystalle reduciren aber gar nicht mehr, wenn man sie ordentlich umkrystallisiert, und haben, unter dem Mikroskop, die Form des — in Alkohol unlöslichen — glycerinsauren Kalzes. Van Deen scheint die beim Auflösen jener Substanz in Alkohol sogleich entstehende Trübung von glycerinsaurem Kalk abfiltrirt zu haben; wenn er aber damit das Salz vollständig entfernt zu haben glaubt, so ist das ein Irrthum.

5) Destillirt man jene Substanz, so geht alle reducrende Masse in die Vorlage über.

Diese Resultate meiner in der ersten Hälfte vorigen Jahres im Königsberger physiolog. Laboratorium angestellten Versuche, fand ich durch die jüngst, im 4. Heft des Archivs für Heilkunde (3. Jahrgang), erschienene Arbeit von Dr. Huppert in Leipzig im Allgemeinen vollständig bestätigt. Ich fand auch wie er, dass die fragliche Substanz nicht nur Kupfer-, sondern auch Silber- und Goldsalze reducirt, und allerdings, wie van Deen vermutete, ein Aldehyd ist, ohne aber als Zucker — zumal Traubenzucker — gelten zu können.

Ich habe diese Beobachtungen sowohl an dem elektrolytisch behandelten Glycerin gemacht, als an dem mit Salpetersäure erwärmtten. Was die Elektrolyse betrifft, so wird durch dieselbe nicht das Glycerin selbst zersetzt, sondern nur das mit demselben vermischt und zur Operation in bestimmter Menge (wenigstens $\frac{1}{2}$ der Mischung, am besten $\frac{1}{4}$, nicht wie van Deen angiebt $\frac{9}{10}$) nothwendige Wasser, und der Sauerstoff in *statu nascente* oxydirt das Glycerin. Dem entsprechend fand ich auch stets, wenn ich die beiden Pole durch eine wasserdichte, mit Collodium bestrichene Thonplatte, oder ein mit Collodium bestrichenes Amnionhäutchen trennte, dass die reducirende Substanz sich nur

in der Hälfte der Flüssigkeit vorfand, in welche die positive Elektrode tauchte.

Es entsteht somit bei der Oxydation des Glycerina neben der Glycerinsäure ein flüchtiges Aldehyd, das als solches Metalloxyde reducirt. Was die Pettenkofer'sche Probe anbetrifft, so giebt dieselbe in diesem Falle so undeutliche Resultate, dass sie nicht als Charakteristicum für Zucker gelten kann.

Am Schlusse des Jahres 1861 hat von Gorup-Besanez in den Ann. d. Chem. u. Pharm. einen Aufsatz „über die Verwandlung des Mannits durch Platinmohr“ veröffentlicht (d. J. LXXXIV, 462), in welchem er angiebt, dass bei dieser Verwandlung neben der Mannitsäure sich noch ein eigenthümlicher Zucker „Mannitose“ bildet, der alkalische Kupferoxydlösung in der Kälte reducirt, Gallensäuren bei Gegenwart von Schwefelsäure roth färbt, gährungsfähig ist, aber optisch keine Wirkungen zeigt, auch nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Wie die starke Analogie zwischen Glycerin und Mannit mich anfangs hierin einen Beleg für van Deen's Ansicht sehen liess, so bestärkt dieselbe mich jetzt in der Vermuthung, dass es mit diesem Mannitzucker ebenso sich verhält, wie mit dem vermeintlichen Glycerinzucker; und wenn auch die Autorität eines Chemikers wie Gorup-Besanez solche Vermuthungen nicht auftauchen lassen sollte, so behalte ich es mir doch vor, in der nächsten Zeit entsprechende Versuche darüber anzustellen.

N a c h s c h r i f t .

In Bezug auf die angebliche Zuckerbildung aus Glycerin habe ich ebenfalls eine Reihe Versuche angestellt, in denen Glycerin jedoch nur der Elektrolyse unterworfen wurde. Der betäubende Geruch, der bei der Zerlegung des mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Glycerins mittelst sechs kleiner Grove'scher Elemente entsteht, ähnelt dem des Aldehyd, zuweilen dem des Aethers im Leidenfrost'schen Tropfen, aber auch dem des Acrols. Ich suchte mich zunächst darüber zu vergewissern, ob Acrol,

rein und frisch dargestellt, die alkalische Kupferoxydlösung reducire. Diess geschieht in der That in gelinder Wärme aber nicht so rapid als durch die elektrolysierte Glycerinflüssigkeit. Beide stimmen übrigens in ihrem Verhalten gegen ammoniakalische Silbersalzlösung überein.

Die reducirende Kraft der 12 Stunden elektrolysierten Glycerinlösung ist so gross, dass die Kupferlösung theilweise selbst zu Metall reducirt wird. Eben so fällt sie aus dem mit Natronlauge vermischten Goldchlorid sofort Gold, schwächer wirkt sie auf Platinchlorid und auf Quecksilberchlorid reducirend.

Trotz der Aehnlichkeit des Acrols in Bezug auf seine reducirende Wirkung und seinen Geruch scheint es doch zweifelhaft, ob auf seine Rechnung allein die reducirenden Eigenschaften der elektrolysierten Glycerinlösung zu setzen sind. Denn diese letztere, welche während zweier Monate mittelst vier Meidinger'scher Elemente gewonnen war, behielt Tage lang ihren Geruch nach Acrol bei, gab bei der Destillation im Wasserbade ein Destillat, welches Kupfersalz reducirete, und hinterliess einen Rückstand, der ebenfalls noch reducirete.

Es mag daher der dem Acrol ähnlich riechende Stoff — sei er Acrol oder ein aldehydähnlicher Körper — seinen Antheil an jener Reduction haben; jedenfalls ist auch eine nicht flüchtige reducirende Verbindung vorhanden.

Ich versuchte dieselbe zu isoliren dadurch, dass ich die elektrolysierte Glycerinflüssigkeit mit kohlensaurem Baryt absättigte. Aber vergeblich. Das neutrale Filtrat lieferte eine syrupsdicke, geschmacklose Masse, die nach langem Stehen über Schwefelsäure sich nicht veränderte, und bei Zusatz von Alkohol ein weisses amorphes Barytsalz fallen liess, welches keine reducirenden Eigenschaften mehr besass.

Werther.

XXV.

Ueber die Zusammensetzung des amorphen
Niederschlages von harnsauren Salzen im
gesunden Urin.

Von
Bence Jones.

(*Journ. of the Chem. Soc. XV, 201.*)

Es erschien mir lange schon wünschenswerth, dass die Zusammensetzung des Bodensatzes, der sich aus gesundem Urin beim Erkalten bildet, von Neuem untersucht werden möchte. Sehr wenige Analysen dieser Substanz sind veröffentlicht worden, grosse Meinungsverschiedenheit über ihre Zusammensetzung existirt noch jetzt, und eine klarere Kenntniss über diesen Punkt könnte zu irgend einem praktischen Resultat führen.

In England hat man auf die Autorität Prout's diesen körnigen Bodensatz als harnsaures Ammoniumoxyd angesehen; vor vielen Jahren zeigte ich, dass er harnsaures Ammoniumoxyd sein könnte, welches durch die Gegenwart von Chlernatrium in seiner Form verändert wäre. In Deutschland hat man auf die Autorität von Heintz diesen Bodensatz als harnsaures Natron angesehen; aber obgleich Heintz zeigt, dass harnsaures Natron ebenso wie harnsaures Ammoniumoxyd, wenn es sich aus einer Lösung von Chlornatrium oder Chlorammonium abscheidet, ein körniges statt des gewöhnlichen krystallinischen Aussehens besitzt, und dass der amorphe Niederschlag daher modifirtes harnsaures Natron sein dürfte, giebt er doch Analysen, welche beweisen, dass der gewöhnliche Niederschlag eine weit complicirtere Zusammensetzung besitzt. In zwanzig verschiedenen Untersuchungen fand er immer Ammoniak egenwärtig. Natron wurde immer gefunden und Kali, Kalkerde, Magnesia wurden nachgewiesen. Der Aschenetrag variirte von 2,98 bis 8,02 p.C. Er sagt, dass der Bodensatz aus harnsaurem Ammoniumoxyd, harnsaurem Natron, harnsaurer Kalkerde und seltener auch aus harn-

saurem Kali und harnsaurer Magnesia besteht (Müller's Archiv für Anatomie, 1845, p. 246).

Scherer giebt (im Constatt's Jahresber. für 1849) vier Analysen, obgleich die Analyse 1 und 4 als dieselben erscheinen. Er beweist auch, dass der körnige Absatz ein zusammengesetztes Gemenge ist und dass der Betrag jeder der verschiedenen Basen und die Summe aller Basen sehr variabel ist.

Die Zahlen, die er erhielt, waren folgende:

Harnsäure	82,89	80,02	81,31	82,89
Ammoniak	2,23	8,29	7,09	2,23
Kali	2,04	1,38	2,80	2,04
Natron	0,55	2,05	0,17	0,55
Kalkerde	0,56	0,34	0,26	0,55
Phosphorsaurer Kalk	0,37			
Oxalsaurer Kalk	0,33			
Färbende Substanz und Verlust	11,03	5,20	7,86	11,74

Der Absatz aus gesundem Urin wurde folgender Prüfung unterworfen:

Qualitative Bestimmung. Ich liess den Niederschlag sich absetzen. Der klare Urin wurde abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Als der Niederschlag gut ausgewaschen war, wurde er in einem Uhrglas bei Lufttemperatur getrocknet. Wenn irgend welche Harnsäurekrystalle durch das Mikroskop entdeckt wurden, wurde der Bodensatz nicht zur Analyse verwandt. Krystalle von oxalsaurem Kalk wurden fast immer gefunden. Nachdem eine hinreichende Menge des Niederschlags gesammelt worden war, wurde

1) ein Theil geglättet und hinterliess eine stark alkalische Asche.

2) Ein anderer Theil wurde in Wasser aufgelöst und gekocht; ein ziemlicher Anteil blieb ungelöst. Der unlösliche Anteil erwies sich als Harnsäure. Die wässrige Lösung gab beim Erkalten einen amorphen Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, ein Theil wurde geglättet und hinterliess eine stark alkalische Asche; ein anderer Theil, in Wasser aufgelöst, wurde mit Salzsäure versetzt, welche eine Abscheidung von Harnsäure bewirkte.

3) Eine dritte Portion wurde auch mit Wasser gekocht; die Harnsäure durch Filtration getrennt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft; Ammoniak war deutlich im Rückstand wahrnehmbar.

Daher scheint es, dass dieser amorphe Bodensatz durch Kochen mit Wasser zersetzt wird, indem er Harnsäure absetzt, und dass er fixes und flüchtiges Alkali enthält.

Quantitative Bestimmungen wurden gemacht, um den Betrag von fixem und flüchtigem Alkali zu ermitteln und zu prüfen, ob der Betrag von Harnsäure hinreichend oder mehr als hinreichend wäre, um saure harnsaure Salze zu bilden.

Als eine hinlängliche Menge Substanz gesammelt war, wurde sie durch Essigsäure zersetzt. Die klare Lösung wurde von der Harnsäure und dem oxalsauren Kalk abfiltrirt. Um den oxalsauren Kalk aufzulösen, wurde die Harnsäure mit Salzsäure behandelt, in Kali aufgelöst, mit Salzsäure niedergeschlagen, filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die klare essigsäure Lösung wurde mit Salzsäure vermischt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen filtrirt, um die färbende Substanz zu sondern; hierauf wurde die Flüssigkeit möglichst concentrirt und mit einer Lösung von Platinchlorid und einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether versetzt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und zur Rothgluth erhitzt; das zurückbleibende Platin wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und das Gewicht des Platins dann bestimmt.

Die salzaure Lösung, welche von dem Platin abfiltrirt worden, wurde verdampft und das Kali durch Platinechlorid niedergeschlagen, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und zur Rothgluth erhitzt; der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt und das Platin hierauf bestimmt. Dies gab den Betrag an Kali und durch Subtraction dieses von dem vorher gefundenen Platin, gab die Differenz den Betrag an Ammoniak. In der analysirten Substanz konnte kein Kalk gefunden werden.

Die von dem ersten Platinniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet und der Rückstand bei gelinder Temperatur geäugt, dann wurde er mit Salzsäure gekocht, die Lösung durch ein Paar Tropfen Schwefelsäure zersetzt, zur Trockne verdampft, zur Rothglut erhitzt und gewogen. Aus dem Betrag von schwefelsaurem Natron wurde das Natron berechnet. Die verschiedenen Theile von amorphen Niederschlägen, welche für die erste Analyse gebraucht wurden, wurden bei Lufttemperatur getrocknet.

1. Analyse.

Harnsäure	15,24	Grs.
Platin des ersten Niederschlags	2,53	"
zweiten "	1,20	"
Daher Kalium	0,51	"
Ammonium	0,22	"
Das Gewicht des schwefels. Natrons war	0,56	"
Also Natrium	0,18	"

Daher enthielt der Bodensatz:

Kalium	0,51	
Natrium	0,18	
Ammonium	0,22	
Harnsäure	15,24	

2. Analyse.

Um jeden Verlust von Ammoniak beim Trocknen zu vermeiden, wurde der feuchte Bodensatz mit verdünnter Essigsäure vermischt, sobald er mit Alkohol gewaschen worden war.

Harnsäure	21,92	Grs.
Platin des ersten Niederschlags	7,02	"
zweiten "	2,28	"
Daher Kalium	0,91	"
Ammonium	0,81	"
Gewicht des schwefelsauren Natrons	1,34	"
Also Natrium	0,43	"

Daher enthielt der Bodensatz:

Kalium	0,91	
Natrium	0,43	
Ammonium	0,81	
Harnsäure	21,92	

3. Analyse.

Der nicht getrocknete Bodenabsatz wurde gleich nach dem Waschen mit Salzsäure vermischt.

Der Bodensatz enthielt:

Kalium	0,856
Natrium	0,273
Ammonium	0,203
Harnsäure	15,56

Zusammengestellt in 100 Theilen:

	I. Analyse.	II.	III.
Harnsäure	94,36	91,06	92,11
Kalium	3,15	3,78	5,06
Natrium	1,11	1,87	1,20
Ammonium	1,36	3,36	1,61

Wenn der Betrag von Harnsäure, welche erforderlich ist, um mit den Basen saure Verbindungen zu geben, von dem Totalbetrag der Harnsäure, welche Scherer in dem Bodensatz fand, und derjenigen, welche in meinem Laboratorium gefunden ist, abgezogen wird, so ergiebt es sich, dass weit mehr Harnsäure gegenwärtig ist, als zur Bildung von sauren harnsauren Salzen erforderlich ist. So ist in Scherer's Analysen das Verhältniss gebundener Harnsäure zu freier wie 1 : 1,1 und in meinen Analysen wie 1 : 1. (Es folgen im Original die detailirten Rechnungen.)

Es folgt ganz klar aus diesen Analysen, dass Gemische von verschiedenem Betrag an harnsauren Salzen und Harnsäure den amorphen Bodensatz des Urin bilden. Dass der amorphe Niederschlag sich oft in seinen Reactionen von einer Mischung saurer harnsaurer Salzen unterscheidet, ist schon vor langer Zeit durch die Experimente Lehmann's und Berzelius' bewiesen.

Im 9. Bande seines Lehrbuches, 1840, p. 418—419, sagt Berzelius, als er von dem gewöhnlichen Bodensatz spricht: Wenn der Urin, nachdem er dick geworden ist, filtrirt wird und der Bodensatz auf dem Filter gewaschen wird und man Wasser auf demselben stehen lässt, können oft Krystalle in einigen Stunden gefunden werden.“ In dem 1. Bande seines Lehrbuches, 1853, p. 355—356, sagt Lehmann von dem nämlichen Bodensatz, wenn er filtrirt ist: Wenn wir den Niederschlag auf dem Filter direct prüfen,

oder wenn wir, nachdem er befußt der Auflösung mit heissem Wasser behandelt worden ist, versuchen, diess durch das Filter gehen zu lassen, wird eine Menge von den schönsten Harnsäurekristallen gefunden werden, während in einem anderen Theile des nämlichen Bodenabsatzes, welcher nicht filtrirt worden ist, nicht eine Spur eines Kristalles entdeckt werden kann.“ Obgleich bei diesem Experiment eine grosse Menge von krystallinischer Harnsäure, frei von Natron auf dem Filter zurückblieb, hatte doch die Flüssigkeit, welche durch das Filter ging, nicht eine alkalische Reaction. Lehmann schrieb dieses Freiwerden von Harnsäure einer Umwandlung zu, welche durch die färbende Substanz bewirkt werden sollte und Berzelius betrachtete die Krystalle als harnsaures Ammoniumoxyd, welches durch die Wirkung des Schleims des Urin gebildet werden sollte; die folgenden Experimente jedoch werden zeigen, dass die färbende Substanz und der Schleim nichts mit dieser Reaction zu schaffen haben.

Ueber die Zersetzung des gewöhnlichen amorphen Bodensatzes durch seine Waschung mit Wasser.

1. Experiment. In der Nacht gelassener Urin gab einen Bodensatz, in dem einige Harnsäurekristalle gefunden wurden. Dieser wurde auf ein Filter gebracht und einmal mit Wasser gewaschen, worauf dann Mengen von Harnsäurekristallen von etwas verschiedener Form gefunden wurden, untermischt mit denjenigen Krystallen, die sich vor der Filtration des Bodensatzes vorgefunden hatten.

2. Experiment. In der Nacht gelassener Urin gab einen Bodensatz, welcher keine Harnsäurekristalle enthielt; dieser wurde filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, worauf Harnsäurekristalle gefunden wurden.

3. Experiment. Ein anderer Bodensatz enthielt auch keine Krystalle. Er wurde filtrirt und blieb zwei Tage auf dem Filter ungewaschen; nicht ein Krystall konnte hierauf gefunden werden. Als er darauf mit Wasser gewaschen wurde, zeigten sich unmittelbar Krystalle.

4. Experiment. Ein anderer unkristallisirter Bodensatz wurde filtrirt und unter dem Mikroskop geprüft: nicht

ein einziger Krystall konnte entdeckt werden. Er blieb 24 Stunden auf dem Filter ungewaschen, worauf er wieder geprüft wurde, ohne dass sich aber Krystalle wahrnehmen liessen. Hierauf wurde er zweimal mit Alkohol gewaschen, und noch konnten keine Krystalle selbst am folgenden Tage gefunden werden. Als dann wurde er mit kaltem Wasser gewaschen, worauf unmittelbar Krystalle von Harnsäure sich unter dem Mikroskop wahrnehmen liessen.

5. Experiment. Mit einem anderen Bodensatz wurde diess Experiment mit genau demselben Erfolge wiederholt.

6. Experiment. Ein anderer Bodensatz wurde in zwei Theile getheilt und beide filtrirt. Der Bodensatz auf dem einen Filter wurde mit Urin gewaschen, und keine Harnsäurekrystalle konnten gefunden werden; der Bodensatz auf dem zweiten Filter wurde mit Kochsalzlösung gewaschen, wo dann Harnsäurekrystalle auf dem Filter gefunden wurden.

7. Experiment. Ein anderer Bodensatz, welcher mit Wasser gewaschen Harnsäurekrystalle zeigte, wurde mit einer schwach sauren Lösung von phosphorsaurem Natron gewaschen, wobei keine Harnsäure auf dem Filter gefunden wurde; als aber das Sediment mit einer Lösung von reinem sauren phosphorsauren Natron gewaschen würde, erschienen Harnsäurekrystalle. In anderen Experimenten gab der Niederschlag, häufig mit kaltem Wasser gewaschen, durchaus keine Harnsäurekrystalle. Auch heisses Wasser bewirkte häufig nur eine Auflösung der harnsauren Verbindungen und bewirkte, dass der ganze Bodensatz durch das Filter ging, ohne irgend welche Harnsäurekrystalle zurückzulassen. Diese Bodensätze gaben selbst beim Kochen mit Wasser keine Harnsäurekrystalle; der ganze Bodensatz löste sich auf, und keine Krystalle konnten gefunden werden. Wenn die Bodensätze beim Auswaschen mit Wasser Harnsäurekrystalle lieferten, so geschah es auch beim Kochen derselben mit Wasser.

So haben wir bei der qualitativen Analyse des amorphen Urinbodensatzes, wie sie zu Anfang dieses Aufsatzen detaillirt gegeben ist, gesehen, dass sich ein grosser Anteil

durch Sieden mit Wasser nicht auflöste und dieser bestand aus Harnsäurekristallen.

Hierauf wurden folgende quantitative Analysen des körlichen Theiles des Bodensatzes gemacht:

4. Analyse des amorphen Bodensatzes.

Eine grosse Menge des Bodensatzes wurde in verdünntem Alkohol gesammelt und durch 5 Minuten langes Kochen in überschüssigem Wasser zerstetzt; nach vollständigem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand wiederum zweimal in Wasser gekocht. Die abgeschiedene Harnsäure wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, um jede Spur oxalsaurer oder phosphorsaurer Kalikes zu entfernen. Hierauf wurde sie getrocknet, und wog 24,30 Grs. Die von der Harnsäure abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure vermischt; die Harnsäure wurde 24 Stunden später getrennt und getrocknet: sie wog 11,87 Grs.

Das Platin vom ersten Niederschlag, welcher das Chlor-kaliumplatinchlorid und Chlorammoniumplatinchlorid enthielt, betrug

$$= 6,70 \text{ Grs. Platin.}$$

Das Platin vom zweiten Niederschlag, das Chlorkalium-platinchlorid enthaltend, betrug

$$3,20 \text{ Grs.} = 1,27 \text{ Kalium.}$$

Die Differenz $6,70 - 3,20 = 3,50$ giebt den Betrag des dem Platinsalmiak entsprechenden Platins, also

$$= 0,63 \text{ Ammonium.}$$

Das Gewicht des schwefelsauren Natrons $= 1,13 = 0,36$ Natrium.

Daher enthielt der Bodensatz nach dem Kochen mit Wasser Kalium 1,27 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern

$$5,41 \text{ Grs. Harnsäure.}$$

Natrium 0,36 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern

$$2,61 \quad " \quad "$$

Ammonium 0,63 Grs., welche zur Bildung des sauren harnsauren Salzes erfordern

$$5,84 \quad " \quad "$$

Gefund. Harnsäure $= 11,87$ Grs.

$$13,86 \text{ Grs. Harnsäure.}$$

5. Analyse des amorphen Sediments.

Jeder besondere Betrag an Bodensatz, wie er gesammelt war, wurde mit Wasser gekocht und die niedergeschlagene Harnsäure gesammelt.

Die durch Kochen frei gemachte Harnsäure betrug
16,73 Grs.

Die von der Harnsäure abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gemischt, die Harnsäure 24 Stunden später abgeschieden, getrocknet und gewogen; sie wog 11,37 Grs.

Das Platin des ersten Niederschlages (Ammonium und Kalium) wog 6,93.

Das Platin des zweiten Niederschlages (Kalium)
= 2,40 Grs.
= 0,95 Kalium.

Die Differenz $6,03 - 2,40 = 3,63$ giebt das dem Platin-salmiak entsprechende Platin, also = 0,66 Ammonium.

Das Gewicht des schwefels. Natrons = 293 = 0,30 Na.

Daher enthielt das Sediment nach dem Kochen mit Wasser:

Kalium 0,95 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	4,05 Harnsäure.
Natrium 0,30 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	2,17 "
Ammonium 0,66 Grs. erfordern zur Bildung saurer harnsaurer Verbindung	6,12
Harnsäure 11,37.	12,34

Aus diesen Experimenten ist ersichtlich, dass die amorphen Urinbodensätze oft weit mehr Harnsäure enthalten, als erforderlich ist, um saure Salze zu bilden, und dass dieser Ueberschuss von Harnsäure in so schwacher Verbindung von den sauren harnsauren Salzen gehalten wird, dass kaltes Wasser die Krystalle von Harnsäure frei macht. Da keine Verbindung dieser Art vorher bekannt war, so machte ich den Versuch, ein künstliches Sediment von harnsauren Salzen zu bilden, welches mit kaltem Wasser gewaschen oder mit heissem gekocht in freie Harnsäure und saure harnsäure Salze sich zersetzen würde.

Ueber die künstliche Bildung von harnsauren Verbindungen, welche durch Waschung mit Wasser zersetzt werden.

Natrium-Verbindung. Harnsäure wurde in einer heissen Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron aufgelöst. Als die Flüssigkeit kalt wurde, bemerkte ich in der Regel einen amorphen Niederschlag. Wenn dieser auf ein Filter gebracht und mehrere Male mit Wasser gewaschen wurde, zeigten sich Harnsäurekristalle.

Unreine Harnsäure aus Urin wurde in Natronlauge aufgelöst und verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt. Beim Stehen bildete sich ein Niederschlag, welcher kein Harnsäurepräcipitat enthielt; als derselbe aber auf einem Filter gewaschen wurde, machte sich eine Menge Harnsäurekristalle bemerkbar.

Liebig's künstlicher Urin (gebildet durch Auflösen von Harnsäure in einer Lösung von phosphorsaurem Natron und Zusatz von Hippursäure) wurde dargestellt; nach mehrstündigem Stehen schlug sich ein amorphes Sediment nieder, welches einige Hippursäurekristalle enthielt; aber die körnige Substanz glich durchaus nicht dem Niederschlag aus dem Urin. Sie wurde durch Waschen mit Wasser nicht zersetzt; aber mit Wasser gekocht und erkalten gelassen, wurden einige Krystalle von Harnsäure bemerkt. Bei einem verschiedenen Betrag an Hippursäure wurde ein verschiedenes Resultat erlangt. Das Sediment kann sein: nur Harnsäure; oder: ein durch Waschen mit kaltem Wasser zersetzbare Sediment; oder drittens ein Sediment, welches weder durch Waschen noch Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Reine Harnsäure wurde in Natronlauge gelöst und Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction zur verdünnten Lösung hinzugefügt. Ein Theil des gebildeten Niederschlags wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen; augenblicklich veränderte sich der vorher amorphe Niederschlag in eine Masse von Krystallen. Der übrige Theil des Niederschlags wurde auf ein Filter gebracht und mit Methylalkohol ohne sichtbaren Erfolg gewaschen. Hierauf wurde er mit Wasser gewaschen und wandelte sich augen-

blicklich auf die nämliche Weise, wie vor der Waschung mit dem Alkohol, um.

Kalium-Verbindung. Harnsäure wurde in einer Lösung von Kali aufgelöst und Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt; beim Stehen fiel ein amorpher Niederschlag, welcher beim Erwärmen löslich war und keine Spur von freier Harnsäure enthielt; aber als er auf ein Filter gebracht und mit Wasser, bisweilen nur ein oder mehrere Male, gewaschen wurde, wurden Harnsäurekrystalle auf dem Filter gefunden.

Der Niederschlag blieb auf dem Filter vor seiner Waschung mit Wasser 24 Stunden liegen, und keine Harnsäure konnte gefunden werden; er wurde darauf mit Alkohol gewaschen und noch erschien keine Harnsäure; sobald er aber mit Wasser gewaschen wurde, wurde die Harnsäure augenblicklich gefunden.

Als anstatt der Essigsäure Phosphorsäure angewandt wurde, wurde das nämliche Factum bemerkt.

Ein Theil des Niederschlages, welcher mit Alkohol gewaschen worden war, wurde in viel siedendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten sonderten sich Krystalle von Harnsäure ab. Die Krystalle geprüft zeigten keine Spur von Kali. Es wurden ferner zwei Theile des amorphen Niederschlages genommen; ein Theil wurde mit frischem Urin gewaschen; dieser gab keine Harnsäurekrystalle; der andere Theil wurde mit einer wässrigen Kochsalzlösung gewaschen, worauf Harnsäurekrystalle gefunden wurden. Bei der Anwendung einer essigsauren Kalilösung konnten keine Harnsäurekrystalle gefunden werden, ebensowenig, als eine sehr schwach saure Lösung von phosphorsaurem Natron zur Waschung des amorphen Niederschlages angewendet wurde.

Eine grosse Quantität des amorphen Kalisediments, welches durch Wasser zersetzbar war, wurde dargestellt, um die Harnsäure und das Kali darin quantitativ zu bestimmen. Es wurde mit Alkohol wohl gewaschen und dann in der Luft getrocknet. Es wurde hierauf fein gepulvert und mit viel Wasser gekocht. Die durch Kochen sich ab-

scheidende Harnsäure wurde durch Filtration nach 24 Stunden abgesondert und gewogen. Sie betrug = 11,51 Grs.

Diese Harnsäure enthielt nicht eine Spur Kali.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt, nach 24 Stunden filtrirt und die geringe Quantität ausgeschiedenes Sediment beseitigt. Die klare Flüssigkeit wurde dann noch mehr eingeengt und beim Erkalten, nach 24 Stunden, ein Sediment erhalten, welches analysirt wurde.

Das Sediment wurde im Vacuo getrocknet, und zwar wurden 11,43 Grs. Substanz genommen.

Das Gewicht der Harnsäure war 9,14 Grs., des schwefelsauren Kali 4,70 = 2,11 Grs. Kalium.

9,14 Grs. Harnsäure erfordern, um saures harnsaures Kali zu bilden, 2,14 Kalium.

	Gef.	Ber.
Harnsäure	79,44	80,99
Kalium	18,46	19,01

2. Analyse. Eine zweite Quantität von dem durch Wasser zersetzbaren Sediment wurde dargestellt und wie vorher mit Wasser gekocht. Die niedergeschlagene Harnsäure wurde nach 24 Stunden abgesondert und im Vacuo getrocknet: sie wog 6,66 Grs.

Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt und nach 24 Stunden filtrirt; das Gewicht der Harnsäure und des harnsauren Kalis betrug nur 0,16 Grs. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf möglichst eingeengt und gab einen Niederschlag, welcher nach 24 stündigem Stehen filtrirt wurde: er wog 7,76 Grs.; hiervon wurden 7,43 Grs. in Wasser gelöst und Salzsäure wie zuvor zugefügt; die Harnsäure wog 5,93 Grs.

Die von der Harnsäure filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, nachdem ihr einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt waren.

Das schwefelsaure Kali wog 2,99 Grs. = 1,34 Grs. Kalium. 5,93 Harnsäure erfordern, um saures harnsaures Kali zu bilden, 1,39 Kalium.

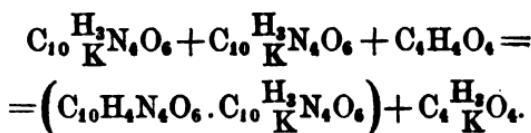
	Gef.	Ber.
Harnsäure	79,27	80,99
Kalium	18,03	19,01

Das zersetzbare Sediment besteht daher aus einer Verbindung von Harnsäure mit saurem harnsauren Kali.

Im 1. Versuch betrug die in Freiheit gesetzte Harnsäure 11,59 Grs., die gebundene Harnsäure 5,93 Grs.; im zweiten Versuch:

Freie Harnsäure	6,66 Grs.
Gebundene Harnsäure	5,93 "

Wenn daher Essigsäure auf 2 Aeq. saures harnsaures Kali wirkt, kann die folgende Gleichung das Resultat darstellen:



Es scheint nach diesen Experimenten, dass ein künstlicher, körniger Niederschlag, welcher durch Wäschchen mit kaltem Wasser oder durch Kochen damit in Harnsäure und saures harnsaures Kali zersetzt wird, gebildet werden kann. Diese körnige Substanz kann als ähnlich dem vierfach-oxalsauren Kali betrachtet werden, welches letztere sich von dem sauren oxalsauren Kali durch den doppelten Betrag an Oxalsäure unterscheidet. Nach dieser Nomenklatur kann die fragliche Substanz ein vierfach-harnsaures Kali genannt werden.

Es bleibt nur noch übrig, zu zeigen, woher die Angaben Prout's und Heintz's über die fragliche Verbindung entstanden sind.

Dr. Prout entdeckte den harnsauren Ammoniak-Blasenstein; diess wies darauf hin, dass harnsaures Ammoniumoxyd wenigstens gelegentlich im Urin existirte; und in allen Fällen, wenn harnsaurer Salze Steine bilden, ist es wahrscheinlich, dass der Urin so nahe alkalisch ist, dass Ammoniak gegenwärtig zu sein pflegt; wenn man daher Steine prüft und diese enthalten harnsaurer Salze, so ist auf harnsaures Ammoniumoxyd als Hauptbestandtheil wahrscheinlich immer zu rechnen. Eine Anzahl von Harnsteinen, welche harnsaurer Salze enthielten, wurde mir zur Prüfung aus dem St. George's-Hospital geliehen und durch die Güte Herrn Stanley's auch aus dem Museum des St. Bartholomäus-

Hospital. Ein Theil wurde von jedem abgeschabt und so hinlängliche Substanz zur Analyse erhalten; diese wurde fein pulverisiert und mit Wasser gekocht; oxalsäure und phosphorsaurer Kalk blieben ungelöst, aber keine Harnsäure. Die durch Filtration gesonderte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure vermischt und die Harnsäure, welche nach 24 Stunden sich abgeschieden hatte, getrocknet; sie wog 13,34 Grs. Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit gab eingeangt bis zu einem kleinen Volumen nur eine geringe Quantität von Harnsäure als Niederschlag; derselbe wog getrocknet nur 0,93 Grs.

Das Kali, Ammoniumoxyd und Natron wurden wie vorher bestimmt.

Das Platin vom ersten Niederschlag

= 7,89 Grs.

Das Platin vom zweiten Niederschlag (Kali)

= 0,61 Grs.

= 0,24 „ Kalium.

Die Differenz $7,89 - 0,61 = 7,28$ giebt das dem Platin-salmiak entsprechende Platin = 1,32 Ammonium.

Gewicht des schwefelsauren Natron

= 0,49 Grs. = 0,16 Natrium.

Daher enthielten die Harnsteine

Kalium 0,24 erfordern zur Bildung des sauren harnsauren Salzes	1,03	Harnsäure.
Natrium 0,16 erfordern zur Bildung des sauren harnsauren Salzes	1,16	„
Ammonium 1,32 erfordern zur Bildung des sauren harnsauren Salzes	12,24	„
Harnsäure $14,27 = 13,34 + 0,93$.	14,43	Harnsäure.

Die Steine bestanden daher hauptsächlich aus saurem harnsauren Ammoniumoxyd, und aus der Analyse solcher Steine schloss Dr. Prout wahrscheinlich, dass der Bodensatz des Urins aus der nämlichen Substanz bestehe.

Worauf die Angabe Heintz's beruht, ist nicht leicht zu verstehen; denn er sagt in dem auch von mir angeführten Aufsatz ausdrücklich:

„Der Niederschlag ist eine Mischung von verschiedenen sauren harnsauren Salzen, die durch die Gegenwart anderer Substanzen im Urin in der Form modifizirt sind“;

und nirgends giebt er an, dass der Bodensatz harnsaures Natron allein ist. Gleichwohl, indem er sich auf die Experimente besicht, die ich über harnsaures Ammoniumoxyd anstelle (*Med. Chir. Trans. vol. 27, 1844*), bestätigt er, dass Nadeln von harnsaurem Natron eine körnige Form annehmen, wenn man sie mit Chlornatrium, Chlorammonium oder essigsaurem Ammoniumoxyd behandelt.

Um also einen Schluss zusammenzufassen, so scheint es, dass der amorphe Bodensatz von harnsauren Salzen im Urin keine constante Zusammensetzung hat. Er stellt eine Mischung von verschiedenen sauren harnsauren Salzen dar, welche in ihrer krystallinischen Form durch andere Substanzen im Urin modifizirt sind. In Scherer's und meinen Analysen war das harnsäure Kali in grösserer Quantität vorgefunden, als das harnsäure Ammoniumoxyd oder harnsäure Natron; ausserdem wird gelegentlich Harnsäure in Verbindung mit diesen sauren harnsauren Salzen gefunden, und zwar so, dass vierfach-harnsäure Salze entstehen, wodurch der Bodensatz noch geneigter gemacht wird, in seiner Zusammensetzung zu variiren.

XXVI.

Ueber das Thallium.

Am 19. Juni v. Js. hat W. Crookes vor der Royal society zu London eine Abhandlung über das Thallium vorgelesen (*Chem. News VI. No. 135, p. 1*), welche wir im Folgenden im gedrängten Auszuge mittheilen.

Die erste Veranlassung, die Existenz eines neuen Metalls zu vermuthen, erhielt der Verf. bei Untersuchung einiger Selenstückstände auf Tellur, wobei er eine grüne Linie in dem Spectrum wahrnahm. Im März 1861 kündigte er (*Chemical News* vom 30. März 1861) bestimmt an, dass die grüne Spectrallinie von einem neuen Elemente herführen müsse. Im darauffolgenden Mai (*Chem. News* vom

18. Mai 1861) schlug er dafür die Bezeichnung *Thallium* (Tl) vor (vergl. Lamy's Abhandlung dies. Journ. LXXXVI, 250), gab einige Mineralien an, in welchen er das Element gefunden und beschrieb seine Darstellung. Er hatte bis dahin nur 3 Grs. Thallium erhalten. Später fand der Verf. in rohem Schwefel, der aus spanischen kupferhaltigen Kiesen destillirt war, einen Thalliumgehalt von 1—2 Grs. Zuletzt hat derselbe ein thalliumhaltiges Erz aufgefunden, das in England verarbeitet wird und gewinnt daraus das Thallium auf folgende Weise:

Man behandelt das sehr fein gepulverte Material mit Salzsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure, bis sich nichts mehr löst, filtrirt und verdünnt mit Wasser. Das Filtrat dampft man zur Entfernung der Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ein, aber nicht zur Trockne oder zum Syrup, verdünnt mit Wasser und filtrirt vom Bleisulfat ab. Das Filtrat wird, ansehnlich verdünnt, mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction und hierauf mit Ueberschuss von Cyankalium vermischt, eine Zeit lang mässig erwärmt und dann von den niedergefallenen Carbonaten des Bleis und Wismuths abfiltrirt. In der abfiltrirten Lösung schlägt Schwefelwasserstoff alles Thallium nieder, und wenn Quecksilber und Cadmium anwesend sein sollten, auch diese, während Kupfer, Zinn, Arsen und Antimon gelöst bleiben. Das Schwefelcadmium kann durch warme verdünnte Schwefelsäure ausgezogen werden und vom Schwefelquecksilber trennt man das Schwefelthallium durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Die salpetersaure Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst und daraus durch reines Zink das Thallium gefällt. Es scheidet sich als braunes Pulver aus, welches nachher schwarz, schwer und körnig wurde. Durch Schmelzen in Wasserstoff erhält man es in cohärenter Form. In Ermangelung reinen Zinks lässt sich das Metall auch durch einen schwachen Volta'schen Strom auf einer Platinelektrode ausfallen.

Durch Erhitzen in Wasserstoff lässt sich das Thalliumoxyd nicht reduciren, da es sich früher verflüchtigt. Doch würde auf diesem Wege bei geeigneter Disposition sich

auch wohl eine Reduction in langen Röhren bewerkstelligen lassen.

Das Thallium ähnelt in auffallender Weise dem Blei in seinen physikalischen Eigenschaften. Sein spec. Gew. ist ungefähr = 12. Die frisch geschabte Oberfläche ist glänzend und nicht ganz so blau wie das Blei, läuft aber viel schneller blind an. Es ist sehr weich, hämmerbar und zu wenig haltbarem Draht ausziehbar, und färbt auf Papier ab. Sein Schmelzpunkt liegt unter der Rothgluth und dabei oxydirt es sich so schnell, dass man nicht ohne grossen Verlust Stücke schmelzen und giessen kann. Das Metall scheint unter der Rothgluth nicht merklich flüchtig zu sein.

Nach einigen vorläufigen Proben scheint das Atomgewicht des Thalliums sehr gross zu sein, nämlich ungefähr = 100; aber es bedarf genauerer Untersuchung.

Es löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, in ersterer unter Entwicklung rother Dämpfe.

Oxyde des Thalliums. Wahrscheinlich besitzt dieses Metall drei Oxydationsstufen: ein Suboxyd, basisches Oxyd und eine Säure. Das erstere scheint das braune Pulver, welches durch Zink ausgefällt wird, zu sein. Die salpetersaure Lösung, welche das basische Oxyd enthält, liefert bei gewisser Concentration deliquescente Krystalle, aber im Wasserbade zur Trockne gebracht und einige Zeit bei 100° erhalten, zersetzt sich das Salz in Thalliumsäure. Die deliquescirenden Krystalle zerlegen sich mit Wasser anscheinend in ein basisches Nitrat, einen gelblichen oder weissen Niederschlag, und in eine saure Lösung, die Thalliumoxyd enthält. [Es ergiebt sich aus diesen Daten noch nicht der Unterschied zwischen einem Oxyd und der Säure. Die letztere kann in Salpetersäure löslich sein, also identisch mit dem Oxyd. Die Red.]

Die Thalliumsäure ist löslich in Wasser und kann daraus in luftbeständigen, sauer reagirenden Krystallen gewonnen werden. Die thalliumsauren Alkalien, ebenfalls in Wasser löslich, bilden sich direct oder durch Schmelzen des Metalls mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali oder durch Behandlung eines Thalliumoxydsalzes mit übermangansaurem Kali.

Chlorthallium entsteht durch Behandlung des mässig erhitzten Metalls in Chlorgas. Es ist ein flüchtiges, schmelzbares, blassgelbes Salz, welches durch Wasser unter Abscheidung eines weissen unlöslichen Niederschlages zersetzt wird. Zusatz von Salzsäure löst letzteren leicht auf und die verdampfte Lösung giebt farblose Krystalle. Die salzaure syrupdicke Lösung des Chlorthalliums wird durch Wasser ebenfalls zersetzt, indem ein weisser Niederschlag von Thalliumchlorür, fast unlöslich in Wasser, entsteht.

Schwefelthallium. Die saure Lösung des Thalliumchlorürs wird durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt, aber nicht vollständig; Schwefelammon fällt dagegen vollständig das Schwefelmetall aus. Wenn nur geringe Quantitäten Thallium gelöst sind, so färbt sich das zugesetzte Schwefelammon anfangs nur braun und das Schwefelmetall fällt erst nach einiger Zeit als dunkelbrauner schwerer Niederschlag, der sich leicht zusammenballt und absetzt. Es ist unlöslich in Schwefelammon, Ammoniak und Cyankalium, schwer löslich in Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, leicht löslich in Salpetersäure. Trocken ist es fast schwarz, schmelzbar und flüchtig, namentlich sublimirt es leicht im Gemenge mit Schwefel.

Kohlenaures Thallium fällt aus der Chlortürlösung durch kohlensaure Alkalien. Es löst sich mässig in überschüssigem kohlensauren Ammoniak und leicht in Cyankalium.

Das **schwefelsaure Thallium** ist löslich in Wasser.

Thalliumjodür fällt als gelbliches Pulver bei Zusatz von Jodkalium zu einer Thalliumlösung. Es ist leicht in Ueberschuss von Jodkalium farblos löslich.

Phosphorsaures Thallium ist ein flockiger weisser Niederschlag, der in Mineralsäuren, aber spärlich in Essigsäure sich löst.

Thalliumeisencyanür ist weiss und in Wasser unlöslich*).

*) Es scheint auch in Salzsäure unlöslich; denn der bläulichbraune Selenniederschlag, den ich bei der Trennung eines thalliumhaltigen Tellurs aus der Cyankaliumlösung durch Salzsäure erhielt, bestand in Folge eines Eisengehalts der Substanzen aus Berlinerblau, Selen und Thallium. Letzteres kann freilich auch als Cyankalium anwe-

Thalliumcyanür fällt als weisses oder hellbraunes Pulver, wenn zu einer Thalliumlösung vorsichtig Cyankalium gesetzt wird; Ueberschuss des letzteren löst das Cyanthallium leicht auf.

Chromsaures Thallium scheidet sich aus neutraler Lösung als gelber Niederschlag, löslich in Säuren, aus.

Nicht gefällt werden die Thalliumlösungen durch *Zinnchlorür*, *Oxalsäure*, *Pikrinsäure*, *schweflige Säure* und *Eisenvitriol*.

Alle Thalliumverbindungen zeigen im Spectralapparat die grüne Linie, aber sehr vorübergehend, am längsten das Metall, welches mit dem Platindraht zusammenschmilzt. [Auch hält die Reaction auf einem Eisendraht ziemlich lange an. W.] Sehr schwer ist es, die Thalliumverbindungen frei von Natron zu erhalten, ist diess aber der Fall, dann entwickeln sie eine intensiv grüne Flamme. Die grüne Thalliumlinie im Spectrum scheint durchaus einfach zu sein, selbst in grosser Hitze und bei starker Vergrösserung gesehen; daher hat das Thallium das einfachste unter den bekannten Spectris. Dieselbe coincidirt mit keiner bestimmten Linie des Solarspectrums, aber wohl mit der des Baryumspectrums, welche Bunsen und Kirchhoff als Bad bezeichnet haben.

Bis jetzt hat der Verf. die Anwesenheit des Thalliums mittelst des Spectroskops in folgenden Substanzen entdeckt: in rohem Schwefel, namentlich wenn er dunkel gefärbt ist und in sehr vielen kupferhaltigen Eisenkiesen von den verschiedensten Fundorten. Aus letztern lässt sich leicht das Schwefelthallium durch Destillation unter Abschluss der Luft abscheiden.

send gewesen sein, wenn dieses nämlich in Salzsäure unlöslich ist,
was aus Crooke's Angaben nicht zu ersehen. W.

XXVII.

Neue Beobachtungen über das Thallium.

Von

Lamy.

(Compt. rend. t. LV, p. 836.)

Das Thallium ist von geringer Zähigkeit und wenig hämmerbar. Sein spec. Gew. ist 11,862, seine spec. Wärme ist 0,0325, sein Aequivalent ist 204. Das Thallium sowie seine Verbindungen sind diamagnetisch. Bei den Versuchen welche diese Eigenschaft darthun, bemerkt man, dass die Inductionsirkungen, welche in dem Metalle durch das Oeffnen und Schliessen der Kette hervorgebracht werden, von sehr geringer Intensität sind, so dass man das Thallium unter die schlechten Leiter der Wärme und Elektricität zählen muss.

In chemischer Beziehung ist das Thallium vorzüglich durch die Salze seines Protoxyds (Oxydsalze) charakterisiert. Die wässrigen Lösungen dieser Salze werden weder von den Alkalien und deren kohlensauren Salzen, noch von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid gefällt, wenn diese hinreichend verdünnt oder sauer sind. Chlorwasserstoffsaure gibt mit denselben einen weissen wenig löslichen Niederschlag von Thalliumchlorür, Jodkalium gibt ein gelbes Jodür, Platinchlorid ein Doppelchlorid, beide noch unlöslicher, chromsaures Kali ein gelbes Chromat, das sich kaum in einem Alkaliüberschusse löst.

Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Wirkung auf die sauren Lösungen, aus den neutralen schlägt es einen Theil des Metalls als grauschwarzes an der Luft veränderliches Sulfür nieder; auf die alkalische Lösung wirkt es wie Schwefelwasserstoffammoniak und schlägt daraus alles Thallium in Form eines schwarzen Sulfürs nieder, das sich leicht am Boden des Gefäßes vereinigt und in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoffammoniak unlöslich ist.

Zink fällt das Thallium aus seinen Lösungen, insbesondere aus dem schwefelsauren Salze in glänzenden bisweilen langgezogenen und verzweigten Blättchen. Zinn und selbst Eisen bewirken keine Fällung.

Das Thallium verbindet sich mit dem Sauerstoff mindestens in zwei Proportionen und bildet zwei Oxyde, von welchen das wichtigste das Protoxyd (Oxyd) ist.

Thalliumoxyd. Es löst sich in Wasser und giebt damit eine alkalische und kaustische Lösung; es absorbirt Kohlensäure aus der Luft und bildet damit ein in Alkohol unlösliches kohlensaures Salz. Im festen Zustande ist es gelb oder schwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht. Seine farblose Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuo lange Büschel prismatischer gelber Nadeln, die sich schwärzen in dem Maasse als die Abdampfung fortschreitet, so dass man bei einem gewissen Grade der Austrocknung die merkwürdige Erscheinung von Krystallen erhält, die schwarz und gelb gestreift sind. Das Oxyd schmilzt über 300° zu einer braunen flüchtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem gelben überaus fest am Glase und dem Porcellan anhaftenden Ueberzuge erstarrt. In der That greift sie diese Substanzen an und nimmt einen Theil ihrer Kieselsäure auf.

Thalliumalkohol. Erhitzt man absoluten Alkohol mit Thalliumoxyd, so löst sich dasselbe und es bildet sich eine der interessantesten Verbindungen, welche wir Thalliumalkohol, nach Analogie der Zusammensetzung, welche wahrscheinlich zwischen ihr und der krystallisierten Verbindung stattfindet, die wir Kaliumalkohol nennen.

Der Thalliumalkohol bildet ein klares, sehr schweres, stark lichtbrechendes Oel von kaustischem Geschmack. Sein spec. Gew. ist 3,50, sein Lichtbrechungsvermögen kaum geringer als das des Schwefelkohlenstoffs. In kaltem Alkohol ist er wenig löslich; mit Wasser zersetzt er sich und wandelt sich in eine voluminöse gelbe Masse, welche reines Thalliumoxyd ist.

Schwarzes Oxyd. Beim vollständigen Verbrennen in Sauerstoff giebt das Thallium ein schwarzes Oxyd von der Zusammensetzung TlO_2 . Dieses Oxyd ist unlöslich und

ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Es schmilzt in der Hellrothglühhitze, wobei es eine Art Aufkochen zeigt und Sauerstoff entwickelt. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure giebt es wenig beständige Salze, indem sie sich schon in Berührang mit Wasser theilweise zersetzen und Chlor und Sauerstoff in der Hitze abgeben.

Braunes Oxyd. Aus der Lösung von Thalliumsesquichlorür schlagen die Alkalien ein braunes Oxyd nieder und Chlortür bleibt in Lösung, wenn die Flüssigkeit hinreichend verdünnt ist. Dieses Oxyd ist unlöslich wie das vorhergehende. Es kann sich wie dieses, aber noch leichter, mit Salzsäure und Schwefelsäure verbinden. Es unterscheidet sich vom schwarzen Oxyde nur durch ein Aequivalent Wasser, das es bei starker Hitze verliert, ohne seine Farbe merklich zu verändern.

Kohlensaures Oxyd, TlO_2CO_2 . Das kohlensaure Thallium ist löslich in Wasser. 5,29 wasserfreies Salz lösen sich bei 18° in 100 Wasser auf, und 22,4 Theile bei $100,8^\circ$. Es krystallisiert in langen prismatischen Nadeln von graugelber Farbe, die sehr zerreiblich sind und zu einer grauen Masse von 7,06 spec. Gew. schmelzen.

Schwefelsaures Oxyd, TlO_2SO_3 . Dieses Salz krystallisiert in schönen schießen Prismen mit rhombischer Basis, die beim Erhitzen decrepitiren und ohne Zersetzung bei einer dem Rothglühen nahen Hitze schmelzen. Die erkaltete Masse ist glasig, durchsichtig und von 6,77 spec. Gew. Die Löslichkeit des Salzes ist etwas geringer als die des kohlensauren, und eben so nahe der Temperatur proportional.

Salpetersaures Salz, TlO_2NO_3 . Dieses ist das löslichste der untersuchten Salze. 100 Grm. Wasser lösen 9,75 Grm. bei 18° und 580 Grm. bei 107° auf. Es krystallisiert in prismatischen Büscheln von schön mattweisser Farbe und schmilzt zu einer ganz durchsichtigen glasigen Masse von 5,8 sp. G.

Thalliumchlorür, $TlCl$. Das Thallium bildet mit dem Chlor mindestens drei Verbindungen: Die beständigste ist das Protochlorür (Chlortür), eine weisse Verbindung, welche dem Chlorsilber ähnlich ist sowohl in Beziehung auf die Leichtigkeit, mit der es sich aus den Flüssigkeiten absetzt,

aus welchen man es gefällt hat, als auch auf sein Ansehen, seine Biegsamkeit und Durchscheinigkeit im geschmolzenen Zustande. Aber das Thalliumchlorür ist etwas löslich in Wasser, besonders in der Wärme, so dass man es leicht krystallisirt erhalten kann. Geschmolzen hat es das spec. Gew. 7,02.

Sesquichlorür, Tl_2Cl_3 . Diese Verbindung bildet schöne hexagonale Blätter von gelber Farbe, die ohne Zersetzung in schwach angesäuertem Wasser löslich sind, und zwar zu 4—5 auf 100 Wasser bei 100° . Sie schmilzt über 400° zu einer braunen flüchtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbbraunen Masse von 5,90 spec. Gew. erstarrt. Die wässrige Lösung wird von den Alkalien und ihren kohlen-sauren Salzen braun gefällt.

Die beschriebenen Chlorverbindungen können noch 1 oder 1,5 Aeq. Chlor absorbiren, um wenig beständige Per-chloride zu bilden, die sich schon in der Hitze zersetzen.

XXVIII.

Ueber einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren.

Von

F. Kuhlmann, Sohn.

(*Compt. rend. t. LV*, p. 607.)

Darstellung. Das kohlensaure Thallium diente als Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten hier zu beschreibenden Salze. Es wird leicht und sehr rein erhalten, wenn man eine nicht sehr concentrirte Lösung von schwefelsaurem Thallium so lange mit Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, dann durch die Flüssigkeit Kohlensäure streichen lässt und durch Kochen und Filtriren die kleine Menge kohlensauren Baryt entfernt. Die filtrirte

Flüssigkeit enthält nur kohlensaures Thallium, das beim langsamen Verdampfen in prächtigen sehr langen Blättern krystallisiert.

Allgemeine Eigenschaften. Die organischen Salze des Thalliums sind den Salzen des Kali und Natron sehr ähnlich; sie sind farblos, mit Ausnahme der Ferrocyanfir-, der Ferrocyanid- und der Pikrinsäureverbindung. Die meisten sind sehr löslich in Wasser und krystallisiren leicht. Die Krystalle sind gewöhnlich wasserfrei und wenig löslich in Alkohol und Aether. Einige Salze, wie das oxalsäure und das weinsäure gaben beim Glühen einen Rückstand von Oxyd und metallischem Thallium. •

Analyse. 1) In den Cyanverbindungen wurde der Stickstoff und der Wasserstoff, in dem Sulfocyanür auch noch der Schwefel bestimmt. 2) Die sehr löslichen Salze, wie das neutrale weinsäure, das traubensaure, essigsaure und das ameisensaure Salz wurden in ihrer concentrirten Lösung mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzt, das Chlor-thallium mit Alkohol von 0,8 spec. Gew. gewaschen und bei 100° getrocknet. 3) Eine dritte Methode der Analyse gründet sich auf die Unlöslichkeit des Chlorplatinthalliums. Platinchlorid giebt mit den Salzen des Thalliums einen hell-orangefarbenen Niederschlag von Chlorplatinthallium, der in Wasser schwerer löslich ist als das Chlorplatinkalium, und die Formel hat: $\text{PtCl}_2 \cdot \text{TiCl}$. Er entwickelt beim Glühen reichlich Chlor, das etwas Thallium mit fortreisst, und hinterlässt eine metallische Masse von krystallinischem Ansehen, die eine Legirung von Thallium und Platin zu sein scheint.

Zur Controle der Analysen wurde öfters der Kohlenstoff und Wasserstoff der Verbindungen bestimmt. Die Salze wurden alle bei 100° getrocknet, und als Aequivalent des Thalliums die von Lamy angegebene Zahl 204 angenommen.

Oxalsäure Salze. Das neutrale Salz, C_4TiO_8 , ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, bei langsamem Verdampfen seiner Lösung erhält man sehr regelmässige Krystalle in Form kleiner Blättchen mit quadratischen Flächen. Bei der Analyse wurde die Oxalsäure mit Kalk bestimmt.

Wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit Oxalsäure erwärmt, erhält man ein weniger lösliches Salz, das in glimmerartigen Blättern krystallisiert, die in der Wärme leicht verwittern. Diess ist das saure Salz C_4HTlO_8 .

Weinsaure Verbindungen. Das weinsaure Salz ist deliqueszierend und krystallisiert schwer, es ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Die Krystalle sind wasserfrei, verkehlen bei 170° und geben in höherer Temperatur gelbes Oxyd und ein Wenig reducirtes Metall. Schon in der Luft allein scheint es sich zu verändern, es schwärzt sich allmählich.

Ueberschüssige Weinsäure fällt aus der Lösung des neutralen Salzes das zweifach-weinsaure Thallium, $C_8H_5TlO_{12}$, in krystallinischer Form; dasselbe ist weniger löslich als das neutrale Salz und bildet sehr dünne Prismen.

Beim Erhitzen von Antimonoxyd mit einer Lösung von zweifach-weinsaurem Thallium erhält man eine Art Thalliumweinstein, der ziemlich löslich ist und in Nadeln krystallisiert, die beim Trocknen in der Wärme verwittern.

Traubensaures Salz. Sehr löslich in Wasser, bildet Gruppen von Krystallen die prismatisch zu sein scheinen.

Aepfelsaures Salz. Zerfliesslich, schmilzt unter 100° , krystallisiert langsam.

Citronensaures Salz, $C_{12}H_5Tl_3O_{14}$. Sehr zerfliesslich, krystallisiert schwierig in seideglänzenden Warzen, ein wenig löslich in Alkohol.

Ameisensaures Salz, C_2HTlO_4 . Sehr löslich in Wasser, schmilzt unter 100° ohne Zersetzung.

Essigsaures Salz. Zerfliesslich, krystallisiert schwer durch langsames Verdampfen bei 100° , riecht immer schwach nach Essigsäure; sehr löslich in der Wärme in Alkohol und daraus beim Erkalten in seideglänzenden Warzen krystallisiert.

Valeriansaures Salz. Zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem essigsauren.

Benzoesaures Salz. Krystallisiert in perlglänzenden Blättchen, ist nicht flüchtig.

Harnsaures Salz. Ausgezeichnet durch eine grosse Unlöslichkeit.

Pikrinsaures Salz. Krystallisiert in seideglänzenden Blättchen, ähnlich dem pikrinsauren Kali.

Cyanverbindungen. Das Cyanthallium fällt als krystallischer Niederschlag, wenn man eine concentrirte Lösung von Cyankalium allmählich zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thallium giesst, oder indem man Thalliumoxyd mit Cyanwasserstoffsaure sättigt. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol.

Versetzt man eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd mit concentrirter Ferrocyanalkaliumlösung, so erhält man kleine Krystalle von *Ferrocyanthallium*, die in überschüssigem Ferrocyanalkalium löslich sind.

Das *Schwefelcyanthallium*, CyTlS_2 , entsteht ebenso bei Anwendung von Schwefelcyankalium und reagirt wie dieses auf die Eisensalze.

Cyansäureverbindung. Dieses Salz, C_2NTlO_2 , entsteht leicht in kleinen glänzenden Blättchen durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von cyansaurem Kali mit essigsaurer Thalliumlösung. Es ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol.

XXIX.

Ueber die Krystallform einiger Thallium-salze.

Von

De la Provostaye.

(*Compt. rend. t. LV, p. 610.*)

Die hier zu beschreibenden Salze sind von F. Kuhlmann, Sohn, dargestellt worden.

Traubensaures Thalliumoxyd. Dasselbe bildet kleine zu Krusten verwachsene Krystalle. Annäherungsweise wurden folgende Winkel gefunden:

$$T : M = 130^\circ; T' : M' = 130^\circ; M : M' = 100^\circ.$$

Bei neutralem traubensauren Ammoniak ist
 $T : M = 130^\circ 15'$; $T' : M' = 130^\circ 15'$; $M : M' = 99^\circ 30'$.

Zweifach-weinsaures Thalliumoxyd bildet kleine sehr plattgedrückte Prismen, die ausserordentlich schwer zu messen sind. Es fand sich:

$$\begin{array}{ll} h : M = 123^\circ & q : q' = 108 - 110^\circ \\ M : T = 147^\circ & h : q = 125 - 126^\circ \end{array}$$

Diese Beobachtungen sind aber sehr wenig genau, sie schwanken um etwa 2° .

Zweifach-weinsaures Kali und Ammoniak zeigen davon wenig verschiedene Winkel; bei Vernachlässigung der Minuten hat man:

$$\begin{array}{ll} h : M = 125^\circ & q : q' = 110^\circ \\ M : T = 145^\circ & h : q = 125^\circ \end{array}$$

Hiernach scheinen diese Salze isomorph zu sein, was jedoch erst genauere Messungen entscheiden können.

Neutrales weinsaures Thalliumoxyd. Dasselbe scheint eine andere Form als das entsprechende Kali- und Ammoniaksalz zu haben; welche nicht identisch sind. Die folgenden Winkel sind sehr unvollständig bestimmt, weil die Krystalle Zwillinge sind.

$$\begin{array}{l} M : M' = 120^\circ \\ h : M = 120^\circ \\ h : n = 131^\circ \\ M : n = 110^\circ \end{array}$$

Man könnte diese Winkel mit denen des neutralen weinsauren Kalis und Ammoniaks vergleichen; es zeigt sich jedoch, dass die Form des neutralen weinsauren Thalliumoxyds mit der des ätherweinsauren Kalis am meisten übereinstimmt.

Neutrales weinsaures Thallium.

$$\begin{array}{l} h = \infty \check{P} \infty. \\ M = \infty \check{P}_2. \\ n = {}_2 \check{P} \infty. \end{array}$$

Aetherweinsaures Kali.

$$\begin{array}{l} h = \infty \check{P} \infty. \\ M = \infty \check{P}_2. \\ n = \check{P} \infty. \end{array}$$

Neutralcs weins. Thallium. Winkel.	Gefunden. Berechnet.	Aetherweins. Kali. Winkel.
$h : n = 131^\circ$.	$129^\circ 51'$.	$h : n = 112^\circ 39'$.
$h : M = 120^\circ$.	$119^\circ 56'$.	$h : M = 119^\circ 56'$.
$M : M' = 120^\circ$.	$120^\circ 8'$.	$M : M' = 120^\circ 8'$.
$M : n = 110^\circ$.	$108^\circ 39'$.	

Die Axen sind dieselben $a : b : c = 0,417 : 1 : 0,288$.

Oxalat. Dasselbe krystallisiert in kleinen Blättern, deren entgegengesetzte Flächen fast quadratisch sind. Die Fläche n war zu h unter ungefähr 100° geneigt, eine Schätzung, die nur auf 3—4° annähernd ist.

Carbonat. Dasselbe bildet dünne, sehr zerbrechliche Blätter, ohne ausgebildete oder mit verbrochenen Enden.

Zwei der verticalen Flächen sind breiter und vollkommener als die zwei anderen, welche schief zu einander liegen, streifig sind und unter $128 - 130^\circ$ zu den ersteren geneigt scheinen.

Das *Acetat* bildet zusammengehäufte Warzen.

Das *Citrat* seideglänzende Warzen.

Das *Sulfocyanür* bildet kleine glänzende Blättchen, welche prismatisch zu sein scheinen, wegen zu geringer Dicke aber nicht gemessen werden konnten.

XXX. Thallium im Tellur.

Bei der Untersuchung eines von Herrn Dr. Marquart in Bonn bezogenen Tellurs, dessen Spectralreaction ich kennen lernen wollte, fand sich, dass die charakteristische grüne Thalliumlinie auf $117 - 118^\circ$ der Scala (die Natriumlinie auf 100 gestellt) in ausgezeichnetem Glanz, aber schnell vorübergehend auftrat. Dabei waren das blaue und grüne Feld des Spectrums sehr hell erleuchtet und mit einer grossen Anzahl Linien gefüllt, die ich dem Selen zuschreiben zu müssen glaubte, dessen Anwesenheit durch den Geruch vor dem Löthrohr sich verrieth.

Durch starkes Erhitzen des fraglichen Tellurs in einer Retorte unter halbem Atmosphärendruck erhielt ich so viel eines Sublimats, dass dieses bequem zu mehreren spectroskopischen Prüfungen dienen konnte. Dasselbe bestand aus einer bleigrauen glänzenden Masse, die sich im Spectroskop eben so verhielt wie das ursprüngliche Tellur, nur entfaltete sie die grüne Thalliumlinie noch deutlicher und länger. Die Lichtlinien im Blau und Grün waren aber verwaschener und liessen Zweifel an der Selenreaction. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass diese verwaschenen Linien dem Blei zukamen, wie die Probe des Tellurs auf nassem Wege den Bleigehalt auch unzweifelhaft nachwies.

Durch diesen Umstand zu directem Vergleich der Spectra reinen Selens und reinen Bleis veranlasst, fand sich auch die grosse Aehnlichkeit beider bestätigt. Sie unterscheiden sich jedoch von einander darin, dass die zahlreichen Lichtlinien des Selens im Blau und Grün in fast völlig gleichem Abstand von einander auf einem sehr hell bis 190° erleuchteten Untergrund sich abheben, während die grünen Linien des Bleis zwischen 110 und 123° enge neben einander, von da an in weiteren Abständen liegen und sich aus einem bis 165° wenig erleuchteten Untergrund abheben.

Das von allen fremden Beimengungen befreite Tellur erleuchtete das grüne und blaue Spectralfeld bis etwa 175° sehr hell, ohne deutliche Linien zu geben. Da von letzteren indessen schwache Andeutungen zu sehen sind, so kann man vielleicht in viel höheren Temperaturen, als sie der Bunsen'sche Brenner in dem gewöhnlichen Versuchsverfahren liefert, deutliche Linien erwarten. Ob diess der Fall, denke ich mittelst eines in der Anfertigung begriffenen Apparats später zu prüfen.

Werther.

XXXI.

Notizen.

1) Bildung des Oenanthylalkohols.

Nach mancherlei nicht glücklichen Versuchen gelang es J. Bouis und H. Carlet, den Oenanthylalkohol aus dessen Aldehyd darzustellen (*Compt. rend. t. LV*, p. 140).

Reines Oenanthol ($C_{14}H_{14}O_2$) wurde, in Eisessig gelöst, mit Zink im Wasserbade unter einem gewissen Druck dingerirt. Das mit Wasser gewaschene Product behandelte man mit zweifach-schwefligsaurem Natron und hierbei blieb eine ölige auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit unlöslich, welche bei 180° kochte und angenehmen Fruchtgeruch besass. Die Zusammensetzung derselben war die des essigsauren *Oenanthyldathers*, $C_{14}H_{15}O, C_4H_3O_3$, und diess bewies auch ihre Zersetzung durch Kali. Hierbei bildeten sich essigsaures Kali und *Oenanthyalkohol*, dessen Eigenschaften folgende sind:

Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von einem Siedepunkt = 165° ca. und dem Caprylalkohol ähnlich im Geruch. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_2$ bewährt sich durch die seiner Derivate.

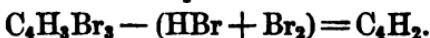
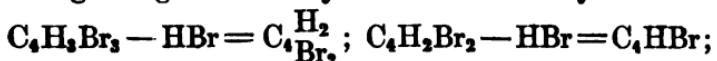
In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter leichter Färbung. Die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und giebt mit Basen Salze, unter denen das des Baryts, $BaC_{14}H_{15}O, S_2O_6$, glimmerige bei 100° beständige Schuppen, die des Kalks und Kalis in Wasser und Alkohol gleich löslich sind.

Destillirt man den Oenanthylalkohol mit geschmolzenem Chlorzink, so erhält man eine leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die unter 100° siedet, aus $C_{14}H_{14}$ besteht, also *Oenanthylen* ist.

Die vorstehenden Versuche sind ein weiterer Beleg für die neuerdings mehrfach angewandte Methode der directen Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen.

2) Ueber Acetylen und Bromacetylen.

Wenn nach Reboul (*Compt. rend. t. LV*, p. 136) Bromäthylenbromür, $C_4H_3Br_3$, mit einer kochenden weingeistigen Kalilösung unter Ausschluss der Luft behandelt wird, so entsteht ausser dem zweifach-gebromten Aethylen, $C_4Br_2^{H_2}$, ein Gasgemenge von Acetylen und Bromacetylen:



Man leitet das Gas durch einige mit Wasser und Kohlensäuregas gefüllte Waschapparate, sammelt es über Quecksilber und lässt schliesslich durch schnelles Schütteln mit einer wässrigen Kalilösung die Kohlensäure daraus absorbiren. Das rückständige Gas ist ein Gemisch von etwa 40 p.C. Bromacetylen mit 60 p.C. Acetylen und zeichnet sich aus durch die grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, in welehem es mit Detonation verbrennt. An der Luft phosphorescirt es und bildet weisse stark riechende Dämpfe (HBr). Von Brom wird es völlig verschluckt und bildet $C_4H_2Br_4$ und C_4HBr_5 , während Acetylen allein nur $C_4H_2Br_4$ geben würde.

Behandelt man das Gas mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung, so erhält man den bekannten rothen Niederschlag von Acetylenkupfer $C_4HBr + 3Cu = C_4HCu_3 + CuBr + 3Cu$), indem alles Gas in diese Verbindung übergeht. Daher kann man auf diese Weise in kurzer Zeit reichliche Mengen Acetylen darstellen, welches nur Spuren einer gebromten Verbindung noch enthält. Dieses Acetylen hat zwar im Allgemeinen die Eigenschaft des von Berthelot beschriebenen, aber es giebt mit Brom ausser $C_4H_2Br_4$ noch etwa 6—8 p.C. einer krystallisirten Verbindung C_4HBr_3 .

Es ist dem Verf. bis jetzt nicht gelungen, das Bromacetylen C_4HBr frei von Acetylen zu erhalten. Wenn man das in den oben erwähnten Wassergefässen abgesetzte Liquidum — eine Lösung von Bromacetylen und Acetylen in Aethylenbibromid — in kleinen mit Kohlensäure gefüllten Retorten destillirt, so geht bei etwa 80° ein Gas fort, wel-

ches, von Kohlensäure befreit, an der Luft sich von selbst entzündet und mit Purpurflamme verbrennt. Dieses enthält etwa 84—85 p.C. Bromacetylen, verdichtet sich durch einen Druck von etwa 3 Atmosphären, löst sich ziemlich in Wasser und sehr leicht in Aethylenbibromid.

Die Eigenschaft dieses gebromten Kohlenwasserstoffs, sich von selbst zu entzünden, ist höchst auffallend, da der Kohlenwasserstoff, aus dem das Bromproduct entstand, dieselbe nicht besitzt.

Der Versuch, aus dem zweifach-gebromten Bromäthylen $C_4H_2\{Br_2$ das Bromacetylen rein zu erhalten ($C_4H_2Br_4 - (HBr + Br_2) = C_4HBr$) glückte auch nicht vollständig. Indess enthielt das so bereitete Gas so wenig Acetylen beigemengt, dass es wie das zuletzt erwähnte sich von selbst an der Luft entzündete.

3) Ueber Amylwasserstoff und Amylen.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodwasserstoffallyl hatte Würtz (s. dies. Journ. LXXXVII, 54) Kohlenwasserstoffe gewonnen, welche er als Amylwasserstoff und Amylen betrachtet. Dagegen erhebt Berthelot (*Compt. rend. t. LIV*, p. 568) Bedenken, insofern durch direkte Addition zweier oder mehrerer Kohlenwasserstoffe dargestellte Verbindungen darum noch nicht mit einem anderen bekannten identisch seien, weil sie dessen Zusammensetzung besitzen. Die grosse Anzahl metamerer Körper lehre diess hinreichend.

Den von Würtz sogenannten Amylwasserstoff betrachtet der Verf. als Aethylpropyl, $C_4H_5, C_6H_7 = C_{10}H_{12}$. Dafür sprechen sowohl die Art seiner Entstehung, wie auch der mit der Theorie übereinstimmende Siedepunkt und seine sonstigen Eigenschaften.

Den von Würtz Amylen genannten Kohlenwasserstoff sieht der Verf. als Aethylallyl, $C_4H_5, C_6H_5 = C_{10}H_{10}$, an. Dafür sprechen ebenfalls seine Entstehungsweise, seine Dampfdichte und sein Siedepunkt.

Bevor also nicht anderweitig, z. B. durch Umwandlung in Amylalkohol, die Identität der genannten Stoffe mit Amylwasserstoff und Amylen nachgewiesen sei, müsse man sie als komplexe Verbindungen ansehen. Dergleichen würden sich vom theoretischen Standpunkt aus z. B. vierzehn Isomere von der Zusammensetzung des Amylens mit nahezu gleichen Eigenschaften vorhersagen lassen.

Auf diese Einwände Berthelot's antwortet Würtz (*Compt. rend. t. LIV*, p. 612): dass das von ihm aus Zinkäthyl und Jodallyl dargestellte Product $C_{10}H_{10}$ nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch Dampfdichte und Siedepunkt des Amylens besitze, dass es sich mit Brom zu einer Verbindung von hohem Siedepunkt vereinige und daher mit Recht als Amylen betrachtet worden sei. Gleichwohl habe er auch schon damals bemerkt: „jene Reactionen werfen Fragen über Isomerien auf, welche grosses Interesse darbieten würden, wenn man sie auf experimentellem Wege lösen könnte“. Die weitere Discussion hierüber verschiebt W. bis auf Beendigung seiner Versuche.

4) Neue Methode der Analyse organischer Stoffe.

Die Unmöglichkeit der directen quantitativen Ermittlung des Sauerstoffs in organischen Körpern hat E. J. Maumené (*Compt. rend. t. LV*, p. 432) durch ein einfacheres Verfahren zu beseitigen versucht, als das von Baumhauer vorgeschlagene ist.

Indem er nämlich die Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffs von Bleioxyd, nicht von Kupferoxyd, bewerkstelligt, berechnet er aus dem reduciren Blei mit Hinzuziehung der übrigen Verbrennungsproducte den Gehalt der verbrannten Substanz an Sauerstoff. Dieser muss natürlich gleich dem in der gewogenen Kohlensäure + dem im gewogenen Wasser, minus dem an das reducirete Blei zu Oxyd gebunden gewesenen sein. Bezeichnen wir daher mit a die bei der Analyse erhaltene Menge Wasser, mit b die erhal-

tene Menge Kohlensäure und mit c die erhaltene Menge Blei, so ist die erhaltene Menge Sauerstoff S

$$S = a \cdot \frac{8}{9} + b \cdot \frac{8}{11} - c \cdot \frac{8}{103,5}$$

und wenn der Werth für S berechnet ist, so besitzt man in den Werthen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff eine Controle für die zur Analyse abgewogene Menge der Substanz aus den 4 Gleichungen für Kohlenstoff = $b \cdot \frac{3}{11}$,

für Wasserstoff = $a \cdot \frac{1}{9}$, für Sauerstoff die obige und für die

angewandte Substanz A = $a \cdot \frac{1}{9} + b \cdot \frac{3}{11} + S$ lässt sich irgend eine Dreizahl wählen, um unter Vernachlässigung der einen unsichersten die Berechnung der übrigen auszuführen.

Um nun die Bestimmung des bei der Analyse entstehenden Bleis genau zu vollführen, vermischt der Verf. die zur Verbrennung dienende Bleiglätte (besser wäre wohl reineres Bleioxyd) mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts phosphorsauren Kalks, bringt nach der Verbrennung den Inhalt der Röhre mit dem doppelten Gewicht reiner Bleiglätte in einen mit Kalkphosphat ausgekleideten Tiegel und erhitzt bis zum Schmelzen. Der Bleiregulus wird gewogen.

Für die stickstoffhaltigen Substanzen liefert jene Methode den Stickstoff aus der Differenz zwischen dem Gewicht der verbrannten Substanz und dem des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs. Bestimmt man aber den Stickstoff ausserdem, so besitzt man 5 Gleichungen, von denen die geeignetsten zur Controle der anderen dienen können.

Der Verf. bemerkt, dass er nur sehr wenige stickstoffhaltige Körper analysirt habe, und darum in Bezug darauf etwas zurückhaltend sein müsse, dass aber die Analyse der stickstofffreien sich sehr leicht und genau ausführen lasse.

5) Ueber die Darstellung einiger geschwefelten Aetherarten.

Zur Bereitung des Schwefeläthyls, Mercaptans, Schwefelyanwasserstoffäthyls und dergleichen bedient sich E. Baudrimont (*Compt. rend. t. LIV*, p. 616) anstatt des Chloräthyls mit grösserem Vortheil des Jodäthyls.

Die Bereitung des Schwefeläthyls geschieht durch allmähliches Eintragen von Jodäthyl in eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium (Monosulfuret), die sich in einer tubulirten Retorte mit stark abzukühlender Vorlage befindet. Es ist zweckmässig, etwas weniger als 1 Aeq. Jodäthyl auf 1 Aeq. KS zu nehmen und die sich heftig erwärmende Flüssigkeit nach jeder eingetragenen Portion wieder abkühlen zu lassen. Zuletzt destillirt man im Wasserbade, schüttelt das Destillat mit Wasser und sondert auf einem Scheidetrichter das Wasser vom Schwefeläthyl, welches schliesslich über Chlorcalcium entwässert und rectificirt wird. Sämmliches Jod erhält man in Gestalt von Jodkalium wieder.

Auf ähnliche Weise erhält man Mercaptan und Schwefelyanäthyl, letzteres, indem eine heisse Lösung von Schwefelyankalium in Weingeist mit Jodäthyl behandelt wird. Da das Schwefelyanäthyl nur wenig schwerer als Wasser ist, so schüttelt man es mit concentrirter Kochsalzlösung und trennt ebenfalls durch den Scheidetrichter. Das Schwefelyanäthyl destillirt bei 146°.

Auch bei der Zersetzung einer mit Schwefelkohlenstoff gesättigten verdünnten weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium durch Jodäthyl ist Wärme anzuwenden. Das Schwefelkohlenstoff-Schwefeläthyl, $C_6H_{10}S_2$, C_2S_4 , schüttelt man mit dem sechsfachen Volum Wasser, decantirt, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt es bei 240°.

Methyljodür verhält sich ebenso wie Jodäthyl, und man kann mittelst desselben die entsprechenden Methylverbindungen darstellen; nur müssen die betreffenden Salze oder Alkaliverbindungen in Holzgeist nicht in Alkohol gelöst sein, denn es scheinen sonst gemischte Aetherarten zu entstehen.

6) Die Oxydationsproducte des Schwefeläthybens.

In früheren Versuchen hatte J. F. Crafts beobachtet, dass das Schwefeläthylenbibromid, $C_4H_4S_2Br_2$, sich mit Wasser in Schwefeläthylenoxyd, $C_4H_4S_2O_2$, umsetze (s. dies. Journ. LXXXVI, 429). Dieselbe Oxydation kann man auch an dem Schwefeläthylen direct durch Salpetersäure bewerkstelligen (*Compt. rend. t. LV*, p. 332). Es bildet sich kein anderes Oxyd sofern man nicht die Temperatur 100° wesentlich überschreitet.

Völlig rein erhält man die Verbindung, wenn Schwefeläthylen in kleinen Antheilen zu rauchender Salpetersäure gesetzt, die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung im Wasserbade verdampft und der krystallisirte Rückstand mit etwas Wasser und nachher mit Weingeist gewaschen wird.

Das so bereitete Oxyd $C_4H_4S_2O_2$ krystallisiert aus Wasser in Rhomboëdern von etwa 73°, verbindet sich nicht mit Säuren und wird durch Ammoniak nicht angegriffen, durch Kalilauge dagegen in Schwefeläthylen und braune harzige Materien zersetzt.

Es gibt noch ein zweites Oxyd des Schwefeläthybens, nämlich $C_4H_4S_2O_4$. Dieses bildet sich, wenn man das erste Oxyd mit rauchender Salpetersäure bis 150° erhitzt und vor gänzlich vollendeter Oxydation aufhört zu erhitzen. Wenn die Flüssigkeit eine namhafte Menge Unteralpetersäure gelöst hat, scheiden sich Krystallaggregate des zweiten Oxyds aus. Die davon abgegossene in viel Wasser eingetragene Flüssigkeit gibt noch etwas dieses Oxyds und die ganze Ausbeute daran wäscht man mit heissem Wasser aus. Die salpetersaure Lösung sammt Waschwasser enthält etwas vom ersten Oxyd und eine Spur Schwefelsäure.

Die Krystalle des zweiten Oxydes, selbst wenn sie mit heissem Wasser lange Zeit hindurch gewaschen sind, tragen dennoch immer eine kleine Verunreinigung von dem ersten Oxyd, wovon man sie nur durch Lösen im ersten Hydrat der Salpetersäure und Ausfällen mittelst Wassers befreien kann. Sie sind in Wasser, selbst kochendem, völlig unlöslich, in gewöhnlicher Salpetersäure nur wenig löslich. In Kalilauge lösen sie sich ohne Schwärzung, verändern sich

aber dabei in eine schwache Säure, welche durch andere Säuren nicht wieder unlöslich gefällt wird.

Wenn bei der Darstellung des zweiten Oxyds die Erhitzung zu lange fortgesetzt oder über 150° gesteigert wird, so zersetzen sich die anfangs gebildeten Krystalle in Kohlensäure und Schwefelsäure, aber nur sehr langsam.

7) Geschwefelte Harnstoffe.

Wenn Schwefelcyanäethyl der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen wird, so erhält man nach Jeanjean (*Compt. rend. t. LV*, p. 330) je nach der Anwendung von viel oder wenig, trocknem oder feuchtem Alkali verschiedene Zersetzungspoducte.

Behandelt man Schwefelcyanäethyl mit Ueberschuss gewöhnlichen Ammoniaks, kalt oder heiss, so bilden sich allmählich oder augenblicklich schwarze humusartige Produkte.

Erhitzt man mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss, so ist in der Lösung gewöhnlicher Harnstoff und unlöslich scheidet sich das ölartige Aethylbisulfid aus:



In der Mutterlauge des krystallirten Harnstoffs findet sich ameisensaures Ammoniak, das Umwandlungsproduct des Cyanammoniums.

Lässt man trocknes Ammoniakgas auf Schwefelcyanäethyl wirken, dann entsteht ein wenig geschwefelter Aethylharnstoff, $C_6H_8N_2S_2 = C_2S_2N_2H_3(C_4H_5)$, d. h. ein Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel und 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl ersetzt sind.

Aethylamin liefert mit Schwefelcyanäethyl wahrscheinlich Biäethylharnstoff. Mit Schwefelcyanmethyl erhält man ganz analoge Producte durch Ammoniak wie mit Schwefelcyanäethyl.

8) Farbstoffe aus Naphtalin.

Wenn nach Carey Lea (Sillim. Amer. Journ. XXXIII No. 98. p. 229) in eine kochende Lösung von Zinnchlorür in starkem Aetznatron einige Milligrammen Binitronaphtalin eingetragen werden, so bildet sich eine schwärzlich blaue klare Lösung, die einen Stich ins Grüne hat. Giesst man diese in sehr viel Wasser, so entsteht eine prächtig purpurrothe Flüssigkeit mit grossem Färbevermögen. Zeuge von Wolle oder Seide nehmen in der schwärzlich-blauen Lösung diese Farbe an und ändern dieselbe, wenn sie mit viel Wasser gewaschen werden, ebenfalls in Purpurum. Die purpurfarbigen Zeuge widerstehen heissem Wasser und verdünnten Säuren, werden in Seifenwasser lebhafter und halten sich in diffusem Licht, aber sie verbleichen im Sonnenlicht.

Wird mehr Binitronaphtalin als 1 Th. auf etwa 200 Th. des reducirenden Mittels angewendet, so entsteht eine grüne, olivenfarbige oder braune Lösung und diese geht in viel Wasser in eine dunkelpurpurfarbene, lila, lilabraune, grüne oder olivenfarbige über. Aehnliches Resultat ergiebt sich dann beim Färben von Zeugen.

Einen festen Purpurfarbstoff kann man auf diese Weise nicht erhalten, und es ist daher fraglich, ob der in Lösung befindliche identisch ist mit dem, welcher von anderen Chemikern fest dargestellt ist.

9) Analyse des Orthits.

In den Syenit- oder Porphyr-Gesteinen an der Küste von Swampscoot, Massach., finden sich nach D. M. Balch (Sill. Journ. (2.) XXIII. No. 99. p. 348) kleine Mengen von Orthit, eingebettet im Quarz und Feldspath, welche das Gestein aderartig durchsetzen.

Der Orthit bildet hier niemals krystallisirte, sondern nur amorphe schwarze Massen, die bisweilen von einem rothen Anflug, Eisenoxyd und Ceroxyd, umgeben sind. Spec. Gew. 3,69—3,71 bei + 18° C. Harzglänzend, bisweilen glasglänzend. Strich grau. In dünnen Splittern vor dem

Löthrohr zu einem blasigen Glas schmelzbar. Mit Soda Manganreaction. Die Boraxperle heiss roth, kalt gelb. Ungeglüht durch Salzsäure zersetzbare, geglüht nicht im geringsten.

Das bei 110° C. getrocknete Mineralpulver verlor beim Glühen 1,49 p.C. und bestand aus:

Si	33,31	32,94
Al	14,73	33,60 } Al
Fe	15,82	Fe
Ce	21,94	20,71
Y	1,32	1,32
Ca	7,85	7,87
Mg	1,25	1,47
H	1,49	1,49
Na	unbestimmt	
	97,71	99,40

In der einen Analyse ist alles Eisen als Oxydul, in der anderen als Oxyd angegeben, in dem Mineral selbst ist es gewöhnlich sowohl als Oxydul wie auch als Oxyd vorhanden.

Die Analysen führte der Verf. so aus, dass er das Mineral durch Salzsäure und etwas Salpetersäure zerlegte und die Kieselsäure wie gewöhnlich abschied. Die Lösung wurde mit Ammoniak gefällt, im Filtrat der Kalk durch Oxalsäure und später die Magnesia wie bekannt bestimmt. Den gewaschenen Niederschlag digerirte er mit Oxalsäure, um Eisenoxyd und Thonerde auszuziehen, und trennte das eine Mal beide von einander durch Kali, das andere Mal bestimmte er sie zusammen. Den Rückstand, Ceroxyd und Yttererde, schied er nach H. Rose mittelst zweifach-schwefelsauren Kalis.

10) Ein neues Metall im Platin vom Rogue-Fluss in Oregon.

In dem gediegenen Platin der genannten Fundstätte soll nach C. F. Chandler (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXIII. No. 99. p. 351) ein neues Metall enthalten sein, dessen Charakteristik jedoch noch sehr dürftig ausgefallen ist, da der

Verf. nur mit wenigen Grammen des Erzes arbeitete und die Beimengung eine geringe zu sein scheint.

Bei der Behandlung des Erzes mit Salzsäure erhielt der Verf. eine Lösung, welche mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag gab. Dieser löste sich in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsauren Kalis leicht auf und aus der Lösung fällte Zink Metallflittern, dem Zinn ähnlich, welche sich leicht in heißer Salzsäure lösten, aber ohne Wirkung auf Quecksilberchlorid waren. Die erkaltende salzsaure Lösung setzte kleine Krystalle ab.

Dieses neue Metall scheint dasselbe zu sein, welches Genth als einen Bestandtheil des californischen Platins anmeldete (Sillim. Journ. (2.) XV. 246). Er beschreibt es als hämmerbar, vor dem Löthrohr leicht schmelzbar und sich mit einem schwarzen Oxyd überziehend, welches in der Boraxperle sich farblos löst und erkaltet opalisirt. In heißer Salzsäure und in Salpetersäure giebt es Lösungen, die durch Schwefelwasserstoff braun fallen.

11) Cäsium und Rubidium im Triphylin.

Die Anwesenheit dieser beiden Metalle fand E. W. Blake jun. (Sill. Joun. (2.) XXXIII. No. 98. 274) auch im Triphylin, dessen Gehalt an Alkalichloriden in folgendem Verhältniss zu einander stand:

Chlorlithium	40,98
Chlornatrium	50,04
Chlorkalium	9,29
Chlorcäsium	0,11
Chlorrubidium	0,18

Der Betrag der beiden Metalle ist nur ein geringer, und die Methode der Scheidung vom Kaliumplatinchlorid ist eine nicht ganz genaue.

12) Thallium.

Das in neuester Zeit von Crookes und Lamy entdeckte Thallium ist auch in dem Selen haltenden Kammerschlamm der Ockerschen Schwefelsäurefabrik nachgewiesen. Durch die Handlung C. Lattmann & Co. zu Goslar ist dieser Schlamm käuflich zu beziehen. Knocke.

XXXII.

Untersuchung einiger neuer russischer
Mineralien.

Von
R. Hermann.

1) Ueber Planerit, ein neues Mineral.

Dieses Mineral wurde vom Hrn. Obristlieutenant Planer, Director der Kupferhütte von Gumeschefsk am Ural, auf der dortigen Kupfergrube gefunden und zur näheren Untersuchung nach Moskau geschickt. Da sich dasselbe als neu herausstellte, so habe ich es nach seinem Entdecker, dem als eifrigen Mineralogen bekannten Hrn. Obristlieutenant Planer, *Planerit* benannt.

Die mir von meinem verehrten Freunde Hrn. Dr. Auerbach zur Untersuchung übergebenen Exemplare bestanden aus einem zerfressenen quarzigen Gesteine, dessen Klüfte mit dünnen Schichten eines grünen Minerals, des eigentlichen Planerits, überzogen waren. Auf den der Luft ausgesetzt gewesenen Stellen hatte der Planerit eine oliven-grüne Farbe. Wenn man aber die Sticke zerschlug, so zeigte das im Gestein eingeschlossene Mineral eine rein spangrüne Farbe. Dieser Unterschied in der Farbe kommt daher, dass das im frischen Minerale enthaltene Eisenoxyd sich an der Luft in Oxyd umwandelt und dabei die Farbe verändert. Dieselbe Erscheinung kann man bei allen Eisenoxyd enthaltenden natürlichen Thonerde-Phosphaten beobachten und hierauf beruht offenbar auch die Farbenveränderung, die der Türkis zu seinem grossen Nachtheile mit der Zeit erleidet.

Der Planerit bildet, wie gesagt, dünne, traubige Ueberzüge auf Quarz. Die Structur des Minerals erscheint unter der Lupe kryptokristallinisch; die Oberfläche der Schichten ist drusig, der Bruch versteckt fasrig. Das Mineral ist matt, unter der Lupe schimmernd. Strich und Pulver grün-

lichweiss. An den Kanten durchscheinend. Härte 5. Spec. Gew. 2,65.

Im Kolben erhitzt, decrepitirt das Mineral, färbt sich grau und giebt viel Wasser, das auf Reagens-Papiere ohne Wirkung ist. In Borax löst sich das Mineral leicht auf und giebt ein von Kupfer gefärbtes Glas.

Von Säuren wird das Pulver des Minerals nur wenig angegriffen, dagegen wird es beim Kochen mit Natronlauge leicht zersetzt. Es bleibt dabei ein brauner Rückstand, der aus einem Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd besteht. Salmiak schlägt aus der Lösung des Minerals in Natronlauge phosphorsaure Thonerde nieder. Uebersäuert man dagegen diese Lösung mit Salpetersäure und versetzt man sie hierauf mit molybdänsaurem Ammoniak, so entsteht ein starker gelber Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Die Zerlegung des Minerals wurde nach der Methode von Fuchs bewirkt, indem das in Natronlauge gelöste Mineral mit Kiesellösung versetzt und dadurch die Thonerde ausgefällt wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt und eingedampft. Die dadurch von Kieselsäure befreite Salzmasse wurde in Wasser gelöst und durch eine Mischung von Chlormagnesium und Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak magnesia gefällt.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

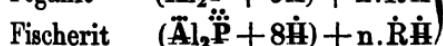
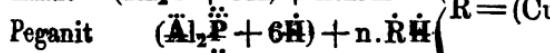
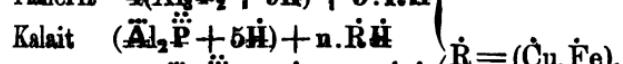
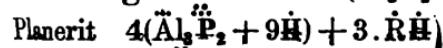
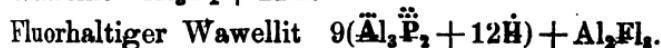
	Sauerstoff.	Gef.	Angenommen.
Phosphorsäure	33,94	19,02	19,56 20
Thonerde	37,48	17,50	18,00 18
Kupferoxyd	3,72	0,75	
Eisenoxydul	3,52	0,78	1,57 1,5
Wasser	20,93	18,60	19,16 19,5
	99,59		

Der Planerit wäre demnach $4(\text{Al}_3\ddot{\text{P}}_2 + 9\dot{\text{H}}) + 8(\text{CuFe})\dot{\text{H}}$.

Die Proportion von Thonerde und Phosphorsäure ist also im Planerit ganz dieselbe wie im Wawellit, dagegen enthält der Planerit nur 9 Atome Wasser, während der Wawellit 12 Atome enthält. Ausserdem ist der Planerit ausgezeichnet durch seinen grossen Gehalt an Kupferoxyd- und Eisenoxydulhydrat. Letztere Verbindung gehört übrig-

gens nicht wesentlich zur Mischung des Minerals; sie ist als accessorisch zu betrachten und kommt in vielen natürlichen Thonerde-Phosphaten vor, namentlich im Türkis oder Kalait, im Peganit und Fischerit. Die Zusammensetzung des Planerits ist aber besonders dershalb interessant, weil in diesem Mineral die Quantität des accessorischen Moleküls so bedeutend ist, dass sich seine Natur deutlich als $(\text{Cu}, \text{Fe})\ddot{\text{H}}$ erkennen liess, was bei den anderen natürlichen Thonerde-Phosphaten, wegen seiner zu geringen Menge, bisher nicht möglich war.

Die Zusammensetzung der natürlichen Thonerde-Phosphate kann demnach durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



2) Ueber das Vorkommen von Kupfferit im Ilmengebirge, sowie über die Zusammensetzung des Kokscharowits.

Ueber Kupfferit.

Vor einigen Jahren schickte mir Herr Capitän K. D. Romanowsky, Aufseher der Mineralgruben von Miask, ein Mineral aus dem Ilmengebirge zu näherer Untersuchung, von dem er glaubte, dass es seinem Löthrohrverhalten zufolge neu sein dürfte. Bei der Analyse ergab es sich, dass dieses Mineral ein chromhaltiger Strahlstein war. Ich habe die Zusammensetzung dieses Minerals bisher nicht mitgetheilt, obgleich dieselbe in der That eigenthümlich war; ich scheute mich aber, dasselbe als ein neues Mineral zu bezeichnen, da es immerhin möglich war, dass sein Chromgehalt bloss durch örtliche Verhältnisse veranlasst sein konnte.

Kürzlich hat aber Herr Akademiker v. Kokscharoff ein Mineral aus den Graphitgruben des Tunkinschen Gebirges unter dem Namen von Kupfferit beschrieben, was ebenfalls die Form des Strahlsteins besass und sich durch Chromgehalt auszeichnete. Da nun das Vorkommen chromhaltiger Amphibole nicht mehr blos auf einen Punkt beschränkt ist und wahrscheinlich noch häufiger beobachtet werden wird, so freue ich mich, auch das ilmen'sche Mineral mit dem Namen des berühmten Physikers und Kristallographen, Herrn Akademiker Kupffer, bezeichnen zu können.

Der ilmen'sche Kupfferit findet sich eingewachsen in Granit. Das Mineral bildet Aggregate prismatischer Krystalle. Die Flächen der Prismen waren unter einem Winkel von $124^{\circ} 15'$ zu einander geneigt. Spaltbar nach den Flächen des Prismas. Die Krystalle hatten im frischen Zustande eine smaragdgrüne Farbe, die sich aber unter dem Einfluss der Luft leicht veränderte und bräunlich wurde. In dünnen Splittern durchsichtig. Glasglanz. Härte 5,5. Spec. Gew. 3,08.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral nur Spuren von Wasser, verändert sich aber sonst nicht.

In der Zange erhitzt, wird das Mineral undurchsichtig und brennt sich weiss; schwilzt aber nicht im Geringsten. In Borax löst sich das Mineral leicht zu einem von Chrom schön grün gefärbten Glase.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff.	Proportion.
Kieselerde	57,46	29,85	2,02
Chromoxyd	1,24	0,38	
Nickeloxyd	0,65	0,14	
Eisenoxydul	6,05	1,34	14,72
Kalk	2,94	0,83	
Talkerde	30,88	12,03	
Alkalien	Spuren		
Glühverlust	0,81		
	100,00		

Ueber Kokscharowit.

Der Kokscharowit wurde bekanntlich von H. v. NordenSKIÖLD beschrieben. Derselbe findet sich, zusammen

mit Lasurstein und Skapolith in Kalkstein eingewachsen, im Thale der Slüdänka in der Nähe des Baikalsees.

Wir wissen bereits, dass der Kokscharowit die Form und das äussere Ansehen des Tremolits hat. Es bildet Aggregate prismatischer Krystalle mit Flächen, die, nach v. Nordenskiöld, unter einem Winkel von 124° zu einander geneigt sind. Härte 5,5.

Da der Kokscharowit bisher noch nicht analysirt worden war, so hatte Hr. v. Kokscharoff die Güte, mir eine Probe dieses Minerals zu näherer Untersuchung zu übergeben.

Diese Probe war wie gewöhnlich mit Lasurstein und Kalkspath verwachsen. Man trennte das Mineral durch Zerkleinern und sorgfältiges Aussuchen vom Lasurstein und durch Uebergieissen des groben Pulvers mit schwacher Salzsäure vom Kalkspathe. Das so gereinigte Mineral bildete krystallinische Stücke von schmutzig weisser Farbe, hatte Glasglanz und war an den Kanten stark durchscheinend. Spec. Gew. 2,97.

Im Kolben erhitzt, gab das Mineral nur Spuren von Wasser.

In der Zange erhitzt, schmolz das Mineral leicht zu einer weissen, durchscheinenden Perle, wobei sich die Spitze der Flamme gelb färbte und dadurch einen Natrongehalt des Minerals anzeigen. Mit Borax geschmolzen, löste sich das Mineral leicht zu einem klaren, ungefärbten Glase.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff.	Proportion.
Kieselsäure	45,99	23,89	1,21
Thonerde	18,20	8,50	
Eisenoxydul	2,40	0,53	
Kalk	12,78	3,63	
Talkerde	16,45	6,46	19,69
Kali	1,06	0,18	
Natron	1,53	0,39	
Glühverlust	0,60		
	99,01		

Wir hätten jetzt noch zu untersuchen, welche Stellung dem Kupfferit und dem Kokscharowit in der Sippe der Amphibole angewiesen werden müsse.

Da der Kupfferit Chromoxyd enthält, so ist er als eine besondere Species zu betrachten und könnte als Chrom-Amphibol bezeichnet werden.*). Beim Kekscharowit dagegen kommt noch ein besonderer Umstand in Betracht. Er enthält zwar als einatomige Basen vorzugsweise Kalk und Magnesia und würde daher als Tremolit zu bezeichnen sein. Aber ausser diesen beiden Basen sind noch 18 p.C. Thonerde im Kokscharowit enthalten. Welche Rolle spielt diese grosse Menge von Thonerde? Soll man annehmen, wie diess bisher allerdings von der Mehrzahl der Chemiker geschieht, dass die Thonerde in den Pyroxenen Kieselerde vertrete, so erhält man eine Sauerstoff-Proportion von $\text{R} : (\ddot{\text{R}} + \ddot{\text{Si}}) = 1 : 2,97$; nimmt man dagegen an, dass $\ddot{\text{R}}$ 3 Atome R vertrete, so erhält man die Proportion von $(\dot{\text{R}} + \ddot{\text{R}}) : \ddot{\text{Si}} = 1 : 1,21$. Weder die eine noch die andere Proportion entspricht der gewöhnlichen Sauerstoff-Proportion der Augite und Amphibole von 1 : 2 oder 1 : 2,25.

Um mich kurz zu fassen, muss ich sagen, dass ich annehme, dass in den Pyroxenen $\ddot{\text{R}}$ 3 Atome R vertrete, und dass die Schwankungen der Mischung in den Sauerstoff-Proportionen von $(\ddot{\text{R}} + \dot{\text{R}}) : \ddot{\text{Si}}$, wie in den Feldspäthen, Skapolithen, Glimmern, Chloriten u. s. w. daher komme, dass zwei Moleküle von verschiedenem Gehalt an Kiesel säure; aber gleicher Form, zusammenkrystallisiren. In den Pyroxenen besteht das Molekül *a* aus $(\dot{\text{R}}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}}$ und das Molekül *b* aus $(\ddot{\text{R}}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}}_3$.

Der Kupfferit enthält, wie die meisten Augite und Amphibole, eine gleiche Anzahl beider Moleküle, seine Formel wäre also $(\dot{\text{R}}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}} + (\ddot{\text{R}}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}}_3$, seine berechnete Sauerstoff-Proportion wäre daher = 1 : 2; gefunden wurde dieselbe = 1 : 2,02. Der ilmenische Kupfferit könnte daher als einfach Chrom-Amphibol bezeichnet werden. Der Kokscharowit dagegen enthält 9 Atome $(\dot{\text{R}}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}}$ gegen 1 Atom

*) Auch ist der überwiegende Gehalt des ilmenischen Kupfferits an Talkerde zu berücksichtigen. In dieser Hinsicht könnte er auch als ein Enstatit von der Form des Amphibols charakterisiert werden.

$(\text{R}\ddot{\text{R}})_2\text{Si}_3$. Diese Zusammensetzung erfordert eine Sauerstoff-Proportion von $(\text{R} + \ddot{\text{R}}) : \text{Si} = 1 : 1,20$; gefunden wurde $1 : 1,21$.

Der Kokscharowit wäre daher $\frac{1}{2}$ Tremolit.

3) Ueber einen neuen Bagrationit.

Im Jahre 1845 fand der Fürst P. R. Bagration zu Achmatowsk einen Krystall, welcher von v. Kokscharoff näher untersucht und wegen seiner eigenthümlichen Form Bagrationit benannt wurde. Leider war die Menge des Minerals zu gering, um damit eine Analyse anstellen zu können, doch liess sich nachweisen, dass das Mineral ein Silicat von Ceroxydul enthielt und ein spec. Gew. hatte, das anfänglich zu 4,115, später zu 3,84 bestimmt wurde.

Die Form des Bagrationits war monoklinoëdrisch; sie musste daher zu jener Zeit für eigenthümlich gehalten werden, da damals der Allanit für triklinoëdrisch, der Cerin und Orthit dagegen für rhombisch galten. Erst später zeigte es sich, dass die Form aller dieser Mineralien gleich sei und mit der des Epidots übereinstimme. v. Kokscharoff ist daher gegenwärtig der Ansicht, dass der Bagrationit eine Varietät des Orthits sei, die sich durch ihre symmetrische Form auszeichne und in dieser Beziehung mit dem Bucklandit von Achmatowsk Aehnlichkeit habe; während die Krystalle der anderen Mineralien von dem Typus der Epidote stets in der Richtung der Orthodiagonale verlängert sind.

Kürzlich kam mir ein Mineral von Achmatowsk unter die Hände, welches die Form des Bucklandits hatte, sich aber durch einen Gehalt von Ceroxydul auszeichnete. Dieses Mineral konnte daher kein Bucklandit sein; dasselbe konnte aber auch nicht als Orthit bezeichnet werden, weil sein Gehalt an Ceroxydul viel geringer war als in den Orthiten. Ich werde dieses Mineral an die Stelle des als Orthit geltenden älteren Minerals setzen und mit *Bagrationit* bezeichnen.

Dieser neue Bagrationit hat die Form des Bucklandits von Achmatowsk. Die Krystalle zeigten die Combination $+P(n)$; $\infty P(z)$; $(P\infty)(o)$; $+zP(q)$; $-P(d)$; $oP(M)$. Von diesen Flächen waren n, z, o, q vorwaltend, d und M untergeordnet als Abstumpfungen. Farbe schwarz. Die meisten Flächen wenig glänzend, mit Ausnahme der Basis M, welche Fläche starken Glanz zeigte, von einem in den Metallglanz geneigten Glasglanz. Bruch dicht, kleinmuschlig und glänzend. Schwach an den Kanten durchscheinend. Härte 6,5. Spec. Gew. 3,46.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Kieselsäure	39,37
Titansäure	0,90
Thonerde	20,19
Eisenoxyd	9,82
Eisenoxydul	3,82
Lanthanoxyd	
Ceroxydul	3,60
Didymoxyd	
Kalk	18,00
Talkerde	1,98
Wasser	1,60
	99,28

Dabei wäre zu bemerken, dass die Titansäure von Sphen herrührt, der mit dem Minerale zusammen vorkommt und auch dem untersuchten Krystall von Bagrationit fein eingesprengt war. Man muss daher die Titansäure mit ihrem Aequivalente von 0,49 Kieselsäure und 0,63 Kalk von obiger Mischung abziehen und erhält dann als Mischung des reinen Bagrationits folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	38,88	20,20
Thonerde	20,19	9,43
Eisenoxyd	9,82	2,94
Eisenoxydul	3,82	0,85
Lanthanoxyd		
Ceroxydul	3,60	0,53
Didymoxyd		
Kalk	17,37	4,94
Talkerde	1,98	0,78
Wasser	1,60	1,42
	97,26	

Eine solche Mischung entspricht einer Verbindung von 5 Atomen Bucklandit und 1 Atom Uralorthit. Legt man nämlich der Berechnung, nach dieser Proportion, die von

Rammelsberg und mir gefundene Zusammensetzung der genannten Mineralien zu Grunde, so erhält man als Mischung des Bagrationits:

Kieselsäure	37,65
Thonerde	20,10
Eisenoxyd	8,85
Eisenoxydul	6,01
Lanthanoxyd}	
Ceroxydul	3,74
Didymoxyd	
Kalk	20,66
Magnesia	1,07
Wasser	1,92
	100,00

Die Zusammensetzung des Bagrationits entspricht demnach der Formel $(\text{R}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{H}} + 5(\text{R}\ddot{\text{R}})_2\ddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}\dot{\text{H}}$. Der Bagrationit entstand demnach durch Zusammenkristallisiren von Uralorthit und Bucklandit und erinnert an manche Epidotkrystalle von Sillböhle in Finnland, die durch Zusammenkristallisiren von Orthit und Pistazit entstanden.

XXXIII.

Ueber die Zusammensetzung des Samarskites.

Von
H. Rose.

(A. d. Monatsber. der Kgl. Preuss. Akademie d. Wissensch. zu Berlin.
November 1862.)

Die vielen Analysen, welche in meinem Laboratorium von diesem merkwürdigen Minerale angestellt worden sind, stimmen in den Resultaten nicht gut überein. Während Hr. v. Peretz in 3 Analysen 14,16, 16,70 und 16,77 p.C. Uranoxyd gefunden hatte, beträgt der Gehalt an diesem Oxyd nach Chandler 17,87 und 20,56 p.C. Ersterer fand 9,15, 11,04 und 8,36 p.C. Yttererde; letzterer nur 5,10 und 4,72 p.C.

Dieser Mangel an Uebereinstimmung röhrt von den fehlerhaften Methoden her, welche bei der Trennung mancher Bestandtheile angewandt wurden. Die Trennung des Uranoxyds und des Eisenoxyds von der Yttererde geschah durch kohlensaure Baryerde, eine Trennung, von welcher ich mich später überzeugte, dass sie keine sichere Resultate giebt, indem man es schwer vermeiden kann, dass mit den gefällten Oxyden auch Yttererde niedergeschlagen wird. Es ist diess der Grund, weshalb bei den Analysen von Chandler der Gehalt an Yttererde so gering ausgefallen ist. Die Trennung kann aber sehr gut durch Oxalsäure bewirkt werden.

Wenn man die niob- und tantalhaltigen Mineralien nach der gewöhnlichen Methode durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt, so werden zwar bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser die Säuren des Niobs und der Tantalsäure sehr gut abgeschieden; wenn man indessen die abgeschiedenen metallischen Säuren nicht mit der grössten Sorgfalt untersucht, so kann man zu Irrthümern verleitet werden. Denn diese Säuren können mit mannigfältigen Stoffen verunreinigt sein, deren Gegenwart man in ihnen oft nicht vermuthen kann. Es ist bekannt, dass sie immer nicht unbedeutende Mengen von Eisenoxyd enthalten, das nicht durch Säuren, sondern nur auf die Weise von ihnen getrennt werden kann, dass man es durch Schwefelammonium in Schwefeleisen verwandelt, und dasselbe in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst, wobei man immer befürchten muss, zugleich eine geringe Menge von den metallischen Säuren, namentlich von der Tantalsäure zu lösen. Da Eisenoxyd nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali vollständig, wenn auch langsam, sich im Wasser auflöst, so sind es die Tantalsäure und die Säuren des Niobs, welche, nachdem sie ihre Schwefelsäure durch Glühen verloren haben, die Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd austreiben, und sich zu Salzen verbinden, aus denen nicht durch verdünnte Säuren, sondern nur durch Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure das Eisenoxyd ausgezogen werden kann. Nur starke Basen, aus deren Verbindung mit Schwei-

felsäure die Tantalsäure und die Säuren des Niobs die Schwefelsäure nicht auszutreiben vermögen, können durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali vollkommen von den genannten Säuren getrennt werden.

Eben so wie Eisenoxyd können bei der Behandlung des mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzenen Minerals mit Wasser andere Oxyde ungelöst zurückbleiben und zwar nicht nur schwach basische Oxyde, sondern auch solche, welche theils mit Schwefelsäure, theils mit schwefelsaurem Kali Verbindungen bilden, die unlöslich oder schwerlöslich, namentlich in der Lösung des schwefelsauren Kalis sind, oder wenn sie auch bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure löslich sind, aus der Lösung durch Erhitzen und durch Zusetzen von sehr vielem Wasser sich ausscheiden. Von dieser Art sind die Kieselsäure, die Zinnsäure, die Zirkonsäure, die Thorerde, die Wolframsäure, die Titansäure, sowie auch die Oxyde des Cers (und die des Lanthans und Dydims). Von manchen dieser Oxyde sind bei der Aufschliessung durch saures schwefelsaures Kali die Säuren des Niobs und des Tantals schwer zu trennen, und wenn man sie nicht besonders aufsucht oder ihre Gegenwart nicht vermuthet, so können sie sich leicht der Wahrnehmung entziehen. Es sind besonders die Thorerde und die Zirkonsäure, deren Gegenwart bei der Analyse der tantal- und niobhaltigen Mineralien man ganz übersehen, oder ihrer Menge nach nicht richtig bestimmen kann, wenn man dieselben durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zersetzt. Es sind bis jetzt noch nicht Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd (letzteres wenigstens nicht in nur einigermaassen bedeutenden Mengen) in jenen Mineralien gefunden worden; aber auch ihre Abscheidung würde mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft sein.

Wenn man daher von der Zusammensetzung der tantal- und namentlich der niobhaltigen Mineralien sich nicht durch Versuche überzeugt hat, so thut man wohl, die Aufschliessung durch saures schwefelsaures Kali ganz zu verwerfen, und statt deren die Zersetzung durch Kali zu bewirken. Man kann dadurch die Zirkonsäure und die Thorerde, so wie die Titansäure und die Oxyde des Cers, die

im Ueberschuss von Kali unlöslich sind, von den Säuren des Tantals und besonders von denen des Niobs trennen, welche sich als Kalisalze auflösen, und in einem Ueberschusse von Kali leicht löslich sind, und nur durch Wolframsäure und Zinnsäure, von denen sie leicht zu trennen sind, so auch durch Kieselsäure verunreinigt sein können. Die Zersetzung gelingt am besten durch Schmelzen mit Kalhydrat. Da dasselbe aber in einem Silbertiegel geschehen muss, dessen Anwendung mannichfaltige Unannehmlichkeiten mit sich führt, und wobei eine Verunreinigung der zerlegten Masse durch Silberoxyd nicht zu vermeiden ist, so bedient man sich zweckmässiger des kohlensauren Kalis, mit dem das Mineral im Platintiegel zusammen geschmolzen werden kann. Wendet man beim Schmelzen zuerst eine Lampe und sodann nur einige Zeit hindurch ein kleines Gebläse an, so ist die Zersetzung eine vollkommene.

Es war für mich von besonderem Interesse, die richtige Zusammensetzung des Samarskits festzustellen. Ich hatte dazu eine gleichsam moralische Verpflichtung, da ich durch die Freigebigkeit des Herrn v. Samarski mit einer sehr grossen Menge dieses seltenen Minerals zur Untersuchung versehen worden war. Auch ist dasselbe in so vieler, auch in physikalischer Hinsicht interessant. Da die in meinem Laboratorium angestellten Analysen des Samarskits so bedeutend von einander abweichen, so veranlasste ich Herrn Finkener die Analyse des Minerals zu wiederholen, und nur durch seine unverdrossene Ausdauer ist es möglich gewesen, ungeachtet der zum Theil unvollkommenen Scheidungsmethoden zufriedenstellende Resultate zu erhalten, und früher übersehene Stoffe aufzufinden.

Nach der Aufschliessung des Minerals durch kohlensaures Kali wurde nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, aus der Lösung die Unterniobsäure durch Schwefelsäure gefällt und von kleinen Mengen von Wolframsäure und Zinnsäure getrennt. Aus der Lösung wurden geringe Mengen von Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, dieselbe sodann mit Ammoniak etwas übersättigt, und durch Schwefelammonium die Basen, ausser Kalkerde und Magnesia, theils als Oxyde,

theils als Schwefelmetalle gefällt: Aus der Lösung derselben in Chlorwasserstoffsäure wurden nach Sättigung mit Ammoniak, durch kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium die Oxyde von neuem niedergeschlagen, und nur Uranoxyd gelöst, das, wie die Untersuchung ergab, Zirkonsäure enthielt. Die Trennung beider ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und sie konnte nur auf die Weise bewirkt werden, dass die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak neutralisiert gekocht wurde, wodurch Zirkonsäure sich fällt, die aber Uranoxyd enthielt, und der grösste Theil dieses Oxyds, aber mit etwas Zirkonsäure verunreinigt aufgelöst blieb. Nur durch Wiederholung dieser Scheidungsmethode konnte eine Trennung bewirkt werden.

Aus der Lösung der gefällten Oxyde und Schwefelmetalle in Königswasser wurden nach Neutralisation mit Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak Yttererde und die Oxyde des Cers gefällt, während Eiseinoxid und Manganoxydul aufgelöst blieben. Die oxalsäure Fällung wurde in Schwefelsäure gelöst, der Ueberschuss derselben abgeraucht und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte im concentrirten Zustand die Eigenschaft, beim Erhitzen ein krystallinisches Salz abzuscheiden, das sich durch Erkalten wieder löste, eine Eigenschaft, durch welche sich bekanntlich die Thorerde auszeichnet. Aber die Trennung derselben von den Oxyden des Cers, sowie auch von kleinen Mengen von Zirkonsäure war sehr schwer und konnte nur annähernd theils auf die Weise bewirkt werden, dass man zu der Lösung der oxalsauren Salze so viel Chlorwasserstoffsäure hinzufügte, dass nur die oxalsauren Verbindungen des Ceroxyduls und der Yttererde sich lösten und oxalsäure Thorerde ungelöst blieb (die von allen Oxyden, die durch Oxalsäure gefällt werden können, am schwerlöslichsten in Chlorwasserstoffsäure ist) — theils dadurch bewerkstelligt werden, dass man die oxalsauren Salze mit einer Lösung von essigsarem Ammoniak, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden war, behandelte, in welcher sich die oxalsäure Thorerde leicht, die anderen oxalsauren Salze aber schwer lösten.

Ich liess, um ein sicheres Resultat zu erhalten, die Analyse endlich noch einmal durch Herrn Stephens wiederholen. Die gefundenen Mengen von Thorerde und von Zirkonerde stimmten bei beiden Analysen genauer überein, als man es erwarten durfte, da beide Substanzen nur nach unvollkommenen Methoden abgeschieden werden konnten. Herr Finkener hatte 4,35 p.C., Herr Stephens 4,25 p.C. Zirkonsäure erhalten; ersterer 6,05 p.C., letzterer 5,55 p.C. Thorerde.

Zu den seltenen Stoffen, die man schon früher im Samarskit gefunden hatte, sind also durch diese Analysen noch Zirkonsäure und Thorerde hinzugekommen. Letztere ist ausser im Thorit von Berzelius bis jetzt nur von Kersten im Monazit und von Wöhler im Pyrochlor gefunden worden, welcher letzterer auch zu den niobhaltigen Mineralien gehört. Es ist aber zu erwarten, dass in anderen tantal- und niobhaltigen Mineralien Thorerde wird aufgefunden werden.

XXXIV.

Ueber die Zusammensetzung des Torfes.

Von

Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Torf aus Meronitz in Böhmen. Muss eigentlich als Torferde bezeichnet werden; sie bildete eine leicht zerreibliche braune erdige Masse, untermengt mit noch unzersetzten verfilzten Pflanzenresten. In der lockeren Erde fanden sich stellenweise feine Gypskristalle eingesprengt.

Torf aus Gratzen (I.). Der Torf aus Gratzen ist von gleichmässiger dichter Beschaffenheit; 1858 aus dem Gratzer Torfmoore in Böhmen gestochen.

Torf aus Gräzen (II.) ist viel lockerer und durch Erde verunreinigt.

Torf aus den Ardennen ist als ein unreiner Moortorf zu bezeichnen.

Torf von Bruges. In der Nähe von Bruges in Belgien einem Torfstiche entnommen; ein Specktorf.

Torf aus Holland ist ein reiner Moostorf.

Es enthielten 100 Gewichtstheile des frischen Torfes aus:

	Meronitz.	Gräzen (I.).	Gräzen (II.).	Ardennen.	Burges.	Holland.
Wasser	50,00	12,31	25,00	16,34	10,30	9,10
Im wasserfreien Torf:						
Organische Stoffe	33,60	94,23	83,37	80,01	91,31	96,00
Mineralische Stoffe	66,10	5,77	16,63	19,19	8,69	4,00

Es enthielten 100 Gewichtstheile des wasserfreien Torfes von:

	Meronitz.	Gräzen (I.).	Gräzen (II.).	Ardennen.	Burges.	Holland.
Organische Stoffe	33,600	94,230	83,370	80,010	91,310	96,000
Kali	0,352	0,182	0,100	0,091	0,032	0,021
Natron	0,204	—	—	0,021	0,004	0,001
Talkerde	1,264	—	0,083	0,534	0,006	0,002
Kalkeerde	0,768	0,346	0,406	0,218	0,045	1,055
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—
Thonerde	36,450	0,942	0,333	6,040	2,013	1,345
Schwefelsäure	0,604	0,161	Spur	0,090	0,020	0,002
Phosphorsäure	0,462	0,115	0,066	0,111	0,010	0,001
Kieseläsäure	0,004	0,012	—	0,010	0,001	0,001
Kohlensäure	—	—	—	0,114	0,003	0,050
Chlor	0,066	0,006	0,020	0,012	0,011	0,001
In Säuren unlösl.	—	—	—	—	—	—
Rückstand	26,226	4,006	15,622	12,749	6,545	1,520
Gesamtstickstoff	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Hier von als Ammoniak	1,258	2,159	1,308	0,811	0,734	0,934
	0,0204	1,740	0,0311	0,0041	0,006	0,012

Es enthielten 100 Gewichtstheile der Asche von:

Meronitz.	Gratzen (I.)	Gratzen (II.)	Ardennen.	Bruges.	Holland.
Kali	0,530			0,455	0,368
Natron	0,307	3,154	0,601	0,105	0,044
Talkerde	1,904	5,997	0,500	2,671	0,068
Kalkerde	1,157	Spur	2,438	1,090	0,506
Fisenoxyd	54,895	16,326	2,002	30,215	23,164
Thonerde					33,625
Schwefelsäure	0,909	2,790	Spur	0,450	0,230
Phosphorsäure	0,696	1,993	0,397	0,555	0,115
Kieseläsäure	0,006	0,209	—	0,050	0,011
Chlor	0,091	0,104	0,120	0,060	0,034
Kohlensäure	—	—	—	0,570	0,131
In Säuren löslicher Rückstand	39,505	69,427	93,942	63,779	75,329
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Es wurde das Verhalten dieser Torfproben gegen Wasser, Wasserdampf und Ammoniak bestimmt.

Verhalten gegen tropfbarflüssiges Wasser.

Durch kaltes destillirtes Wasser wurden ausgezogen:

Aus dem Torfe von Meronitz 2,194 p.C., hiervon 0,898 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Gratzen (I.) 0,410 p.C., hiervon 0,306 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Gratzen (II.) 0,301 p.C., hiervon 0,206 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Ardennen 0,290 p.C., hiervon 0,136 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Bruges 0,306 p.C., hiervon 0,224 organische Stoffe.

Aus dem Torfe von Holland 0,231 p.C., hiervon 0,169 organische Stoffe.

Wir sehen aus diesem, dass nicht unbedeutende Mengen von Stoffen durch Wasser dem Torfe entzogen werden. Namentlich ist diess bei der als Torferde bezeichneten Probe von Meronitz der Fall. Um 500 Gr. des Torfbodens von Meronitz mit Wasser zu erschöpfen, waren 9000 C.C. nothwendig. Wegen der auffallend bedeutenden Mengen

an in Wasser löslichen Stoffen in dem Torfe aus Meronitz erschien es interessant, auf die Mengenverhältnisse derselben Rücksicht zu nehmen, und es wurde zu diesem Zwecke eine Analyse in diesem Sinne unternommen. Es ergaben sich die folgenden Resultate:

		Hier von löslich:		unlöslich:
		in Wasser.	in Salzsäure.	in Säuren.
Wasser	49,600			
Einoxydul u. Thonerde	18,225	0,077	18,148	
Kalkerde	0,384	0,164	0,220	
Magnesia	0,632	0,011	0,621	
Kali	0,176	0,047	0,129	
Natron	0,102	0,012	0,090	
Schwefelsäure	0,302	0,302	—	
Phosphorsäure	0,231	Spur	0,231	
Chlor	0,033	0,023	—	
Rückstand	13,115	—	—	13,115
Organische Reste	17,200	0,449	—	—
	100,000	1,095	19,439	13,115

Es hielt an Wasser zurück:

der Torf aus Meronitz	164	p.C.
" " " Grätzen (L)	200	"
" " " Grätzen (II.)	166	"
" " " Ardennen	179	"
" " " Bruges	190	"
" " " Holland	212	"

Die wasserfassende Kraft des Torfes ist demnach eine sehr bedeutende; sie scheint mit der Menge der unzersetzten organischen Stoffe im Verhältnisse zu stehen, denn je mehr noch unzersetzte organische Stoffe der Torf enthielt, desto bedeutender war seine wasserfassende Kraft.

Die noch ganzen Pflanzenzellen üben hier wohl den grössten Einfluss aus, und selbst die Structur derselben ist nicht ohne Einfluss auf die wasserfassende Kraft des Torfes. Der aus dünnwandigen Zellen bestehende Moostorf hielt die grösste Menge Wasser zurück.

Verhalten gegen Wasserdampf.

Es wurde der wasserfreie Torf in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre gebracht, wobei sich die folgenden Daten über die Hygroskopicität der einzelnen Torfproben ergaben.

Es nahmen 100 Gewichtstheile des Torfes von Meronitz nach 72 Stunden 10,5 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Gratzen (I.) nach 72 Stunden 12,1 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Gratzen (II.) nach 72 Stunden 11,8 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Ardennen nach 72 Stunden 11,7 Gewichtstheile Wasserdampf auf.

Bruges nach 72 Stunden 10,8 Gewichtsth. Wasserdampf auf.
Holland nach 72 Stunden 15,7 Gewichtsth. Wasserdampf auf.

Es variieren bei verschiedenen Bestimmungen bei gleicher Probe die Resultate nicht unbedeutend, wie diess aus den drei einzelnen Bestimmungen bei Torferde von Meronitz ersichtlich ist.

	Grm.	Grm.	Grm.
20 Grm. Erde am Versuchstage mit Schale wogen	30,8	30,8	30,8
20 Grm. Erde nach 12 Stunden mit Schale wogen	31,0	31,1	31,2
20 Grm. Erde nach 24 Stunden mit Schale wogen	31,4	31,4	31,5
20 Grm. Erde nach 48 Stunden mit Schale wogen	32,8	32,9	32,6
20 Grm. Erde nach 72 Stunden mit Schale wogen	32,9	33,1	32,7

Weiter nahm die Torferde kein Wasser mehr auf. Es nahm demnach die Torferde binnen 72 Stunden noch beim 1. Versuch 10,5 p.C. Wasserdampf.

„ 2. „	11,5	“	“
„ 3. „	9,5	“	“

Die erhaltenen Zahlen sind demnach nur als beiläufige Zahlen anzusehen. Es sei nur bemerkt, dass die Torfkohle des Torfes von Holland nur 4 p.C. Wasserdampf in 72 St. aufnahm.

Verhalten gegen Ammoniak.

Es absorbierte der Torf

aus Meronitz 9,5 Gewichtsproc. Ammoniak.

„ Gratzen (L) 10,0

aus Gratzens (II.) 8,3 Gewichtsproc. Ammoniak.

„ Ardennen	8,4	"	"
„ Bruges	10,3	"	"
„ Holland	11,9	"	"

Diese Versuche wurden in einem Apparat, wie ihn Eichhorn angiebt, durchgeführt. Die absorbirte Gasmenge ist auf 0° und 336 Linien Druck reducirt. Das Gewicht von 1000 Grm. Ammoniakgas == 0,7707 Grm. Die obigen Zahlen sind immer das Mittel von 3 Bestimmungen. Wie viel die einzelnen Bestimmungen variiren ist aus den folgenden Daten bei dem Meronitzer Torfe ersichtlich.

100 Grm. wasserfreie Torferde absorbirten

bei I. 12611 C.C. Ammoniakgas.

„ II. 11983 " "

„ III. 12400 " "

Mittel 12,331 C.C. == 9,503 Grm. Ammoniakgas.

Bei feuchter Torferde war die Menge des absorbirten Ammoniaks eine viel bedeutendere. 100 Grm. Torferde mit 20,3 p.C. Wasser absorbirten 16,623 Gr.

XXXV.

Ueber Conservirung und technische Verwerthung des menschlichen Harnes.

Von

Prof. Alexander Müller in Stockholm.

(Fortsetzung von Bd. LXXXI, p. 481.)

Kurz nach Abfassung des vorausgehenden Aufsatzes wurde mir vom hiesigen Magistrat der Auftrag ertheilt, einige weitere Versuche über die vorgeschlagene Abscheidung des Ammoniaks aus vergohrenem Harn auszuführen, die hierbei gewonnenen Resultate sind in Nachstehendem zusammengestellt.

1) Gährung und Destillation des Harnes.

Um ein Urtheil über die praktische Ausführbarkeit meines Vorschlags zu gewinnen, musste in einigermaassen grosser Scala gearbeitet werden. Betreffs Apparate und Lokal bot sich die beste Gelegenheit in der Fabrik dar, wo das städtische Gaswasser auf schwefelsaures Ammoniak ausgebeutet wurde. Weniger glücklich war man in Bezug auf das nöthige Materials; in Ermangelung städtischer Pissoire musste man sich mit dem Harn begnügen, welcher in einer Strafanstalt gewonnen wird. Derselbe ist zwar rein aber zu Folge der mageren und zugleich salzreichen Kost der Sträflinge ausserordentlich verdünnt; er giebt kaum $\frac{1}{2}$ p.C. Ammoniak.

Trotz der herrschenden Kälte kam der Harn bereits gährend in die Fabrik; um vollständig zu vergären, wurde er in grosse, ungefähr 300 Liter fassende Fässer gefüllt, auf deren Boden ein spiralförmig gewundenes, circa 12 Mn. weites Gasleitungsrohr, sogenanntes englisches Compositrohr, angebracht war. Hierin geleiteter Wasserdampf brachte den eiskalten Harn binnen einer halben Stunde auf eine Temperatur von 36° C., von welcher der Inhalt des von allen Seiten mit Strohseilen und Strohdecken umgebenen Gährgefäßes während 16 Stunden und ungeachtet der niedrigen Lufttemperatur auf 28° C. sank.

Der bereits angegoehrne oder absichtlich mit Ferment versetzte Harn bedurfte indessen zur völligen Gährung keineswegs eine so lange Zeit; die Alkalescenz wurde vielmehr schon nach wenigen Stunden constant, und Harnstoff war dann nicht mehr aufzufinden.

Von so vergohrenem Harn wurden ungefähr 1000 Liter auf einmal der Destillation in den für Abtreibung des Ammoniaks aus dem Gaswasser benutzten Apparaten unterworfen. Die letzteren bestehen in grossen Holzbottichen, in welche nahe dem Boden Wasserdampf eingeleitet wird; sobald die vorher eingefüllte ammoniakalische Flüssigkeit auf den Siedepunkt gebracht, folgt das vorhandene kohlensaure Ammoniak dem frei durchströmenden Wasserdampf in die mit Kammerschwefelsäure (mit 58,1 p.C. Schwefelsäurehydrat)

beschickten bleiernen Condensationskühler und setzt hier, wie bekannt, allmählich krystallisiertes mehr oder weniger saures Ammoniaksulfat ab, während Kohlensäure und Wasser dampf entweichen.

Die Destillation zeigte nichts Ungewöhnliches, namentlich nicht die in kleinen Retorten wahrgenommene Geneigtheit des Harns zum Ueberschäumen. Es mag ferner erwähnt werden, dass, sowohl bei der Gährung als bei der Destillation, ein besonders unangenehmer Geruch sich *nicht* bemerkbar mache, ein Punkt, in dem sich der Harn vortheilhaft von dem Gaswasser unterscheidet, bei dessen Destillation schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure u. s. w. entwickelt werden. Auch der Destillationsrückstand ist ziemlich geruchlos.

Als Beispiel einer Destillation führe ich folgendes an: Den 9. November 1860 wurden 1000 Liter Harn destillirt und dessen Ammoniak in 147,5 Kilogramm. Kammersäure aufgefangen. Das Gewicht der Säure stieg auf 212,5 Kilogramm mit einem Ammoniakgehalt von 4,86 Kilogramm. (im Mittel aus 4,80 und 4,92 Kilogramm.), entsprechend 0,486 Kilogramm per 100 Liter; nach der Alkaliescenz des Harns berechnet sich 0,473 bis 0,478 Kilogramm.

Da der Destillationsrückstand allzeit stark sauer reagirt, so wird man, wenn übrigens Ammoniakverluste nicht stattfinden, etwas mehr Ammoniumsulfat erhalten, als sich nach der Alkaliescenz berechnet, dagegen nie eine dem Gesamtstickstoffgehalte entsprechende Ausbeute, selbst wenn der durch Säuren fester gebundene Theil Ammoniak durch Anwendung von kohlensaurem Kalk frei gemacht wird; ein Theil des Stickstoffs befindet sich in organischer Verbindung und entzieht sich so der Destillation.

Eine Harnprobe*) hatte z. B. nach der Vergährung einen alkalimetrischen Werth von 1,045 Grm. Ammoniak per 100 C.C., gab bei der Filtration:

*) Die in Nachfolgendem mitzutheilenden Harnanalysen sind von meinem Assistenten, Herrn Dr. Eisenstuck, ausgeführt worden.

0,062 Grm.	Bodensatz mit	0,0084 Grm. Stickstoff und enthielt im
2,180 Grm.	Verdampfungsrückstand des Filtrates	0,077 Grm. Stickstoff als 0,094 Grm. Ammoniak
		0,033 " " in organ. Verbindung
2,192 Grm.	Trockensubstanz mit	
		0,1184 Grm. Stickstoff, hierzu
		0,8600 " " in obigen 1,045 Grm.
		Ammoniak.

0,9784 Grm. Summa, wovon durch Destillation mindestens 87 p.C. gewonnen werden.

Bei Benutzung des Bodensatzes und bei Zerlegung der nicht flüchtigen Ammoniaksalze durch kohlensauren Kalk würde der Verlust nur 3,6 p.C. des Gesammtstickstoffs betragen.

2) Ausbeute an Ammoniak und Phosphorsäure.

Die eben mitgetheilten Destillationsversuche sind mehr qualitativer als quantitativer Art; die Zusammensetzung des Harns von einer Strafanstalt mit magerer oder salzreicher Kost kann ebensowenig als Harn von Bierhäusern maassgebend sein für die Beschaffenheit des bei Weitem grösseren Harnquantums, das in Haushaltungen und Werkstätten erzeugt wird.

Um hierüber Aufschluss zu erlangen, wurden eine Anzahl Harnproben untersucht, welche an sehr verschiedenen Orten der Hauptstadt während des Herbstes 1860 aufgefangen worden waren, es war nach vollendetem Gährung die schliessliche Alkaliescenz von 100 C.C. Harn angeblieb*)

Nr.		Grm. Ammoniak.
1	von ungenannter Quelle, Ende Oktober	0,787
2	" vorgenannter Strafanstalt, Anfang Novbr.	0,517
3	" " etwas später	0,478
4	" "	0,240
5	der Caserne auf Ladugaardsland	20 den Novbr. 0,753
6	der Gewerbschule	

*) Von verschiedenen Proben kenne ich die Bezugsquelle mit vollster Sicherheit, bei anderen muss ich auf die Zuverlässigkeit meiner Lieferanten vertrauen.

Nr.		Gram. Ammoniak.
7	von einer Handwerkerfamilie	0,862
8	" " Arbeiterfamilie	0,697
9	" " Tischlerwerkstatt	1,040
10	" der „Grossen Gesellschaft“	1,307
11	" einer Brauerei	0,702
12	" Schmiedewerkstatt	0,856
13	" desgl.	0,872
14	verschied. Personen des Mit-	0,976
15	desgl. telstan-	1,029
16	desgl. des.	1,296
17	der Matrosencaserne	0,951
18	ungenannter Stelle	0,710
19	der medicinischen Akademie	1,045
20	einer Maurerfamilie	1,039
21	der Militairgesellschaft	0,190
22	einem Gelehrten	0,786

im Laufe des December

Wir haben hier Harnproben von verschiedenem Ammoniakgehalt vor uns, und die engen Beziehungen zwischen Gehalt und Ursprung sind nicht zu verkennen, z. B. Nr. 4, 5 und 6 mit magerer Kost auf der einen Seite und Nr. 19 und 10 mit reicher Kost auf der anderen Seite. Es liegt jedoch nicht im Zweck unserer Untersuchung, diese Beziehungen weiter zu verfolgen, sondern ein Bild von dem mittleren Reichthum des städtischen Harnes an Ammoniak zu gewinnen. Wir schliessen den Harn von der Strafanstalt (Nr. 2—4) von der Berechnung aus; ebenso Nr. 21, indem hier eine aussergewöhnliche Verdünnung stattgefunden zu haben scheint; die Alkalescenz der übrigen 18 Harnproben ist nach der Vergährung im Mittel gleich 0,921 Gr. Ammoniak (oder 1,525 Grm. Harnstoff) per 100 C.C. Nach dem auf voriger Seite mitgetheilten Experimente ist der Gesamtstickstoffgehalt um ungefähr 13 p.C. höher angeschlagen, wovon wenigstens 10 p.C. für die Landwirthschaft leicht gewonnen werden können. Rechnen wir aber zu obigem Mittelwerth von 0,921 Grm. Ammoniak per 100 C.C. 10 p.C. oder 0,092 Grm., so erhalten wir die Zahl 1,013 Grm., oder bei Untersuchung auf 100 Gewichtstheile Harn (mit dem spec. Gew. von 1,020) fast genau 1 p.C. Ammoniakwerth; dieser Werth dürfte mit einiger Zuverlässigkeit

dem in Stockholm fallenden Harn überhaupt beigelegt zu werden verdienen.

Ueber die Abscheidung der *Phosphorsäure* ist früher geäußert worden, dass sie im frischen Harn durch Zusatz von löslichem Kalksalz und etwas Kalkhydrat vollständig erfolgt; wenn man den vergohrenen Harn mit Zusatz von kohlensaurem Kalk (in gehöriger Zertheilung als Kreide u. s. w.) destillirt, wird es für die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure in den meisten Fällen genügen, den Destillationsrückstand mit Kalkmilch alkalisch zu machen. Sollte schwefelsaure Magnesia billig zu haben sein, wie es jetzt an vielen Orten der Fall ist, so mag man dem Harn vor der Gährung etwa $\frac{1}{2}$ p.C. davon zumischen; dadurch bildet sich phosphorsaure Ammoniaktalkerde, welche im mit entstehenden kohlensauren Ammoniak fast unlöslich ist. Dass man bei nachfolgender Destillation selbst bei hinreichendem Kalkzusatz etwas weniger Ammoniak erhält als ohne jenen Zusatz, ist bei Verwerthung für landwirthschaftliche Zwecke nicht als Verlust zu betrachten.

Die Quantität Phosphorsäure, welche in einer Harnprobe von der Ladugaardslandscaserne gefunden wurde, betrug nur 0,077 p.C. = 0,167 basischem Kalkphosphat; der Harn war mit bereits eingetreterner alkalischer Reaction ins Laboratorium gekommen und hatte wahrscheinlich bis dahin schon einen Theil der Phosphorsäure abgesetzt.

Ein ganz frischer Harn von der medicinischen Akademie gab dagegen 0,226 p.C. Phosphorsäure = 0,49 p.C. basischem Kalkphosphat.

Unter den Angaben über die Zusammensetzung des in Leuchtgasfabriken gewonnenen Gaswassers findet man solche, welche den Ammoniakgehalt nicht höher als $\frac{1}{2}$ p.C. setzen (das Gaswasser von Stockholm scheint durchschnittlich 1,5 p.C. zu enthalten); wenn es lohnend ist, so schwaches Wasser auf Ammoniak zu verarbeiten, so darf man hoffen, dass auch der städtische Harn mit Vortheil für gleichen Zweck zu verwenden ist, indem er nach obiger Berechnung 3—4 p.C. schwefelsaures Ammoniak des Handels (mit 20—25 p.C. Ammoniakgehalt) liefern muss. Natürlich kommt es dabei hauptsächlich darauf an, dass man ein

ausreichendes Quantum verdünnten Harns von mittlerer Zusammensetzung (nicht blos von Bierhäusern oder Strafanstalten) erhält und die Kosten des Transportes aufs Minimum reducirt. Die Destillation müsste inmitten dichtbevölkerter Stadttheile vorgenommen werden; der Harn wäre am zweckmässigsten durch eine Art Wasserleitungssystem (in umgekehrter Richtung) in der Fabrik zu sammeln.

Für die Gährung braucht eine besondere Anlage nicht in Anrechnung gebracht zu werden, da sie im allgemeinen Reservoir der Fabrik ausgeführt werden kann, da ferner die nöthige Wärme im Destillationsstückstand gegeben ist, und da ausserdem während der Gährung eine die Kosten deckende Menge Phosphat abfällt.

Die Ausführung des Planes für ganze Städte stösst freilich auf so grosse praktische Schwierigkeiten, dass man sie einer kommenden Generation überlassen muss, die ausgerüstet mit besserer Einsicht in das Wesen und die Bedeutung (sowohl die gesundheitsgefährliche als nationalökonomisch wichtige) der menschlichen Auswurfsstoffe, sich allgemein nicht nur zweckmässigerer Apparate als bisher zur Auffangung jener bedient, sondern auch dieselben in verständiger Weise benutzt. Wenn man gelernt haben wird, einen kleinen Theil der ängstlichen Aufmerksamkeit, die man den leiblichen Bedürfnissen im Ganzen widmet, auf unseren Gegenstand zu richten, dann erst sind die Bedingungen für eine rationelle Lösung der Frage von der Reinhaltung grösserer Städte gegeben. Für jetzt hat man sich auf Strafanstalten, Casernen, Fabriken u. s. w. zu beschränken.

3) Conservation des Harnes.

Betrachtet man den Harn nur als Rohmaterial für Ammoniakdestillation, so braucht man sich nicht eben sehr um dessen Conservation zu sorgen; ausser gehöriger Beschränkung der abdunstenden Fläche im Vergleich mit dem Volum hat man kaum nöthig, weitere Vorkehrung gegen Ammoniakverluste zu treffen. Anders gestaltet sich das Verhältniss in gesundheitspolizeilicher Beziehung, hier gilt es, die Harngährung so viel als möglich zu verhindern.

Der wichtigste Punkt hierbei ist, die für Aufsammlung des Harns dienenden Gefäße fermentfrei zu erhalten; es geschieht dies am Einfachsten durch Ausdämpfen oder Abbrühen mit heissem Wasser. Die später zu erwähnenden chemischen Mittel sind nur ausnahmsweise anzuwenden. Eine eigentliche Conservirung kommt nur in Frage wo Harn während einer längeren Zeit in den Wohnungen aufbewahrt werden muss. Obgleich dieser Fall der seltnere ist, so dürften doch nachstehende Versuche, welche über die Conservation des Harns bei verschiedener Behandlung angestellt worden sind, ein allgemeineres Interesse beanspruchen.

Als Material zu dem Versuchen diente frischer Harn, der in der medicinischen Akademie in völlig reinen Gefäßen gesammelt worden war. Je 1 Liter davon wurde in reinen Glasflaschen wie folgt verwahrt:

Nr.	Flasche.	Conservirender Zusatz.	Volum.
1	offen.	9,75 Grm. Zinkvitriol.	
2	desgl.	8,47 „ Kupfervitriol.	
3a	desgl.		
3b	verstopft.	9,44 „ Eisenvitriol.	
4	offen.	4,53 „ Ferridsulfat ($Fe_2O_3 \cdot 3 \cdot SO_4$).	
5	verstopft.	6,39 „ rohe Carbonsäure.	
6	offen.	3,33 „ Schwefelsäurehydrat.	
7	desgl.	10,57 „ Salpetersäure.	
8	desgl.	11,34 „ Salzsäure.	
9	desgl.	1,90 „ Calciumoxyd.	
10a	desgl.		
10b	verstopft.	16,14 „ Natronlauge.	
11a	offen.		
11b	verstopft.	ohne Zusatz.	
12	offen.	10,76 „ Kalialaun.	

Durch Zusatz von Wasser wurde
das Vol. auf 1020 C.C. gebracht.

In quantitativer Hinsicht stehen die gewählten conservirenden Zusätze im Verhältniss der Aequivalente, da 3,33 Grm. Schwefelsäurehydrat, eine Menge, welche in früheren Conservationsversuchen sich hinreichend wirksam gezeigt hatte, ziemlich genau $\frac{1}{15}$ Aeq. (1 Aeq. Wasserstoff = 1 Gr. gesetzt) ausmachen, so kann man die Menge obiger Zusätze als $\frac{1}{15}$ Aeq. per Liter Harn aufführen. Die benutzten 10,57 Grm. Salpetersäure z. B. enthielten 3,7 Grm. wasserfreier Salpetersäure (NO_3), also nahezu $\frac{1}{3} = 3,6$ Grm.

Die verwendete „rohe Carbolsäure“ war Steinkohlentheeröl, was bei dem Siedepunkt des Phenylalkohols aufgefangen worden war.

Die hier aufgeführten Zusätze wurden gewählt, weil sie sich durch Billigkeit und leichte Zugänglichkeit auszeichnen, und dabei ohne Gefahr zu handhaben sind. Aus diesem Grunde wurden namentlich Arsen- und Quecksilberverbindungen von den Experimenten ausgeschlossen. Chlorkalk kann nicht in Betracht kommen, wo es sich um Erhaltung des Harnstoffs resp. Ammoniaks handelt.

Anfänglich, d. i. von Mitte December 1860, waren die Flaschen in der Vorrathskammer des Laboratorium bei ungefähr 5° C. aufgestellt; den 21. December wurden sie in den unter der Diele des analytischen Laboratorium angebrachten Keller übergesiedelt. Die Temperaturschwankungen sind daselbst, wie man bald ersehen wird, sehr unbedeutend. Ueber die Dauer der Conservirung, bezüglich den Verlauf der Gährung giebt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C.		Bemerkungen.
			gemess. Grm.	corrige ^{a)} . Grm.	
1860. 29. Decbr.	7°	11 ^b	—	—	{ bereits gährend, die übrigen noch frisch.
		11 ^a	—	—	
1861. 3. Januar	7°	11 ^b	0,904	0,904	{
		11 ^a	0,606	0,606	
		10 ^b	0,320	0,207	
12. Januar	7°	9	—	—	{ und 10 ^a in starker Gährung. der grösste Theil des zugesetzten Kalkes ist als kohlensaurer abgeschieden worden; ein kleinerer Theil hat zur Neutralisation der vorhandenen Säuren (Phosphorsäure, Milchsäure etc.) beigetragen; daher der scheinbar hohe Ammoniakgehalt.
		11 ^b	0,904	0,904	
		11 ^a	0,903	0,903	
		9	0,963	0,963	
		10 ^a	1,018	0,905	
		10 ^b	0,516	0,403	

^{a)} Mit Berücksichtigung der durch die Zusätze bedingten Steigerung oder Verminderung in der Alkaliescenz des auf 1020 C.C. verdünnten Harnes.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C.		Bemerkungen.
			gefunden. Grm.	corrirt. Grm.	
18. Januar	8°	11 ^b	0,950	0,950	{ scheint durch Abdunstung von Aetzammoniak bedeutend an Alkaescenz verloren zu haben. — 8 und 12 frisch und klar, ausgenommen eine schwache Trübung in 3 ^a , 3 ^b und 5; auf 3 ^a beginnt die Schimmelbildung. kaum merkbare Veränderungen.
		11 ^a	0,949	0,949	
		9	0,963	0,963	
		10 ^a	1,021	0,908	
23. Januar	7°	10 ^b	1,055	0,942	— 8 und 12 frisch und klar, ausgenommen eine schwache Trübung in 3 ^a , 3 ^b und 5; auf 3 ^a beginnt die Schimmelbildung. kaum merkbare Veränderungen.
		1	—	—	
Februar bis März	7° bis 8 $\frac{1}{2}$ °	do.	—	—	
15. März	8 $\frac{1}{2}$ °	3 ^a	—	—	
22. März	8°	4	—	—	
28. März	8 $\frac{1}{2}$ °	12	—	—	
		3 ^a	—	—	3 ^b , 4 und 5 mit Schimmel bedeckt, an der Oberfläche schwach basisch mit dicker Schimmeldecke; durchaus alkalisch, wurde verstöpselt, um Ammoniakverl. zu verhüten.
5. April	9°	4	—	—	an der Oberfläche schwach, in der Tiefe stark sauer. durchaus alkalisch, wurde verstöpselt.
		3 ^a	—	—	
		5	—	—	
13. April	9°	3 ^a	—	—	nur noch schwach sauer. an der Oberfläche alkalisch, umgeschüttelt schwach sauer; wurde verstöpselt.
		12	—	—	durchaus alkalisch aber klar.
20. April	9 $\frac{1}{2}$ °	12	0,865	0,978	trüb.
		4	0,779	0,892	
		3 ^a	0,069	0,182	
25. April	9 $\frac{1}{2}$ °	12	0,865	0,978	1,039 Grm. *) { Ammoniak in Schlö- 0,989 „ „ sing's Apparat.
		4	0,857	0,970	
		3 ^a	0,105	0,218	
29. April	9 $\frac{1}{2}$ °	3 ^a	0,029	0,142	
24. Juni	13°	4	0,897	0,910	1,111 Grm. *) { Ammoniak in Schlö- 0,990 „ „ sing's Apparat. mit starker Schimmeldecke. und 7 an der Oberfläche neutral, übrigens sauer.
		3 ^a	0,860	0,973	
		6	0,864	0,977	
		8	0,027	0,140	
		5	—	—	
1. Juli	14°	6	0,866	0,979	alkalisch, wurde verstöpselt.
		8	0,053	0,166	
		5	—	—	

*) Da die ausgefällten Oxyde und namentlich Thonerde Schwefelsäure mit niederrissen, so wurden in Schlösing's Apparat einige Controversuche angestellt; aus früher angegebenen Gründen muss der so gefundene Ammoniakgehalt den durch direkte Titration berechneten um etwas übersteigen.

Tag.	Temperatur.	Nr.	Ammoniak in 100 C.C.		B e m e r k u n g e n:
			gefunden. Grm.	corrigirt. Grm.	
8. Juli	14°	6	0,900	1,013	
		8	0,867	0,980	
15. Juli	16°	6	0,920	1,033	
		8	0,916	1,029	
22. Juli	16°	8	0,920	1,033	
		7	—	—	fast neutral, wurde verstöpselt.
5. August	17°	8	0,912	1,025	
		7	0,055	0,168	
11. August	17°	7	0,787	0,900	
18. August	17°	7	0,894	1,007	
		1	—	—	und 5 an der Oberfläche neutral, übrigens schwach sauer.
25. August	16°	7	0,934	1,047	enthieilt etwas salpetrige Säure.
		2	—	—	nur noch schwach sauer, wurde verstöpselt.
2. Septbr.	15°	7	0,947	1,060	
10. Septbr.	14½°	7	0,938	1,051	
		2	—	—	saurer als den 25. Aug., wurde wieder geöffnet.
17. Septbr.	15°	5	—	—	schwach alkalisch.
		1	—	—	und 2 an der Oberfläche neutral, übrigens schwach sauer.
1. Oktbr.	13°	5	0,053	0,053	trüb.
		3b	—	—	neutral, schwarzgrüne Fällung.
31. Oktbr.	11½°	3b	0,238	0,351	waren an d. Oberfläche stark verschimmelt und alkalisch,
		3	0,060	0,060	u. 2 schäumten beim Umschütteln stark auf und zeigten dann schwach saure Reaction;
		1	—	—	wurden verstöpselt.
20. Decbr.	10°	3b	0,864	0,977	
		5	0,082	0,082	
		1	—	—	{ schwach alkalisch, klar; Gäh- u. 2 rung anscheinend weniger lebhaft als im October.
1862.					
24. Januar	8½°	3b	0,897	1,010	
		5	0,098	0,098	
		2	—	—	kaum wahrnehmbar alkalisch.
		1	—	—	fast neutral, brauner Bodensatz.
18. März	9°	3b	0,897	1,010	
		5	0,090	0,090	
5. Juni	14°	3b	0,901	1,014	
		5	0,090	0,090	
20. Oktbr.	12°	5	—	—	bei Weitem nicht vollständig ver- u. 2 nur äusserst wenig gohren.

Nachtrag. Der früher erwähnte Kuhharn, welcher den 3. April 1860 mit Schwefelsäure versetzt und zur Verwahrung aufgestellt wurde, zeigte im Herbst 1862, also nach 2½ Jahren, folgende Beschaffenheit:

Nr. 1 mit 0,2 p.C. Schwefelsäure	pechartig eingetrocknet, neutral.
" 2 " 0,33 "	syrupartig
" 3 " 0,5 "	etwas dünnflüssiger,
" 4 " 1,0 "	noch dünnflüssiger,
" 5 " 2,0 "	unbedeutend ver-dunstet,
" 6 " 4,0 "	noch weniger ver-dunstet,
" 7 " 6,0 "	anscheinend nicht verdunstet,

mit Kry-stallen von Hippurs. saure Reaction.

keine Kryst., völlig frisch.

Bezüglich der Zeitdauer, binnen welcher Zeit die verschiedenen behandelten Harnportionen vergohren*), gibt nachstehender Auszug aus obiger Tabelle einen leichten Ueberblick.

Es war als vergohren zu betrachten:

Nr.	mit Zusatz von	Flasche	vor dem	binnen Wochen
11-	Nichts	verstopft	3. Jan. 1861	3
11-	Nichts	offen		
9	Kalkhydrat	desgl.	{ 12.	{ 4
10-	Natronhydrat	desgl.		
10-	desgl.	verstopft	18.	5
12	Kalialaun	offen	20. Apr. ..	19
4	Ferridazulfat	desgl.	25.	20
3-	Eisenvitriol	desgl.	{ 24. Juni ..	{ 27
6	Schwefelsäure	desgl.		
8	Sakzsäure	desgl.	15. Juli ..	30
7	Salpetersäure	desgl.	25. Aug. ..	36
3b	Eisenvitriol	verstopft	20. Dec. ..	53
5	rohe Carbolsäure	offen		
2	Kupfervitriol	desgl.	{ 20. Okt. 1862	{ unvollständig
1	Zinkvitriol	desgl.		
				{ wenig
				{ wenig
				vergohren.

Die Ergebnisse, welche wir aus unseren Versuchen ableiten sind:

*) Obwohl hier Conservation und nicht Vergährung die Haupt-sache ist, so lässt sich doch die conservirende Kraft der verschiedenen Agentien am besten nach der durch sie bewirkten Verzöge-rung in der Vergährung beweisen.

1) Der frische Harn kann durch verschiedene Zusätze während einer für unseren Zweck mehr als hinreichenden Zeit vor Fäulniß geschützt werden.

2) Harn mit alkalischen Zusätzen ist eben so leicht als unvermischter Harn vergohren. Schwach alkalische Zusätze scheinen sogar die Entwicklung des Harnfermentes zu begünstigen, indem sie die dem frischen Harn eigenthümliche saure Reaction aufheben. Selbst stärkere Alkalien berühren das Harnferment wenig.

3) Saure Zusätze wirken im Allgemeinen als Gift auf das Harnaferment, entgegengesetzt dem Alkoholferment, welches schon von schwacher Alkaloesenz sehr leidet und zu freudiger Entwicklung eine gewisse Acidität verlangt. Selbst freie Kohlensäure wirkt gährungshemmend und in der Milchsäuregährung, welche frischer Harn zunächst durchläuft, bedient sich die Natur der einfachsten Harnconservation, freilich nur für kürzere Zeit.

4) Die sauren Conservationsmittel wirken nicht im Verhältniss der Äquivalente; die mit den Säuren verbundenen Basen äussern einen theils abschwächenden, theils verstärkenden Einfluss auf das Conservirungsvermögen der freien Säure.

5) Unter den freien Säuren hat sich Schwefelsäure als am schwächsten, Salpetersäure am wirksamsten gezeigt. Rücksichtlich der Bedeutung, welche Salpetersäure für das Pflanzenwachsthum hat, ist dieses Resultat ein unerwartetes.

6) Abschwächend auf die Schwefelsäure hat Thonerde (im Kalialaun) und Eisenoxyd gewirkt; ebenso das Eisenoxydul in der offenen Flasche, wo es sich allmäthig oxydierte konnte.

7) Entschieden conservirend haben die Metallocyde des Kupfers und Zinks gewirkt; desgleichen das Eisenoxydul, so lange es als solches (in der verstöpselten Flasche) sich erhalten hat. Die gährungshemmende Kraft dieser Oxyde überwiegt demnach bedeutend die durch sie bedingte Sättigung der Schwefelsäure *).

*) Bei einem Gährungsversuch in gusseisernem und kupfernem Kessel hörte die aufangs lebhafte Bildung von kohlensaurem Ammoniak auf.

8) Die *Carbolsäure* hat sich conform den in Frankreich gemachten Erfahrungen als eins der besten Conservationsmittel bewährt; ihre Wirkung ist natürlich verschieden von der einer gewöhnlichen Mineralsäure und scheint an Erfüllung gewisser Bedingungen geknüpft zu sein.

9) Die allmähliche Zersetzung des Harnstoffs durch Harnferment betrachtend, wird man zu der Annahme geleitet, dass der erste Anlass zur Gährung in den durch die Luft zugeführten Hefensporen zu suchen ist, welche in Beziehung mit dem Harn sogleich ihre eigenthümlichen Wachstumsperioden zu durchlaufen beginnen. Unter günstigen Verhältnissen (reiner Harn, neutrale oder schwach alkalische Reaction, 36° Wärme) entwickelt sich das Ferment ausserordentlich schnell und die Harngährung ist in wenig Stunden vollendet. *Abschluss der Luft* erscheint für den Verlauf einer solchen normalen Gährung als ziemlich gleichgültig. Wo sich jedoch der Entwicklung des Hefepilzes Hindernisse in den Weg stellen, hat der unbeschränkte Zutritt der Luft seine Bedeutung. Manche Hindernisse werden durch die Luft selbst beseitigt. Durch die atmosphärische Kohlensäure wird Aetzkalk als unlösliches Carbonat abgeschieden; Alkalihydrate werden gleichfalls kohlensauer und weniger ätzend für die Fermentvegetation. Eisenoxydul wird oxydiert. Flüchtige Substanzen (Aetzammoniak, Carbolsäure) verdunsten und der Harn kehrt mehr oder weniger in seinen ursprünglichen für Gährung günstigeren Zustand zurück.

Der ungehemmte Zutritt der Luft erlaubt ferner eine ununterbrochene Zufuhr von Fermentsporen, und in dieser Beziehung ist er von Werth selbst für Harn, dessen conservirende Zusätze kaum von der Luft beeinflusst werden. Bei der Lebensfähigkeit der kryptogamischen Organismen werden für die Tötung ganz ausserordentlich starke Actionen erforderlich; in den Fällen unserer Harnconservationsversuche haben wir es wohl hauptsächlich nur mit einer Beschränkung auf embryonale Lebensthätigkeit des Fermentes zu thun, zufolge welcher die Bildung von kohlensaurem Ammoniak nur äusserst langsam vorschreitet, sowie auch die hierdurch bedingte Beseitigung des Gährungshinder-

nisses — Sättigung der Mineralsäuren und ätzenden Alkalien, Abscheidung schädlicher Oxyde. Werden dagegen fortwährend lebensfrische Fermentsporen zugeführt, so schiessen diese gewissermaassen Bresche und setzen dann mit vereinter Kraft ihre umwandelnde Thätigkeit fort. Auf ein solches Verhalten deutet die Beobachtung, dass die mit sauren Zusätzen conservirten Harnproben immer zuerst an der Oberfläche neutralisiert und alkalisch werden, sowie auch eine Verstopfung^{*)} in diesem Stadium der unvollständigen Sättigung die weitere Gährung verzögerte. Wenn es sich bestätigen sollte, dass unvermischter Harn in verstöpselten Flaschen leichter gährt als in offenen Gefässen, so mag der Grund darin gesucht werden, dass mit Ausschliessung der Luft die Selbstconservirung durch Säurung erschwert wird.

10) Bei Benutzung der in unserem Versuche erprobten Conservirungsmittel in dem täglichen Leben ist hauptsächlich dafür zu sorgen, dass die zur Leitung oder Aufnahme des Harns dienenden Geräthschaften möglichst frei von Fermentwucherungen gehalten werden, desgleichen, dass alle Theile des zu verwahrenden Harnes mit dem Conservirungsmittel in Berührung kommen. Die Geräthschaften sind von Zeit zu Zeit mit Dampf auszukochen oder mit siedendem Wasser, oder concentrirten Säuren oder ätzenden Alkalien zu waschen. Um eine innige Mischung des Harns mit dem Conservationsmittel zu sichern, müssen besondere mechanische Vorkehrungen getroffen werden. Bei Anwendung von Carbolsäure z. B. ist anzurathen, zwischen dem Pissoirbecken und dem vor Verdunstung geschützten Harnbehälter eine mit Carbolsäure beschickte Florentiner Flasche einzuschalten, durch welche der Harn zu passiren hat. Bei in Wasser löslichen Zusätzen ist für ein allmähliches Zuströmen zu sorgen. In einem Zuber, auf dessen Boden die berechnete Menge Schwefelsäure ausgeschüttet worden ist, kann sich ein grösserer Theil des von oben allmählich zufließenden Harns von der Vermischung mit Schwefelsäure

^{*)} Und somit Ausschliessung der in Kellerräumen massenhaft entwickelten Sporen; in trocknen Zimmerräumen ist die Erscheinung vielleicht weniger auffällig.

frei halten und schnell vergären, wenn nicht mechanisch nachgeholfen wird; vielleicht genügt es, den Harn vom Boden aus zufliessen zu lassen.

Ueber die Quantität der anzuwendenden Zusätze lassen sich bestimmte Vorschriften nicht geben, hierbei sind Temperatur, Lokalität und selbst individuelle Disposition von wesentlichem Einflusse. Beispielsweise erwähne ich, dass Casernenharn, während der Nacht in ganz neuen Zinkgefässen aufgefangen, am Morgen bereits sich in voller Gährung befand.

4) Vergährung conservirten Harnes.

Obwohl bei einem geordneten Betrieb der Harndestillation nur ausnahmsweise conservirter Harn zur Verarbeitung kommen wird, so schien es mir doch wünschenswerth zu erfahren, welche Hindernisse das benutzte Conservirungsmittel für die beschleunigte Gährung bereitet.

Zusatz von Säuren kann leicht durch Neutralisation mit Kalk unschädlich gemacht werden.

Unter den übrigen Zusätzen hat der Eisenvitriol die Wahrscheinlichkeit der allgemeinsten Anwendung für sich und desshalb wählte man zum Gegenstand der Untersuchung einen Harn, welcher durch 1 p.C. Eisenvitriol während 6 Wochen frisch erhalten worden war.

Man experimentierte mit 2 Portionen dieses Harnes, die eine (a) erhielt einen für Bindung der Schwefelsäure hinlänglichen Zusatz von Kalkhydrat, sie wurde darauf, wie auch die andere (b), mit Harnferment von einer früheren Gährung vermischt und bei einer zwischen 15° (des Nachts) und 36° (des Tages) wechselnden Temperatur gehalten.

Portion a zeigte bereits nach 2 Tagen einen ziemlichen Ammoniakgehalt und war binnen einer Woche vergohren, mit 0,786 p.C. Ammoniak.

Portion b bedurfte 3 Tage um alkalisch zu werden und gab selbst nach ferneren 7 Tagen nur 0,721 p.C. Ammoniak.

Vergährung von vitriolisirtem Harn stösst also auf einige Schwierigkeit, doch ist auch 1 p.C. Eisenvitriol ein so starker Zusatz, wie er für kurzdauernde Conservirung nicht nöthig ist.

XXXVI.

Ueber landwirthschaftliche Verwerthung der menschlichen Fäces.

Von
Prof. A. Müller.

Es fehlt nicht an Versuchen, die menschlichen Excremente massenhaft in verkäuflichen Dünger zu verwandeln und damit sowohl die grossen Städte von ihrer Production zu befreien, als der Landwirthschaft das vielverlangte Rohmaterial zu neuer Pflanzenerzeugung wieder zu erstatten; trotzdem ist man weit davon entfernt, das Problem gelöst zu haben. Entweder hat man, in der Absicht, den Latrineninhalt auf billigste Weise aufzutrocknen, sei es durch Compostirung mit an und für sich werthlosen Stoffen, sei es durch freiwillige Verdunstung ohne schützende Zusätze unter freiem Himmel, einen Dünger erzeugt, dessen Werth in keinem Verhältniss zu den Unkosten der Verfrachtung bis auf den Consumtionsplatz steht; oder, wenn ein Product von untadelhafter Beschaffenheit geliefert wurde, so überstiegen die Darstellungskosten den Handelswerth der Waare.

In der That mag auch die Lösung des Problems, mit Ausnahme für wenige besonders begünstigte Städte, unmöglich sein, wenn man sich nicht ein besseres Rohmaterial schaffen kann, und zwar durch Freihaltung der festen Excremente von Harn, wie es durch Marino's Klosett beabsichtigt wird. Auf welchem Wege die allgemeine und

zweckgemässse Benutzung dieser Apparate^{*)}) einzuführen ist, darüber mögen die städtischen Behörden rathschlagen; wir wollen, um die Frage zu beantworten, versuchen, wie aus harnfreien und frischen Fäces ein möglichst billiges, handtierliches und concentrirtes Düngemittel gewonnen werden kann?

Concentrirt heissen Düngemittel, wenn sie viel assimilirbare Stickstoff- und Phosphorsäureverbindungen enthalten; handtierlich, wenn sie trocken, leicht pulverisirbar und nahezu geruchlos sind; billig, wenn ihre wirksamen Bestandtheile am Consumtionsorte weniger kosten als in den gangbaren Handelswaaren, z. B. im Guano, Knochenmehl u. s. w.

Die Fäces bestehen hauptsächltch aus unverdaulten Speiseresten, enthalten 20—25 p.C. Trockensubstanz, also 80—75 p.C. Wasser und bilden frisch eine dicke teigige Masse, welche jedoch mit eintretender Fäulniss, bei gehinderter Verdunstung dünnflüssig wird. Der Düngerwerth^{**)} besteht im Gehalt von 1 p.C. Stickstoff, in leicht veränderlicher organischer Verbindung, und 2 p.C. Phosphate; die Zusammensetzung wechselt natürlich etwas nach der Kost. Im wasserfreien Zustande sind die menschlichen Fäces gleichwertig mit den Oelkuchen, aber einfache Trocknung durch Sonnenwärme erfolgt so langsam, dass vor Abschluss einer zerstörende Fäulniss eintritt oder im günstigeren Fall ein pestilentialischer Geruch verbreitet wird; und Trocknung durch künstliche Wärme ist in der Regel zu theuer.

Die Lufttrocknung wird durch mancherlei Zusätze wesentlich erleichtert; Torfkleie, Sägespäne, Asche von Braunkohlen und Steinkohlen u. s. w. würden recht zweckmässige Auf-trocknungsmittel sein, wenn sie nur etwas höheren Dünger-

^{*)} In Stockholm sind einige Tausende solcher Klosette aufgestellt und machen sich immer beliebter; das Letztere gilt von den meisten Städten des Nordens.

^{**)} Wenn man sich einmal an eine mehr naturwissenschaftliche Auffassung der Verdauungserscheinungen gewöhnt haben wird, können die (unverfaulten) Speisereste vortheilhaftere Verwendung finden für Ernährung mancher Thiere, z. B. in der Fischzucht, als für die der Pflanzen.

werth besässen*); Knochenmehl, Superphosphat u. dergl. werthvolle Stoffe sind dagegen leider nicht in ausreichender Menge zu beschaffen. Ich kenne zur Zeit nur einen einzigen Stoff, der hierbei in Betracht kommen kann, und dieser ist der ungelöschte Kalk.

Gebrannter Kalk ist ein billiges aber nichtsdestoweniger sehr geschätztes Düngemittel, das massenhaft verwendet wird und noch mehr verwendet zu werden verdient. Er zeichnet sich dadurch aus, dass er beim Löschen 80 p.C. Wasser und darüber, theils chemisch, theils mechanisch bindet und ausserdem 22—27 p.C. Wasser zur Verdampfung bringt. Ueber die Anwendbarkeit des ungelöschten Kalkes für vorgestellten Zweck sind während des Herbstes 1860 mehrere Versuche angestellt worden.

a) Man vermischte während 12 Tage die täglichen Fäces eines Mannes von mittlerem Körperbau und Alter sofort nach der Entleerung mit gröslich zerstossenem Kalk und feinem Kohlenpulver. Der Fäcesgeruch verschwand augenblicklich, der Kalk begann sich zu löschen und vor

*) Anders gestalten sich die Verhältnisse auf dem Lande und selbst schon in kleineren Städten, indem hier der Düngerproducent entweder zugleich der Consument ist oder diesen wenigstens in nächster Nachbarschaft hat. Bei dieser Sachlage kann nicht genug auf eine Kompostirung aufmerksam gemacht werden, welche sich nach Hrn. Hj. Kylberg's Vorgang in höchst erfreulicher Weise auf den schwedischen Landgütern schnell verbreitet. Zum Auffangen der gemischten Excremente dient ein auf niedrigen Rädern und Schienen leicht beweglicher Kasten, geräumig genug, um nicht nur die während einer Woche sich sammelnden Auswurfsstoffe aufzunehmen, sondern auch das 5—6fache Volum eines trocknen Gemenges von Sägespänen oder Torfkleie, Asche oder Kalkpulver, und Sand oder trockner Erde; alltäglich einmal erfolgt eine sorgfältige Vermischung der genannten Stoffe; der Compost wird allwöchentlich aus dem Wagen herausgenommen und in einem mit dem Abtritt zusammengebauten luftigen Schuppen in grössere Haufen zur Nitrification lose aufgeschichtet. Nachdem die Poudrette während einiger Monate 1 oder 2 Mal umgestossen worden ist, bildet sie ein dem Inhalt und der Form nach gleich werthvolles Düngemittel. Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass fragliche Methode die grösste Reinlichkeit (völlige Geruchlosigkeit) mit der vollständigsten Conservirung der düngenden Bestandtheile vereinigt.

Auffüllung der nächsten Ausscheidung hatte man eine ziemlich geruchlose, trockne, grobpulvrige Poudrette. Die quantitativen Verhältnisse waren: 2334 Grm. Fäces (194 Grm. per Tag) wurden gemischt mit 35 p.C. Kalk und 2 p.C. Kohlenpulver, und gaben 125 p.C. Poudrette, hatten demnach bei freiem Luftzutritt in dem kühlen Magazin des Laboratorium 12 p.C. Wasser durch Verdampfung verloren

b) In einem sich anschliessenden Versuch wurden die Fäces von 19 Tagen in gleicher Weise behandelt und zwar so, dass 4291 Grm. Fäces (216 Grm. per Tag) mit 36 p.C. Kalk und 0,9 p.C. Kohlenpulver gemengt wurden. Die Poudrette wog 122,6 p.C. vom Gewichte der Fäces und waren demnach 14,3 p.C. Wasser verdampft. Trotz der geringen Menge Kohlenpulver war dennoch die Desinfection vollständig.

Die chemische Zusammensetzung dieser letzteren Poudrette war:

49,4	p.C. Wasser nebst etwas Kohlensäure;
19,5	" organische Substanz mit
	7,00 p.C. Protein = 1,12 p.C. Stickstoff;
	2,63 " Fettsäuren und etwas Fett;
	9,87 " andere stickstoffreie Substanz;
2,7	" Fäcesasche mit 0,78 p.C. Phosphorsäure;
28,4	" Kalk nebst dessen Beimischungen.
100,0	p.C.

0,78 p.C. Phosphorsäure entsprechen 1,7 p.C. basischem Kalkphosphat. Der Gehalt an Fäcesasche ist aus weiter unten mitgetheilten Analysen abgeleitet worden. Die in Aether löslichen organischen Stoffe hatten die grösste Aehnlichkeit mit Margarinsäure.

Die unter a) gewonnene Poudrette hielt 1,2 p.C. Stickstoff; sie hat im Verlauf von 2 Jahren im sonnenfreien Magazin des Laboratorium, aufbewahrt in einem freihängenden Sacke, 33,2 p.C. an Gewicht verloren — die Differenz des abgedunsteten Wassers und der absorbirten Kohlensäure. Sie enthielt nach dieser Zeit noch etwas Kalkhydrat, aber keine merklichen Mengen Salpetersäure.

Bei der Mischung der frischen Fäces mit Kalk entwickelt sich eine höchst unbedeutende Menge Ammoniak;

der Gehalt an diesem Stoff ist in der That ein sehr geringer, wie besonders angestellte Beobachtungen zeigen. Es gaben nämlich frische Fäces *) im Schlösing's Apparat:

Nr.	erst entleerter a) p.C.	letzt entleerter Theil b) p.C.		während
1	0,24	0,10 Ammoniak		11 Tage
2	0,17	0,11 "		10 "
3	0,13	0,06 "		15 "
4	0,056	0,010 "		3 "

Bei Nr. 1 und 2, namentlich von dem erst entleerten Theil, wurde die Substanz nur langsam von der Alkalilauge durchdrungen und ist desshalb zu befürchten, dass die Fäces im Apparat selbst einer theilweisen Fäulniss anheimgefallen sind. Die zu Nr. 3 und 4 gehörenden Portionen wurden vorerst unter und mit Wasser völlig zerrührt. Man darf hiernach vermutthen, dass frische Fäces im Mittel weniger als 0,1 p.C. Ammoniak enthalten. Die Beschaffenheit der Verdauung und die Zeit des Verweilens im Darmkanal sind jedenfalls von Einfluss hierauf.

Uebrigens wurde gefunden:

Bestandtheile.	Nr. 3 ^a	Nr. 3 ^b	Nr. 4 ^a	Nr. 4 ^b	im Mittel.
	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Wasser	70,80	80,90	75,10	83,06	77,46
organische Substanz	25,84	16,88	22,04	14,72	19,88
Asche	3,36	2,22	2,86	2,22	2,66
	Sa. 100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In 100 Gewichtstheilen Trockensubstanz fand sich

	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Asche	11,5	11,6	11,5	13,0	11,9

Der Gehalt an Sand belief sich im Mittel auf

- 0,16 p.C. an frischen Fäces,
- 0,76 " an wasserfreien Fäces,
- 5,87 " an Asche.

*) Sie haben häufiger eine saure als alkalische Reaction.

Der Sand kann vom Genusse theils grüner Gemüse, theils des Mehles und ähnlicher zwischen Mühlsteinen zerkleinerter Pflanzensubstanz herrühren.

Die Umstände haben bis jetzt noch nicht erlaubt, mit grossen Quantitäten harnfreier und frischer Fäces zu experimentiren. Das Material, was im Herbste 1860 zu Gebote stand, war theils harnhaltig, theils war es durch lange Verwahrung in den Klossettonnen stark angefault; trotzdem hat man es, in Ermanglung besseren, zu den Versuchen c) und d) verwendet.

c) 533 Pfd. Excremente wurden mit

259 „ Kalk (= 48,6 p.C.), welcher in Stücken von der Grösse der Chausséesteine zerschlagen war, schichtenweise in einem flachen Hölzkasten gemengt. Der Kalk begann alsbald sich mit bedeutender Wärmeentwicklung zu löschen und mit Ammoniak beladener Wasserdampf entströmte reichlich beim Umrühren; die ganze Masse wurde binnen Kurzem trocken pulverig. Am folgenden Tag noch war die Poudrette warm; sie wog 736 Pfd. und hatte also 56 Pfd. durch Verdampfung verloren = 10,5 p.C. der Excremente und 21,6 p.C. des Kalkes. Die Poudrette wurde nicht analysirt, weil sie sich zu stark erwärmt hatte.

d) 518 Pfd. Excremente wurden mit

136 „ Kalk = 26,2 p.C., zu kleinen Stücken zerschlagen, auf der Holzdiele eines Schuppens allmählich gemengt. Nach 36 Stunden wog die Poudrette 604 Pfd., woran ein Verlust von 9,8 p.C. der Excremente und 37 p.C. des Kalkes stattgefunden hatte, grössten Theils durch Verdunstung, etwas aber auch durch Abfliessen. Die Erwärmung war unbedeutend. Die Poudrette bildete eine bräunliche Masse, ähnlich dem halbtrocknen Ziegelthon, so dass sie in Säcken oder Körben transportabel war. Geruch^{*)} urinös.

^{*)} Der widerwärtige Geruch faulender Fäces tritt nach Säurezusatz noch weit energischer hervor, wird aber durch Kalk in einen erträglichen Seifengeruch verwandelt.

Die Analyse ergab für 100 Theile

Wasser	65,0	p.C.
organische Substanz	15,8	"
Mineralstoffe	19,2	"

In der organischen Substanz sind enthalten 0,87 p.C. Stickstoff, wovon 0,14 p.C. in Form von 0,17 p.C. Ammoniak, nach einer Bestimmung in Schlösing's Apparat. Der Gehalt an fetten Säuren (und Fett) betrug 2,5 p.C. Die Mineralstoffe bestehen hauptsächlich aus Kalk mit nahezu 2 p.C. Kalkphosphat.

Bei Verarbeitung harnhaltiger und angefaulter Fäces wird man darauf Bedacht zu nehmen haben, das vorhandene Ammoniak zu binden — vielleicht einfach durch Einschichtung von sauren Stoffen (mit Schwefelsäure getränktes Torfkleie, Kohlenpulver, Superphosphat u. s. w.) in den Kalkcompost. Uebrigens ist die Kalkmenge möglichst zu beschränken und die völlige Austrocknung der Poudrette durch atmosphärische Wärme zu bewerkstelligen, in Composthaufen, welche vermittelst eingelegter Drainröhrenstränge einer lebhaften Ventilation ausgesetzt oder in Trockenhäusern, welche nach Art der schwedischen Getreideschrauben*) gebaut sind.

Betreffs des Kostenspunktes berechnen wir den Werth der Poudrette nur nach dem Gehalt an Stickstoff und Kalk, und zwar

1 Pfd. Stickstoff in leicht löslicher Verbindung zu	7,5	Sgr.
1 " ungelöschten Kalk	0,125	"

*) Die schwedischen „Spanmaalsskrufvar“ sind thurmartige Gebäude mit vielen horizontalen, querdurchgezogenen und rechtwinklig sich kreuzenden Balken; einige Fuss über dem Erdboden ist statt der Diele eine Art Trichter angebracht, dessen Spitze durch einen Schützen verschliessbar ist. Vermittelst der Rinnen, welche in dem von obenher eingeschütteten Getreide unter den Querbalken sich bilden, und mit Luflöchern in den Wänden des Thurmcs communiiren, findet eine fortwährende Ventilation statt; Abzapfung einer geringen Menge Getreide aber durch die Trichteröffnung setzt das gesamte Getreide in Bewegung, viel gleichmässiger als das Umstechen auf den gewöhnlichen Getreideböden.

Hier nach beträgt der Werth von 120 Pfd. Poudrette, dargestellt aus

100 Pfd. Excrementen mit 1 Pfd. Stickstoff	7,5 Sgr.
33,3 „ Kalk	4,17 „
mit Verdampfung von 13,3 Pfd. Wasser, in Sa.	11,67 Sgr.
oder per Centner nahezu	10 Sgr.

Die geringe Differenz wird mehr als gedeckt durch den Gehalt an Phosphaten und Kali.

Wenn dem Käufer der Kalk in der Poudrette zu dem Marktpreis des gebrannten Kalkes angerechnet wird, z. B. für 12,5 Sgr. per Centner, so verbleiben 7,5 Sgr. für den Ankauf und Verarbeitungskosten von 1 Centner Excremen-ten. Da die letzteren sehr unbedeutend sind, so scheint mir die Darstellung der Kalkpoudrette überall ein sehr lohnendes Unternehmen zu sein, wo man grössere Mengen harnfreier und frischer Excremente nahezu kostenfrei in die Fabrik liefert bekommen kann.

Stockholm im November 1862.

XXXVII.

Ein Beispiel der Graham'schen Dialyse aus der Milchwirthschaft.

Von
Prof. A. Müller.

Bei der Bereitung der Butter hat man es mit folgenden Veränderungen der süßen Milch zu thun: die süsse Milch scheidet sich durch ruhiges Stehen in offenen flachen Gefässen in abgerahmte (blaue) Milch und Rahm; der letztere wird durch Buttern in Buttermilch und Butter verwan-delt; durch Salzen und nochmaliges Durchkneten (nach Verlauf von wenigstens 24 Stunden) zieht man aus der Butter eine, die Menge des angewandten Salzes überstei-gende Menge Salzwasser aus. Wir nehmen als einfachsten

Fall die Bereitung der Butter aus vollkommen süßem Rahm an, wobei die Buttermilch gekocht werden kann, ohne zu gerinnen; wir setzen ferner voraus, dass während aller der genannten Operationen kein Wasser zugesetzt wird.

Der hauptsächlichste Unterschied zwischen den so erhaltenen Producten liegt bekanntlich in dem Fettgehalt; es enthält z. B.

die süsse Milch	4 p.C.	Fett,	
die abgerahmte	4	" "	
der Rahm	30	" "	
die Buttermilch	2	" "	
die ungesalzene	Butter	80	" "
die gesalzene		90	" "
das Salzwasser		Spuren von	"

Interessanter aber ist es, die allerdings schwieriger aufzufindenden Unterschiede zu beobachten, welche im Gehalt der hypothetisch fettfreien Substanzen an Protein und Milchzucker auftreten.

Bei derartiger Berechnung herrscht eine auffallende Uebereinstimmung zwischen süßer und abgerahmter Milch, sowie zwischen Rahm und Buttermilch.

Die abgerahmte Milch enthält fast genau die Menge Wasser als die süsse Milch, zeigt aber ein geringes Minus im Gehalt an Protein und ein entschiedenes Plus im Gehalt an Milchzucker. Bei Vergleichung von Rahm und Buttermilch ist kaum etwas anders als ein unbedeutendes Deficit im Gehalt an Protein zu erkennen.

Dagegen lehrt eine Gegenüberstellung des Rahms und der süßen Milch, dass der Gehalt des ersteren an Milchzucker etwas (bis 15 p.C.), der an Protein bedeutend (bis über 30 p.C.) zugenommen hat. Die Butter hinwiederum enthält etwas mehr Protein als die Buttermilch — im scharfen Contrast hierzu finden sich in dem Salzwasser kaum 10 p.C. von dem Proteingehalt der Buttermilch, während das Deficit des Milchzuckers etwa 25 p.C. ausmacht.

Unter anderen Umständen erscheint der Rahm ganz und gar als eine Milchschicht, worin sich der Fettgehalt eines 8- bis 10fachen Volums süßer Milch angehäuft hat; höchstens findet sich ein geringes Plus von Protein.

Die Bedingungen für die Entstehung des einen oder anderen Rahms sind freie oder gehinderte Verdunstung. Der in verschlossenen Gefässen erhaltene Rahm ist in der Hauptsache fettreiche Milch, der in offenen flachen Milchsäten gewonnene ist *fettreiche Milch, welche durch Verdunstung von 20 bis 30 p.C. Wasser concentrirt und gleichzeitig der Dialyse unterworfen gewesen ist.*

Wir haben eine Gefäßdiffusion, von oben nach unten, vor uns, bei welcher das colloidale Protein kaum merkbar^{*)}, der krystalloidale Milchzucker dagegen verhältnissmässig schnell in die verdünntere abgerahmte Milch wandert, doch immer noch nicht Schritt haltend mit der Verdunstung. Eine Diffusion des Wassers in umgekehrter Richtung ist begreiflicherweise quantitativ kaum nachweisbar.

Ein ebenso helles Licht wird durch Graham's Entdeckungen auf die Beziehungen des Salzwassers zum Rahm geworfen. Auch hier tritt eine Dialyse ein: das Salz, welches man in die frische Butter, d. i. Rahm, worin Butterfett massenhaft angehäuft worden ist, eingeschichtet hat zieht durch Osmose erst Wasser an sich und bildet Salzwasser; in dieses diffundirt mit einer gewissen Lebhaftigkeit der krystalloidale Milchzucker, während das colloidale Protein nahezu unthätig bleibt. Wahrscheinlich beruht der, gleichwohl unbedeutende Gehalt des Salzwassers an Protein grössten Theils auf einer mechanischen Auswaschung durch das osmotisch gebildete Salzwasser beim Kneten der Butter. In ganz ähnlicher Weise verhält sich Milch auf dem Dialysator. Ich bediente mich eines aus Pergamentpapier gefertigten Faltenfilters; zwischen dieses und der Trichterwand liess man aus einer Wollaston'schen Flasche destillirtes Wasser in dem Grade nachfliessen, als es aus dem mit Quetschhahn verschliessbaren Trichterschnabel langsam abtropfte. Nach 24 Stunden enthielt die Milch auf dem Filter noch

82,5 p.C. Protein	gegen 100 Theile in der ursprünglichen Milch.
14,0 " Zucker	
29,0 " Asche	

^{*)} Dass trotzdem die abgerahmte Milch weniger Protein enthält als die süsse Milch ist jedenfalls dem Gehalt der aufgestiegenen Butterkügelchen an proteinartiger Hülsubstanz zuzuschreiben.

Das vollständig klare Diffusat gab beim Verdampfen leicht krystallisirenden farblosen Milchzucker, gemengt jedoch mit einem stickstoffhaltigen Körper, dessen Eigenchaften noch nicht näher untersucht worden sind.

Eine ausführliche Mittheilung hier erwähnter Versuche wird durch den unter Ausarbeitung begriffenen Bericht über die Wirksamkeit hiesiger landwirthschaftlicher Versuchsanstalt erfolgen.

Stockholm im November 1862.

XXXVIII.

Ueber das Verhalten von Gummi gegen Eiweisskörper.

(Vorläufige Notiz.)

Von

Rudolph Günsberg,

Assistenten der Chemie und supplirenden Professor der chemischen Technologie an der k. k. technischen Akademie in Lemberg.

(Aus d. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akademie d. Wissensch. zu Wien.
Mai 1862.)

Die Angabe von Balling*), dass Dextringummi in einer Flüssigkeit neben Dextrinzucker durch Diastase nicht in Zucker verwandelt wird, während nach Zerstörung des Zuckers durch Gährung die vollständige Umwandlung des Dextringummis in Zucker durch Diastase erfolgen kann, wie die neueren Versuche von Musculus, welche den ersten Theil der obigen Angabe bestätigen**), veranlassten mich, das Verhalten eines Gemenges von Gummi und Zucker bei der Gährung näher zu untersuchen, ob nämlich

*) Otto und Siemens, Landwirthschaftliche Gewerbe, 4. Aufl. S. 8.

**) Jahresbericht von Kopp für 1860. S. 502.

wirklich alles Gummi während der Gärung verschwindet, und unter welchen Bedingungen diese Umwandlung geschieht, ob dazu die Gegenwart von Diastase absolut nötig sei, und ob ein bestimmtes Verhältniss von Gummi und Zucker vorhanden sein muss. Die höchst mangelhafte und lästige Methode der Bestimmung des Gummi in Lösungen bei Gegenwart von Zucker durch Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol, welche bis jetzt befolgt wird, führte mich zu den Versuchen, das Dextringummi in Lösung durch Alkohol volumetrisch zu bestimmen und zwar auf dem umgekehrten Wege, wie ich den Alkoholgehalt in zuckerigen Lösungen mittelst Gummi bestimmt habe*). Bei diesen Versuchen zeigte sich mir jedoch das merkwürdige Verhalten, dass während 100 C.C. einer rein wässrigen Dextringummilösung, welche blos 1 p.C. Gummi in Lösung enthielt, 100,9 C.C. eines Normalalkohols von bekannter Stärke bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung verbrauchte, 100 C.C. Bierwürze von 14,8 Saccharometer-Procente 120,8 C.C. desselben Normalalkohols brauchten, bis Trübung einzutreten anfing. Indem mir die Ursache dieser Erscheinung hauptsächlich in der Gegenwart des Pflanzenleims im Biere zu liegen schien, welche mit der Behauptung vieler Chemiker: dass der Alkohol im Biere sich nicht im freien Zustande befindet, in einem gewissen Zusammenhange stehen könnte; suchte ich zur näheren Erforschung dieses Verhaltens Gemenge von Dextringummi und Pflanzenleim in verschiedenen bekannten Verhältnissen in Lösung zu bringen und das Verhalten derselben gegen Alkohol im Vergleiche desjenigen einer reinen Gummilösung zu ermitteln. Von der Ansicht ausgehend, dass der Pflanzenleim im Biere durch die Vermittlung von Säure in Lösung gehalten wird, habe ich eine gewogene Menge Pflanzenleim des Klebers in angesäuertem Wasser gelöst, in der Absicht, bestimmte Mengen dieser Lösung mit bestimmten Mengen einer Dextringummilösung von bekanntem Gehalte zu mischen, und mit Alkohol bis zur blei-

*) Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissenschaften, Bd. XLIII, S. 567.

benden Trübung zu titriren. Bei diesem Versuche jedoch zeigte sich mir die überraschende Erscheinung, dass Dextringummi und Pflanzenleim bei Gegenwart von Säure nicht in jedem beliebigen Verhältnisse in Lösung neben einander gehalten werden können; denn in der sauren Lösung des Pflanzenleims entstand bei Zusatz von Dextringummilösung ein Niederschlag, welcher sich weder bei Zusatz von mehr Säure noch im Ueberschusse von Dextringummi wieder löste.

Dasselbe Verhalten zeigt das Dextringummi auch gegen Eieralbumin und höchst wahrscheinlich auch gegen alle anderen Eiweisskörper in saurer Lösung. Aber nicht nur das aus Stärke künstlich dargestellte Dextringummi übt eine Reaction auf Eiweisskörper aus, auch das natürlich gebildete Gummi arabicum zeigt gegen saure Eiweisslösungen ein ähnliches, jedoch entschieden abweichendes Verhalten, so dass eine saure Eiweisslösung ein vortreffliches Reagens abgibt, diese zwei Gummiarten in Lösungen zu erkennen und von einander zu unterscheiden. — Bei dem hohen Interesse, von welchem das Verhalten der Gummiarten gegen Eiweisskörper sowohl in chemischer als in physiologischer Beziehung sein dürfte, indem bei der gegenseitigen Wirkung, welche Kohlenhydrate und Blutbilder auf einander ausüben, vielleicht zu vermuten steht, dass die Kohlenhydrate als Nahrungsmittel nicht nur zur Respiration und Fettbildung dienen, sondern auch bei der Umsetzung der Eiweisskörper im thierischen Organismus thätig sind, will ich, da die nähere Untersuchung dieses Gegenstandes, mit welcher ich gegenwärtig beschäftigt bin, längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, für jetzt vorläufig das Verhalten von Dextringummi und Gummi arabicum gegen Eieralbumin näher mittheilen, mit dem Vorbehalte, die weiteren Ergebnisse meiner Untersuchung später nachfolgen zu lassen.

Die allgemeine Angabe: dass Eieralbumin durch die meisten Mineralsäuren gefällt wird, während die organischen Säuren das Albumin nicht fällen, ist nur bei Anwendung einer im Verhältnisse zum Eiweiss grösseren Menge Säure

richtig, in geringen Mengen dagegen zeigen die Mineralsäuren gegen wässrige Albuminlösung dasselbe Verhalten wie die organischen Säuren. Setzt man nämlich zu der trüben frischen Lösung von Eieralbumin in Wasser behutsam in geringen Quantitäten Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, so findet eben so wie bei Zusatz von Essigsäure, Oxalsäure etc. nicht nur keine *Fällung*, sondern eine deutliche *Klärung* der Eiweisslösung statt, und erst bei grösserem Zusatz der Mineralsäuren wird das Eiweiss gefällt, während organische Säuren auch in grösseren Mengen zugesetzt, keine Fällung bewirken; und eben so wie bekanntlich eine viel mit Essigsäure versetzte Albuminlösung beim Erwärmen nicht mehr gerinnt, haben auch die Lösungen des Albumins in mit den verschiedenen Mineralsäuren angesäuertem Wasser die Eigenschaft eingebüßt, beim Erhitzen zu gerinnen, und die sauren Eiweisslösungen bleiben auch beim Erhitzen bis zum Kochen klar, oder werden sehr wenig getrübt. — Setzt man zu einer solchen klaren mit *wenig* Mineralsäure oder mit einer beliebigen Menge organischer Säure versetzten kalten Eieralbuminlösung Dextringummilösung, gleichviel ob das Dextringummi aus der Stärke mittelst Diastase oder Schwefelsäure dargestellt wurde; so entsteht eine starke Fällung, welche sich in kurzer Zeit in Flocken niedersetzt, und weder in einem Ueberschuss von Säure noch von Dextringummi wieder löst. Indessen ist zur vollständigen Ausfällung einer bestimmten Quantität Eiweiss auch ein bestimmtes Quantum Dextringummi nöthig; denn hat man nämlich zu wenig Dextringummi im Verhältniss zum gelösten Eiweiss zugesetzt, so bleibt Eiweiss in Lösung und die vom Niederschlage decantirte oder abfiltrirte Flüssigkeit übt keine Reaction auf saure Eiweisslösung mehr; dagegen entsteht in dieser Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Dextringummi eine neue Fällung, bei einem richtigen Verhältniss aber von Dextringummi und Eiweiss verhält sich das Filtrat, welches stark sauer reagirt, gewissermaassen neutral, es fällt kein Eiweiss mehr und wird auch durch Zusatz von Dextringummi nicht mehr gefällt; während wenn Dextringummi im Ueberschuss zugesetzt worden war, das Filtrat

in Eiweisslösungen noch neue Fällungen hervorbringt. So weit meine bisherigen Versuche reichen, glaube ich schon jetzt anführen zu können, dass der Niederschlag, welcher in Eiweisslösungen durch Dextringummi entsteht, keineswegs eine einfache Verbindung von Eiweiss mit Dextringummi sein kann, sondern dass dabei eine viel complicirtere Reaction vor sich gehen muss, deren Ermittelung vielleicht noch zu interessanten Aufschlüssen führen wird.

Ein entschieden anderes Verhalten zeigt dagegen das arabische Gummi gegen Eiweisslösung; auch dieses von der Natur durch den Lebensprocess der Pflanzen gebildete Gummi besitzt die Eigenschaft, angesäuerte Eiweisslösungen zu fällen, jedoch nur, wenn wenig Gummi im Verhältniss zum Eiweiss zugesetzt wird; denn in geringstem Ueberschusse von Gummi löst sich der entstandene Niederschlag wieder auf, allein die angesäuerte Eiweisslösung, welche vor dem Gummizusatz durch Erhitzen nicht gerinnbar war, hat durch die Gegenwart des Gummi in ihrer Lösung die Eigenschaft bekommen, beim Erhitzen zu gerinnen. — Setzt man daher zu einer Eiweisslösung, welche wenig Mineralsäure oder beliebig viel organische Säure zugesetzt enthält, Arabinlösung *behutsam* hinzu, so entsteht ein Niederschlag, welcher bei Zusatz von mehr Gummilösung wieder verschwindet; erhitzt man aber diese geklärte Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich der Niederschlag in schneeweissen Flocken wieder aus. — Es wäre von hohem Interesse zu ermitteln, wie sich das aus der Stärke bei der Verdauung im thierischen Organismus sich bildende Gummi gegen Albuminlösung verhält, ob es nämlich dem künstlich dargestellten Dextringummi oder dem *natürlich* gebildeten Gummi gleicht, welche Ermittelung jedoch den Physiologen überlassen bleiben muss.

XXXIX.

Beitrag zur Frage über die Ernährungsweise
der Pflanzen.

Johnson führt uns in seiner Abhandlung: "On some points of agricultural science" (Amer. Journ. XXVII, 71) zwar keine neuen Thatsachen und Experimente zur Erledigung der wichtigen Frage über die Ernährungsweise der Pflanzen vor; indessen ist das wichtigste Material, welches dazu von Liebig, Way, Thomson, Eichhorn u. A. geliefert worden ist, so zweckmässig darin zusammengestellt, dass ein Auszug aus dieser Arbeit des amerikanischen Agriculturchämkers auch an diesem Platze nicht ungeeignet sein dürfte.

Die englischen Chemiker Thomson (*on the absorbent power of Soils* im Journ. of the Roy. Agric. Soc. of Engl. vol. XI, p. 68—74) und Way (*loc. cit. vol. XIII*, p. 123—142) haben im Jahre 1850 zuerst auf die Thatsache aufmerksam gemacht, dass der Boden eine absorbirende Kraft gegen gewisse Substanzen, besonders Ammoniak und Kali, zeigt, nicht aber gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, so dass, wenn man verdünnte Lösungen von salzaurem, salpetersaurem und schwefelsaurem Ammoniak oder Chlor-kalium, salpetersaurem und schwefelsaurem Kali durch Ackererde filtrirt, die Salze zersetzt werden; die Basen bleiben in unlöslicher Verbindung mit dem Boden, während man die Säuren, meist an Kalkerde gebunden, in Lösung findet.

Nachdem Way in seinen Versuchen die absorbirende Eigenschaft eines jeden Bodenbestandtheils studirt hatte, untersuchte er zuletzt die Beziehungen der Silicate zu Salzlösungen. Er fand die einfachen Silicate unwirksam, und auch als er Feldspath mit Salmiaklösung digerirte, entdeckte er keine Reaction. Wohl aber fand er interessante Reactionen, als er solche Salzlösungen längere Zeit mit künstlichen, wasserhaltigen Doppelsilicaten digerirte, welche er auf folgende Weise sich bereitete. Er stellte

zuerst ein Thonerdekalium- oder Thonerdenatronsilicat durch Fällung der löslichen Alkalisilikate durch ein Thonerdesalz dar. Als er diese Doppelsilicate mit Lösungen von Kalkerde und Ammoniumoxyd digerirte, gelang es ihm, das Kali und Natron durch Kalkerde und Ammoniumoxyd zu ersetzen, obwohl nicht vollständig, denn sein Thonerdenammoniumoxydsilicat von verschiedenen Darstellungen enthielt nur 4,51—5,64 p.C. Ammoniumoxyd anstatt der dem theilweise verdrängten Alkali äquivalenten Quantität, welche z. B. beim Thenerdenatronsilicat 15,47 p.C. betragen sollte. Ausserdem fand Way, dass auch bei der Digestion dieser künstlichen Doppelsilicate mit verdünnten Lösungen von Magnesia die Basen der Salzlösung und des Silicats sich gegenseitig ersetzen können.

Die Versuche Eichhorn's: „Ueber die Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Ackererde“ (Pogg. Annalen, Nr. 9. 1858) haben die von Way gegebenen Thatsachen bestätigt und erweitert. Eichhorn untersuchte die Wirkung von Salzlösungen auf natürliche, wasserhaltige Silicate und wählte zu seinen Versuchen den Chabasit und Natrolith.

Bei der Digestion feingepulverten Chabasits mit verdünnten Lösungen von Chlor-Kalium, -Natrium, -Ammonium-Lithium, -Baryum, -Strontium, -Calcium, -Magnesium, -Zink, schwefelsaurer Magnesia, kohlensaurem Natron und kohlensaurem Ammoniumoxyd und salpetersaurem Cadmiumoxyd fand er stets einen Umtausch der Basen der Lösung und des Silicats (im letzterem meistens der Kalkerde). Die Schnelligkeit der Substitution wechselte ausserordentlich. Die Chloralkalien reagirten sichtlich in 2—3 Tagen. Chlorbaryum und salpetersaures Cadmiumoxyd reagirten langsamer. Chlorzink und Chlorstrontium schienen zuerst nicht zu reagieren, aber nach 12 Tagen wurde Kakerde in Lösung gefunden. Chlormagnesium tauschte sich noch langsamer mit Kakerde um.

4 Grm. pulverisierten Chabasits wurden mit 4 Grm. Kochsalz und 400 C.C. Wasser 10 Tage lang digerirt. Die Analyse des ursprünglichen Minerals (I.) und des nämlichen nach der Einwirkung der Kochsalzlösung (II.) gab:

SiO ₂	47,44	48,31
Al ₂ O ₃	20,69	21,04
CaO	10,37	6,65
KO	0,65	0,64
NaO	0,42	5,40
HO	20,18	18,33
	99,75	100,37

Die von dem Mineral getrennte Lösung enthielt nur Natron, Kalkerde und Chlor, und letzteres in genau der ursprünglichen Menge. Als Eichhorn auf Chabasit verdünntes Chlorammonium (10 Grm. auf 500 C.C. Wasser) wirkten liess und zwar 10 Tage lang, war das Mineral verändert und enthielt 3,33 p.C. Ammoniak; nach 21 tägiger Digestion lieferte es bei 100° getrocknet 6,94 p.C. Ammoniak; Ammoniak entwich erst, als die Hitze so weit gesteigert wurde, dass Wasser zu entweichen begann. Bei der Digestion von *kohlensaurem* Natron und *kohlensaurem* Ammoniumoxyd mit Chabasit waren die Resultate wesentlich dieselben, wie die Analyse zeigte, nachdem der entstandene kohlensäure Kalk durch Digestion mit verdünnter Essigsäure entfernt war.

Eichhorn fand, dass der künstliche Natronchabasit umgekehrt Kalkerde für Natron wieder umtauschte, als er mit einer Lösung von Chlorcalcium digerirt wurde; in einer Lösung von Chlorkalium wurde sowohl Natron wie Kalkerde ausgeschieden und durch Kali ersetzt. Auch der Ammoniakchabasit tauschte in einer Lösung von Chlorcalcium Kalkerde für Ammoniak ein, und in Lösung von Chlorkalium und Chlornatrium ging sowohl Ammoniak als auch Kalkerde in Lösung. In Betreff des Chabasits scheint es also, dass alle diese Basen (auch das chemisch gebundene Wasser) einander ersetzen können, indem dabei die Temperatur, die Concentration der Lösung wie das gegenseitige Mengenverhältniss voraussichtlich wichtige Faktoren zur Erklärung der beobachteten oft sich scheinbar widersprechenden Thatsachen sind. Natrolith wurde durch Digestion mit Chlorcalcium nicht affizirt.

Hierhergehörig scheint auch die Thatsache, auf welche Völker aufmerksam gemacht, dass nicht immer Kalkerde aus dem Boden verdrängt wird. Im Gegentheil fand er in

einem Beispiele, dass Kalkerde gebunden und Kali entbunden wurde.

Dass alle diese Thatsachen für die Theorie der Pflanzennährung überaus wichtig sind, bedarf keines Beweises.

Seitdem man bewiesen hat, dass enorme Quantitäten Ammoniak in der Ackererde in einem Zustande so inniger Verbindung vorhanden sind, dass die gewöhnlichen Mittel (Kochen mit kaustischen Alkalien) nicht im Stande sind, es auszutreiben, ist die wichtige Frage aufgeworfen, wie dieses Ammoniak schneller für die Vegetation nutzbar gemacht werden kann. Die Verdrängung des Ammoniaks aus dem Ammoniakchabasit durch Kali, Natron und Kalkerde involvirt nach Johnson eine theilweise Lösung dieser Frage, und er ist geneigt, anzunehmen, dass die Wirkungen von Kochsalz, Gyps, Glauber- und Bittersalz, kieselsaurem Kali, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bis zu einem gewissen Grade von solchen Substitutionsreactionen abhängig sind. Die „fixirende“ Kraft des Gypses (Liebig) d. h. seine Fähigkeit, kohlensaures Ammoniak zu binden, kann nicht länger als eine nützliche Eigenschaft dieses Düngers im Boden angesehen werden, nicht nur weil in sehr feuchtem Boden schwefelsaures Ammoniumoxyd mit kohlensaurer Kalkerde reagiren würde, sondern weil der Boden eine weit grösere und mehr als hinreichende Kraft Ammoniak zu fixiren besitzt. Es ist andererseits die „entbindende“ Kraft des Gypses, d. h. seine Fähigkeit, Ammoniak aus den Ammoniumsilicaten zu entbinden, welche in gewissen Fällen seinen Werth bestimmt. Täglich entfernen wir uns immer mehr von der Ansicht der directen Wirksamkeit eines Düngers als Pflanzennahrungsmittels; wir sind vielmehr gezwungen, besonders auf die indirecte Wirksamkeit eines solchen Düngers zu sehen, und das Princip, welches sich aus Way's und Eichhorn's Versuchen klar ergiebt, scheint sehr geeignet, die Phänomene indirecter Wirksamkeit zu veranschaulichen. Um ein Beispiel für die thätige Wirksamkeit dieses Principes im Boden anzuführen — machen wir auf Wolff aufmerksam, welcher fand, dass die Asche von Weizenstroh, welches nach Kochsalzdüngung gewachsen war, verglichen mit der Asche des nämlichen

Theiles dieser Pflanze, welcher auf demselben aber ungedüngten Boden gewachsen, weniger Chlornatrium aber weit mehr Chlorkalium enthielt: es muss dabei ein Austausch der Basen im Boden stattgefunden haben.

Nicht nur die Basen, sondern auch die Säuren sind solcher Substitutionen fähig; besonders ist es hier die Phosphorsäure, welche als integrirender Theil in den Boden eintritt. Diese Reactionen in Betreff der Säuren sind eben so complizirt wie die der Basen.

Weiter wendet sich nun Johnson zur Beantwortung der für unsere Zeit so wichtigen Frage, ob Wasser das Medium ist, durch welches die Mineralbestandtheile des Bodens in die Pflanzen übergehen. Veranlasst durch die Beobachtung, dass das Wasser, welches man durch Ackererde filtrirt, scheinbar nichts von den wichtigsten Pflanzennahrungsmitteln, d. h. Kali, Ammoniak und Phosphorsäure, auflöst, dass im Gegentheil der Boden diese Stoffe aus Lösungen absorbirt, hat Liebig in neuerer Zeit den Schluss gezogen, dass die Pflanzen nicht direct aus wässriger Lösung ihre mineralischen Nahrungsmittel besitzen können; er führt zur Begründung dieser Ansicht Analysen von Quell-, Fluss- und Dreimwasser an, welche fast frei sind von Kali und Ammoniak. Liebig meint an der betreffenden Stelle in seinen landwirthschaftlichen Briefen, dass es kaum denkbar wäre, dass so geringe Quantitäten von Phosphorsäure, Kali, Ammoniak, wie sie in solchen Wässern sich gelöst finden, von Einfluss auf die Vegetation sein sollten. Johnson theilt diese Ansichten Liebig's nicht; er ist der Ansicht, dass die Pflanzen gerade aus wässriger Lösung den nothwendigen Bedarf an Mineralsubstanz beziehen. Er stützt sich dabei auf die folgenden Thatsachen:

Henneberg und Stohmann fanden, dass wenn ein Boden mit Ammoniak gesättigt wurde, reines Wasser es bis zu einem gewissen Grade wieder auflöste.

100 Grm. Boden wurden mit 200 C.C. einer Salmiakauflösung (enthaltend 0,693 NH₄) behandelt und absorbierten 0,112 Grm. NH₃; als die Hälfte der Lösung abgegossen und durch eben so viel reines Wasser ersetzt wurde, verlor der Boden 0,009 Grm. Ammoniak als Resultat der Ver-

dünning; indein 100 C.C. der so verdünnten Lösung wieder durch reines Wasser ersetzt wurden, lösten sich 0,014 Grm. Ammoniak aus dem Boden auf, und nach 5 Wiederholungen dieses Proesses gingen 0,053 Grm. oder fast die Hälfte des ursprünglich absorbirten Ammoniaks in Lösung.

Liebig selbst sagt (Ann. der Chem. CVI, 201): „Wenn schwefelsaures Ammoniak in sehr verdünnter Lösung in Berührung mit einem Boden gebracht wird, welcher mit kieselensaurem Kali gesättigt ist und nicht eine Spur seines Kali an Wasser allein abgiebt, so löst sich augenblicklich durch das Ammoniaksalz eine gewisse Quantität Kali auf, welche leicht durch die gewöhnlichen Reagentien entdeckt werden kann.“

Wenn nun ferner Liebig ausspricht, dass für Wasserpflanzen, deren Wurzeln keinen Boden berühren, andere Gesetze in Beziehung auf die Aufnahme ihrer mineralischen Nahrung existiren müssen, dass diese ihre mineralische Nahrung aus dem umgebenden Medium entziehen, so stimmt ihm Johnson darin auch nicht bei und beruft sich auf Stöckhardt's Versuche, durch die bewiesen ist, dass die Cerealien und Leguminosen wie auch Klee und Rüben nicht nur keimen, sondern sich auch kräftig entwickeln und blühen, wenn auch ihre Wurzeln niemals mit einem festen Boden in Berührung kommen, sondern blos in Wasser schwimmen, welches die nöthigen mineralischen Salze in Lösung enthält. Es wurde sogar bei diesen Versuchen beobachtet, dass Roggen und Hafer sich in normaler Weise nur in Salzlösungen entwickelte, wenn dieselben 6—10000 Mal verdünnt waren. Auch muss daran erinnert werden, dass der Betrag an fixen Mineralsubstanzen in einer Pflanze nur ein sehr geringer Bruchtheil (nach Boussingault 15000) derjenigen Wassermenge ist, welche eine Pflanze unter gewöhnlichen Umständen während ihres Wachsthums verdunsten lässt.

Es ist wahr, dass viele Quell-, Fluss- und Drainwasser durch die Analyse nur die geringsten Spuren Phosphorsäure, Kali und Ammoniak erkennen lassen, aber wir können, wie Johnson sagt, vielleicht nicht mit Sicherheit folgern, dass sie wirklich an diesen Stoffen solchen Mangel haben;

denn es kann leicht passiren, wie alle Chemiker wissen, dass bei der Verdunstung einer grossen Masse Wasser Spuren von Salz fortgeführt werden können.

Aber selbst wenn wir zugeben, dass unsere Analysen genau sind, und dass Bodenwasser niemals mehr Kali enthält als Fluss- und Quellwasser, nämlich 2—10 Th. in 1000000, so ist daran zu erinnern, dass die Pflanze keineswegs gezwungen ist, sich in Betreff ihres Bedarfs an Mineralsubstanzen auf diejenige Quantität Wasser zu beschränken, welche sie verdunstet.

Die Wurzelzellen einer Pflanze, welche in eine Salzlösung getaucht werden, erregen in denselben osmotische Ströme. Die Assimilationsprozesse, welche in den Zellen vor sich gehen, übertragen beständig Substanzen in neue Gebilde oder entfernen sie sonst irgend wie aus dem Saft und bewirken ihre Ablagerung in fester Gestalt. Dies sind die primitiven Störungen der Ströme, und um die so aus den Flüssigkeiten der Wurzelzellen abgeschiedenen Substanzen zu ersetzen, müssen äussere in Lösung befindliche Materien innerlich diffundiren. Als ein Resultat dieses Grundsatzes sammelt, wie Johnson sagt, die Landpflanze das Erforderliche an Phosphorsäure, Kali, Kieselsäure u.s.w. aus den so enorm verdünnten Auflösungen ebenso wie die *Fucusarten* ihr Jod aus dem Ocean sammeln, obgleich die wunderbar feinen Reagentien für Jod uns kaum in den Stand setzen, diese Substanz selbst in höchst concentrirtem Seewasser zu entdecken, und doch kann Jod noch in einer Lösung entdeckt werden, von der es den ~~aus~~ ^{aus} Theil beträgt. „Wenn man erwägt“, sagt Liebig in der 5. Aufl. der Agric.-Chem. 1843, „dass das Meerwasser weniger als ein Milliontheil Jod enthält, dass alle Verbindungen des Jods mit Alkalimetallen in hohem Grade in Wasser löslich sind, so muss man nothwendig in dem Organismus der Seetange, der *Fucusarten*, eine Ursache voraussetzen, welche die Pflanzen bestimmt, während ihres Lebens das Jod in der Form eines löslichen Salzes dem Meerwasser zu entziehen und in der Weise zu assimiliren, dass es in das umgebende Medium nicht mehr zurückkehren kann. Diese Pflanzen sind für das Jod ähnliche Sammler, wie die Landpflanzen für die Al-

kalien." Diese Worte Liebig's stehen mit dem, was er heute über diese so enorm verdünnten Bodenlösungen spricht, in entschiedenem Widerspruche.

Das grosse Gesetz der Endos- und Exosmose ernährt nicht nur die Pflanzen aus *so* verdünnten Lösungen, sondern unterstützt wahrscheinlich die Bildung derselben. Graham hat beim Alaun und zweifach-schwefelsauren Kali gezeigt, dass die ungleiche Neigung der Glieder eines Doppelsalzes zur Diffusion mächtig genug ist, um es zu zersetzen.

Johnson möchte keineswegs die directe Wirkung der Wurzeln auf den Boden leugnen, die obwohl sehr dunkel und wie Liebig bei Entwicklung seiner neuen Ansichten sagt, „sehr schwer vorstellbar“, Johnson in gewissen Fällen zugiebt. „Wir finden oft“, sagt Liebig in den landwirth. Briefen, „auf Wiesen platte Kalkgeschiebe, die auf ihrer Oberfläche mit einem Netzwerk von kleinen Furchen bedeckt sind. Wenn diese Steine frisch aus dem Boden genommen werden, finden wir, dass jeder Furche eine Wurzel entspricht, welche ihren Weg in den Stein hineingefressen zu haben scheint.“ — Wir können in diesem Falle, sagt Johnson, zugeben, dass die Wurzeln auf die Stein gewirkt haben, ohne desshalb anzunehmen, dass die aufgelösten Substanzen in die Pflanze übergegangen sind oder als Nahrung aufgelöst wurden, denn in solchen Kalkböden ist oft eher der Ueberfluss als der Mangel an kohlensaurem Kalk ein Hinderniss für die Vegetation. Bei den Lycopodiaceen, welche Thonerde in grossen Quantitäten, verbunden mit Weinsäure (Berzelius) oder Aepfelsäure (Ritthausen) enthalten, sind wir, wenn irgendwo, gezwungen, auf die Pflanze selbst zu sehen, um uns über den Eintritt einer Substanz Rechenschaft zu geben, welche in allen unseren Culturpflanzen abwesend ist und andererseits *so* selten im Flusswasser gefunden wird, und dann in so geringer Quantität, dass der Verdacht in uns rege wird, dass dieselbe durch die Reagentien hineingekommen sein muss oder von suspendirten Substanzen herrührt.

XL.

Ueber die näheren Bestandtheile der Flechten.

Unter den jüngst der Untersuchung unterzogenen Flechten hat J. Stenhouse (*Proceed. of the Roy. Soc.* XII, 263) zweien seine Aufmerksamkeit zugewendet: der amerikanischen Varietät von *Roccella tinct.*, die aus der Gegend von Lima und Valparaiso unter dem Namen Lima-Kraut (*Lima-weed*) in den Handel kommt, und der *Rocc. tinct. variet. fusciformis*, welche der Verf. früher *Rocc. Montagnei* nannte und man im Handel als Angola-Kraut (*Angola-weed*) kennt.

Seit Schunck's Annahme, dass die Producte vom Kochen der Lecanor-, Erythrin- und Orsellinsäure mit Alkohol alle derselbe Aether der Orsellinsäure seién, hat sich nur Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 311) genauer mit den Flechtenstoffen beschäftigt. Der Verf. hat Hesse's Experimente wiederholt und bestätigt, dass das Erythrin aus der Angola-Flechte mit Alkohol in $C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$ übergeht, dass dieser Aether mit Brom die Verbindung $C_{16}H_5Br_2(C_4H_5)O_8$ liefert, und dass das Erythrin mit kochendem Holzgeist in den entsprechenden Methyläther übergeht, welcher wiederum mit Brom die Verbindung $C_{16}H_5Br_2(C_2H_5)O_8$ giebt.

Durch Behandlung der α -Orsellinsäure aus der südamerikanischen *Rocc. tinct.* mit Weingeist und des entstandenen Aethers mit Brom erhielt der Verf. genau dieselbe Verbindung von gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung wie aus dem Erythrin der Angola-Flechte. Die Annahme Schunck's hat sich hierdurch also bestätigt.

Kocht man getrocknetes Erythrin mit Amylalkohol und entfernt das überschüssige Fussöl: durch Destillation, so liefert der Rückstand glänzende plattenförmige Krystalle, wahrscheinlich der Amylverbindung, die jedoch nicht von einer harzigen Verunreinigung befreit werden konnten.

Erythroglin. Der Verf. hat früher (s. dies. Journ. XLV, 182) ausgesprochen, dass die α -Orsellinsäure beim Kochen mit Alkalien Orcin und kein Erythroglin liefert, und hat diess neuerdings bestätigt gefunden. Dagegen liefert der orsellinsaure Aether sowohl *Orcin* wie *Erythroglin* bei derselben Behandlung. Das dabei erhaltene Erythroglin hatte alle Eigenschaften dieses Körpers und auch dessen Zusammensetzung $C_8H_{10}O_8$. Da nun der Aether, aus der Orsellinsäure wie aus dem Erythrin bereitet, Erythroglin giebt, so darf man wohl erwarten, dass die Leucansäure und andere Flechtensäuren ebenfalls Orcin und Erythroglin liefern werden, und diess würde eine weitere Bestätigung von Schunck's Hypothese sein.

Unerwartet ist aber, dass der orsellinsaure Methyläther weder Erythroglin noch ein homologes Product giebt, mag er aus der Orsellinsäure oder aus dem Erythrin bereitet sein. Es scheint daher zur Entstehung des Erythroglicins das Aethyl erforderlich zu sein.

Die Aehnlichkeit des Erythroglicins mit dem Mannit veranlasste den Verf. zu Versuchen mit Jodwasserstoffsäure (s. dies. Journ. LXXXVII, 123). Es ging ein dunkler ätherisch ricchender ölartiger Körper mit viel freiem Jod in die Vorlage über, während ein humusartiger schwarzer Stoff in der Retorte blieb. Letzterer war unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und nicht zu reinigen. Der ölartige Stoff wurde nach Schütteln mit Quecksilber und Waschen mit Wasser etc. rectificirt. Er kochte bei 90° C. und hinterliess ein anderes Oel, welches viel höheren Siedepunkt besass und sich schnell zersetzte.

Das Destillat bei 90° hatte eine mit Jodpropyl oder Jodbutil nahe Zusammensetzung, betrug aber zu wenig, um weiter untersucht werden zu können.

Tribrom- β -Orcin. Aus einer wässrigen Lösung von β -Orcin, welche mit Brom versetzt ist, krystallisiren Nadeln einer gebromten Verbladung, die nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Sie gleicht dem vom gewöhnlichen Orcin abgeleiteten Tribromorcin in ihren Eigenschaften und wahrscheinlich auch in ihrer Zu-

sammensetzung. Zu ihrer Analyse reichte das Material nicht aus.

Folgendes sind die Reactionen der wenigen gut untersuchten Flechtenstoffe, welche Licht über deren Constitution verbreiten:

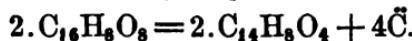
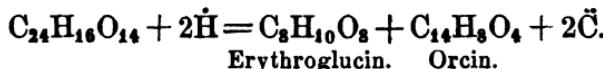
Alkohol giebt mit Erythrin, Pikroerythrin, Wasser und Orsellinsäureäther:



Alkalien zerfallen das Erythrin in Pikroerythrin und Orsellinsäure:



weiterhin verwandelt sich das Pikroerythrin in Erythroglycin, Orcin und Kohlensäure, und die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:

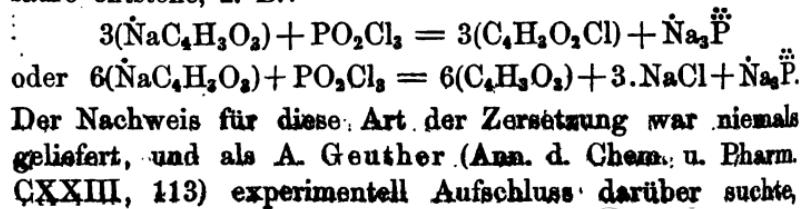


XLI.

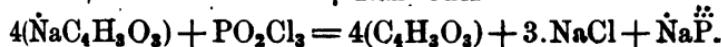
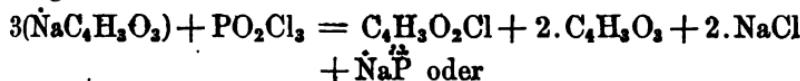
Notizen.

1) Ueber die Constitution des Phosphoroxychlorids.

Man pflegt nach Gerhardt's Vorgang die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Salze einbasiger organischer Säuren so anzunehmen, dass neben den anderen Zersetzungsp producten stets ein Salz der dreibasigen Phosphorsäure entstehe, z. B.:



fand er, dass bei derartigen Zersetzung stets metaphosphorsaures Salz im Rückstand bleibe. Darnach geht die Einwirkung des Phosphoroxychlorids (wenigstens auf das essigsäure Natron) so vor sich:



Daher erklärt sich auch aus erster Formel das reichliche Auftreten von wasserfreier Essigsäure neben dem Chloracetyl.

Die direct angestellten Versuche zum Nachweis der zuletzt angeführten Zersetzungswise wurden so geleitet, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids bei 100° zu Ende geführt, bis kein saurer Geruch mehr bemerkbar war, und der Rückstand in Wasser gelöst, analysirt wurde. Zu diesem Zweck trennte man das Chlornatrium durch wiederholte Fällung mit Weingeist so lange, bis die restirende Flüssigkeit ein in Salpetersäure lösliches Silbersalz gab. Die so gewonnene phosphorsaure Natronsalzlösung trocknete zu einer gummiartigen Masse ein und gab ein weisses, bei 110° weiches, in überschüssigem Natronsalz so wie in Salpetersäure leicht lösliches Silbersalz, aus letzterer Lösung durch Ammoniak wieder weiss fällbar.

Die Analyse dieses Silbersalzes ergab 64,4 statt 62,0 p.C. Äg, entsprechend ÄgP, welches beim Auswaschen etwas Säure zu verlieren pflegt.

Wenn 3 Aeq. NaÄ und 1 Aeq. PO₂Cl₃ nach zuletzt angeführter Art zersetzt werden, so muss der an Natrium gebundene Chlorgehalt 2 Aeq. = 28,8 p.C. betragen. Es wurde gefunden 30,8 p.C. (Verunreinigung durch ein wenig Silberphosphat) und 27,4 p.C.

Geht die Zersetzung zwischen 4 Aeq. NaÄ und 1 Aeq. PO₂Cl₃ nach der letzten Voraussetzung vor sich, so muss das an Natrium gebundene Chlor = 32,45 p.C. betragen. Der Versuch ergab 32,47 p.C. Wäre sie nach Gerhardt's Annahme vor sich gegangen, würde man nur $\frac{2}{3}$ des gefun-

denen Chlors (21,4 p.C.) haben erhalten müssen. Als 6 Aeq. Na_A angewendet wurden, entstand ebenfalls nur metaphosphorsaures Natron, also blieben 2 Aeq. des Natronsalzes ausser chemischer Thätigkeit.

Anders verläuft der Prozess, auch nicht, wenn statt des Natronsalzes das Barytsalz angewendet wird, nur nimmt der metaphosphorsaure Baryt leicht Wasser auf und bildet $\text{BaH}_2\ddot{\text{P}}$. Die Eigenchaften des Barytsalzes, im starken Erhitzen zu schmelzen, sind eben solche Beweise dafür, wie die prozentige Menge des in dem Rückstand enthaltenen Chlors.

Zersetzt man Barythydrat und Phosphoroxychlorid wechselseitig, so ist der Prozess ein anderer. Es entsteht alsdann der gewöhnliche phosphorsaure Baryt ($\text{Ba}_2\dot{\text{H}}\ddot{\text{P}}$).

Daraus folgt, dass das Phosphoroxychlorid nicht das Chlorid sein kann, welches der dreibasigen Phosphorsäure entspricht, und dass es am richtigsten durch H. Rose's Formel $3 \cdot \text{PCl}_5 + 2\ddot{\text{P}}$ bezeichnet wird.

2) Homologe des Chinons.

Wenn unreine Phenylsäure (das Destillat zwischen 195 und 220°) oxydirenden Einflüssen bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterworfen wird, so entstehen nach A. Rommier und Ed. Bouilhon (*Compt. rend. t. LV*, p. 214) Homologe des Chinons.

Man löst 2 Th. der unreinen Phenylsäure in 3 Th. englischer Schwefelsäure, verdünnt nach 24 Stunden das Gemisch mit dem sechsfachen Volum Wasser und erhitzt es mit Mangansperoxyd in einer Retorte. Das gelbe Destillat enthält gelbe Tropfen, die schnell erstarren und auf einem Filter gesammelt werden. Diese Masse bezeichnen die Verf. als ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$. Die eine davon nennen sie Phloron, die andere Metaphloron.

Das Phloron lässt sich aus dem Gemenge mit Wasser von 60° ansziehen, wobei das Metaphloron fest zurückbleibt,

während das Phloron schmilzt und sich löst. Beim Erkalten krystallisiert das Phloron in langen gelben Nadeln, denen einige kleine Krystalle von Metaphloron anhängen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird vollständige Reinigung bewerkstelligt.

Das Phloron bildet, wie erwähnt, lange gelbe, äußerst krystallisirbare Nadeln von jodähnlichem Geruch, die bei $60 \rightarrow 62^\circ$ schmelzen, bei 100° mit Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen beginnen, aber theilweise dabei zersetzt werden. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, am besten bei 60° , dagegen im Alkohol.

Alkalien bräunen die Lösung des Phlorons und Säuren scheiden nachher braune Flocken aus.

Schweiflige Säure entfärbt Phloronlösung und verändert dieselbe derartig, dass nachmals das Phloron sich nicht mehr mit Wasserdämpfen verflüchtigt und beim Verdampfen der Lösung ein krystallisirbarer, sehr leicht in Wasser löslicher Körper entstanden ist.

Gewöhnliche kalte Salpetersäure löst Phloron, Wasser fällt es wieder heraus. Salzsäure färbt es roth und scheint sich mit ihm zu verbinden.

Das Phloron ist gegen polarisirtes Licht indifferent.

Metaphloron wird aus Wasser von 90° umkrystallisiert und liefert Gruppen kleiner Nadeln, die sich ein wenig mehr in heissem als in kaltem Wasser lösen und mit einem ähnlichen Geruch wie das Phloron behaftet sind.

Die Krystalle schmelzen bei etwa 125° und verhalten sich gegen Alkalien eben so wie das Phloron.

Die Analyse gab für beide Substanzen folgende Zahlen, entsprechend der Formel $C_{16}H_8O_4$:

	Phloron.	Metaphloron.	Berechnet.
C	70,05	69,86	70,58
H	5,90	6,02	5,88
O			29,54

Da die Formel indess durch keine Aequivalentbestimmung festgestellt ist, so halten die Verf. für wahrscheinlich, dass das Metaphloron ein Polymeres von dem des Phlorons sei.

3) Constitution des Erythrits.

Nach einigen Versuchen, welche V. de Luynes (*Compt. rend. t. LV*, p. 624) mit dem Erythrit angestellt hat, entscheidet sich derselbe für die schon von Berthelet dafür angegebene Formel $C_6H_{10}O_6$, und betrachtet ihn als einen vieratomigen Alkohol.

Erhitzt man nämlich Erythrit mit concentrirter Jodwasserstofflösung, so scheidet sich Jod aus und es destillirt neben Wasser und unveränderter Jodwasserstoffsäure ein schwere ölige Flüssigkeit. Dieselbe erscheint nach mehrmaliger Destillation, Behandeln mit Kali zur Entfernung des Jodüberschusses und Trocknen über Chlorcalcium als eine farblose, im Lichte gelb werdende Flüssigkeit, die die Augen stark angreift, schwerer als Wasser und unlöslich darin ist, leicht löslich in Alkohol und Aether und bei 120° siedet. Bei der Analyse gab dieselbe 25,8 p.C. C, 5,5 p.C. H und 69,2 p.C. J.. Die Formel C_6H_8J erfordert:

C	26,1
H	4,9
J	69,0

Diese Flüssigkeit hat daher die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Butyljodörs.

Der Verf. erinnert daran, dass Wanklyn und Erlenmayer durch Behandlung des Mannits mit Jodwasserstoff (dies. Journ. LXXXVII, p. 123) Hexyljodid erhalten haben.

4) Ueber die Schmelzung des kohlensauren Kalkes und Darstellung künstlichen Marmors.

Es ist G. Rose geglückt, im Verein mit Herrn Dr. Siemens durch Glühen von Aragonit, in einem möglichst luftdicht verschlossenem eisernen Tiegel, und von lithographischem Kalkstein und Kreide in einem Porcellangefäß mit eingeschliffenem Stöpsel Marmor zu erhalten. Besonders deutlich und dem kararischen Marmor ganz ähnlich war der aus Aragonit dargestellte Marmor.

(Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. Decbr. 1862.)

XLII.

Beiträge zur Mineralogie.

Von

F. A. Genth.

(Auszug aus Sillim. Journ. (2.) XXXIII. Nr. 98. p. 190.)

1) Gold, pseudomorph nach Nadelerz.

Für seine früher ausgesprochene Ansicht über die Ausscheidung des Goldes auf nassem Wege im Mineralreich hat der Verf. jüngst neue Belege in einer Pseudomorphose nach (Aikinit) Nadelerz bekommen. Das etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll grosse und $\frac{1}{4}$ Zoll dicke, aus Georgia stammende Stück besteht aus grauweissem krystallinischen Quarz, der an einer Stelle unverändertes Nadelerz zeigt; anderwärts ist das letztere verwandelt theils in die Pseudomorphose von kohlensaurem Wismuthoxyd und Kupferoxyd, theils in Gold von grosser Reinheit, so dass das Gold den Mittelpunkt des pseudomorphosirten Krystals einnimmt und die rhombische Krystallform besitzt.

2) Antimon-Arsen.

Findet sich in nierenförmigen, fein krystallinischen Massen auf der Ophirgrube, Grfsch. Washoe, Californien. Auf frischem Bruch ist es zinnweiss bis eisenschwarz, angelaufen graulich-schwarz. Es besteht zu Folge der Analyse, in welcher Antimon vom Arsen nach Levol's Methode getrennt wurde, in 100 Th. aus:

	nach Abzug des Quarzes.	Atomgew.	Berechnet nach SbAs ₁₈ .
Quarz	11,02		
Arsen	80,81	90,82	75,0
Antimon	8,17	9,18	120,3

Diese isomorphe Mischung gleicht also der von Marienberg (Rammelsberg, Handb. der Mineralchemie, p. 984).

3) Arsenverbindungen des Kupfers.

A. Whitneyit. Vom Nordufer des Oberen Sees erhielt der Verf. ein Erz, welches schon früher (1853) qualitativ von Torrey untersucht war. Es war braun und regenbogenfarbig angelaufen und bestand aus Whitneyit und Algodonit, die allmählich in einander übergehen.

Der Whitneyit war viel feinkörniger als der von der Pews-Grube (s. dies. Journ. LXXIX, 505), hatte eine röthlich-graulich-weiße Farbe und auf frischen Bruchflächen keinen Glanz, bekam diesen aber durch Ritzen. Spec. Gew. 8,246—8,471. Härte etwas geringer als Flusspath. Bruch halbmuschlig. Etwas hämmerbar. Zusammensetzung:

Arsen	10,92	12,284	12,277
Kupfer	87,64	87,477	87,371
Silber	0,19	0,040	0,032
	98,75	98,801	99,580

B. Der Algodonit war grobkristallinisch, grauweiss und metallglänzend, polirt silberweiss. Am reinsten bildet er kleine die Höhlungen auskleidende unbestimmbare Kristalle, deren Zusammensetzung folgende war:

Arsen	15,30	—	16,72
Kupfer	84,22	84,10	82,35
Silber	0,32	0,34	0,30
	99,84		99,37

Zur Vergleichung analysirte der Verf. ein *Arseniure de cuivre* (*Domeyko*) aus *Cerro de las Segnas* (Chile), ein feinkörniges, stahlgraues, mattes Mineral, welches unter der Lupe grössere silberweisse eingesprengte Flecken verriet. Es lässt sich schön poliren, hat dann den Glanz einer (60 procent.) Silber-Kupfer-Legirung, läuft schnell an und ritzt Flusspath schwierig. Spec. Gew. bei + 25° C. = 7,603. Bruch halbmuschlig. Spröde. Zusammensetzung:

Arsen	17,46	16,94	16,44
Kupfer	81,82	82,33	83,14
Silber	Spur		Spuren

C. Domeykit, dessen Vorkommen am Oberen See zuerst Hunt beobachtete, findet sich in der Regel vermengt mit Kupfernickel. Manchmal und namentlich stets auf fri-

schem Bruch scheint die Erzmasse homogen; aber nach längerer Zeit läuft der Domeykit an und dann sieht man deutlich das Gemenge. Neuerlich fand sich das Mineral in der Nähe des Ganges Isle Royal. Es ist derb, auf frischem Bruch zinnweiss bis stahlgrau metallglänzend, läuft schnell an gelb, roth und regenbogenfarbig, zuletzt braun. Bruch uneben halbmuschlig. Härte etwas geringer als Flusspath. Spec. Gew. 7,75 bei + 16° C. Stark mit Quarz untermischt. Zusammensetzung:

Arsen	29,25	29,48
Kupfer	70,68	70,01

Demnach liefert auch die Kupferregion des Oberen Sees, wie die Chiles, drei Arsenverbindungen des Kupfers, die bisher noch an keinem anderen Fundort beobachtet sind.

4) Kupferglanz, pseudomorph nach Bleiglanz (Harrisit).

Die Anahme für die Pseudomorphie des Kupferglanzes, welche der Verf. früher aufstellte (s. dies. Journ. LXXIII, 204), sieht er jetzt völlig bestätigt durch ein Exemplar aus der Cantongrube, Georg., welches noch einen unveränderten Kern von Bleiglanz enthält.

Vor einiger Zeit erhielt der Verf. Handstücke dieser Pseudomorphose von einem neuen Fundort, Grfsch. Polk in Tennessee. Hier findet sie sich in einem Feldspathgestein gleichzeitig mit Kupferkies, Schwefelkies, Blende, Granat und Kalk-Epidot. Einige Exemplare enthalten einen Kern Bleiglanz, andere sind fast reiner Kupferglanz, andere in Zwischenstadien der Umänderung begriffen. Ein Theil des Kupfers ist als Kupferindig da. Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.	4.	5.	6. der Kern Bleiglanz.
Pb	12,55	11,38	2,85	1,07	0,41	84,33
Ag	0,50	0,73	1,10	0,20	0,16	0,72
Cu	—	67,45	74,90	76,40	70,44	0,94
Fe	0,51	0,40	0,40	0,65	4,11	0,20
S	20,17	20,04	20,75	20,60	24,07	14,27
Se	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
Quarz	—	—	—	0,41		

Daraus ersieht man, dass in 4 der Zersetzungssprozess am meisten fortgeschritten ist, dass alle Proben variable

Mengen von Bleiglanz, Silberglanz, Kupferindig, Kupferglanz und Schwefelkies enthalten. Sollten nicht auch Field's Alisonit, Cu_3Pb , und Cuproplumbit, CuPb_2 , solche unvollendete Pseudomorphosen sein? Aehnliches Resultat gab eine Analyse Trippel's, die auf die Formel Cu_4Pb fñhrt.

5) Millerit (Haarkies).

In der Gapgrube, Grfsch. Lancaster, Pa., fand sich jüngst eine bedeutende Menge Haarkies in concentrisch strahligen halbkugeligen Massen, häufig angelaufen und theilweis in Kupferglanz übergehend, und dann matt und schwarz, sonst messinggelb metallglänzend. Analyse:

	rein:	in der Zersetzung begriffen:
S	35,14	33,60
Cu	0,87	4,63
Ni	63,08	59,96
Fe	0,40	1,32
Unlösl.	0,28	0,54
	<hr/> 100,35	100,05

6) Automolith (Gahnit).

Dunkellauchgrüne, glasglänzende Krystalle von der Cantongrube. Zusammensetzung:

Quarz	2,37	Beimengungen.
Cu	1,23	
Al	53,37	Sauerstoffgehalt.
Fe	6,68	
Fe	3,01	8,97
Zn	30,27	
Mn	0,20	
Mg	3,22	
	<hr/> 100,35	

7) Pyrop

von Santa Fé (Neu-Mexico) in kleinen blutrothen bis braunrothen Krystallen von 3,738 spec. Gew. bei +12° C. Zusammensetzung:

	Sauerstoff
Si	42,11
Äl	19,35}
Gr	2,62}
Fe	14,87}
Mn	0,36}
Ca	5,23}
Mg	14,01
Glühverlust	0,45
	<hr/> 99,00

entspricht nahezu der Granatformel $3\cdot\text{R}_2\text{Si} + \text{Al}_2\text{Si}_3$.

8) Kalk-Epidot

von der Polkgrube, Ost-Tennessee. Undeutliche Krystalle von grauer, ins Bläulichgrüne oder Grünbraune ziehender Farbe. Spec. Gew. 3,344 bei $+12^{\circ}\text{C}$. Häufig mit Kupferkies, Schwefelkies und Quarz durchzogen. Zusammensetzung:

Si	39,73	40,04
Äl		30,63
Fe		2,28
Mn		0,19
Ca		25,11
Mg		Spur
Cu		0,24
Glühverlust		0,71
		<hr/> 99,20

Andere Varietäten grobkörnig, säulenförmig, grauweiss, begleitet von Blende, Harrisit, Granat etc. fand Trippel so zusammengesetzt:

Si	—	43,20
Äl	29,08	29,60
Fe	2,73	2,88
Mg	0,60	0,56
Ca	23,93	22,72
Glühverlust	0,26	0,26
K	Spuren	
		<hr/> 99,22

9) Leopardit.

Dieses eigenthümliche zuerst in der Nähe von Charlotte, Grfsch. Mecklenburg, N.-C., beobachtete Gestein findet sich auch anderwärts, z. B. bei der Steelegrube, Grfsch. Montgomery, N.-C. Es besteht aus einer Feldspathgrundmasse, durchsät mit kleinen Krystallen von Feldspath, anscheinend Orthoklas, ist demnach ein wirklicher Porphyr. Die schwach seidenglänzende Grundmasse von gelblich-weisser Farbe, die theilweis Orthoklas ritzte, theilweis nicht, schien völlig homogen und hatte folgende Zusammensetzung:

Si	75,92
Al	14,47
Fe	0,88
Mg	0,09
Ca	0,02
Na	4,98
K	4,01
Glühverlust	0,64
	100,01

10) Staurolith.

Die Analysen, welche der Verf. von einer Varietät dieses Minerals aus der Grfsch. Jackson, N.-C., und der Cantongrube gemacht hat, haben nicht die Unsicherheit über die stöchiometrische Zusammensetzung der Staurolithe.

Die analysirte Probe bestand aus kleinen gelblich- oder zimmtbraunen Krystallen von 3,792 spec. Gew. bei + 27° C. und war begleitet von den Kupfer- und Bleierzen, welche für das Vorkommen auf der Cantongrube so bezeichnend sind:

Si	28,72	28,87	28,88
Ti	0,88	0,94	0,70
Al	49,02	49,42	49,20
Fe	9,34	9,64	9,55
Zn	6,49}		7,66
Mn	— }	7,41	0,15
Mg	3,19	3,29	3,17
CuAg		Spuren	
Glühverlust	1,91	1,25	1,25

Wenn man die Basen R in Verbindung mit Thonerde als Spinell annimmt, so ist der Sauerstoffgehalt der überschüssigen Thonerde (14,81) zu dem des Eisenoxyds (2,85) im Verhältniss von 5 : 1. Der Sauerstoffgehalt der Basen R verhält sich zu dem der Si(Ti) = 6,47 : 5,60. Daraus leitet sich nahezu die Formel $2.R\ddot{A}l + \ddot{A}l_4Si$ ab. [Die Oxydationsstufe des Eisens hat der Verf. nicht ermittelt, er nimmt alles als Fe an, obwohl schon Rammelsberg angiebt, dass der grössere Theil als Fe anwesend sei. D. Red.]

11) Chrysolith und dessen Zersetzungspoducte.

Den bisher bekannten auf Lava oder Basalte beschränkten Fundorten des Chrysoliths reiht der Verf. einen neuen an: Webster, Grfsch. Jackson, N.-C. Aus diesem Vorkommen folgert der Verf., dass die Chrysolithe wahrscheinlich die Quelle für die Entstehung der Talkschiefer und mancher Serpentine seien.

Die analysirten Varietäten sind:

a) Eine blass-graugrüne, körnig, sehr zerreiblich. Spec. Gew. 3,280 bei 12° C.

b) Eine dunkelgelblich-olivengrüne von 3,252 spec. Gew. bei 12° C., weniger zerreiblich.

Sie finden sich in einem (undersilurischen) Talkschiefer zugleich mit Chromeisenstein und einem dem Pyrosklerit und Serpentin ähnlichen Mineral.

	a.	b.	
Kieselsäure	41,89	40,87	40,74
Eisenoxydul	7,39	7,39	7,26
Nickeloxydul	0,35	0,50	0,39
Magnesia	49,13	—	49,18
Kalk	0,06	—	0,02
Thonerde, Kobaltoxydul und Manganoxydul		Spuren	
Glühverlust	0,82	0,50	0,76
Chromeisen und Quarz	0,58	1,27	1,83
	<hr/> 100,21	<hr/> 100,18	

Selbst die reinsten Exemplare enthielten hier und da Flecken von Talk und einem chloritischen Mineral. Wo der Talk an Menge zunimmt, da bildet er zuerst schlanke

Krystalle, den Olivin durchsetzend; wo er vorherrscht, da treten die Ueberreste des Olivins in gelblichen oder bräunlichen matten Flecken oder Knötchen zwischen den grünweissen Blättern des Talk auf. Der letztere bestand aus:

Wasser	0,34
Kieselsäure	64,44
Thonerde	0,48
Eisenoxydul	1,39
Nickeloxydul	0,23
Magnesia	33,19
	100,07

Das dem Pyrosklerit ähnelnde Zersetzungspoduct des Chrysoliths scheint rhomboëdrisch zu krystallisiren mit basischer Spaltbarkeit. Härte = 2,5. Farbe dunkelbläulich bis bräunlichgrün, durchscheinend. Vor dem Löthrohr blättert es sich auf, wird silberweiss und schmilzt nicht. Zusammensetzung:

Kieselsäure	31,15	31,75
Thonerde	13,17	12,45
Chromoxyd	4,16	—
Eisenoxydul	4,83	4,94
Nickeloxydul	0,16	—
Magnesia	—	43,10
Kalk	0,17	—
Kali	—	0,06
Glühverlust	3,29	—

Diese Zahlen entsprechen nahezu der Formel $3.\dot{R}_3\ddot{A}l + 3.\dot{R}\ddot{S}i + \dot{H}$. Doch bleibt die Entscheidung noch vorbehalten.

Ein anderes Zersetzungspoduct des Chrysoliths gleich dem Williamsit von der Grfsch. Lancaster, Pa. Es war ein dunkel-grünlich-grauer Serpentin mit körnigem Gefüge und kleinen schimmernden Flecken; einige Körner besassen noch Glasglanz wie unveränderter Chrysolith. Kleine Körner Chromeisen sind beigemischt. Die Analyse ergab:

Glühverlust	9,55
Chromeisen	0,57
Thonerde	0,31
Nickeloxydul	0,27
Eisenoxydul	7,17
Manganoxydul	Spur
Magnesia	38,62
Kalk	0,02
Kieselsäure	43,87
	100,88

entsprechend $2(\dot{R}_3\ddot{S}i_2) + 3\dot{H}$.

Nach Hunt's Analysen der amerikanischen Serpentine giebt es zwei Arten, von denen die eine Nickel und Chrom enthält, die andere völlig frei davon ist. Der Verf. mutthmaasst, dass die erstere überall ein Zersetzungsp product des Chrysoliths, letztere des Pyroxens und Amphibols sei. Das Vorkommen des Chrysoliths muss dann in den früheren Epochen unseres Planeten ein sehr reiches gewesen sein, und aus dieser Quelle haben auch die vulkanischen Laven und Basalte geschöpft, mit denen der fertige Olivin in die Höhe stieg.

Serpentin, der in langen faserartigen Massen vorkommt, ist nach dem Verf. häufig eine Pseudomorphose nach Asbest. Dahin gehören die grünlich-weissen, glanzlosen Massen aus der Gfsch. Lancaster und Delavare in Pennsylvanien und der sogenannte Baltimorit. Anderwärts stammt der Chrysotil von Bronzit und Actinolit her (bei Marble, Grfsch. Delavare, Pa.).

Die Varietät *Marmolit* hält der Verf. mit G. J. Brush für eine Umwandlung des Brucits in Serpentin.

12) Kerolit,

milchweiss-bläulichweiss, wachsglänzend, von der Grfsch. Harford in Maryland besteht aus:

Wasser	20,91	—	—
Kieselerde	51,09	51,02	51,20
Eisenoxydul	0,23	0,26	0,22
Magnesia	28,28	27,91	26,81

13) Von dem Monazit,

diesem seltenen Mineral, hat der Verf. an einem Krystalle aus den Goldwäschern Todd's, Grfsch. Mecklenburg, N.-C., das spec. Gew. bestimmt. Er fand es = 5,203 bei 12° C.

XLIII.

Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens und das Schwefeleisen der Meteoriten.

Von
Rammelsberg.

**(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin.
Decbr. 1862.)**

Eine Untersuchung meteorischen Schwefeleisens gab mir Veranlassung, gewisse ältere Angaben über die Verbindungen beider Körper zu revidiren. Es hat dieser Gegenstand in neuerer Zeit keinen Bearbeiter gefunden, weil die Resultate der früheren Versuche von Stromeyer und Berzelius, worauf fast allein unsere Kenntniss von den Sulfureten des Eisens beruht, im Ganzen einfach und erschöpfend zu sein scheinen.

I. Verhalten des Eisens zum Schwefel in höherer Temperatur.

Durch Erhitzen von Eisenfeile und Schwefel erhielt Proust ein Schwefeleisen mit 37,5 p.C. Schwefel, d. h. eine Verbindung, welche auf 28 Eisen 16,8 Schwefel enthält. Da die Zahlen 28 und 16 die Aeq. des Eisens und des Schwefels sind, so hat Proust ein Schwefeleisen erhalten, welches aus je 1 At. beider bestehend, also *Eisen-sulfuret*, nur mit einem geringen Ueberschuss an Schwefel war.

Man beruft sich heut zu Tage auf Stromeyer, der behauptet habe, das künstliche Schwefeleisen habe die Zusammensetzung des Magnetkieses, d. h. etwa 40 p.C. Schwefel, oder auf 28 Eisen 18½ Schwefel, oder 7 gegen 8 At. Allein das ist ein Irrthum. Stromeyer sagt nur, das künstliche Schwefeleisen enthalte stets unverbundenes Eisen beigemengt, und entwickelte desshalb mit Säuren etwas Wasserstoff; das künstliche Schwefeleisen, welches nach ihm

gleich dem Magnetkies zusammengesetzt ist, hat er gar nicht aus Schwefel und Eisen dargestellt, sondern er hat theils Eisenoxyd mit Schwefel erhitzt, theils Strahlkies destillirt. Von den Producten, die auf diese Art entstehen, wird weiterhin die Rede sein.

Indem aber Stromeyer in einer und derselben Abhandlung eine neue und richtige Beobachtung mit einer ganz falschen Erklärung verknüpfte, hat er ein eigenthümliches Missverständniß in der Wissenschaft hervorgerufen. Er hatte gefunden, dass der Magnetkies und das von ihm künstlich dargestellte Schwefeleisen beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure eine Abscheidung von Schwefel geben und dessen ungeachtet sah er diese Körper als Schwefeleisen im Minimo des Schwefels an.

Berzelius machte sofort darauf aufmerksam, dass diess nicht der Fall sein könne, und indem er zu glauben schien, Stromeyer habe sein künstliches Schwefeleisen direct aus den Bestandtheilen dargestellt, erklärt er, dass auf diesem Wege nur dann das wahre Schwefeleisen im Minimo, d. h. das dem Oxydul entsprechende, 1 At. Schwefel enthaltende Eisensulfuret, sich erhalten lasse, wenn die Masse nicht zum Schmelzen komme, denn im anderen Fall löse sie Schwefel auf und es entstehe die Magnetkiesmischung, die er als Verbindung von Sulfuret und Sesquisulfuret betrachtete. Berzelius' Vorschrift zur Darstellung des reinen Eisensulfurets leidet indess an einem inneren Widerspruch, und beweist im Grunde, dass auch bei Anwendung von überschüssigem Schwefel das Eisensulfuret in hoher Temperatur nichts davon zurückhält.

Eine sichere Methode, reines Eisensulfuret darzustellen, verdanken wir seit langer Zeit H. Rose, welcher gezeigt hat, dass die höheren Schwefelungsstufen des Eisens, z. B. der Schwefelkies, sich durch Eshitzen in Wasserstoffgas leicht in Sulfuret verwandeln.

Nach dem Angeführten scheint mir, als habe nach Proust Niemand die Zusammensetzung des gewöhnlichen aus Schwefel und Eisen dargestellten Schwefeleisens untersucht; ich wüsste nicht, dass Proust's Angabe factisch widerlegt worden wäre, denn dass das Präparat die Zu-

sammensetzung des Magnetkieses habe, ist, wie eben gezeigt, eine nur irrthümlich Stromeyer zugeschriebene Behauptung.

Ich habe reines Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, mit einem Ueberschuss von Schwefel bei verschiedenen Temperaturen zusammengeschmolzen. Stieg die Temperatur nicht bis zum Glühen, so wurde *Eisenbisulfuret* erhalten; erhitzte ich, so weit Glasgefässer diess erlaubten, so bekam ich *Eisensesquisulfuret*, was auch mit älteren Angaben von Proust, Bucholz und Gehlen im Einklang steht; liess ich endlich die Masse in starker Glühhitze (im Windofen) zum Schmelzen kommen, so erhielt ich *Eisensulfuret*, d. h. ein Schwefeleisen, welches weder mit Säuren noch in Wasserstoff freien Schwefel liefert. Hierdurch bestätigt sich mithin die alte Angabe von Proust.

Obgleich das gewöhnliche käufliche Schwefeleisen wohl niemals aus reinen Materialien dargestellt wird, so habe ich es doch untersucht, da es mir schon längst aufgefallen war, dass es bei seiner Verwendung zur Darstellung von Schwefelwasserstoff nie einen sichtlichen Absatz von Schwefel gegeben hatte, wie diess beim Magnetkies der Fall ist. Ich benutzte ein wohlgeschmolzenes, krystallinisches Präparat von Magnetkies ähnlicher Farbe, ganz homogen in der mit Blasenräumen erfüllten Masse, dessen spec. Gew. = 5,067 war. Beim Pulvern waren wenigstens gröbere Theile von Eisen nicht zu bemerken; das Pulver war wenig magnetisch, und ich bedurfte längerer Zeit, um mittelst des Magnets eine noch nicht 0,4 Grm. betragende Menge auszu ziehen. Als dieselbe analysirt wurde, ergab sie 9½ p.C. Schwefel, zum Beweis, dass wirklich einzelne Theilchen von metallischem Eisen (die gewiss allein magnetisch sind) dem Präparat anhängen.

Wurde dieses Schwefeleisen fein gepulvert so lange geröstet, bis es vollständig in Eisenoxyd verwandelt war, so gab es (im Mittel der Versuche) 97,4 p.C. desselben, d. h. 68,2 p.C. Eisen, mithin 31,8 Schwefel, Zahlen, welche vom Magnetkies weit entfernt, etwa 6 At. Eisen gegen 5 At. Schwefel entsprechen, so dass das gewöhnliche Schwefeleisen eben nichts anderes ist als Eisensulfuret, gemengt

mit etwas Eisen. In Wasserstoffgas erleidet es einen geringen Verlust, der nicht in Schwefel besteht; es bildet sich dabei etwas Wasser, welches zum Theil wohl von einer kleinen Menge Eisenoxyd oder Oxydoxydul herühren mag.

Wenn man eine grössere Menge eines solchen Schwefeleisens fein reibt, mit Schwefel mengt und im Tiegel einer starken Hitze aussetzt, so erhält man eine gesinterte Masse von der Farbe des ursprünglichen Präparats. Ihr spec. Gew. ist nun = 4,79. Sie verliert beim Glühen im Wasserstoff nicht am Gewicht. Eine Analyse ergab 64,2 Eisen gegen 35,8 Schwefel, d. h. 28 : 15,6, also nahezu 28 : 16; d. h. das gewöhnliche Schwefeleisen hat sich nun in reines Eisensulfuret verwandelt.

Wie mich dünkt, ist hierdurch der alte Irrthum beseitigt, dass das Eisen in der Hitze mehr als 1 At. Schwefel zurückhalte, und Proust's Analyse gerechtfertigt.

Wie oben bemerkt, habe ich aus reinem Eisen und Schwefel in niederen Temperaturen die beiden höheren Schwefelungsstufen, das Sesqui- und Bisulfuret, erhalten. Es liess sich erwarten, dass diese auch entstehen würden, wenn man das gewöhnliche Schwefeleisen mit Schwefel nicht bis zum Glühen erhielte; ich habe diese Versuche indessen mehr in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob sich dabei nicht die Magnetkiesverbindung bilde. Letztere habe ich zwar nicht, wohl aber das Sesquisulfuret erhalten, freilich nicht rein, sondern gemengt mit Sulfuret, so dass es in Wasserstoff höchstens 12,6 p.C. anstatt 15,4 p.C. verlor. Eine noch niedrigere Temperatur hätte ohne Zweifel Bisulfuret geliefert.

II. Verhalten des Eisenoxyds zum Schwefel.

Stromeier führt an, er habe durch mehrmaliges Erhitzen von Eisenoxyd mit Schwefel eine dem Magnetkies gleiche Verbindung aus 59,85 Eisen und 40,15 Schwefel erhalten.

Meine Versuche wurden mit einem ganz reinen Eisenoxyd (aus oxalsaurem Eisenoxydul) bei sehr verschiedenen

Temperaturen ausgeführt; es wurde dabei immer ein grosser Ueberschuss an Schwefel angewandt.

Setzt man das Gemenge der starken Hitze eines gut ziehenden Windofens einige Stunden aus, so erhält man eine gesinterte Masse, von der Farbe des Magnetkieses, die jedoch kaum magnetisch ist. Diess ist *Eisensulfuret*, gemengt mit einigen Procenten Eisenoxyd, welche beim Glühen in Wasserstoff sich durch Wasserbildung verrathen. Auch durch wiederholtes Glühen der gepulverten Masse mit Schwefel wird das Präparat nie ganz sauerstofffrei, weil sich wohl der Schwefel früher verflüchtigt, ehe alles Eisenoxyd zersetzt ist.

Erhitzt man Eisenoxyd und überschüssigen Schwefel in verschlossenen Gefässen bei niederen Temperaturen, so erhält man, je nach der Hitze, gelbgraue oder dunkle Pulver, deren Gewicht um so grösser ist, je geringer die Hitze; da sie aber ausser Eisen und Schwefel auch Sauerstoff enthalten, so giebt ihre Menge keinen Aufschluss über ihre Natur. Ich bin noch damit beschäftigt, zu untersuchen, ob sich auf diesem Wege bestimmte Verbindungen bilden.

III. Verhalten von Eisenoxyd zu Schwefelwasserstoff.

Was wir hierüber wissen, beschränkt sich auf die Angaben von Berzelius, dass nämlich bei Temperaturen unter oder bis 100° sich Eisensesquisulfuret, bei Temperaturen über 100° , aber unterhalb der Glühhitze, sich Eisenbisulfuret bilde, weil in diesem Fall ein Theil des Schwefelwasserstoffs zersetzt und Wasserstoff frei werde, während der Schwefel sich mit dem anfangs entstandenen Sesquisulfuret verbinde. Berzelius hat aber, wie es scheint, das Detail dieser interessanten Versuche nicht publicirt, so dass man nicht weiss, ob er die Zusammensetzung der entstandenen Producte wirklich durch die Analyse ermittelt, oder nur aus ihrer Menge erschlossen, und ob er das Freiwerden von Wasserstoff wirklich beobachtet hat.

Ich habe mich vorläufig darauf beschränkt, die Einwirkung beider Körper bei Temperaturen nahe unterhalb der Glühhitze zu untersuchen. Der Versuch wurde von

Zeit zu Zeit unterbrochen, die Gewichtszunahme des Eisenoxyds bestimmt, das entstandene graue pulvriges Product in allen Theilen gemengt und von neuem der Wirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt. Die flüchtigen Producte, Wasser und freier Schwefel wurden fortgetrieben. In zwei unabhängigen Versuchen erhielt ich nach wiederholter Behandlung eine und dieselbe Menge, nämlich von 100 Th. Eisenoxyd 124 Th. des Products, welches auf Grund der Analysen als ein Oxysulfuret, bestehend aus 1 At. Eisenoxyd und 3 At. des ihm entsprechenden Sesquisulfurets betrachtet werden muss, und beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen schweflige Säure entwickelt. Beim Glühen in Wasserstoff verliert es $18\frac{1}{2}$ p.C., wovon genau $\frac{1}{2}$ = Sauerstoff, $\frac{2}{3}$ = Schwefel sind, und verwandelt sich in ein Gemenge von 1 At. Eisen und 3 At. Eisensulfuret.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei niederer Temperatur sich Oxysulfurete bilden, welche reicher an Eisenoxyd sind, worüber weitere Versuche Aufschluss geben werden.

Die Existenz von Oxysulfureten ist beim Eisen bisher unbeachtet geblieben. Ich habe schon oben erwähnt, dass man aus Eisenoxyd und Schwefel in gelinder Hitze sauerstoffhaltige Producte erhält, von denen ich vorläufig aber nicht entscheiden mag, ob sie Gemenge sind. Berzelius hatte schon auf diesem Wege ein braunes magnetisches, beim Erhitzen leicht verglimmendes Pulver erhalten, welches sich in Säuren ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln zu einem Oxydulsalz auflöste, und welches ein Oxysulfuret gewesen sein kann. Ich habe, dem bereits Angeführten zufolge, die Versuche in dieser Richtung noch nicht so weit fortgesetzt, um darüber etwas sagen zu können*).

*) Man könnte fragen: Wie kommt es, dass Berzelius da ein reines Schwefeleisen erhalten hat, wo ich ein Oxysulfuret erhielt? Hierauf erwidere ich, dass Fe_2S_3 53,8, das Oxysulfuret 58,8 p.C. Eisen enthält; dass jenes 15,38, dieses 16,31 p.C. in Wasserstoff verlieren, dass man also beide Verbindungen nur unterscheiden kann, wenn man die Menge des Schwefels bestimmt. Leicht entsteht also

IV. Verhalten des Schwefelkieses in der Hitze.

Was aus dem Schwefelkies bei starkem Erhitzen werde, ist bis jetzt eigentlich immer zweifelhaft geblieben. Stromeyer erhielt (wenigstens aus Strahlkies) die dem Magnetkies entsprechende Verbindung; Berzelius führt ebenfalls an, dass der Schwefelkies nicht die Hälfte, sondern nur $\frac{1}{3}$ seines Schwefels verliere. Dagegen fand Bredberg bei Versuchen mit Fahluner Schwefelkies, dass derselbe in starker Hitze geschmolzen, sich in Eisensulfuret verwandelt, welches er analysirt hat.

Ich liess gepulverten Schwefelkies von Freiberg in einem verschlossenen Tiegel einige Stunden stark glühen. Der Rückstand war nicht geschmolzen, sondern stellte ein blaugraues unmagnetisches Pulver dar, dessen spec. Gew. = 4,494 war, welches in Wasserstoff 3,8 p.C. Schwefel verlor, und 61 Eisen gegen 39 Schwefel, d. h. 28 Eisen gegen 18 Schwefel enthielt, mithin eine dem Magnetkies entsprechende Zusammensetzung hat.

Ich habe den Schwefelkies über der Lampe in Porcellan und Glasgefässen in einem Strom trockner Kohlensäure gegläht und ganz dasselbe Resultat erhalten. Der Verlust betrug etwa 24 p.C.*).

Hierdurch bestätigt sich Stromeyer's Angabe, und das von Bredberg erhaltene Sulfuret ist vielleicht das Product einer noch stärkeren Hitze, als bei allen diesen Versuchen angewandt wurde.

V. Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses.

Die Analysen, welche zur Berechnung dienen können, sind: Magnetkies von Treseburg (Stromeyer); aus Brasilien und von Fahlun (Plattner); von Bodenmais

die Frage: hat Berzelius dieses Oxsulfuret für das reine Sesquisulfuret angesehen?

$$100 \text{ Fe} - 130 \text{ Fe}.$$

Ich erhielt 124 Th. Oxsulfuret.

* Bliebe Eisensulfuret zurück, so müsste er fast 27 p.C. ausmachen.

(H. Rose und Graf Schaffgotsch). Alle gehören einer Zeit an, in welcher das Atomgewicht des Eisens zu niedrig angenommen wurde, bedürfen daher einer kleinen Correction. Ich theile das Resultat der desfallsigen Rechnung hier mit und setze den aus der Differenz berechneten Schwefelgehalt daneben, weil ich glaube, dass die Eisenbestimmung im Verhältniss weit genauer ist als die Schwefelbestimmung (die Analysen haben auch immer einen Ueberschuss geliefert).

		Fe	S
1)	Treseburg. Stromeyer.	59,86	40,14
2)	Brasilien. Plattner.	60,20	39,80
3)	Fahlun. Derselbe.	60,29	39,71
4)	Bodenmais. Schaffgotsch.	61,15	38,85
5)	" Derselbe. "	61,19	38,81
6)	" H. Rose.	61,56	38,44

Der Eisengehalt schwankt also von 59,86 bis 61,56 p.C., d. h. um 1,7 p.C. Diess würde bei einer sehr einfach zusammengesetzten Verbindung nicht viel bedeuten; anders ist es beim Magnetkies, dessen Schwefeleisen dem Sulfuret so nahe liegt. Hier ändert sich das Verhältniss der Atome von Eisen und Schwefel (oder das Verhältniss von Sulfuret und Sesquisulfuret in der Verbindung), je nachdem man die Extreme oder das Mittel der Analysen als Grundlage wählt. Denn man kann sich leicht überzeugen, dass



das Mittel aller Analysen = $\text{Fe}_8\text{S}_9 = \text{Fe}_6\ddot{\text{Fe}}$ entspricht.

Man möchte glauben, dass ein so einfacher Versuch, wie das Glühen des Magnetkieses in Wasserstoff ist, die Frage entscheiden könnte. Denn diejenige Menge Schwefel, welche bei dem Uebergange des Magnetkieses in Eisen-sulfuret frei wird, ist für

Fe_6S_7	$= \frac{1}{7} : 40$	$= 5,714$ p.C.
Fe_7S_8	$= \frac{1}{8} : 39,5$	$= 4,937$ "
Fe_8S_9	$= \frac{1}{9} : 39,13$	$= 4,348$ "
Fe_9S_{10}	$= \frac{1}{10} : 38,84$	$= 3,884$ "
$\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$	$= \frac{1}{11} : 38,6$	$= 3,51$ "
$\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$	$= \frac{1}{12} : 38,4$	$= 3,20$ "

also Werthe, deren Unterschiede sich leicht sollten erkennen lassen. Nun gab der Magnetkies

aus Brasilien 4,92 p.C.)
von Fahlun 4,72 „ } Plattner

von Bodenmais 3,36 „ Graf Schaffgotsch.

Sind nun desshalb die Ausdrücke Fe_7S_8 für jene beiden, und $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ für den letzteren gerechtfertigt? Jedenfalls bedarf es noch weit mehr Analysen, um die Frage zu entscheiden, ob der Magnetkies Fe_nFe_m sei, was schon früher Graf Schaffgotsch zu beweisen suchte.

Die häufige Gegenwart von Schwefelkies könnte die Vermuthung begründen, dass der schwefelärmste Magnetkies auch der reinste gewesen sei. In diesem Fall müssen wir der Analyse H. Rose's, also der Formel $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ = Fe_9Fe den Vorzug geben.

Für jetzt möchte es am besten sein, die Formel Fe_8S = Fe_9Fe anzunehmen, welche dem Mittel der Analysen am nächsten kommt.

V. Das specifische Gewicht der Schwefelungsstufen des Eisens.

Das specifische Gewicht des Eisensulfurets, FeS , und zwar des aus Schwefelkies durch Wasserstoff reducirten ist von G. Rose gefunden = 4,668—4,726.

Ich fand das durch Glühen von gewöhnlichem Schwefeleisen mit Schwefel dargestellte = 4,790.

Dasselbe nach dem Glühen in Wasserstoff = 4,846.

Die durch Glühen von Schwefelkies entstehende Verbindung Fe_8S_9 = 4,494.

Es scheint also, dass das Sulfuret = 4,7—4,8 wiegt.

Die künstliche Verbindung Fe_8S_9 ist = 4,5,
die natürliche, krystallisirte, der Magnetkies = 4,6.

Endlich das krystallisirte Bisulfuret wiegt
als zweigliedriger Speckies = 4,85—4,9
als regulärer Schwefelkies = 5,0—5,2.

Die Dichte der Schwefelungsstufen des Eisens steht zu den relativen Mengen der beiden Bestandtheile nicht in directer Beziehung.

VI. Ueber das Schwefeleisen der Meteoriten.

Durch die Untersuchungen von G. Rose ist das Vorkommen des Magnetkieses in den Meteorsteinen von Juvenas und Stannern ausser Zweifel gesetzt. Berzelius ausserte später die Vermuthung, dass auch Eisensulfuret im Meteoreisen enthalten sei, und bezeichnete dessen Analyse als sehr wünschenswerth.

Bei meinen Versuchen mit dem Meteoreisen von Seelägen bemühte ich mich, auch die darin vorkommenden cylindrischen Massen von Schwefeleisen für sich zu analysiren. Indem ich die darin gefundenen 1½ p.C. Nickel nebst so viel Eisen in Abzug brachte, als für die Mischung des umgebenden Nickeleisens erforderlich war, ergab sich in der That für das Schwefeleisen die Zusammensetzung des Sulfurets.

Aehnliche Versuche hat Taylor mit dem Schwefeleisen des Meteoreisens von Toluca angestellt. Allein er fand darin 7½ p.C. Nickel und Kobalt. Da nun das Nickeleisen dieses Meteoriten selbst nur kaum 10 p.C. dieser beiden Metalle enthält, so müsste man annehmen, das Schwefeleisen sei nickelhaltig, was doch sehr fraglich ist, wie denn überhaupt die Analyse einer Wiederholung bedarf.

Das Meteoreisen von Knoxville, Tazewell County, Tennessee, enthält nach Smith ein graues Schwefeleisen, welches die Zusammensetzung des Sulfurets hat, man mag den geringen Nickelgehalt (½ p.C.) als der Hauptmasse angehörig betrachten oder nicht.

Vor Kurzem theilte mir Herr G. Rose ein Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Sevier County, Tennessee, mit, welches im Ansehen an Magnetkies erinnert, und einzelne metallische Theilchen von Nickeleisen enthält, die dem Magnet folgen. Ich habe in zwei Analysen 1,5 — 1,9 p.C. Nickel gefunden, und die Verhältnisse des Schwefels und Eisens der Art, dass bei der Hinzurechnung des Nickels zu letzteren auch hier Eisensulfuret sich ergiebt.

Indessen halte ich weder diese noch meine früheren Versuche mit den Einschlüssen des Meteoreisens von Seelässen für hinreichend, um die Frage: ob Magnetkies? ob Sulfuret? sicher zu entscheiden, die allerdings wegen der geringen Zusammensetzungsdifferenz des Sulfurets und des Magnetkieses sehr schwierig ist. Denn wenn man von der Ansicht ausgeht, das Schwefeleisen sei in allen Fällen Magnetkies, so wird die in Abzug zu bringende Menge Eisen um etwas grösser, allein dieses Mehr ändert das Verhältniss von Nickel und Eisen nur in geringem Grade; die Rechnung allein gewährt mithin keine Sicherheit.

Wenn man sich erinnert, dass es sowohl nickelhaltige Magnetkiese giebt (Modum, Klefva, Pennsylvanien), als auch, dass nach Scheerer in Norwegen ein nickelreiches Eisensulfuret vorkommt, welches nach den Flächen des Oktaëders spaltbar sein soll, wird man auch in dem Schwefeleisen der Meteoriten einen Nickelgehalt voraussetzen dürfen, und dann wird es noch weit weniger gerechtfertigt sein, denselben lediglich einer Beimengung von Nickeleisen zuzuschreiben. Nun giebt Magnetkies in Wasserstoff Schwefel ab, Eisensulfuret aber nicht. Ich habe diesen Versuch mit dem zuletzt erwähnten Schwefeleisen angestellt und in der That 1,2 p.C. freien Schwefel erhalten. — Magnetkies und Eisensulfuret unterscheiden sich in ähnlicher Art beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure. Ich erhielt im vorliegenden Fall 1,44 p.C. Schwefel. Diese Versuche lehren zwar, dass die Substanz nicht reines Sulfuret sein könne, allein sie ergeben andererseits viel weniger Schwefel als Magnetkies unter gleichen Umständen.

Das specifische Gewicht des Schwefeleisens im Meteor-eisen ist

von Seelässen	= 4,787
von Toluca	= 4,822
von Knoxville	= 4,75
von Sevier Co.	= 4,817

gefunden. Jede Beimengung von Nickeleisen muss aber das specifische Gewicht des reinen Schwefeleisens erhöhen, so dass auch diese Bestimmungen nicht als Beweise dienen können.

Will man also die Existenz des Eisensulfurets im Meteoreisen durch die Analyse von Smith nicht als hinlänglich begründet erachten, so wird es weiterer Untersuchungen bedürfen, die Frage zu lösen. Ich hoffe, später auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

XLIV.

Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Roheisens.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin.
Decbr. 1862.)

Bekanntlich ist in den letzten Jahren die Behauptung aufgestellt worden, dass Stahl und Roheisen, ja selbst Stabeisen, Stickstoff enthalten, und es hat sich in Frankreich zwischen Frémy und Caron eine weitläufige Discussion entsponnen, indem Jener den Stickstoff als einen wesentlichen, dieser als einen zufälligen Bestandtheil der genannten Körper betrachtet.

Was den Stahl betrifft, so behauptet Frémy, dass bei der Bildung des Cementstahls das Stabeisen Kohlenstoff und Stickstoff aufnehme, dass der Stahl diesen Stickstoff beim Glühen in Wasserstoff in der Form von Ammoniak verliere und dadurch zu Stabeisen werde, dass die Rückstände, welche Stahl beim Behandeln mit Säuren oder mit Kupferchlorid giebt, stickstoffhaltig seien, und dass schon sehr geringe Mengen Stickstoff die Stahlbildung hervorrufen, wie denn Bouis in einem Gusstahl angeblich ~~zuviel~~ Stickstoff bestimmt haben will*).

*) Auch Boussingault hat sich als Vertheidiger von Frémy's Behauptungen erklärt, und giebt an, im Gusstahl seien ~~zuviel~~ eines Procentes an Stickstoff enthalten.

Aber der Stickstoffgehalt in den Eisenarten ist schon vor länger als 20 Jahren von Schafhätl in München behauptet worden*), welcher sagt, dass manches Roheisen mit Kali Ammoniak entwickele, dass der beste englische Gusstahl 0,18 p.C. Stickstoff enthalte, dass die Rückstände vom Auflösen des Eisens in Säuren stickstoffhaltig seien. Obwohl nun später Marchand durch eine Reihe von Versuchen zu dem Schluss gelangt war, ein Stickstoffgehalt sei im Roheisen und Stahl nicht mit Sicherheit anzunehmen, auch die Rückstände beim Auflösen derselben frei von Stickstoff gefunden hatte, so hat doch Frémy neuerlich seine Behauptungen auch für das Roheisen geltend zu machen gesucht und sogar die kühne Hypothese aufgestellt, Roheisen und Stahl seien Verbindungen von Eisen mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radical, dessen Zusammensetzung durch Substitution verändert werden könne, und dessen Zersetzungspredicte beim Auflösen dieser Stoffe in Säuren zum Vorschein kommen.

Es scheint, dass Frémy's Ideen durch die interessanten Versuche Wöhler's und Deville's, nach welchen Bor, Kiesel und Titan sich in der Hitze mit dem Stickstoff der Luft direct verbinden, eine Stütze erhalten könnten. Findet sich doch Cyankalium im Eisenhohofen, ist die kupferrothe krystallisierte Substanz, welche man mit Wollaston lange für Titan hielt, doch nach Wöhler ein Cyan-Stickstofftitantitan, und hat noch neuerlich H. Rose in der Kieselstäre der Hohöfen 0,1 p.C. Stickstoff nachgewiesen, so dass Caron glaubt, wenn Roheisen Stickstoff enthalte, so sei er an Kiesel oder Titan gebunden. Allein Eisen nimmt an sich in der Hitze keinen Stickstoff auf; die Versuche von Berthollet, Thénard, Savart, Dupretz, Buff und Frémy scheinen nur zu beweisen, dass Eisen beim Erhitzen in Ammoniak bei einer gewissen Temperatur sich mit Stickstoff verbinden kann, und dass nur die Methode des Letzteren, Rothglühen von Eisenchlorür in Ammoniak, ein wirkliches Stickstoffeisen liefert. Insbesondere aber ist in Betracht zu ziehen, dass die Bedingungen bei der Dar-

*) *Lond. and. Edinb. phil. Mag.* 1839. Dies. Journ. XIX, 159.

stellung von Roheisen und Stahl ganz andere sind, als die oben erwähnten; dass es sich dabei weder um ein Eisen-salz noch um Ammoniak handelt.

In Frankreich hat sich Gruner mehrfach gegen Frémy ausgesprochen, und aus praktischen Gründen des Letzteren Behauptung, Roheisen enthalte noch mehr Stickstoff, als der daraus gepuddelte Stahl, widerlegt.

Es mag hier ganz unerörtert bleiben, ob so ungemein kleine Mengen Stickstoff, wie namentlich die späteren Versuche Frémy's u. A. in den Eisensorten ergeben, auf die Beschaffenheit derselben von irgend welchem Einfluss sind. Dagegen schien es mir wichtig, dasjenige Roheisen auf einen Gehalt an Stickstoff zu prüfen, aus welchem der sogenannte Rohstahl dargestellt wird. Es ist diess diejenige Art des weissen Roheisens, welche man Spiegeleisen zu nennen pflegt, und welche aus Spatheisenstein mit Holzkohlen erblasen wird. Ich liess mehrere Pfunde desselben in verdünnter Schwefelsäure auflösen, und sowohl die Auflösung als den kohligen Rückstand auf Stickstoff untersuchen. Aus jener wurde der grösste Theil des Eisenvitriols auskristallisiert, die Mutterlauge dann mit Kalkhydrat destillirt. Dadurch wurde in der That etwas Ammoniak erhalten und in Form von Platinsalmiak bestimmt. Allein der daraus berechnete Stickstoff beträgt 0,002 eines Procents, oder $\frac{1}{500}$ des Eisens, und diese geringe Menge für wesentlich zu halten, streitet wohl gegen alle Wahrscheinlichkeit. Nach Frémy ist aber der Rückstand stickstoffhaltig; allein weder durch Erhitzen mit Kalilauge noch mit Natronkalk gab der aus Spiegeleisen erhaltene Ammoniak; aber er enthielt auch kein Titan. Auch derjenige kohlige Rückstand, welcher beim Auflösen von Roheisen mit Hülfe eines elektrischen Stroms nach Weyl's Methode erhalten wird, gab ein negatives Resultat. Lässt man aber solche Rückstände einige Tage an der Luft liegen, so entwickeln sie beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak, welches sie offenbar aus der Luft absorbiren.

Wie leicht das Ammoniak von porösen Körpern absorbiert wird, ist allgemein bekannt. Kohle, natürliches und künstliches Eisenoxyd und andere Körper besitzen diese

Eigenschaft, und die alte Beobachtung von Austin, Chevallier und Berzelius, dass feuchte Eisenfeile an der Luft Ammoniak bildet, und dass der Eisenrost solches enthält, ist vielleicht nicht aus einer Wasserzerersetzung, sondern lediglich aus der Absorption des in der Luft enthaltenen Ammoniaks zu erklären.

Ich liess zerkleinertes Spiegeleisen mit Wasser abspülen und mit Kalilauge erhitzen, erhielt aber kein Ammoniak. Hatte das Eisen aber einige Tage an der Luft gelegen, so konnte nun eine merkliche Menge Ammoniak erhalten werden.

Wenn hiernach gerade in demjenigen Roheisen, welches vor allem anderen zur Stahlbildung geeignet ist, kein wesentlicher Gehalt an Stickstoff sich nachweisen lässt, wenn andererseits die Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak von Eisen und anderen Körpern aus der Luft aufgenommen wird, in Betracht gezogen wird, so darf man wohl nicht glauben, dass Frémy's Ideen auf die Metallurgie des Eisens von Einfluss sein und die Theorie der Cementstahlbildung modifizieren können.

XLV.

Weitere Notizen über das Melin und seine Umwandlung in Meletin.

Von

W. Stein.

In meiner letzten Arbeit*) über das Melin habe ich nachgewiesen, dass dasselbe nicht identisch mit Quercimelin ist, wie Hlasiwetz behauptet hatte, sondern sich im vollkommen trocknen Zustande von Letzterem durch

*) Dies. Journ. LXXXV, 351 und Programm der polyt. Schule zu Dresden 1862.

ein Mehr von Wasserelementen unterscheidet. Ich sprach zugleich die Vermuthung aus, dass die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Meletins und der beiden genannten Körper, sobald die Analysen des Ersteren unzweifelhaft festgestellt seien, sich durch ein Hinzutreten der Elemente der Ameisensäure zu den Elementen des Melins und Quercimelins unter Austritt von den Elementen des Wassers veranschaulichen lassen.

Auf die Bemerkungen, zu welchen meine Arbeit Herrn Prof. Hlasiwetz veranlasst hat, näher einzugehen, glaube ich unterlassen zu dürfen. Ich spreche nur das Bedauern aus, dass er meine gewiss schonende Widerlegung seiner Ansichten nicht richtiger zu würdigen wusste.

Wichtiger ist es, dass unabhängig, aber mit mir zu gleicher Zeit, die Herren Zwenger und Dronke über denselben Gegenstand gearbeitet haben, und, was das That-sächliche betrifft, zu denselben Resultaten gelangt sind, wie ich*). Nur unsere Interpretationen der gewonnenen Resultate weichen von einander ab.

Sie haben sogar, was mir zu meinem Bedauern früher entgangen ist, schon vorher einen werthvollen Beleg für den von mir aufgestellten Satz geliefert, dass es eine Gruppe von natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen gebe, welche unter einander in ähnlichen Beziehungen stehen wie die verschiedenen Zuckerarten. Das von ihnen entdeckte Robinin**) steht nämlich zwischen Melin und Quercimelin, indem es mehr Wasserelemente als Letzteres und weniger als Ersteres enthält, mitten inne. Nach ihnen hat

Melin die Formel $C_{50}H_{32}O_{34}$.

Robinin $C_{50}H_{30}O_{32}$.

Quercimelin $C_{50}H_{28}O_{30}$.

Ich erlaube mir daher, ihnen vorzuschlagen, dass sie denselben den Namen Robinimelin oder, weil es aus den Blüthen gewonnen wird, Anthomelin geben möchten.

Der Körper, den ich in den Blüthen von *Cornus mascula*

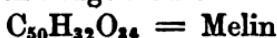
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 145.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. I, 257.

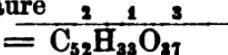
beobachtet und seinen Reactionen nach für Melin gehalten habe, ist möglicher Weise nichts anderes als Robinin.

Leicht möglich, dass eine weitere Verschiedenheit dieser Verbindungen in der verschiedenen Gruppierung der Atome liegt, und die eine mehr, die andere weniger Saccharid enthält, worauf Zwenger und Dronke in ihrer Arbeit Rücksicht nehmen. Ich glaube jedoch, dass diess vorläufig noch nicht bewiesen ist, da ich bei gleicher Arbeit mit demselben Material sehr verschiedene Mengen von Meletin erhalten habe. Indessen giebt doch die hierüber von Rochleder, der auf diesem Gebiete der Forschung Meister ist, abgegebene Meinung der Erscheinung ein grösseres Gewicht.

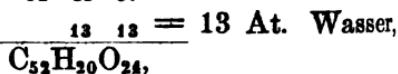
Vergleicht man die Formeln, welche Zwenger und Dronke dem Melin und Quercimelin gegeben haben, mit der von ihnen für das Meletin angenommene, so ergiebt sich, dass zwischen beiden die von mir hervorgehobene Beziehung vorhanden ist. Denn fügt man zu



die Elemente v. Ameisensäure



und zieht hiervon ab
so bleiben



d. i. zwei Atome Meletin nach der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{O}_{12}$, die es von den genannten Herren erhalten hat.

Was man auch gegen die von mir zur Veranschaulichung der Beziehungen zwischen Meletin und einigen anderen Körpern angenommene Ansicht einzuwenden haben möchte, man wird ihr die aus den Resultaten der Analyse ungezwungen hervorgehende Berechtigung und die Uebersichtlichkeit nicht bestreiten können, auch wenn man nicht zugeben will, dass zugleich die Entstehungsweise des Meletins durch sie angedeutet werde. Diese Beziehungen sind sogar hervorgetreten, ungeachtet die Herren Zwenger und Dronke den fraglichen Verbindungen ganz andere Formeln beilegen als ich. In den verschiedenen Formeln liegt überhaupt der einzige Differenzpunkt, der noch zu entscheiden übrig bleibt, und zwar fragt es sich, ob im Melin und Quercimelin Sauerstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen, und wie viel Kohlenstoffatome in diesem und

dem Meletin angenommen werden müssen. Die erste Frage lässt sich aus den Elementaranalysen beantworten, und ihre Beantwortung ist, wie mich dünkt, nicht schwer. Die zweite muss aus den relativen Mengen der Spaltungsproducte beantwortet werden und ist schwieriger.

Die Beantwortung der ersten Frage erscheint mir leicht, weil es nur gilt, das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu prüfen, wie es die vielen vorhandenen Analysen nachweisen. Man kann und muss diess vor allen Dingen ohne Rücksicht darauf thun, dass aus dem Melin das sauerstoffreichere Meletin durch Spaltung entsteht. Wollte man diess nicht thun, so würde man der Speculation ein grösseres Recht einräumen als den Thatsachen, was doch offenbar unstatthaft wäre.

Aus den Mittelzahlen der vorhandenen Analysen ergeben sich nun die folgenden Verhältniszahlen:

Bornträger.	Rochleder und Hlasiwetz.
H 5,54 : O 44,16 = 1 : 7,971	H 5,70 : O 44,15 = 1 : 7,745
Stein (1853).	Stein (1862).
H 5,545 : O 43,608 = 1 : 7,864	H 5,65 : O 44,39 = 1 : 7,856
Zwenger und Dronke (aus Raute).	Zwenger und Dronke (aus Cappern).
H 5,52 : O 45,04 = 1 : 8,158	H 5,425 : O 45,005 = 1 : 8,295

Man könnte glauben, die früher analysirten Producte von grünlicher Farbe seien sauerstoffärmer gewesen in Folge einer Beimengung von Phytochlor. Wäre diess aber die wahre Ursache des Sauerstoffverhältnisses, dann müssten sie nothwendig auch einen höheren Wasserstoffgehalt zeigen, und es müsste das im Jahre 1862 von mir analysirte Product, was auf das vollkommenste gereinigt war, doch eine markirte Verschiedenheit zeigen.

Um indessen hierüber alle Zweifel zu beseitigen, stellte ich nochmals nicht weniger als $\frac{1}{2}$ Pfund Melin aus chinesischen Gelbbeeren dar, löste das rohe Product in Weingeist und fällte es mit Bleiessig in fünf Portionen aus. Den

dritten Bleiniederschlag zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff und analysirte das durch Ausziehen des Schwefelbleis mit Alkohol erhaltene und durch Wasser ausgefällte, rein gelbe Product.

0,218 hinterliessen keine Asche und lieferten 0,400 Kohlensäure = 0,109090 C, 0,111 Wasser = 0,012333 H; in 100 Theilen:

C	50,041
H	5,657
O	44,302
H : O = 1 : 7,831.	

Da diese Analyse mit dem Mittel meiner Analysen von 1862 vollkommen übereinstimmt, so ist dadurch der Beweis geliefert, dass ich in beiden Fällen reines Material unter den Händen hatte, und ich glaubte von weiteren Analysen absehen zu dürfen. Zugleich beweisen die Resultate aber auch, dass die Zahl der Sauerstoffatome im Melin nicht grösser sein kann als die der Wasserstoffatome.

Die von mir wiederholt gefundenen Verhältnisse stehen in Uebereinstimmung mit allen übrigen, nur die von Zwenger und Dronke weichen davon ab, indem sie ein grösseres Sauerstoffverhältniss nachweisen. Ich glaube indessen für die Abweichung die Erklärung geben zu können.

Um zu ermitteln, ob es vielleicht möglich sei, die Elemente der Ameisensäure dem Melin direct einzuverleiben und es dadurch in Meletin überzuführen, stellte ich eine grosse Zahl verschieden abgeänderter Versuche an, ohne indessen mit Sicherheit zu dem erwarteten Resultate zu gelangen. Ich machte aber dabei die Beobachtung, dass die Ameisensäure bei sehr kurzdauernder Berührung schon das Melin spaltet. Zum Beweise dessen führe ich die Resultate eines Versuches an, wo ich in concentrirter wässriger Ameisensäure Melin kochend löste, das beim Erkalten wieder Abgeschiedene nach vollständigem Auswaschen der Säure in Alkohol löste und diese Lösung in verschiedenen Portionen mit Wasser fällte. Die Analysen der verschiedenen Producte führe ich unter 1, 2 und 3 an, ohne damit die Reihenfolge ihrer Ausscheidung zu bezeichnen, auf die ich nicht geachtet habe.

1) 0,250. — Asche 0,00025.

Kohlensäure 0,4495 = 0,1225908 C.
Wasser 0,107 = 0,01188 H.

2) 0,273. — Asche 0,0005.

Kohlensäure 0,520 = 0,141818 C.
Wasser 0,117 = 0,01300 H.

3) 0,101. — Asche 0,00075.

Kohlensäure 0,2175 = 0,059316 C.
Wasser 0,037 = 0,004111 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.
C	49,085	52,043	59,168
H	4,760	4,770	4,100
O	46,155	43,187	36,732

Vergleicht man das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff in diesen Analysen mit dem wie es das Melin zeigt, so stellt es sich wie 1 : 9, also mit letzterem gleich dar, und man könnte wohl annehmen, es seien alle drei Producte Meletin, 1 und 2 aber mit einem grösseren Wassergehalt, der bei 110° nicht entfernbar ist. Indessen erfordert diess doch noch weitere Versuche, von denen ich vorläufig absehen muss.

Bei höherer Temperatur in geschlossenen Röhren, wie später angeführt werden wird, wirkt die Ameisensäure wie Schwefelsäure. 1 Grm. Melin mit 60 Tropfen wässriger Ameisensäure auf 110° erhitzt, lieferte nach Abzug des Umlins 0,462 Meletin.

Die Ameisensäure besitzt überdiess in bemerkbarer Weise das Vermögen, die Löslichkeit des Melins in Wasser zu vermehren und es in eine in Wasser lösliche, im Verhalten dem Farbstoffe des Strohs und der gelben Blätter ähnelnde Substanz zu verwandeln. Es erinnert diess an die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Schleimzucker, und man könnte das so veränderte Produkt „Schleimmelin“ nennen.

Analog der Ameisensäure, nur schwächer, wirkt die Essigsäure, wie die folgenden Analysen 1 und 2 beweisen. Das Material zu denselben ist dadurch erhalten worden, dass ich in Essigsäure von circa 60 p.C. Hydratgehalt

Melin kochend löste, das nach dem Erkalten auskristallisierte in Alkohol löste und die alkoholische Lösung durch Wasser fällt.

1) 0,265. — Asche 0,0005.

Kohlensäure 0,505 = 0,137724 C.

Wasser 0,121 = 0,013444 H.

2) 0,226. — Asche 0,0005.

Kohlensäure 0,4285 = 0,116863 C.

Wasser 0,1015 = 0,011277 H.

Beide Proben waren bei 120° im trocknen Luftstrom getrocknet und zeigten daneben das Eigenthümliche, dass ihre etwas grünliche Farbe in eine rein gelbe überging. Ihre Lösungen reduciren die alkalische Kupferlösung.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	52,069	51,823
H	5,082	5,000
O	42,847	43,177

Verhältniss von H : O = 1 : 8,4. — 1 : 8,6.

Die Essigsäure lässt also das Melin nicht unverändert auskristallisiren, wie man früher annahm, sondern erhöht unverkennbar den Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt, d. h. sie bringt eine partielle Spaltung desselben hervor.

Daraus erklärt sich das Resultat der von mir 1852 mitgetheilten Analyse, welche Herrn Prof. Hlasiwetz, obgleich sie nur vereinzelt dastand, von einem meiner Schüler ausgeführt war, und von allen anderen bis dahin bekannten abwich, zur Aufstellung seiner irrthümlichen Ansicht verleitete.

Die Herren Zwenger und Dronke haben nun ihr sonst wohl gereinigtes Material mit einer Flüssigkeit, welche Essigsäure enthielt, erhitzt, bis die Säure verdunstet war, und diess genügt, wie ich glaube, um das grössere Sauerstoffverhältniss, was sie gefunden haben, zu erklären.

Uebrigens ist ausserdem noch zu berücksichtigen, dass das Melin, namentlich, wie es scheint, im aufgelösten Zustande, gar nicht unveränderlich ist. Wenn man die alkoholischen Lösungen verdunstet, so bildet sich nach meinen Beobachtungen an den Stellen, wo ein Theil vertrocknet,

eine bräunliche Substanz, auch wenn das gelöste Material sehr rein war. Wenn man andererseits die alkoholischen Lösungen mit Wasser fällt, so erhält man eine Mutterlauge, die bräunlich gefärbt ist, kein krystallinisches Melin mehr liefert, und nach dem Verdunsten einen braunen amorphen Rückstand (Schleimmelin) hinterlässt. Von verschiedenen Darstellungen zeigte derselbe die nämlichen Eigenschaften. Er war in Wasser leicht löslich, wurde durch Schwefelsäure nicht mehr in Meletin verwandelt, reducirte Kupferoxydlösung schwach, wurde von Leimlösung gefällt, verhielt sich aber im Uebrigen wie unreines Melin. — Die folgenden Proben 1 und 2 sind von verschiedenen Darstellungen und bei 100° getrocknet.

1) 0,224. — Asche 0,030.

Kohlensäure 0,344 = 0,09381818 C.

Wasser 0,093 = 0,010333 H.

2) 0,2515. — Asche 0,007.

Kohlensäure 0,4505 = 0,12286365 C.

Wasser 0,122 = 0,012444 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	48,366	50,250
H	5,326	5,089
O	46,308	44,661

Die Beantwortung der zweiten Frage verlangt die Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der Spaltungsproducte des Melins, die jedoch vorläufig, was die Menge betrifft, noch mit einiger Unsicherheit behaftet ist.

Die folgenden Versuche, welche ich zur Beantwortung dieser Frage unternommen habe, sind in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt worden, um die Bedingungen, unter denen die Ausführung erfolgte, nicht blos für die verschiedenen Versuche jeder Reihe gleichförmig zu haben, sondern sie überhaupt genauer bestimmen zu können.

I.

2 Röhren mit je 2 Grm. lufttrocknes Melin von 4,4 p.C. Wassergehalt bei 100° 20 C.C. Wasser und 15 Tropfen rectificirter Schwefelsäure bei 100° 5 Standen lang erhitzt.

Gewicht des Meletins bei 100° getrocknet:

1.	2.
0,995	0,975

Von 100 Theilen wasserfreien Melins:

0,520	0,510
-------	-------

II.

Drei Röhren, (1, 2, 3) enthielten je 1 Grm. lufttrocknes Melin mit einem Wassergehalt von 6,4 p.C. 20 C.C. destillirtes Wasser und 1 und 2 je 5; 3 10 Tropfen rectificirte Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 5 Stunden und die Temperatur wurde auf 100° C. erhalten. Beim Öffnen der Röhren nach dem Erkalten war eine Luftverminderung zu beobachten, die, wenigstens der Hauptsache nach, auf Rechnung der Luftverdünnung beim Zusammischen der Röhren zu setzen ist. Das gebildete Meletin wurde auf einem gewogenen und bei 100° getrockneten Filtrum gesammelt, ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte, bei 110° getrocknet und gewogen, hierauf in 90 proc Weingeiste gelöst und das Filter, auf welchem ein brauner Körper (Ulmin) zurückblieb, nochmals gewogen.

Das Filtrat, welches neben dem Saccharid noch unverkennbar Meletin enthielt, wurde mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisiert, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit und schliesslich theils im Vacuum, theils bei 100° abgedampft, wobei es im einen wie im anderen Falle als brauner amorpher Körper zurückblieb. Nach Abzug des Ulminrückstandes wog das erhaltene

1.	2.	3.
Meletin 0,439	0,438	0,449

Bei 3 beobachtete ich zu spät erst, dass ein Glassplitter auf das Filtrum gekommen war; es ist also anzunehmen, dass die Menge des Meletins auch in diesem Versuche mit den beiden anderen übereinstimmt.

1.	2.
Gewicht des Saccharids 0,443	0,375

Von 3 verunglückte der Versuch.

Auf wasserfreies Melin berechnet sind die erhaltenen Mengen:

	1.	2.
von Melin	0,469	0,467
von Saccharid	0,473	0,400
	<hr/> 0,942	<hr/> 0,867

Die Bestimmung des Saccharids von 2 kann, wie man sieht, unmöglich richtig sein, obgleich ich nicht weiss, wo und wie ein Fehler dabei untergelaufen ist.

III.

Vier Röhren enthielten je 1 Grm. lufttrocknes Melin mit 5,6 p.C. Wassergehalt, eine fünfte 2 Grm. desselben und je 10 Tropfen Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 24 Stunden, die Temperatur war 110° C. Im Uebrigen war Alles wie bei II. Gewicht des Meletins nach Abzug des Ulmins:

1.	2.	3.	4.	5.
0,470	0,439	0,451	0,454	0,930

Für 5 beträgt also das Gewicht pr. 1 Grm. 0,465

Gewicht des Saccharids:

0,441	0,442	0,446	0,656	1,002
-------	-------	-------	-------	-------

bei 5 kommen auf 1 Grm. 0,501

Auf wasserfreie Substanz berechnet:

Meletin	0,497	0,466	0,477	0,480	0,492
Saccharid	0,467	0,468	0,472	0,694	0,530
	<hr/> 0,964	<hr/> 0,934	<hr/> 0,949	<hr/> 1,174	<hr/> 1,022

IV.

Fünf Röhren mit je 1 Grm. wasserfreien Melins, im Uebrigen wie II. Die Lösung des Saccharids wurde mit essigsaurem Baryt vorsichtig ausgefällt und bei 80—90° abgedampft und ausgetrocknet.

	1.	2.	3.	4.	5.
Meletin	0,473	0,467	0,473	0,468	0,540
Saccharid	0,448	0,474	—	—	0,469
	<hr/> 0,921	<hr/> 0,941	<hr/> —	<hr/> —	<hr/> 1,009

Nimt man aus meinen Versuchen das Mittel mit Auschluss der Zahlen, welche unter 0,40 und über 0,49 liegen, so erhält man für

Meletin aus 11 Versuchen die Zahl	0,475
Saccharid aus 8	" " "
	<hr/> 0,459
	<hr/> 0,934

Zwenger und Dronke haben 39,24 bis 43,25 p.C. Meletin gefunden, die Menge des Saccharids ist von ihnen nicht bestimmt worden.

Es würde leicht sein, die Abweichungen der einzelnen Versuche unter einander mit dem Hinweis darauf zu erklären, dass ein Theil Meletin stets in die Lösung des Saccharids übergeht. Es folgt aber auch ein Theil Ulmin dem Meletin, wenn man, wie ich bei meinen Bestimmungen gethan, es mit Alkohol löst. Diese beiden entgegengesetzt wirkenden Fehlerquellen dürften aber sich nahezu kompensiren. Man könnte ferner denken, dass in den Fällen, wo auffallend mehr Meletin erhalten worden ist, die Spaltung nicht vollständig stattgefunden habe. Ich habe deshalb das Meletin vom Versuche 5, III., ohne es weiter zu reinigen, analysirt:

0,244 Asche unwägbar

0,533 Kohlensäure = 59,575 p.C. C.

0,0975 Wasser = 4,439 „ H.

Ein durch Bleiessig gereinigtes, ungewöhnlich schön krystallisiertes Meletin hat mir folgende Zahlen geliefert:

0,2285 Asche unwägbar.

0,4985 Kohlensäure = C 59,498 p.C.

0,0760 Wasser = H 3,701 p.C.

Der Wasserstoffüberschuss von 5. III. hat seinen Grund offenbar in dem schon aus dem braunen Ansehen des Präparates erkenntlichen Gehalt an Ulmin. Die Zersetzbarkheit des Meletins selbst durch Säuren reicht endlich ebenfalls nicht hin, um die grösseren Abweichungen zu erklären. Denn 0,899 Grm. trockenes Meletin lieferten 20 C.C. Wasser und 10 Tropfen Schwefelsäure, 12 Stunden lang erhitzt u. s. w., 0,885 bei gleicher Temperatur getrockneten Rückstand; der Verlust war also sehr unbedeutend.

Hiernach scheint es mir nicht wahrscheinlich, dass die Mehrausbeute an Meletin ihren Grund in einer unvollkommenen Spaltung oder einer theilweisen Zersetzung des Meletins habe. Ich bin vielmehr der Ansicht, das weder das Meletin noch ein Zucker im Melin vorgebildet existirt, so wenig als Kohlensäure und Alkohol im Zucker, aus dem sie sich bei der Gährung abscheiden, und dass deshalb bei-

der Zersetzung des letzteren durch vielleicht rein zufällige Umstände bald etwas mehr, bald etwas weniger davon erzeugt werden kann.

Allerdings wird unter im Wesentlichen gleichen Umständen das gestörte Gleichgewicht zwischen den Molekülen der Verbindung in gleicher Weise sich wieder herzustellen suchen, und deshalb werden der Regel nach die Mengen der einzelnen Zersetzungsprodukte bei verschiedenen Versuchen nicht sehr bedeutend von einander abweichen, allein auch bedeutendere Abweichungen wird man nicht eher als in der innern Constitution der Substanz begründet ansehen können, als bis ihr Auftreten als constant für eine solche erwiesen ist.

Liefert nun aber das Melin durchschnittlich 47,5 p.C. Meletin und dieses 59,627 p.C. Kohlenstoff, so repräsentiren Erstere 28,322 dieses Elementes, welche bei der Spaltung aus dem Melin austreten. Setzt man diese Kohlenstoffmenge gleich 20 Atomen, so sind die 50,041 p.C. Kohlenstoff des Melins = 36 Atomen und danach ergeben sich folgende Formeln:



Die hier angenommenen Formeln empfehlen sich durch ihre Einfachheit und stehen im Einklang mit den analytischen Bestimmungen, man wird sie also wohl so lange annehmen können, bis weitere Untersuchungen die Nothwendigkeit complicirterer Formeln ergeben.

In Procenten ausgedrückt würde das Saccharid genannte Producte enthalten müssen:



und der Wasserstoff verhält sich zum Sauerstoff wie 1:7. Die Analysen, welche ich mit demselben angestellt habe, zeigen ein solches Verhältniss, und zwar die im vorigen Jahre von mir bekannt gemachten drei 1:6,7, 1:7,1 und 1:7,2. Die eine Analyse hatte sogar nahe die obigen Zahlen ergeben, nämlich:

Kohlenstoff	42,9
Wasserstoff	7,0
Sauerstoff	50,1

Die neuerdings wieder angestellten Analysen zeigen etwas Aehnliches.

- 1) 0,263 (nach Abzug der 6,2 p.C. betragenden Asche)
Kohlensäure 0,398. Wasser 0,172.
- 2) 0,1645.
Kohlensäure 0,258. Wasser 0,114.
- 3) 0,144.
Kohlensäure 0,221. Wasser 0,103.
- 4) 0,222.
Kohlensäure 0,377. Wasser 0,142.
- 5) 0,2925. Asche 0,002.
Kohlensäure 0,4605. Wasser 0,1825.

	1.	2.	3	4.	5.*)
C	41,27	42,77	41,85	46,31	43,23
H	7,26	7,70	7,94	7,10	6,93
O	51,47	49,53	50,21	46,58	49,84
H:O =	1:7,08	1:6,43	1:6,32	1:6,52	1:7,19

Die Abweichungen erklären sich theils durch die Schwierigkeit der Austrocknung, theils durch die Veränderlichkeit der Substanz schon bei 100° C. Im Wasser und Alkohol war das von mir dargestellte Produkt nicht mehr vollständig löslich, es blieb ein brauner ulminartiger Rückstand. Ich habe gefunden, dass beim Sättigen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sowohl als mit kohlensaurem Baryt etwas von den Basen in Lösung überging, was durch Kohlensäure nicht ausgefällt werden konnte. Das Spaltungsprodukt ist demnach ein Gemenge von mehreren Stoffen, worunter einer den Charakter einer Säure besitzt. Dass darunter ein den Kohlenhydraten gleich zusammengesetzter Körper, von zuerst süßem, hinternach bitterem Geschmack sich befindet, davon habe ich bei meinen neuesten Versuchen mich überzeugt, indem ich die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt entfernte und die alkoholische Lösung der getrockneten Masse in verschiedenen Portionen durch Aether fällte.

*) Diese Probe war nach Auflösung zweier Portionen durch Aether, wovon die mittlere Portion 42,185 C., 6,419 H und 51,396 O. enthielt, also ein Kohlenhydrat war, durch Verdampfen der ätherischen Mutterlauge erhalten und bei 80—90° getrocknet worden.

Man könnte Zweifel gegen die Beweiskraft der angeführten Analysen erheben, indem man auf die Veränderlichkeit der Substanz hinweist. Diesem gegenüber muss aber bemerkt werden, dass die Zusammensetzung des zweiten Theiles der Spaltungsproducte im Allgemeinen schon durch die Analysen des Melins und Meletins festgestellt ist, welche nicht mehr zweifelhaft erscheinen. Die angeführten Analysen haben also im vorliegenden Falle nur den Werth eines Beweismittels zweiter Ordnung. Dessen ungeachtet konnte ich ihre Anführung nicht für überflüssig halten, weil sie einen Wasserstoffüberschuss geliefert haben, die Substanz mochte im Vacuum oder bei Zutritt der Luft aus der Lösung abgeschieden worden sein.

Zum Schlusse gestatte ich mir einer Beobachtung Erwähnung zu thun, welche mir von einem Freunde, Herrn Tempsky in Prag, den ich auf die Beziehungen der gelben und grünen Farben aufmerksam gemacht hatte, mitgetheilt wurde. Herr Tempsky besitzt nämlich ein Herbarium, in welchem 70 Jahre alte Pflanzen sich befinden, und es zeigen sich daran die Blüthen der Primulaceen blau und blaugrün geworden, während die der Ranunculaceen nur abgeblasst sind. Auch auf das Blauwerden der Mercurialis in den Herbarien machte mich derselbe aufmerksam und offenbar sind diese Erscheinungen wohl geeignet zum Ausgangspunkte für weitere Forschungen zu dienen.

Ich habe mich im Vorstehenden auf die Besprechung des Melins beschränkt und behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung auf das Quercimelin zurückzukommen.

N a c h t r a g.

Notiz über das natürliche Vorkommen des Paracarthamins.

Der Stoff, den ich in meiner letzten Arbeit als Paracarthamin bezeichnete, ist vorzugsweise durch sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien characterisiert. Während er

nämlich im neutralen Zustande grüngelb oder bräunlich gefärbt erscheint, nimmt er durch Säuren eine rothe und durch Aetzkali (auch Bleiessig) eine grüne Farbe an.

Zieht man mit Alkohol, der mit salzaurem Gase gesättigt ist, gewöhnlichen Kork aus, so erhält man eine schön rothe Lösung, welche sich ebenso verhält, wie die Lösung von Paracarthamin. Auch die rothe Rinde von *Cornus sanguinea* wird mit alkoholischer Kalilösung bisweilen über und über, bisweilen nur an einzelnen Stellen grün und dass das beschriebene Verfahren mit dem des Dahlienfarbstoffs übereinstimmt, fällt sofort in die Augen.

Das aus dem Pflanzengelb künstlich herstellbare Roth scheint demnach mehrfach in dem Pflanzenreiche fertig gebildet vorhanden zu sein.

XLVI.

Ueber die Constitution des Melampyrins.

Von

E. Erlenmeyer und J. A. Wanklyn.

Gilmer hat gefunden, dass der von Laurent aus einer von Madagascar eingeführten Zuckerart dargestellte *Dulcit* identisch ist mit dem von Hünefeld in *Melampyrum nemorosum* aufgefundenen und in noch verschiedenen anderen *Scrophularineen* enthaltenen *Melampyrin*.

Die Zusammensetzung des *Dulcits* wurde bisher schon durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt; die Elementaranalysen, welche Gilmer von dem *Melampyrin* gemacht hat, lieferten Resultate, welche ebenfalls mit dieser Formel stimmen. Gilmer macht aber darauf aufmerksam, dass dieselben auch mit zwei anderen Formeln, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in Uebereinstimmung gebracht werden könnten.

	$C_6H_{12}O_5$	$C_8H_{14}O_6$	$C_7H_{16}O_7$
C	39,47	39,56	39,62
H	7,90	7,70	7,55
O	52,63	52,74	52,83
	100,00	100,00	100,00

Um für die eine oder andere zu entscheiden, hat er eine Barytverbindung dargestellt, deren Analyse zu der Formel $C_6H_{12}Ba_2O_6$ führte. Die Molekulargrösse der beiden identischen Substanzen kann somit durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt werden.

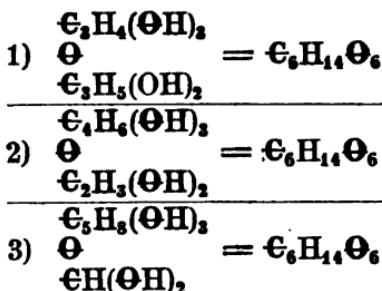
Da dem Mannit die gleiche Molekularformel zukommt, die Eigenschaften desselben aber von denen des Melampyrins sehr verschieden sind, so ist man wohl berechtigt die beiden Substanzen für Metamere zu halten.

Da die Ursache wahrer Metamerie nur auf eine ganz bestimmte Verschiedenheit in der atomistischen Constitution der betreffenden Substanzen zurückgeführt werden kann, so ist es jedenfalls von hohem wissenschaftlichen Interesse, diese Verschiedenheit nach Grad und Richtung so genau als möglich festzustellen.

Wenn wir die empirische Molekularformel des Mannits und des Melampyrins ins Auge fassen, so lässt sich auf Grund des Affinitätsgesetzes für Kohlenstoff und Sauerstoff eine ganze Reihe von Formeln aufstellen, durch welche bestimmte Verschiedenheiten in der atomistischen Constitution ausgedrückt werden. Wir wollen nicht alle hier denkbaren Verschiedenheiten aufzählen, weil uns doch für jetzt bezüglich der grössten Mehrzahl derselben die Mittel nicht zu Gebote stehen, für die eine oder andere mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Das eine, das zu entscheiden wir für möglich halten, ist die Frage, ob die 6 Atome Kohlenstoff in dem Melampyrin als ein nur durch Kohlenstoffaffinitäten verbundenes Ganze wirken, wie wir dies für den Kohlenstoff in dem Mannit nachgewiesen haben, oder ob mehrere Kohlenstoffgruppen von geringerer Anzahl von Atomen durch Sauerstoffaffinitäten zu einer Gruppe, zu einem Kohlenstoffsauerstoffkern verbunden sind.

Es liesse sich z. B. denken, dass das Melampyrin nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt wäre:



Würde man eine solche Substanz mit Jodwasserstoff behandeln, so könnten sich, vorausgesetzt, dass kein Sauerstoff mehr darin zurückbleibt, nur Derivate mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff bilden. Wir bekamen aus Melampyrin bei der Destillation mit Jodwasserstoff dasselbe Produkt, wie aus dem Mannit (s. d. J. LXXXVII, p. 123). Dadurch ist wohl sicher gestellt, dass das Melampyrin gerade so wie Mannit die Gruppe C_6 als Verbindungskern enthält und es ist zugleich damit noch eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von Gilmer gegebenen Molekularformel gewonnen.

Wir experimentirten in der folgenden Weise mit einem Melampyrin, das wir von E. Merck in Darmstadt bezogen hatten und über dessen Geschichte Herr Dr. G. Merck so freundlich war, uns Nachstehendes mitzutheilen: Das Melampyrin wurde aus dem Saft von *Melampyrum vulgatum* und *nemorosum* durch Fällen mit Bleizucker, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lauge zur Krystallisation und Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren dargestellt.

Vor Allem schien es uns von Wichtigkeit zu prüfen, ob das Präparat keinen Mannit enthielt. Wir benutzten hierzu die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit beider Körper in kaltem Wasser.

100 Theile Wasser lösen bei 16°	
von Mannit	von Melampyrin
16 Theile	3,4 Theile*).

*.) In der Originalabhandlung von Gilmer (Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 337) befindet sich ein Druckfehler, indem die Lösslichkeit des Dulcits in 100 Th. Wasser zu 32 statt zu 3,2 Th. und die des Melampyrins zu 34 statt zu 3,4 Th. angegeben ist.

Wir machten unter ganz gleichen Umständen eine Löslichkeitsbestimmung des Mannits und des Melampyrins, indem wir beide Körper in fein gepulvertem Zustande bei einer Temperatur von $16,5^{\circ}$ unter häufigem Schütteln mit einer zur Lösung der ganzen Portion unzureichenden Quantität Wasser mehrere Stunden in Berührung liessen, dann eine gewogene Menge der Lösung in einem Platintiegel im Wasserbade eindampften und trockneten. Wir erhielten folgende Resultate:

I. In 100 Theilen Wasser von $16,5^{\circ}$ waren 2,94 Theile Melampyrin gelöst.

II. In 100 Theilen Wasser von $16,5^{\circ}$ waren 16,07 Theile Mannit gelöst.

Hieraus ergiebt sich, dass unser Melampyrin von Mannit frei war. Um auch vollständig sicher zu sein, dass nicht irgend eine andere Substanz zugegen war, wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,3353 grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei unter Zusatz von saurem chromsauren Kali verbrannt:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden	39,33	7,90
berechnet	39,56	7,70

für die Formel $C_6H_{14}O_6$.

Einwirkung von Jodwasserstoff. Bei einem Versuche erhitzten wir 4 Grm. Melampyrin mit 60 C.C. Jodwasserstoff von 126° Siedetemperatur in einer Retorte im Kohlensäurestrom. Es wurde Jod in Freiheit gesetzt und es destillirte ein Oel über, schwerer als Wasser und vom Geruch des Hexyljodürs. Dieses wurde mit saurem schwefigsauren Natron von Jod befreit und gewaschen. So gereinigt zeigte es eine dunkelolivengrüne Farbe. Mit Wasser überdestillirt wurde ein nicht ganz farbloses, sondern schwach gelblich gefärbtes Destillat erhalten, das mit Chlorcalcium getrocknet 2 Grm. wog.

Bei einem anderen Versuche wurden 20 Grm. Melampyrin mit 230 C.C. Jodwasserstoff in der eben erwähnten Weise behandelt. Wir erhielten nur 5,5 C.C. rohes Destillat und nebenbei sehr viel verkohlte Substanz, die durch Einwirkung von Jod auf noch ungelöstes Melampyrin ent-

standen zu sein scheint. Das Oel wurde wie früher gereinigt und im Kohlensäurestrom mit Wasser destillirt. Auch diesmal zeigte sich das Destillat etwas gefärbt. Mit Chlorcalcium getrocknet wurde das Product für sich destillirt. Es fing bei 165° an zu sieden und das Gefäß war bei 175° trocken.

Analyse.

	Gefunden.	Berechnet.		
	I.	II.	III.	
Angewandte Substanz	0,2317	0,2338	0,5790	
Kohlenstoff	34,56	34,78		33,96
Wasserstoff	6,33	6,46		6,13
Jod *)			58,66	59,91

Zur weiteren Controle suchten wir aus dem erhaltenen Jodür Hexylen darzustellen. Zu dem Ende haben wir es mit weingeistigem Kali in einem zugeschmolzenen Rohre bei 100° erhitzt und bei der Destillation eine in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des Hexylens zeigte. Sie wurde gewaschen mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei weitem der grösste Theil ging zwischen 68°—70° über; unter 90° war das Gefäß trocken. Das Destillat unter Abkühlung mit Brom zusammengebracht zischte heftig, gab gegen Ende eine Spur Bromwasserstoff aus und lieferte ein Product schwerer als Wasser. Der geringe Ueberschuss von Brom wurde mit Natronlauge weggenommen, die Flüssigkeit gewaschen, getrocknet und analysirt.

0,2803 Substanz mit chromsaurem Blei und saurem chromsauren Kali verbrannt, gab 28,78 p.C. Kohlenstoff, die Formel $C_6H_{12}Br_2$ verlangt 29,51 p.C. (Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.) Die Kohlenstoffbestimmung fiel etwas zu niedrig aus, weil sich beim Verbinden des Hexylens mit dem Brom eine geringe Menge eines Substitutionsprodukts gebildet hatte. Sie lässt aber, abgesehen davon, dass das Olefin selbst den Siedepunkt des Hexylens hatte, keinen Zweifel darüber, dass das Bromür wirklich Hexylen-

*) Die Jodbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: das Jodür wurde mit Natriumalkoholat mehrere Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf dem Wasserbad erhitzt und das Jod als Jodsilber abgeschieden.

bromür war; denn das Bromür $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 26,09 und die Verbindung $C_7H_{14}Br_2$ erfordert 32,56 p.C. Kohlenstoff.

Aus dem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass das Melampyrin denselben Kohlenstoffkern enthält, wie der Mannit. Wenn man bedenkt, dass beide Körper unter dem Einfluss eines Reagens — der Jodwasserstoffsäure — einerlei Derivate liefern, so könnte man fast veranlasst werden, eine Allotropie oder vielleicht Dimorphie (also nur eine Verschiedenheit in der Anordnung der chemischen Moleküle, die in beiden Fällen die gleichen sein müssten), zwischen Mannit und Melampyrin anzunehmen.

Doch lässt sich andererseits verstehen, wie trotz der Uebereinstimmung in dieser Reaction eine Metamerie möglich ist. Man braucht sich nur zu denken, dass in dem einen Körper mit einer bestimmten Kohlenstoffaffinität Wasserstoff verbunden ist, während in dem andern Körper mit derselben Kohlenstoffaffinität 1 Sauerstoffaffinität vereinigt ist. Wenn man annehmen will, dass der Mannit der Formel $C_6H_8(OH)_5OH$ entsprechend zusammengesetzt ist, so könnte man das Melampyrin durch die Formel $C_6H_7(OH)_5HOH$ ausdrücken. In beiden Fällen würde die ans Ende gesetzte OHgruppe durch Jod ersetzt gedacht, während die anderen durch Wasserstoff substituirt und dadurch in beiden Fällen gleiche Producte gebildet werden müssten. Es ist leicht zu sehen, dass noch mehrere solche mit dem Mannit metameren Substanzen existiren können, aber es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass noch andere Körper existiren, welche theils zwischen dem Mannit und dem Glycerin liegen und die Kohlenstoffgruppe C_4 und C_5 enthalten, theils über den Mannit hinausgehn und von C_7 , C_8 , ..., etc. abstammen. Wir haben deshalb die Absicht, alle bis jetzt bekannte Zuckerarten und zuckerähnliche Substanzen näher zu untersuchen und vor Allem auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff zu prüfen.

Zunächst werden wir Pinit, Quercit, Phycit und Erythremannit, Inosit und Phaseomannit, Sorbit, Glycogen und ähnliche den eigentlichen Zuckern verwandte Substanzen vornehmen und wir hoffen in nicht sehr langer Zeit ausführliche Mittheilungen darüber machen zu können.

Nachschrift.

In Bezug auf die Abhandlung von de Luynes, über die Constitution des Erythrits (s. d. Journ. LXXXVIII, p. 256.) bemerken die Verfasser:

De Luynes hat sein Jodür im rohen Zustande sammt dem aufgelösten Jod mehrmals rectificirt und doch ein bei 120° sonstant siedendes Product erhalten. Uns ist es nicht gelungen, das vom Jod gereinigte Hexyljodür für sich ohne Zersetzung zu destilliren, es gelang uns nur ein reines Product zu erhalten, wenn wir das rohe Jodür mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom destillirten. Bekanntlich hat auch Buttlerow bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Mannit ein Product erhalten, das bei der Destillation Jodür lieferte, die aus Verbindungen verschiedener Alkoholradicale unter C_6 zu bestehen schienen. Wenn das Jodür aus dem Erythrit mit dem Jodür aus dem Mannit einige Analogie hat, so ist es nicht begreiflich, wie Verf. sein Rohproduct mehrmals ohne Zersetzung rectificiren konnte. Nach Privatmittheilungen eines Chemikers, der ebenfalls Jodwasserstoff auf Erythrit einwirken liess und kein constant siedendes Jodür bei der Rectification erhielt, zu schliessen, zersetzt sich das rohe Jodür aus dem Erythrit ähnlich wie das aus dem Mannit, wenn man es für sich destillirt.

Jedenfalls hätte Verf. wohl daran gethan, noch irgend ein Derivat seines Butyljodurs darzustellen und zu untersuchen. Sein Material musste wohl dazu ausreichen, wenn es möglich war, damit den Siedepunkt zu bestimmen.

Nach unseren schon im vorigen Herbste mitgetheilten Erfahrungen über das Hexyljodür ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Jodür aus dem Erythromannit mit weingeistigem Kali behandelt, ein Olefin liefert. Nach unsern kürzlich angestellten Versuchen, über welche wir demnächst ausführlicher berichten werden, erhält man aus dem Hexyljodür einen Alkohol, der sich von dem von Faget aufgefundenen unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt bei ungefähr 136° , nicht bei 151° . Mit Schwefelsäure liefert er keine Hexylschwefelsäure, sondern eine Verbindung C_nH_{2n} , welche nicht Hexylen, sondern wahrscheinlich Dihexylen ist. Verf.

würde ohne Zweifel ähnliche Erfahrungen gemacht und nicht einen Alkohol erhalten haben, wie der von Würtz aus rohem Fuselöl dargestellte Butylalkohol, sondern ein mit diesem isomeres Product.

XLVII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Wachses von *Myrica cerifera*.

Die Gelegenheit, welche sich G. E. Moore darbot, dieses Wachs in völlig unverfälschtem Zustande untersuchen zu können, ist Veranlassung gewesen, dasselbe nach der Methode der fractionirten Fällung zu analysiren. (Sillim. Am. Journ. (2) XXXIII, No. 99, p. 313.)

Das Wachs aus der Frucht von *Myrica cerif.* macht in den Vereinigten Staaten Nordamerika's schon seit langen Jahren einen beschränkten Handelsartikel aus, der unter den Namen Myrthenwachs (*myrthewax*) Kerzenbeerewachs (*candle-berry-wax*) und Lorbeerentalg (*bay-berry tallow*) bekannt ist. Es findet sich reichlich als weisser Ueberzug auf den kleinen kugelrunden Nüssen der Pflanze. Man gewinnt es, indem man die in grobe Säcke gefüllten Beeren in kochendes Wasser taucht, das dabei an der Oberfläche sich sammelnde Wachs abschöpft und in Formen giesst. So kommt es in den Handel und findet theils als Schmiermittel an Maschinen, theils als Zusatz bei Kerzenfabrikation, theils als volksthümliches Heilmittel Anwendung.

In Bezug auf die Literatur führt der Verf. an, dass sich mit der Untersuchung dieses Wachses beschäftigt haben Alexandre (*histoire de l'Acad.* 1722 u. 1725, p. 11. 39.), Toscan (Nichols. Journ. IV, 189), John (chem. Unters. III, 38), C. L. Cadet (*Ann. de Chim.* 1802. XLIV, 140), Lewy (Handwörterbuch d. Chem. V, 413), Bostock (Nichols. Journ. IV, 180), Chevreul in seinem bekannten Werke *sur les corps gras*.

Das Material, welches der Verf. in Untersuchung nahm, bestand theils in der künstlichen Waare, theils in einer von E. W. Blake selbst aus der Frucht dargestellten Probe. Beide stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein. Die Handelswaare ist graugelb bis dunkelgrün, riecht balsamisch gewürhaft und zwar mehr in den dunkel als in den hell gefärbten Varietäten, hat aber, abgerechnet diese Ungleichheiten, in den wesentlichen Eigenschaften nichts Abweichendes. Specif. Gew. = 1,004—1,006. Schmelzpunkt 47° bis 49° C. Es ist härter und brüchiger als Bienenwachs, löst sich (nach Bostock) in 20 Theilen siedenden Alkohols, vom Wachs gelien jedoch nur $\frac{1}{2}$ in die Lösung. Siedender Aether löst mehr als $\frac{1}{2}$ seines Gewichts vom Wachse und Terpenthiol etwa 6 p.C.

Mit Kalilauge liefert das Wachs leicht eine duftig reichende Seife, leicht in Wasser löslich, deren fette Säuren bei 61° C. schmelzen, sich leicht in Alkohol lösen und aus dieser Lösung durch Bleizucker völlig niedergeschlagen werden. Aether zieht aus der Bleiseife kein Bleisalz aus sondern nur unverseiftes Wachs. Es enthält also keine Oleinsäure (Chevreul muss demnach mit verfälschter Waare gearbeitet haben.) Der wässrige Auszug von dem mit Bleiglätte verseiften Wachs enthält Glycerin, aber wenig im Verhältniss zum Wachs.

Zwei Pfund Wachs wurden mit Kalilauge verseift, die Seife mit Schwefelsäure zerlegt, die fetten Säuren gehörig gewaschen und mit viel Wasser der Destillation unterzogen. Der Schmelzpunkt der Säuren war 60° C. und die wenigen Tröpfchen, die mit Wasser übergingen, schmolzen ebenfalls bei 60° C.

100 Grm. der Säuren in Alkohol bis nahe zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wurden in folgender Weise der fractionirten Fällung unterworfen. $\frac{1}{2}$ der Lösung wurde so genau als möglich mit gesättigter alkoholischer Lösung von essigsaurem Blei ausgefällt und das Ganze, Niederschlag sammt Flüssigkeit, zurück in die restirenden $\frac{1}{2}$ gegossen, im Kochen erhalten, bis der Niederschlag wieder gelösst war und nun wieder auf das ursprüngliche $\frac{1}{2}$ Volumen gebracht. Der beim Erkalten sich absondernde

Niederschlag war die erste Fraction. Auf analoge Weise wurden aus dem Filtrat noch weitere 8 Fractionen dargestellt, im Ganzen also 9. Der letzte Antheil, der durch essigsaures Blei nicht mehr fiel, enthielt die Aethyläther der fetten Säuren neben wenig freien.

Die Fractionen 1, 2, 3, 7 und 9 wurden mit kochender verdünnter Salzsäure zersetzt und die gewaschenen Fettsäuren hatten folgende Schmelzpunkte: aus 1 = 60,5° C., aus 2 = 61°, aus 3 = 61°, aus 7 = 55°, aus 9 = 50°. Jede der fetten Säuren-Fraction wurde aus Alkohol krystallisiert bis zu constantem Schmelzpunkt. Dieser betrug 62° C. war also der der *Palmitinsäure*.

Die alkoholischen Mutterlaugen, aus denen sich keine Palmitinsäure mehr ausschied, wurden zur Zerstörung der Aetherarten mit Kalilauge verseift, die Säuren wieder abgeschieden, in Alkohol gelöst und wie vorher krystallisiert. Die Krystalle hatten den Schmelzpunkt 43° C., bestanden also anscheinend aus *Laurinsäure*. Die 10. Fraction bestand fast nur aus Laurinäther.

Ein Pfund der rohen fetten Säuren mit wenig kochendem Alkohol wiederholt behandelt, hinterliess einen bei 62° C. schmelzenden Antheil und die vereinten weingeistigen Auszüge gaben, zur Krystallhaut verdampft und von der angeschossenen Palmitinsäure abgegossen, schliesslich nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation eine Lösung, die verseift eine Fettsäure von 43° C. Schmelzpunkt lieferte.

Beide Säuren wurden jedoch für sich fernerhin durch Lösen in Weingeist, Filtriren durch Thierkohle, Verseifung Abgiesung u. s. w. gereinigt und so fast vollkommen rein erhalten.

Mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben sie folgende procentige Zusammensetzung:

	Palmitins.	Berechnet		Laurins.	Berechnet
C ₃₂	74,96	75,00	C ₂₄	72,21	72,00
H ₃₂	12,87	12,50	H ₂₄	12,06	12,00
O ₄		12,50	O ₄		16,00

Die Laurinsäure ätherifloirt sich bei gewöhnlicher Tem-

peratur viel leichter als die Palmitinsäure und der Laurinäther ist nur durch sehr concentrirte Kalilauge zersetzbar.

Das reine palmitinsaure Silberoxyd wird durch Reiben so gewaltig elektrisch, dass es aus dem Achatmörser herausfliegt und am Pistill hängen bleibt.

Das mit siedendem Alkohol wiederholt behandelte Wachs hinterliess einen Rückstand, der mehrmals aus heissem Aether unkrySTALLISIRT die Eigenschaften des reinen Palmitins besass.

Darnach besteht das Wachs von *Myrica cerif.* aus $\frac{1}{2}$ Palmitin und $\frac{1}{2}$ freier Palmitinsäure, gemischt mit ein wenig Laurinsäure oder Laurin. [Der Verf. hat aber das in Alkohol Gelöste nicht auf Anwesenheit von Glycerin untersucht. Auch ist Palmitin nicht ganz unlöslich in heissem Alkohol. D. Redact.]

Die empfehlenswerthe Anwendbarkeit des *Myrica*-Wachses als Leuchtmeterial und sein viel geringerer Preis als der des Bienenwachses, verdient mehr Aufmerksamkeit auf den Anbau der Pflanze zu ziehen. Dieselbe kommt auf dem armseligsten Boden in der Nähe der See fort, wo nichts Anderes mehr gedeiht und ist sehr hartlebig.

XLVIII.

Umwandlung der sogenannten Nitrile.

Während es schon vor einiger Zeit gelungen war, von den Cyanverbindungen der Alkoholradicale (den sogen. Nitriilen) aus, zu der Säure des nächst höheren Gliedes einer homologen Reihe zu gelangen, also Kohlenstoff zu einer chemischen Verbindung zu addiren, fehlte bis jetzt noch eine Methode, um gleichzeitig Wasserstoff in eine derartige Verbindung einzuführen und so irgend eine Verbindung des in der homologen Reihe nächsthöheren Alkoholradicals zu erzeugen. Eine solche Methode ist von O. Mendius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 129) aufgefunden in der Behandlung der Nitrile mit Wasserstoff in *statu nascendi*.

Behandelt man ein Nitril in saurer Lösung mit Zink, so nimmt es so viel Wasserstoff auf, dass es in die Aminbase übergeht, welche dem Alkoholradical des im Nitril vorhandenen Kohlenstoffgehalts zugehört, nach dem allgemeinen Schema:



Die Ausführung dieser Umwandlung geschieht durch Behandlung einer wässrigen Lösung des Nitrils mit Schwefelsäure und Zink oder einer weingeistigen mit Salzsäure und Zink, derartig, dass der sich entwickelnde Wasserstoff in Condensationsgefassen das etwa mitgerissene Nitril absetzen musste, und die vom Zink abgezogene Lösung ebenfalls durch vorgängige Destillation von dem noch nicht umgewandelten Nitril befreit wurde, ehe man aus ihr die neugebildete Base abschied. Das Letztere ist sehr umständlich, wenn man Salzsäure angewendet hat, und auch nicht eben sehr einfach, wenn Schwefelsäure gedient hat, weil in Glasgefassen, die zur Entfernung der Base durch Kalk oder Natron nöthige Hitze nur schwer gegeben werden kann. Man krystallisiert desshalb zuerst die Hauptmasse des Zinkvitriols aus, wäscht die Krystalle mit Alkohol und fügt dieses Waschmittel zu der Mutterlauge, wodurch ein weiterer Antheil Zinkvitriol fällt, entfernt den Weingeist durch Destillation und fällt aus der Flüssigkeit nach Zusatz von essigsaurem Natron den Rest Zink mittelst Schwefelwasserstoffs. Schliesslich wird die Base durch Kalk oder Natron frei gemacht, abdestillirt, in Salzsäure aufgefangen und nach bekannten Methoden von einer kleinen Menge Salmiak durch Alkohol getrennt.

Die auf solche Art dargestellten Basen sind folgende:

1) *Propylamin*. Das dazu erforderliche Cyanäethyl war aus ätherschwefelsaurem Kali und Cyankalium destillirt, mit Salpetersäure geschüttelt und rectificirt. Es hatte constant 96° Siedepunkt und wurde mit dem 36 fachen Gewicht Wasser und dem 4 fachen Gewicht Schwefelsäure oder mit dem 14 fachen Gewicht Alkohol, dem 5,5 Gewicht Wasser und dem 14 fachen Salzsäure von 1,1 spec. Gew. der Einwirkung des Zinks unterworfen. In Folge der Flüchtigkeit

des Cyanäthyls lieferte diess nur $\frac{1}{2}$ seines Gewichts Ausbeute an Propylamin.

Das *salzaure Propylamin* ist gelblich, blättrig krystallinisch, sehr zerfliesslich, leicht in Alkohol, kaum in Aether löslich, schmilzt wenig über 100° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Es kann gut krystallisiert erhalten werden aus einer heissen concentrirten Lösung in starkem Alkohol.

Das Doppelsalz mit Platinchlorid, $C_6H_5NHCl \cdot PtCl_4$, scheidet sich als goldglänzende Blättchen aus, wenn mässig concentrirte Lösungen des vorigen Salzes mit Platinchlorid vermischt werden. Die Krystalle lösen sich in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, und scheiden sich aus langsam erkaltender gesättigter Lösung in grossen schieff rhombischen Tafeln aus, die in Aether völlig unlöslich sind.

Das *Propylamin* destillirt man aus der concentrirten Lösung der salzauren Verbindung mittelst Kalhydrats in Stücken ab. Ueber Kalhydrat entwässert ist das Destillat wasserhell, stark lichtbrechend, von stark ammoniakalischem, eigenthümlichen Geruch, verschieden von dem des Trimethylamins. Siedepunkt 49,7° (corrigirt). Die Base brennt mit leuchtender Flamme und löst sich reichlich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Die Lösung fällt die Salze des Eisenoxyds, Kupferoxyds, Bleioxyds, Nickel-, Kobalt- und Quecksilberoxyds, ohne eines dieser Oxyde zu lösen, dagegen wird der in Silbersalzen entstandene Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst.

Schwefelsaures Propylamin ist ein krystallinisches sehr zerfliessliches Salz.

Die Entscheidung über den Zweifel, ob das Propylamin wirklich eine Aminbase, $(C_6H_5)H_2N$, sei, und nicht etwa eine Imidbase, $(C_2H_5)(C_4H_5)HN$, fand der Verf. in der Behandlung der Base mit Jodäthyl.

Propyltriäthylammoniumjodür. Wird das Propylamin wiederholt mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre bei 100° behandelt, so erhält man als Endproduct eine krystallinische, aus Alkohol in fettglänzenden Blättern oder langen Nadeln sich abscheidende Verbindung $C_6H_7(C_4H_5)_3NJ$, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether

lässt, nicht zerfliesst und nicht durch Kalilauge zersetzt wird. — Durch Silberoxyd lässt sich eine stark ätzende Lösung der Base frei machen, aber nicht in fester Gestalt die Base erhalten.

Das *Platindoppelsalz*, $C_6H_7(C_4H_5)_2NCl + PtCl_2$, krystallisiert aus wässriger Lösung in schönen orangerothen harten Oktaëdern, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich gut, in Aether nicht lösen.

2) *Methylamin* aus Blausäure darzustellen, gelingt nicht so leicht, als der früher beschriebene Process, und die Ausbeute beträgt nicht mehr als 10 p.C. Der Grund davon liegt wohl in der grossen Flüchtigkeit des Cyanwasserstoffs in dem Wasserstoffstrom. Der abdestillirten Base ist Ammoniak beigemischt, und die Scheidung der salzauren Verbindungen durch Alkohol ergab ungefähr $\frac{1}{2}$ Salmiak. Das *salzaure Methylamin* war blättrig, sehr zerfließlich, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, und wurde durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure in grossen quadratischen Tafeln gewonnen. — Das *Platindoppelsalz* bildete dunkelgoldgelbe sechsseitige Tafeln $(C_2H_5)_2H_2NCl + PtCl_2$, löslich in Alkohol, nicht in Aether.

3) *Aethylamin* wurde aus Cyanmethyl gewonnen, welches durch Destillation des Acetamids mit wasserfreier Phosphorsäure bereitet war. Das *salzaure Salz* war blättrig, stark hygroskopisch, unter 100° schmelzbar, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Die durch Kali daraus abgeschiedene Base verdichtete sich bei $+6^\circ$ zu einer Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch mit allen Eigenschaften des Aethylamins, dessen Identität durch Analyse des Platindoppelsalzes $N(C_4H_5)H_3Cl + PtCl_2$, seine Bestätigung fand.

4) *Amylamin*, aus dem durch Destillation des Valeramids mit wasserfreier Phosphorsäure bereiteten Butylecyanür dargestellt, gab eine *salzaure Verbindung* in weissen luftbeständigen Blättchen, leicht in Wasser und Alkohol löslich und mit Platinchlorid ein Doppelsalz in goldgelben Blättchen, $N(C_{10}H_{11})H_3Cl + PtCl_2$, liefernd.

Die Base ist ein dünnflüssiges Liquidum.

5) Aus *Benzonitryl* (Cyanphenyl) entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_9N$, welche mit Salzsäure ein in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösliches Salz liefert. Dieses krystallisiert aus Wasser in grossen quadratischen Tafeln, die leicht schmelzen und sublimiren. Die Lösung reagiert sauer und nicht auf Fichtenholz. Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}NCl$. Das Goldchloriddoppelsalz bildet lange goldgelbe Nadeln, das Platindoppelsalz hellgelbe dünne Tafeln, $C_{14}H_{10}NCl + PtCl_2$, die schwer in Alkohol löslich sind. Das aus Weingeist anschiesende Quecksilberchloriddoppelsalz strahlig vereinte Nadeln.

Die aus der salzauren Lösung durch Kali abgeschiedene Base sammelt sich als farbloses dünnes Oel auf der Oberfläche an, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, löst sich in kaltem Wasser leichter als in heissem und hält sich unverändert beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen. An der Luft zieht sie Kohlensäure an und wird zu seideglänzenden Nadeln. Sie riecht aromatisch, bildet um einen mit Salzsäure befeuchteten Stab Nebel, reagiert alkalisch und fällt die Salze des Eisenoxyds, Zinkoxyds und der Thonerde. Siedepunkt (corrigirt) zwischen 182,5 und 187,5°. Mit Chlorkalklösung färbt sie sich nicht, mit Salpetersäure erhitzt riecht sie nach Bittermandelöl.

Das zu der Darstellung erforderliche Cyanphenyl wurde aus Benzoësäure bereitet, die in Benzoëther, dann mit Ammoniak in Benzamid übergeführt und das Benzamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt wurde.

Aus den Eigenschaften der Base $C_{14}H_9N$ ergibt sich, dass dieselbe weder Toluidin noch Methylamin sein kann mit denen sie isomer ist. Es gibt aber auch noch eine dritte Isomerie: das von Anderson beschriebene Lutidin (s. dies. Journ. LIV, 41). Ob die neue Base mit diesem identisch sei, ist fraglich, obgleich bedeutende Differenzen im Siedepunkte obwalten.

Die dargelegten Resultate der Versuche des Verf., welche eine directe Addition von Wasserstoff zu den Nitrilen nachweisen, sind überdiess auch in so fern beachtens-

werth, als sie den Weg gebahnt haben, auf dem man von einer Säure zu dem ihr zugehörigen Alkohol gelangen kann, da es durchschnittlich ohne Schwierigkeit gelingt, das der Säure entsprechende Nitril und daraus mittelst salpetriger Säure die salpetrigsaure Aetherart des Alkohols zu bereiten. Sie zeigen auch, wie man allmählich von einem niedrigeren Gliede in der Alkoholreihe vermittelst der Cyanverbindungen in die Base des um C₂ höher stehenden Gliedes der Reihe gelangen und so allmählich aufsteigen kann, so weit sich noch Cyanverbindungen irgend eines Alkohols darstellen lassen.

Das Verhalten der Nitrile gegen nascirenden Wasserstoff veranlasst den Verf. zu einer von der jüngsten Ansicht abweichenden über die rationelle Zusammensetzung der Nitrile. Er nimmt nicht, wie bisher üblich und unzweifelhaft nachweisbar ist, dieselben als Cyanüre organischer Radicale an, sondern stellt sie unter die Verbindungen des Ammoniaktypus als N(C_{2n}H_{2n-1}), worin der Kohlenwasserstoff als 3 atomiges Radical fungirt. Dieses Radical wird durch Einverleibung von O₂ wieder einatomig (wie es der Uebergang eines Nitrils vermittelst Kalis in die Säure C₂H₂₋₁O₂ und Ammoniak lehrt) und durch Addition von H₂ geht es ebenfalls in ein einatomiges Radical (C_{2n}H_{2n+1}) von demselben Kohlenstoffgehalt über.

XLIX.

Bereitung des salpetersauren Holzäthers und der Methylbasen.

In derselben Weise wie er das Aethylamin u. s. w. darstellte, hat Carey Lea (Sill. Journ. XXXIII. No. 98. p. 227) auch die Methylbasen aus dem salpetersauren Methyloxyd gewonnen. Wenn Ammoniak und das Methylnitrat in zugeschmolzenen Röhren bis 80 oder 90° C. erhitzt werden, so ist die Zersetzung schon in wenigen Stun-

den beendet. Aber sie geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, nur in längerer Zeit (4—5 Tage). Die Lösung enthält mehrere Methylbasen, deren Trennung sehr schwierig und vom Verf. noch nicht befriedigend gefunden ist.

Die Darstellung des salpetersauren Methyloxyds aus Salpeter, Holzgeist und Schwefelsäure ist selbst in sehr geräumigen Flaschen durchaus nicht ausführbar. Die Operation endet stets, selbst ohne Anwendung von Wärme, mit heftiger Explosion. Dagegen gelingt sie leicht und gefahrlos auf folgende Art: Man erhitzt in einer Literflasche 200 C.C. reinen Holzgeist mit 40 Grm. salpetersaurem Harnstoff, und wenn dieser gelöst ist, setzt man 150 C.C. reine Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. zu, destillirt bis auf $\frac{1}{3}$ ab, fügt von Neuem 170 C.C. Holzgeist und 130 C.C. Salpetersäure hinzu, destillirt wieder so weit wie vorher ab und endet mit dem Zusatz von 150 C.C. Holzgeist, 110 C.C. Salpetersäure und 10 Grm. salpetersaurem Harnstoff, wiederum bis $\frac{1}{3}$ destillirend. Dann hat man alles salpetersaure Methyloxid in der Vorlage.

Bei dieser Operation bildet sich keine Spur Blausäure, wie oft angegeben wird, wenigstens nicht bei Anwesenheit von Harnstoff.

Die Ausbeute von 420 Grm. Holzgeist, welche mit einer Salzlösung geschüttelt wurde, waren 300 Grm. rohes Methylnitrat, welches man mit einer verdünnten Lösung eines kohlensauren Alkalis schüttelt.

Die Abscheidung und Trennung des Methylamins im reinen Zustande aus der obengenannten Flüssigkeit bewerkstelligte der Verf. auf folgende Art (Sill. Journ. (2.) XXXIII. No. 99. p. 366). Die Lösung der verschiedenen Basen wurde mit Aetzkali oder Kalk destillirt, das in Wasser aufgefangene Product genau mit Oxalsäure neutralisiert und zur Trockne verdampft. Die Oxalate kochte man mit viel 94 proc. Weingeist und filtrirte nach völiger Erkaltung; dabei blieb das oxalsäure Ammoniak auf dem Filter. Das Filtrat sondert sich beim freiwilligen oder gelinden Verdunsten in zwei Schichten, von denen die untere bald krys-

tallinisch wird. Beim Verdampfen der Mutterlauge scheidet sich noch mehr Salz aus.

Die perlglänzenden Krystallblätter werden durch Kochen mit Alkohol oder Aether-Alkohol gereinigt, indem man völlig erkalten lässt. Dabei scheidet sich reines oxalsaures Methylamin aus. Dieses wird durch Digestion mit salpetersaurem Baryt in Nitrat verwandelt und letzteres mit Aetzkali trocken destillirt.

Der Rückstand von den Oxalaten in Lösung giebt beim Verdampfen noch Methylaminsalz und dann ein Gemenge, welches nicht zu trennen war.

Zu den schon bekannten Reactionen des Methylamins fügt der Verf. noch folgende hinzu: es erzeugt einen weissen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag in Cerchlorür, salpetersaurem Ceroxydul, schwefelsaurer Zirkonerde und Beryllerde, einen weissen im Ueberschuss löslichen in Alaunlösung, einen rothbraunen unlöslichen in Antimonchlorür, einen röthlichen im Molybdänchlorid, einen fleischfarbigen im Palladiumchlorür, einen braunen im Ruthensesquichlorür, keinen im Molybdänchlorür und Platinchlorür.

Am bezeichnendsten ist das Verhalten gegen Molybdänchlorür, welches weder vom Ammoniak, noch Aethylamin, noch Biäthylamin getheilt wird.

Der *fleischfarbige*, nadelförmige Niederschlag, welchen überschüssige wässrige Methylaminlösung im Palladiumchlorür erzeugt, ist eine Verbindung, welche erst nach einigen Augenblicken sich ausscheidet. Ueber Schwefelsäure getrocknet besteht sie aus C_2H_5N , $PdCl + \dot{H}$ mit 42,45 p.C. Palladium (berechnet 41,38).

Wenn dagegen Methylamin nicht im Ueberschuss zugesetzt wird, oder wenn die vorige Verbindung mit einem Ueberschuss saurer Palladiumchlorürlösung behandelt wird, so bildet sich eine tiefbraune Flüssigkeit, aus der sich bei gehöriger Concentration braunrothe, leicht in Alkokol und Wasser lösliche Blätter ausscheiden. Diese scheinen aus dem Doppelsalz $C_2H_5NCl + PdCl$ zu bestehen.

Pikrinsaures Methylamin krystallisiert in hellgelben büschel-förmig vereinten Blättern oder bernsteingelben schiefen

Prismen und hexagonalen Platten. Erhitzt wird es dunkler, schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit und brennt weiterhin mit weisser Flamme ab, einen kohligen Rückstand hinterlassend. Es löst sich mässig in Wasser und Weingeist.

L.

Zersetzung des Cyanallyls durch Kalihydrat.

In derselben Weise wie das Cyanäthylen in Bernsteinsäure umgewandelt wurde (s. dies. Journ. LXXXVI, 187) hat M. Simpson auch die Zerlegung des Cyanallyls vorgenommen (*Proceed. of the Royal Soc. XII*, 236).

Es wurde 1 Aeq. Allyltribromür, $C_6H_5Br_3$, mit 3 Aeq. Cyankalium in einer beträchtlichen Menge Weingeist gelöst, der Wasserbadhitze in gut verschlossenem Gefässe 16 Stunden lang ausgesetzt. Nachdem fast alles Kaliumsalz in Bromid verwandelt war, wurde die alkoholische abgegossene Lösung in einem Kolben mit Kalistücken eine Zeit lang gekocht, indem man den Alkohol wieder zurückfliessen liess. Als sich kein Ammoniak mehr entwickelte, destillirte man den Weingeist ab und behandelte den Rückstand vorsichtig mit überschüssiger Salpetersäure, wobei eine schwarze Masse zerstört wurde. Aus dem bei niedriger Temperatur zur Trockne gebrachten Rückstand zog Alkohol eine organische Säure aus, welche mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbersalz gefällt wird. Schliesslich zersetzte man das Silbersalz durch Schwefelwasserstoff und krystallisierte die Säure zwei Mal aus Wasser um.

Die farblosen Krystalle der Säure bestanden aus $C_{12}H_8O_{12}$, in 100 Th.:

	Berechnet.
C	41,24
H	4,82

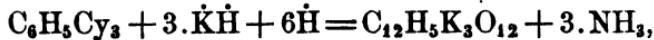
Sie lösten sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, hatten einen angenehm sauren Geschmack, schmolzen bei 185° C. und zersetzen sich in hoher Temperatur. Ihre Lösung fällt essigsaures Bleioxyd reichlich, der Niederschlag löst sich in starker Essigsäure. Ihre neutralen Salze fallen Eisenchlorid rothbraun, aber weder Chlorbaryum noch Chlorcalcium, wenn nicht Alkohol zugefügt wird. Sie gleicht also in so weit der Bernsteinsäure, unterscheidet sich aber durch das Verhalten gegen Wärme im freien Zustande.

Das Silbersalz bestand aus $C_{12}H_5Ag_3O_{12}$. Darnach erscheint die Säure dreibasisch, doch will der Verf. noch weitere Belege dafür beibringen.

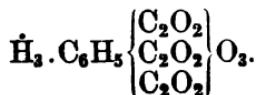
Dass die Salpetersäure im obigen Verfahren bei Gewinnung der Säure nicht irgend wie zur Entstehung derselben beigetragen, lehrten Versuche ihrer Abscheidung mittelst anderer Säuren.

Das Allyltricyanür, welches augenscheinlich zur Bildung der Säure als Ausgangspunkt gedient, konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Wenn die alkoholische Lösung, die es enthielt, verdampft wurde, hinterblieb eine schwarze theerartige Substanz, aus der Aether einen braunen in Wasser leicht löslichen Körper auszog. Dieser gab beim Erhitzen mit Natrium Cyannatrium, mit Kalihydrat Ammoniak und eine Säure, mit Salzsäure Salmiak und eine Säure — offenbar dieselbe wie oben.

Die Zersetzung des Cyanallyls fand demnach so statt:



und die neue Säure hat nach dem Kohlensäuretypus die rationelle Formel:



LI.

Ueber Caproylwasserstoff und dessen Abkömmlinge.

Bei der Untersuchung des amerikanischen Erdöls, welches jetzt in grossen Massen auf den Markt kommt, haben J. Pelouze und A. Cahours (*Compt. rend. t. LIV*, p. 1241) in reichlicher Menge einen Kohlenwasserstoff gefunden, dessen Zusammensetzung und ganzes Verhalten das des *Caproylwasserstoffs*, $C_{12}H_{18}H$, ist.

Er ist der flüchtigste Anteil in jenem Gemenge von Kohlenwasserstoffen und zugleich der überwiegende. Er siedet bei 68° und geht als farblose klare Flüssigkeit von ätherischem Geruch und 0,669 spec. Gew. bei $+16^{\circ}$ über. Seine Dampfdichte ist 3,05, entsprechend 4 Vol. von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}$. In Wasser unlöslich, löst er sich reichlich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzin und verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten. Seinerseits ist er ein vortreffliches Lösungsmittel für Talg, Alkohol, Stearin, Margarin, Paraffin, fette Oele und fette Säuren, Nitrobenzid, Phenylalkohol, auch für Anilin in der Wärme. Er fängt leicht Feuer und verbrennt mit heller Flamme.

Von stärkster Schwefelsäure, selbst rauchender, von wasserfreier Phosphorsäure und rauchender Salpetersäure wird der Caproylwasserstoff nicht merklich angegriffen.

Mit Chlor liefert er, so weit bis jetzt erforscht, fünf Verbindungen: $C_{12}H_{18}Cl$, $C_{12}H_{12}Cl_2$, $C_{12}H_{11}Cl_3$, $C_{12}H_{10}Cl_4$ und $C_{12}H_8Cl_6$, von denen die ersten das *Caproylchlorür*, der Chloräther des Caproylalkohols, ist. Dieses Chlortür ist der Ausgangspunkt geworden für die Darstellung mehrerer Derivate des Caproylalkohols und des letzteren selbst.

Caproylsulfür. Durch Digestion einer weingeistigen Schwefelkaliumlösung mit Chlorcaproyl in verschlossenen Gefäßen bildet sich Chlorkalium, und die weingeistige Lösung giebt bei der Destillation Schwefelcaproyl als farblose stinkende Flüssigkeit, $C_{12}H_{18}S$, von etwa 230° Siedepunkt.

Das Schwefelwasserstoff-Caproylsulfür, $C_{12}H_{14}S_2 = C_{12}H_{12}S + HS$, ist eine klare Flüssigkeit vom Geruch des Mercaptans und $145 - 148^\circ$ Siedepunkt, welche aus Chlorcaproyl und Kaliumsulfhydrat erhalten wird. Sie erhitzt sich mit Quecksilberoxyd und liefert eine schleimige höchst übelriechende Verbindung; mit den alkalischen Metallen giebt sie weisse krystallisierte Verbindungen. Durch Salpetersäure wird sie in eine syrupsartige Säure verwandelt, die mit Baryt ein krystallisirbares Salz giebt.

Caprolycyanür, aus Chlorcaproyl und Cyankalium dargestellt, ist eine braune Flüssigkeit, nach der Destillation farblos, vom Geruch des Aethylcyanürs, welche durch kochende Kalilauge unter Ammoniakentwickelung eine Säure bildet, die sich ölig ausscheidet.

Caproyljodür, $C_{12}H_{12}J$, ist eine klare farblose Flüssigkeit vom Geruch des Jodamyls und $172 - 175^\circ$ Siedepunkt. Sie bräunt sich rasch an der Luft und giebt mit essigsaurem Silberoxyd den

essigsauren *Caproyläther*, $\frac{C_{12}H_{12}}{C_4H_3O_2} \} O_2$, eine farblose Flüssigkeit von 145° Siedepunkt, leichter als Wasser.

Caproylalkohol. Durch Zersetzung des essigsauren Caproylathers mit concentrirter Kalilauge erhält man den betreffenden Alkohol, welcher ähnlich wie Fuselöl riecht und bei 150° siedet, eine Substanz, welche schon vor längerer Zeit Faget in gewissen Sorten Tresterbranntweins in sehr geringen Mengen entdeckte.

Caproylamin und *Dicaproylamin* bilden sich gleichzeitig, wenn Chlorcaproyl mit weingeistiger Ammoniaklösung bei 100° digerirt wird.

Das *Caproylamin*, $C_{12}H_{15}N$, ist eine aromatisch-ammoniakisch riechende farblose Flüssigkeit von ätzendem Geschmack und $124 - 128^\circ$ Siedepunkt. Sie löst sich ziemlich gut in Wasser, giebt mit Salzsäure farblose Blätter, $C_{12}H_{15}NHCl$, und mit Platinchlorid das Doppelsalz $C_{12}H_{15}NHCl, PtCl_2$. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf die Base entstehen äthylirte und methylirte Basen.

Das *Dicaproylamin*, $C_{24}H_{21}N = C_{12}H_{13}\left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_{12} \\ H \end{array} \right\} N$, destillirt bei $190-195^{\circ}$, löst sich weniger in Wasser als die vorige Base und riecht weniger stark als diese. Sein Platinsalz besteht aus $C_{24}H_{21}NHCl$, $PtCl_2$.

Brom wirkt anders auf *Caproylwasserstoff* ein als Chlor. Es zersetzen sich nicht je 2 Aeq. Brom mit 1 Aeq. des Kohlenwasserstoffs, sondern je 4 Aeq. Brom mit 1 Aeq. Das Product, welches dabei nach dieser Gleichung:



entsteht, ist

Bromcaprolylbromür, $C_{12}H_{12}\left\{ \begin{array}{l} Br \\ Br \end{array} \right\}$, eine gelblich-braune Flüssigkeit von $210-212^{\circ}$ Siedepunkt und höherem spec. Gew. als Wasser.

LII.

Notizen.

1) Ueber die Zusammensetzung des amorphen Niederschlages in gesundem Urin

äussert sich Prof. Heintz in einem Briefe an Dr. Bence Jones mit Bezug auf dessen Abhandlung über den gleichen Gegenstand (dies. Journ. LXXXVIII, p. 153) wie folgt:

„Sie geben an, dass ich den Niederschlag als eine Mischung von verschiedenen sauren harnsauren Salzen, die durch die Gegenwart anderer Substanzen im Urin in der Form modifizirt sind, betrachte. Ich habe diess nirgends gesagt. In Müller's Archiv 1845, p. 238 sage ich mit Beziehung auf meine Versuche: „Es ist also gewiss, dass der amorphe Niederschlag immer harnsaures Ammoniak, harnsaures Natron und harnsaure Magnesia enthält“, und p. 260: „da ich schon gezeigt habe, dass der feine amorphe Absatz aus einer Mischung von harnsaurem Natron, harn-

saurem Kalk und harnsaurer Magnesia besteht, und dass er nicht nur dieselben Eigenschaften, sondern auch die selbe Zusammensetzung hat wie der künstlich bereitete Niederschlag, so ist der Grund, aus welchem das natürliche Sediment als feines amorphes Pulver abgesetzt wird, sehr einleuchtend. Dieser Grund ist die gleichzeitige Fällung der drei Salze, von welchen das eine, das Kalksalz, wie ich gezeigt habe, stets als feines amorphes Pulver fällt, während Ammoniak- und Natronsalz, wenn sie gleichzeitig aus einer Lösung, welche Kochsalz enthält, wieder abgesetzt werden, zwar häufig als feines Pulver fallen, meistens aber grössere oder kleinere mikroskopische Massen bilden.

Hieraus ergiebt sich, dass ich die gleichzeitige Fällung der verschiedenen harnsauren Salze als die Ursache der Bildung des amorphen Niederschlages ansehe, und dass ich nicht der Meinung bin, es hänge dieselbe von der Gegenwart anderer Substanzen in der Lösung ab. Ich muss aber hinzufügen, dass das Missverständniss zum Theil von mir veranlasst ist, insofern ich in meiner Abhandlung nicht hinreichend die beiden Arten von amorphen Niederschlägen unterschieden habe, welche sich im Harne erzeugen. In der Einleitung habe ich nur den krystallinischen Absatz von dem amorphen getrennt, weiterhin aber den letzteren eingeteilt in den feinen körnigen Absatz, der leicht in warmem Wasser löslich ist, und den gröberen abgerundeten Absatz, der sich schwer in warmem Wasser löst. Die letztere Form habe ich häufig künstlich erzeugt, wenn nur harnsauers Natron und Ammoniak zugegen waren, während ich den feineren körnigen Niederschlag mit Sicherheit nur erhielt, wenn Kalk zugegen war. Ich gab desshalb an, dass die Gegenwart von Kalk zur Bildung des feineren Niederschlages erforderlich sei.

Da Oxalsäure häufig, nach der Zeit meiner Untersuchungen, in den Harnabsätzen gefunden worden ist, so könnte man glauben, dass der von mir erhaltene Kalk oxalsaurer gewesen sei, dagegen muss ich aber anführen erstens, dass ich bisweilen den frisch gelassenen Harn filtrirt habe, ehe er den Absatz der harnsauren Salze gab, andremale aber den amorphen Niederschlag wieder auflöste, filtrirte,

dann erst den beim Erkalten sich bildenden Niederschlag untersuchte und Kalk darin fand, zweitens, dass bei der künstlichen Erzeugung des amorphen Niederschlages die Gegenwart von Kalk immer nöthig war. Da Sie nun keinen Kalk in den von Ihnen untersuchten Absätzen gefunden haben, so ist es klar, dass mein Schluss, es sei Kalk zur Bildung des amorphen Absatzes erforderlich, beschränkt werden muss.

Die von Ihnen untersuchten Absätze enthielten viel Kali, und ich fand diese nur selten und in geringer Menge. Ich stellte daher meine Versuche über die künstliche Bildung der Absätze mit kalifreien Flüssigkeiten an, und hierbei war Kalk erforderlich. Ich muss demnach meine Folgerung so weit beschränken, dass zur Bildung des feinen amorphen Niederschlages die Anwesenheit von Kalk erforderlich ist, wenn Kali fehlt.

2) Nachweis der Salpetersäure.

Unter den feinen Reagentien für Salpetersäure in Trinkwässern fand R. Kersting (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 254) das Brucin sehr geeignet.

Er löste Brucin in 1000 Th. Wasser, goss davon 1 C.C. in ein Reagensglas, dazu 1 C.C. des zu prüfenden Trinkwassers und 1 C.C. concentrirte Schwefelsäure, letztere an der Wand ohne Vermischung auf den Boden fliessen lassend.

Auf der Schwefelsäureschicht bildet sich bei Anwesenheit von Salpetersäure eine rosenrothe Zone von $\frac{1}{2}$ Linie Dicke, deren unterer Theil nach einiger Zeit gelblich wird; bei vorsichtigem Schütteln entsteht neue Röthung.

Wasser mit $\frac{1}{1000}$ Salpetersäure giebt noch sehr deutliche Reaction, auch mit $\frac{1}{10000}$ noch allenfalls erkennbare, mit $\frac{1}{100000}$ nicht mehr.

Es versteht sich, dass Wasser, Brucin und Schwefelsäure frei von Salpetersäure sein müssen, was der Verf. an allen dreien nicht immer gefunden hat.

3) Das Wasser der Natronseen bei Theben in Aegypten,
von Mehedin am 15. Nov. 1860 geschöpft, ist von Willm
in Dumas' Laboratorio untersucht worden (*Compt. rend.*
t. LIV, p. 1221).

Es enthält im Liter:

	Grm.
CaO, CO ₂	0,375
MgO, CO ₂	0,531
NaO, CO ₂	1,373
NaCl	1,798
SiO ₂	0,057
Al ₂ O ₃ und Fe ₂ O ₃	0,063
Organ. Materie u. Verlust	0,210
	4,407

Der Boden dieser Natronseen enthält in 100 Th.:

Glühverlust	6,69
Stickstoff	0,11
Kieseläsäure (Quarz, Glimmer etc.)	77,20
Al ₂ O ₃ und Fe ₂ O ₃	11,15
PO ₅	0,65
CaO	1,90
MgO	0,20
NaO	0,30
HCl u. andere durch Verlust bestimmte Stoffe	1,80
	100,00

Die Erde um die Natronseen herum:

Organisches weniger Stickstoff	14,75
Kohlensäure an NaO gebd.	1,29
Stickstoff	0,26
SiO ₂	51,35
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	9,62
PO ₅	0,58
CaO an SiO ₂ gebd.	1,40
CaO, SO ₃	3,91
NaCl	13,45
MgCl	1,36
CaCl	0,42
NaO als NaO, CO ₂ vorh.	1,82
	100,21

Kali fehlt in diesen Proben fast ganz, mit dem Spectralapparat konnten nur Spuren davon nachgewiesen werden.

Bemerkenswerth ist die Abwesenheit von Sulfaten im Wasser der Natronseen, ebenso wurde Brom, Jod und Salpetersäure nicht darin gefunden, vielleicht weil eine zu geringe Menge des Wassers zu Gebote stand.

4) Das Thermalwasser von Balaruc-les-Bains.

haben A. Béchamp und A. Gautier (*Compt. rend. t. LII,* p. 863) im Frühjahr 1859 untersucht und folgende Zahlen erhalten:

Temperatur 47° (dieselbe Zahl fand Figuier 1809).
Dichte 1,00782 bis 1,0075.

Gas in 1000 C.C. { 1,79 Sauerstoff.
11,63 Stickstoff.

In 1000 Grm. sind enthalten:

Kohlensäure	0,7570	Lithion	0,0025
Kieselsäure	0,0228	Kalk	0,7351
Borsäure	0,0080	Magnesia	0,4489
Schwefelsäure	0,6530	Eisenoxyd	0,0012
Salpetersäure	Spur	Thonerde	
Chlor	4,9490	Manganoxyd	0,0011
Brom	Spur	Phosphorsäure	
Natron	3,7333	Kupferoxyd	0,0004
Kali	0,0788		

Das Wasser enthält kein Arsen und kein Jod und scheint, wie aus Vergleichung dieser Analysen mit den Resultaten früherer Analysen (1804, 1809, 1840 und 1848) hervorgeht, nur sehr geringen Veränderungen unterworfen zu sein.

5) Ueber gelbes Quecksilberoxyd.

Die Angabe Schaffner's, das gelbe Quecksilberoxyd sei ein Hydrat, hat M. Siewert (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 226*) durch Versuche widerlegt. Er stellte sich das gelbe Oxyd dar, indem er theils Quecksilberchlorid in überschüssiges Kali goss, theils umgekehrt, bald heiss, bald kalt operirte und das völlig ausgewaschene Oxyd über Schwefelsäure trocknete.

Beim Erhitzen desselben im Glasrohre zeigte sich eine geringe Menge weisses Sublimat, welches kein Quecksilber war. Wasser erhielt der Verf. in vier Versuchen, 0,48, 0,48, 0,56 und 0,59. — Bei genauerer Untersuchung ergab sich, dass das gefällte Oxyd in 100 Th. noch 0,39 HgCl, 0,22 KCl und 0,52 K enthielt. Demnach ist es kein Hydrat, sondern wasserfreies Oxyd.

LIII.

Ueber neue Isomerien von Aepfelsäure und Maleinsäure.

Von

Dr. Hermann Kaemmerer*).

Die Photographen gebrauchen häufig eine sogenannte Vervielfältigungsflüssigkeit, welche salpetersaures Silber und Milchzucker enthält; in dieselbe werden mit anderen Lösungen, z. B. mit Bernsteinsäure und Citronensäure, getränktes Papiere eingetaucht. Aus einer solchen Flüssigkeit setzen sich nach längerer Zeit erhebliche Mengen einer warzenförmig krystallisierten Silberverbindung ab, die Herrn Dr. Kaemmerer als Material zu seiner Untersuchung gedient hat. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der durch die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{Ag}_2\Theta_5$ ausgedrückten Zusammensetzung, und ihre Untersuchung zeigte weiter, dass sie das Silbersalz einer der *Aepfelsäure isomeren neuen Säure* sei, die Kaemmerer *Isomalsäure* nennt.

Die *freie Isomalsäure* lässt sich durch Behandlung des ein gepulverten, in Wasser vertheilten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Durch Abdampfen des Filtrates bei 100° erhält man die Säure sofort rein als farblose, krystallinische Masse, oder, wenn man die concentrirte, zähflüssige Lösung mehrere Tage stehen lässt, als voluminöse, schön ausgebildete und luftbeständige, durchsichtige Krystalle: monoklinoëdrische Combinationen, ähnlich denen des Augit.

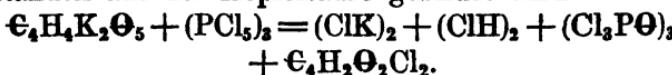
Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist durch die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\Theta_5$ ausgedrückt, wie die der Aepfelsäure, von der sie desshalb eine isomere Modification ist. Wie die Aepfelsäure ist auch sie eine starke zweibasische Säure, deren Salze aber ebenfalls von denen der Aepfelsäure sehr verschieden sind, wie folgende Angaben zeigen.

*) Vorgetragen von Herrn Prof. Carius am 16. Januar vor deraturhistorischen Gesellschaft in Heidelberg.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure lässt beim Eindampfen unter Abgabe von Ammoniak das *sauere* Salz zurück, welches nach einigen Tagen strahlig krystallinisch wird und nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NH}_4)\Theta_3 + (\Theta\text{H}_2)_2$ zusammengesetzt ist. — Das *neutrale Kaliumsalz* krystallisiert in monoklinödrischen Blättchen = $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\Theta_3 + \Theta\text{H}_2$. — Das *neutrale Bleisalz* ist ein in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, der in siedendem Wasser durchaus nicht schmilzt oder auch nur zusammenbackt. — Das *Silbersalz* ist ein weisser, anfangs flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der durch Erwärmung mit Wasser in charakteristische, sechsseitige, mikroskopische Täfelchen verwandelt wird; es wird auch bei 100° nicht verändert und scheidet kein Silber ab, wie die Salze der bis jetzt bekannten beiden Aepfelsäuren.

Aus dem Silbersalze entsteht durch Behandlung mit Jodäthyl sehr leicht ein neutraler Aether = $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\Theta_3$; derselbe ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit schwerer als Wasser, wovon er allmählich unter Zersetzung gelöst wird. — Ein Amid der Isomalsäure konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

Behandelt man ein Salz der Isomalsäure mit Phosphor-superchlorid, so entsteht Chlormetall, Chlorwasserstoff, Phosphoroxychlorid und ein *neues Chlorid* von der Zusammensetzung des Fumarylchlorids, welches unter denselben Umständen aus der Aepfelsäure gebildet wird:

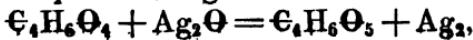


Das *Chlorid* wird als schwach gelbliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von durchdringendem betäubenden Geruch erhalten. Es zerstetzt sich mit Wasser allmählich in Chlorwasserstoff und eine der Fumar- und Maleinsäure isomere neue Säure, die Kaemmerer *Isomaleinsäure* nennt.

Isomaleinsäure krystallisiert der Jodsäure ähnlich in warzenförmigen Gruppen, ist in Wasser schwerer als Maleinsäure, leichter als Fumarsäure löslich und ist eine starke zweibasische Säure, ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_4\text{H}_4\Theta_4$, die ihrer neutralen Salze $\text{C}_4\text{H}_2\text{Me}_2\Theta_4$. Das neutrale Kaliumsalz

bildet zerfließliche Krystalle; das Bleisalz ist ein unkristallinischer dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag; das neutrale Silbersalz ist sehr leicht in Wasser löslich und scheidet beim Kochen dieser Lösung metallisches Silber ab.

Um über die Entstehung der Isomalsäure in der erwähnten Vervielfältigungsflüssigkeit der Photographen entscheiden zu können, war es zunächst erforderlich, deren Zusammensetzung möglichst genau zu kennen. Dr. Kaemmerer erhielt von dem Photographen eine Flüssigkeit, aus der sich schon erhebliche Mengen isomalsaures Silber abgeschieden hatten, und welche bei längerem Stehen noch sehr schöne durchscheinende Warzen desselben Salzes absetzte. Die Flüssigkeit erwies sich bei sorgfältiger Analyse als eine Lösung von Isomalsäure, einer kleinen Menge von noch unverändertem Milchzucker und salpetersaurem Silber in reinem Wasser. Da nach Angabe des Photographen in die Flüssigkeit mit Lösungen von Bernsteinsäure und Citronensäure getränktes Papier eingetaucht werden, und nach den Untersuchungen von Kekulé aus Bernsteinsäure durch Vermittelung ihres Bromsubstitutes Aepfelsäure entstehen kann, so wurde mit besonderer Sorgfalt auf die Gegenwart dieser beiden Säuren geprüft, aber keine Spur davon gefunden. Die Entstehung der Isomalsäure könnte aus Bernsteinsäure durch den Sauerstoff des Silberoxyds und indirect der Salpetersäure geschehen:



und schon alle Bernsteinsäure verwandelt gewesen sein. Wenn diess wirklich der Fall wäre, so müsste aber die Isomalsäure identisch sein mit der von Kekulé aus Monobrombernsteinsäure erhaltenen Aepfelsäure. Aus den kurzen Angaben, welche Kekulé bis jetzt über die Aepfelsäure gemacht hat, dass sie nämlich in allen Eigenschaften*) mit denen der gewöhnlichen Aepfelsäure übereinstimme, geht nun schon ziemlich sicher hervor, dass sie der Isomalsäure nur isomer ist.

Zur vollständigen Entscheidung der Frage über die Entstehung der Isomalsäure war aber eine nähere Verglei-

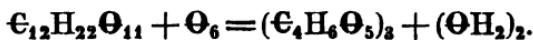
*) Die optischen Eigenschaften sind noch nicht untersucht.

chung der Eigenschaften beider Säuren durchaus geboten, und nur zu diesem Zweck wurde aus Monobrombernsteinsäure genau nach Kekulé's Angaben Aepfelsäure dargestellt und untersucht.

Die *Aepfelsäure aus Monobrombernsteinsäure* ist in Löslichkeit und Krystallform sowohl der freien Säure als auch ihrer Salze durchaus verschieden von der Isomalsäure, ebenso aber auch von der gewöhnlichen Aepfelsäure. Die freie Säure krystallisiert in *luftbeständigen* Nadeln und Blättchen; das neutrale Kaliumsalz *krystallisiert* in der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_5 + (\text{OH}_2)_2$; das neutrale Bleisalz ist ein amorpher, in Wasser und auch in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser weder *krystallisch wird noch schmilzt*; das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser metallisches Silber abscheidet. — Die Aepfelsäure, welche Kekulé aus Monobrombernsteinsäure dargestellt hat, ist daher eine *neue isomere Modification* der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, von der somit folgende bekannt sind: 1) Die natürlich vorkommende, links drehende Aepfelsäure. 2) Die optisch unwirksame Modification derselben. 3) Die Säure aus Monobrombernsteinsäure. 4) Die Isomalsäure.

Da die Isomalsäure aus Bernsteinsäure nach dem Vorgehenden nicht wohl entstanden sein kann, so ist die wahrscheinlichste Annahme, dass sie durch Oxydation des Milchzuckers auf Kosten des Sauerstoffs des Silberoxyds und indirect der Salpetersäure gebildet sei. Diese Annahme hat aber auch darin eine Stütze, dass, wie Liebig gezeigt hat, durch Oxydation des Milchzuckers mit Salpetersäure Weinsäure entsteht. Bei dieser Bildung von Weinsäure findet reichliche Gasentwickelung statt, und es tritt zugleich Oxalsäure (abgesehen von Schleimsäure und Zuckersäure) auf. Eine Gasentwickelung, also auch Bildung von Kohlensäure kann bei Entstehung der Isomalsäure nicht stattfinden, da sonst die sogenannte Vervielfältigungsflüssigkeit für die Zwecke der Photographen gar nicht brauchbar wäre; Oxalsäure wurde aber in dieser Flüssigkeit durchaus nicht gefunden. Daher wird die folgende Gleichung der

wahrscheinlichste Ausdruck für die Entstehung der Isomal säure sein:



Mit Versuchen, diese Ansicht direct zu prüfen, ist Herr Dr. Kaemmerer noch beschäftigt, da dieselben eine längere Zeit beanspruchen.

LIV.

Ueber die Synthese der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Seit seiner letzten Mittheilung (s. dies. Journ. LXXXVI, 187) ist es M. Simpson gelungen, durch eine kleine Abänderung im Verfahren reines Cyanäthylen darzustellen (Phil. Mag. (4.) XXIII. No. 154. p. 326).

Nach dem Verf. ist dieses das erste Beispiel eines zweiatomigen Cyanids. Zu den schon früher (a. a. O.) aufgezählten Eigenschaften desselben sind noch folgende hinzuzufügen:

Unter der Temperatur von 37° ist es eine krystallische feste Masse von hellbrauner Farbe, über dieser Temperatur ist es ein flüssiges Oel; seine specifische Dichte bei 45° C. ist 1,023. Es hat einen scharfen, unangenehmen Geschmack, reagirt auf Probepapier neutral und wird durch Kalium zerstört, indem Cyankalium gebildet wird. Seine wässrige Lösung wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd afficiert. Mit Salpetersäure erwärmt giebt es Bernsteinsäure und salpetersaures Ammoniak. Mit Salzsäure erwärmt liefert es dieselbe Säure und Chlorammonium. Es bildet eine interessante Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd die n folgender Weise erhalten wurde: Ungefähr 3 Aeq. krystallisiertes salpetersaures Silberoxyd wurden mit 1 Aeq. einen Aethylencyanids und einer beträchtlichen Quantität Aether in einem Mörser zusammengemischt. Der Aether wurde dann abgegossen und das zurückbleibende Salz in

siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erstarrte die alkoholische Lösung zu einer Masse perlglänzender Tafeln. Der Analyse unterworfen lieferten dieselben Resultate, die mit der Formel $C_4H_4Cy_2 + 4(AgONO_5)$ übereinstimmten. Die Krystalle sind löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen schmelzen sie und explodiren wie Schiesspulver. Durch Schlag detoniren sie nicht. Diese Verbindung vermag vielleicht einiges Licht auf die Natur der knallsauren Verbindungen zu werfen.

Der Verf. hat auch das Verfahren etwas modifizirt, welches er in seinem letzten Aufsatz für die Darstellung der Bernsteinsäure angab. Das modifizierte Verfahren ist sehr ergiebig und liefert die Säure mit einem Male vollkommen rein. Von 1500 Grains Aethylenbromid erhielt er 480 Grains Bernsteinsäure oder fast 33 p.C. Sie gab bei der Analyse 40,54 statt 40,67 p.C. Kohlenstoff. Wir sind also jetzt, Dank den Untersuchungen von Perkin und Duppa, sowie von Kekulé (s. dies. Journ. LXXXII, 251. 313 und LXXXVIII, 37), im Stande, drei sehr complicirte organische Säuren (Bernsteinsäure, Paraweinsäure und Äpfelsäure) aus einem einfachen Kohlenwasserstoff aufzubauen; und was noch wichtiger ist, wir können diess nach einem Verfahren ausführen, das wir stufenweise ganz genau verfolgen können.

In der Absicht, sich zu vergewissern, ob die Homologen der Bernsteinsäure in ähnlicher Weise gewonnen werden könnten, hat der Verf. versucht, Pyroweinsäure aus Propylencyanid darzustellen, indem Propylen das Radical des Propylglykols ist.

Darstellung des Propylencyanid. Eine Mischung von einem Aequivalent Cyankalium zusammen mit einer beträchtlichen Quantität Alkohol wurde ungefähr 16 Stunden der Temperatur eines Wasserbades ausgesetzt. Der Alkohol wurde alsdann filtrirt und destillirt. Der so erhaltene flüssige Rückstand wurde in Aether gelöst. Der Körper, der beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückblieb, wurde darauf der Destillation unterworfen. Fast die ganze Flüssigkeit ging über zwischen 265—290° C. Das was bei 277—290° C. überging, wurde besonders gesammelt. Es

gab 62,0 statt 68,8 p.C. Kohlenstoff. Dieser Körper kann durch Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht erlangt werden, da er während des Prozesses theilweise Zersetzung erleidet.

Die Eigenschaften dieses Cyanids ähneln sehr denen des vorigen. Es unterscheidet sich indessen durch seinen physikalischen Zustand, welcher der einer Flüssigkeit bei der gewöhnlichen Lufttemperatur ist. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es hat einen scharfen Geschmack, reagiert neutral auf Lakmuspapier und wird durch Kalium unter Bildung von Cyankalium zersetzt. Seine wässrige Lösung schlägt salpetersaures Silberoxyd nicht nieder. Mit Kali erwärmt zerfällt es in eine Säure und Ammoniak.

Bildung von Pyroweinsäure. — Eine Mischung von 1 Vol. Propylencyanid und ungefähr $1\frac{1}{2}$ Vol. starker Salzsäure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre der Temperatur eines Wasserbades für einige Stunden ausgesetzt. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Röhre zu einer Krystallmasse. Diese wurden getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Der durch Verdunstung der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand wurde dann zwei Mal aus Wasser umkrystallisiert und zuletzt mit Aether digerirt. Der Körper, welcher zurückbleibt, wenn man den Aether abdestillirt, ist die fragliche Säure. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel der Pyroweinsäure sehr gut überein. Man erhielt 44,6 statt 45,4 p.C. Kohlenstoff. Sie hatte auch alle Eigenschaften, die man nach Pelouze und Arppe dieser Säure zuschreibt. Die Krystalle waren farblos und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie hatte einen angenehm sauren Geschmack, wurde bei 100° C. halbfüssig und schmolz vollkommen einige Grade über dieser Temperatur. Lang fortgesetztes Kochen in einer Glasröhre verwandelt sie in ein Oel, welches unlöslich in kaltem Wasser war und nicht ferner auf Lakmuspapier einwirke aber allmählich sich in heißem Wasser löste, indem es zu gleicher Zeit seine saure Reaction wieder erlangte.

Die Entstehung dieser Säure erklärt sich nach folgender Gleichung:



Es ist sehr wahrscheinlich, dass diesen Säuren eine Reihe von isomeren Säuren parallel läuft, welche durch ähnliche Processe aus den in den Aldehyden steckenden Radicalen erhalten werden können. So können wir hoffen, aus *Aethyliden*-cyanid ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Cy}_2$) eine der Bernsteinsäure isomere Säure zu erlangen.

Der Verf. wird seine Versuche nach dieser Richtung fortsetzen und sie auf die Cyanverbindungen der dreiatomigen Radicale ausdehnen.

LV.

Ueber die Toluylsäurereihe.

In einer früheren Notiz über die zwei isomeren Toluylsäuren (dies. Journ. LXXXIV, p. 185) sprach S. Cannizzaro die Ansicht aus, dass die aus Benzylcyanür erhaltene Alphatoluylsäure nicht das wahre Homologon der Benzoësäure sei, und gründete seine Ansicht auf die Eigenschaften des aus der Alphatoluylsäure erhaltenen Aldehyds. Nunmehr fügt der Verf. (*Compt. rend. t. LIV*, p. 1225) hinzu, dass die Salpetersäure mit diesem Aldehyd eine Säure liefert, welche nicht zur Reihe der Toluylsäure zu gehören scheint. Diese letztere Säure enthält nämlich C_7 und scheint ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure zu sein. Wenn man diese Thatsachen mit den Beobachtungen von Strecker und Moeller (dies. Journ. LXXIX, 470) zusammenhält, d. h. mit der Umwandlung der Alphatoluylsäure in Benzoësäurealdehyd, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass die Alphatoluylsäure nicht zur Benzoësäurereihe gehört.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft fehlt uns daher gänzlich ein Mittel, von dieser Reihe in die homologe höhere überzugehen. Rossi (dies. Journ. LXXXIII,

p. 238) ist seinerseits zu einem ähnlichen Schluss gelangt durch Untersuchung der von ihm aus Cuminalcyanür erhaltenen Säure. Diese Säure scheint nicht zur Cuminsäurerreihe zu gehören.

Bei weiterer Beschäftigung mit den Cyanüren der Alkoholradicale fand nun der Verf., dass das wahre Homologon der Benzoësäure die Toluylsäure von Noad (d. Journ. XLIV, 145 und LXI, 251) ist, welche bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Cymen entsteht. Die Toluylsäure Noad's unterscheidet sich von der Alphatoluylsäure durch ihre Löslichkeit, ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt, scheint sich aber nicht sehr im Siedepunkt davon zu unterscheiden. Der Verf. hat aber gezeigt, dass der Schmelzpunkt der Toluylsäure zwischen 77 und 79° liegt, während die Alphatoluylsäure bei 76,5° schmilzt. Als Siedepunkt der Toluylsäure ergab sich fest 264°, während unter den gleichen Umständen die Alphatoluylsäure 2 oder 3° früher zu sieden scheint, was bei Vorhandensein von mehr Material noch genauer festgestellt werden soll.

Die Verschiedenheit in der Constitution der zwei Säuren tritt noch deutlicher hervor, wenn man sie in ihre Aldehyde umwandelt. Der Verf. hat schon angegeben, dass das Aldehyd der Alphatoluylsäure, nach der Methode von Piria dargestellt, keine Aehnlichkeit mit dem Benzoësäure-aldehyd zeigt, im Gegentheil, das nach derselben Methode aus der Toluylsäure Noad's dargestellte Aldehyd verhält sich wie das wahre Homologon des Bittermandelöls. Destillirt man ein Gemenge von toluylsaurem und ameisen-saurem Kalk, so bildet sich ein Oel, welches eine Substanz enthält, die mit doppelt-schwefligsaurem Natron eine gut krystallisierte Verbindung bildet; wird diese aber in heissem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Alkali behandelt, so entsteht ein obenauf schwimmendes farbloses Oel, welches das wahre Toluylsäurealdehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\Theta$, ist.

Dieses Aldehyd riecht pfefferähnlich, siedet ohne Zersetzung constant bei 204° und wandelt sich in Berührung mit der Luft ebenso rasch in Toluylsäure um, wie das Bittermandelöl in Benzoësäure. Bei Behandlung mit alko-

holischer Kalilösung giebt es toluysaures Kali und Toluylalkohol, und die Toluylsäure dieses Kalisalzes stimmt in Zusammensetzung, Schmelz- und Siedepunkt mit der Toluylsäure Noad's überein, giebt aber nicht, wie diese, dünne, biegsame Nadeln, sondern krystallisiert beim Verdampfen der alkoholischen Lösung in grossen harten Kristallen.

Der Toluylalkohol, $\text{C}_8\text{H}_{10}\Theta$, aus dem Aldehyd mit alkoholischer Kalilösung erzeugt und durch Pressen zwischen Papier und wiederholte Destillationen gereinigt, hat folgende Eigenschaften: Er ist weiss, krystallisiert in Nadeln, schmilzt zwischen 58,5 und 59,5°, siedet constant ohne Zersetzung bei 217°; er ist wenig löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten anfangs in kleinen ölichen Tropfen ab, die sich allmählich in feine Nadeln verwandeln. Er ist sehr löslich in Alkohol und in Aether.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure mässig erhitzt wandelt sich der Toluylalkohol in Toluylsäurealdehyd um, das durch Verbindung mit Natronbisulfit gereinigt werden kann.

Beim Schmelzen in einem Chlorwasserstoffstrom giebt der Toluylalkohol Wasser und ein Oel, welches Toluylchlorwasserstoffäther oder Toluylchlorür, $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$ ist:



Der Verf. erhitzte diesen Aether, $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$, mit alkoholischer Cyankaliumlösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Es entstand Chlorkalium und beim Verdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, welches das Toluylcyanür, $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cy}$, sein muss. Ohne die Eigenschaften dieser Verbindung näher zu prüfen, wurde sie mit alkoholischer Kalilösung im Wasserbade so erhitzt, dass der verdampfte Alkohol wieder zurückfliessen konnte. Als die Entwicklung von Ammoniak aufgehört hatte, wurde Wasser zugesetzt, der grösste Theil des Alkohols verdampft, die alkalische Flüssigkeit filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Hierbei fiel eine Säure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\Theta_{12}$, welche das höhere Homologon der Alphatolylsäure ist.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass die Toluylsäure von Naod, das Aldehyd und der Alkohol dieser Säure, die entsprechenden Glieder der Benzoësäure, ihres Aldehyds und ihres Alkohols sind; dass aber immer noch die Aufgabe zu lösen bleibt, wenigstens in der Reihe der aromatischen Säuren, von einer Reihe in die ihr homologe höhere überzugehen, und dass auch die Cyanüre der Radicale nicht zu diesem Ziele führen.

LVI.

Ueber die drei letzten Glieder der Reihe der bromirten Bromäthylen.

Von

Reboul.

(*Compt. rend. t. LIV, p. 1229.*)

Sawitsch (s. dies. Journ. LXXXIII, p. 240) hat gefunden, dass das bromirte Bromäthylen, C_4HBr, Br_2 , durch alkoholische Kalilösung Bromkalium, Aethylenbibromür und ein flüssiges sich freiwillig entzündendes Product, unbekannter Natur, sowie eine kleine Menge eines Körpers giebt, der zur Acetylenreihe gehört, da die Dämpfe, welche sich während der Reaction bilden, in ammoniakalische Kupferoxydulösung geleitet einen dunkelrothen Niederschlag geben, der Aehnlichkeit mit dem Kupferacetylür hat. Ich habe diese Reaction gleichfalls studirt.

Wenn man bromirtes Bromäthylen tropfenweise in überschüssige kochende alkoholische Kalilösung fallen lässt, so erhält man eine beträchtliche Menge eines Gases, welches über Quecksilber gesammelt und durch Kali von Kohlensäure befreit wurde. 18 C.C. Bromür gaben ungefähr 1,5 Liter eines Gases, das sich in etwas grösserer Menge mit Luft zusammengebracht freiwillig entzündete und voll-

ständig von ammoniakalischem Kupferchlorür oder salpetersaurem Silberoxyd absorbirt wurde.

Dieses Gas ist ein Gemenge von *Acetylen* mit *bromirtem Acetylen*, einer bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen und an der Luft sich entzündenden neuen Verbindung. Das Bestreben, welches Acetylen und sein bromirtes Derivat hat, in die Reihe des Aethylens, von dem sie abstammen, zurückzugehen, ist so gross, dass es genügt, sie mit überschüssigem Brom zusammenzubringen, um sie durch augenblickliche Fixation von 4 At. Br in die vorletzten Glieder der Reihe der bromirten Bromäthylen, d. h. in die 2 neuen Verbindungen $C_4H_2Br_2$, Br_2 und C_4HBr_3, Br_2 umzuwandeln.

Wenn man das auf beschriebene Art erhaltene gewaschene Gasgemenge durch unter Wasser befindliches Brom gehen lässt, so scheidet sich, wenn die Temperatur niedrig genug ist, bald aus der Flüssigkeit ein krystallisiertes Product in reichlicher Menge ab. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol zeigt diess die Zusammensetzung des *dreifach-gebromten Bromäthylens*, C_4HBr_3, Br_2 .

Diess ist ein Körper von campherähnlichem Geruch und schmelzbar bei 48—50° wie Einfach-Bromkohlenstoff; krystallisiert aber nicht wie dieser aus seiner alkoholischen Lösung in perlglänzenden Schuppen, sondern aus der kochenden alkoholischen Lösung in seideglänzenden verfilzten Nadeln, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in schönen Prismen von fast 1 Centim. Länge; ausserdem wird er durch die Wärme zersetzt, während der Bromkohlenstoff sich verflüchtigt. Das dreifach-gebromte Bromäthylene ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, besonders in kochendem. Die Flüssigkeit, aus welcher es sich bei der beschriebenen Reaction ausscheidet, ist nichts als eine Lösung desselben in zweifach-gebromtem Bromäthylene; letzteres ist flüssig und löst sich mit der grössten Leichtigkeit.

Die Erklärung dieser Thatsache ist leicht, wenn man berücksichtigt, dass in dem Acetylen, wie in seinem bromirten Derivat die Affinitäten der Gruppe C_4 keineswegs gesättigt sind, sondern hierzu noch 4 At. Brom bedürfen,

durch deren Fixation direct zweifach-gebromtes Bromäthylen, $C_4H_2Br_2$, Br_2 , und dann dreifach-gehromtes Bromäthylen C_4HBr_3 , Br_2 entsteht.

Lässt man reines Acetylen durch Brom gehen, so erhält man nur die erste und keine Spur der zweiten Verbindung. In dem Augenblick aber, wo der Ueberschuss des Broms verschwindet, scheidet sich ausserordentlich wenig eines in sehr dünnen Blättchen krystallisirenden Products ab, welches unlöslich in dem zweifach-bromirten Bromäthylen ist, unschmelzbar bei 100° , flüchtig, und weder Einfach- noch Anderthalbfach-Bromkohlenstoff, noch dreifach-bromirtes Bromäthylen ist. Wegen Mangel an Material konnte es nicht näher untersucht werden.

Es ist bequemer, das zweifach-bromirte Bromäthylen durch directe Wirkung von Brom auf Bibromäthylen (bei 88° siedend) darzustellen. Dieses ist eine Flüssigkeit von 2,88 spec. Gew. bei 22° , unlöslich in Wasser, die sich bei der Destillation zum Theil zersetzt unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff.

Ebenso verbinden sich, wenn Brom in Ueberschuss auf Acetylen und sein bromirtes Derivat wirkt, 4 At. des ersten mit 1 At. jedes der beiden Carbüre; die Einwirkung ist vollständig, ist aber hiermit beendigt.

Erhitzt man aber in verschlossenen Röhren auf 100° während 15—20 Stunden, oder besser während mehrerer Tage auf 180° , dreifach-gebromtes Bromäthylen oder ein Gemenge von diesem mit zweifach-gebromtem Bromäthylen mit Brom und Wasser, so bildet sich Bromwasserstoffsäure und am Boden der Röhre finden sich nach dem Erkalten bei 100° unschmelzbare Krystalle von Sesquibromkohlenstoff. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist noch reich an Brom und giebt beim freiwilligen Verdampfen Kohlenstoffsesquibromür und dreifach-gebromtes Bromäthylen.

Dieses letzte Glied der Reihe ist ein selbst in kochendem Alkohol oder Aether wenig löslicher Körper, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und sich daraus in grossen, harten und durchsichtigen 4seitigen Prismen ausscheidend.

Das sechsfach-gebromte Bromäthylen, C_4Br_6 , zersetzt sich, ehe es schmilzt, in Brom und C_4Br_4 , welch letzteres

schmelzbar und flüchtig ist, und beim Erhitzen mit Brom auf 100° in verschlossener Röhre in Sesquibromür übergeht. Hinsichtlich seiner Krystallform und seiner hauptsächlichsten Eigenschaften zeigt dieser Körper daher den vollständigsten Parallelismus mit seinen homologen chlorirten Verbindungen.

L VII.

Ueber die bei der trocknen Destillation der Boghead-Kohle entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Von

C. Grev. Williams.

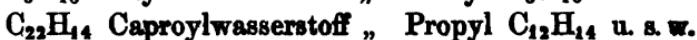
(Auszug aus *Journ. of the Chem. Soc. XV, 130.*)

Bekanntlich ertheilte man, als Kolbe und Frankland ihre erste Arbeit über die organischen Radicale veröffentlichten, diesen eine Formel, welche der Dampfdichte von 2 Vol. entsprach. Gerhardt und Laurent glaubten sich berechtigt, Frankland's Formeln zu verdoppeln und sie der Dampfdichte der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen (= 4 Vol.) entsprechend zu machen. Da diess aber dem Aethyl und Methyl ihren Charakter von organischen Radicalen im elektrochemischen Sinn zu nehmen schien, betrachteten sie sie lieber als Homologe des Sumpfgases.

Der Fortschritt der Wissenschaft zeigte, dass, obwohl Laurent und Gerhardt bei der Verdoppelung in ihrem Recht waren, es doch zu weit gegangen hiess, den fraglichen Verbindungen die Natur von Radicalen abzusprechen. Würtz endlich setzte die Dampfdichte der Radicalen ausser Zweifel, indem er nachwies, dass jedes Molekül durch eine verschiedene Gruppe vertretbar sei.

Die Sumpfgasreihe, mit den Radicalen nahe verwandt und zum selbigen Typus gehörig, ist besonders leicht mit

ihnen zu verwechseln, weil jedes alternirende Homolog des Sumpfgases mit einem der Radicale isomer ist, z. B.:



Bei der Untersuchung über die wahre Natur der indifferenten Kohlenwasserstoffe aus der Boghead-Naphtha richtete Williams seine besondere Aufmerksamkeit auf Hofmann's Versuche über die Wirkung der Hitze auf die Valeriansäure. Man hatte aus ihnen den Schluss gezogen, dass die Hydrüre der in der Reihe hoch stehenden Radicale keine Rothgluth vertragen könnten, dass sie sich vielmehr in die Kohlenwasserstoffe C_nH_n und H_2 zerlegten und darum gebe es keine dem Sumpfgas homologen Glieder aus den fettigen Säuren.

Es ist bemerkenswerth, dass zu derselben Zeit als Hofmann diese Ansichten aussprach, dass selbst C_8H_{10} in der Rothgluth nicht bestehen könne, Frankland das Amylhydrür unter den Destillationsproducten des Holzes und der Kohle nachwies, und zwar bei geeigneter Vorsicht in solcher Menge gewinnbar, dass er es zu Leuchtmaterial empfiehlt.

Der Verf. zeigte (s. dies. Journ. LXXII, 176), dass die aus der Boghead-Kohle bei niedriger Temperatur destillrende Naphtha ein Gemenge aus dreierlei Arten Kohlenwasserstoffen sei: Homologe den Benzols, des ölbildenden Gases und solche von der Zusammensetzung der Alkoholradicale, von denen es zweifelhaft blieb, ob sie nicht auch als die den letzteren isomeren Hydrüre zu betrachten seien. Die Indifferenz derselben erlaubte keinen entscheidenden Versuch, nichtsdestoweniger entsprechen die physikalischen Eigenschaften so genau denen der Radicale, dass man sie nur gezwungen als blos Isomere ansehen durfte. Nur der Siedepunkt des Butyls, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, war um 12° zu hoch, verglichen mit dem von Würtz und Kolbe gefundenen, und derselbe liess sich auch nicht durch die sorgfältigsten Reinigungen herabdrücken. Dürre hat mit dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ aus einer Naphtha von Braunkohlen Siedepunktsbe-

stimmungen gemacht, und weicht nur um $\frac{1}{4}^{\circ}$ von der des Verf. ab.

Obwohl nun bei dem Mangel anderweitiger entscheidender Reactionen Siedepunktsbestimmungen solch eine kitzliche Frage nicht zum Austrag bringen können, so ist es doch zweifellos, dass Kohlenwasserstoffe C_nH_n und C_nH_{n+2} bei der trocknen Destillation sich bilden, und es ist nicht einzusehen, warum die jenen so verwandten Radicale nicht unter denselben Umständen sollten entstehen können.

Um darüber einiges Licht zu bekommen, versuchte der Verf. aus der Boghead-Naphtha einen Kohlenwasserstoff, der nicht von Säuren angegriffen wird und bei niedrigerer Temperatur als der vorläufig mit Propyl bezeichnete destillirt, abzuscheiden. Denn da das Aethyl ein Gas ist, so war es sicher vorauszusetzen, dass ein Gemenge der wirklichen Radicale nicht einen flüssigen Körper von niedrigerem Siedepunkt als Propyl enthalten würde. In der That gelang es, nach der früher beschriebenen Reinigungsmethode eine Flüssigkeit von $30-40^{\circ}$ C. Siedepunkt abzuscheiden, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ und die Dampfdichte 2,4839 besass, also aus Amylhydrür bestand. Demnach sind die indifferenten Kohlenwasserstoffe höchst wahrscheinlich Homologe des Sumpfgases und nur isomer mit den Alkoholradicalen.

Die jodwasserstoffsäuren Aether und folglich die wirklichen Radicale lassen sich, wie der Verf. fand, aus obigen Hydrüren auf eine ziemlich einfache Art gewinnen. Leitet man letztere nämlich durch rothglühende Röhren, so zerfallen sie in C_nH_n von niedrigerer Formel und einige gasige Producte, und die C_nH_n können durch rauchende Jodwasserstoffsäure sofort in die betreffenden Jodäther verwandelt werden. Aber es geht dabei eine ausserordentliche Menge Material verloren.

Die Hoffnung des Verf., dass die Radicale und Hydrüre in der Hitze sich verschieden verhalten würden, hat sich nicht verwirklicht, sie scheinen vielmehr in nahezu wenn nicht völlig dieselben Producte zu zerfallen.

LVIII.

Bestimmung der Dampfdichte unter dem Siedepunkt der Flüssigkeiten.

Entgegen der gewöhnlichen Annahme, dass die Dampfdichten bei hoher Temperatur richtiger als die bei niedriger seien, sind L. Playfair und J. A. Wanklyn der Ansicht, dass die Dampfdichten in einem gewissen Abstand vom Verdichtungspunkt richtiger seien als die in der Nähe dieses Punktes bestimmten (*Journ. of the Chem. Soc.* XV, 142).

Die bekannten Thatsachen, dass die Gase flüssiger Körper in der Nähe ihres Verdichtungspunktes sich nicht mehr gleichmässig ausdehnen und auf den Gefäßwänden sich niederzuschlagen bestreben, halten die Verf. in Bezug auf die Dampfdichtebestimmungen für übertrieben hoch angeschlagen. Sie meinen, dass die bedeutenden Differenzen in den Dampfdichten nahe bei und weit über dem Verdichtungspunkt, wie man sie jetzt bei einigen Körpern kennt, mehr einer chemischen als einer physikalischen Ursache zuzuschreiben seien. So habe z. B. der Schwefel in einem Fall eine andere Formel (Atomgewicht) als in einem anderen. Ebenso die Unteralpetersäure.

Ein Gas kann von seinem Verdichtungspunkt entweder durch Temperaturerhöhung oder durch Druckverminderung der durch Hinzufügung eines anderen permanenten Gases entfernt werden. Muss man die Dampfdichte bei niedriger Temperatur nehmen, so ist natürlich nur eine der beiden letzteren Methoden anwendbar. Die Verf. ziehen das Verfahren der Hinzuziehung eines permanenten Gases dem der Druckverminderung vor, und beweisen durch eine Anzahl Versuche, dass dabei die wirklich normale Dampfdichte am besten erreicht wird.

Sie bedienen sich des bekannten Gay-Lussac'schen Apparats mit einigen Abänderungen. Ein sorgfältig gecknetes calibrirtes Rohr wird mit warmem Quecksilber gefüllt, in der Quecksilberwanne umgestürzt und mit trockenem Wasserstoff gefüllt. Die zu prüfende abgewogene

Flüssigkeit bringt man in einem kleinen Glaskügelchen ein und transportirt dann die Messröhre sammt Inhalt in den Erwärmungsapparat, wo sie im Wasserbad bis über den Siedepunkt der Flüssigkeit erwärmt wird so lange, bis in dem Kügelchen alles verschwunden ist. Während des Erkaltens wird das Wasser fleissig umgerührt und bei der Berechnung die Correction des Quecksilbermeniscus (= 0,3 C.C.), die Ausdehnung der Glasröhre (0,4—0,1 C.C.) und der Barometerdruck in Rechnung gezogen und Alles auf 0° reducirt. Als Ausdehnungscoefficient der Gase wurde 0,00366 genommen.

Bei Versuchen mit ein wenig feuchtem Alkohol ergab sich die Dampfdichte in fünf Versuchen, bei Temperaturintervallen von 101° C. bis 61° zu 1,508 bis 1,522; wurde derselbe Alkohol ohne Wasserstoffgas auf die gewöhnliche Art auf seine Dampfdichte geprüft, so ergab sich letztere zu 1,551—1,565. Darnach erniedrigt der Wasserstoff die Dampfdichte, ohne dass die Differenz in dem auf dem Gas lastenden Druck sich von Einfluss zeigt.

Völlig wasserfreier Alkohol hatte in Wasserstoffgas die Dampfdichte 1,562 bei 99° C., 1,580 bei 83,5°, 1,592 bei 68°; ohne Wasserstoffgas 1,599 bei 100,5°, 1,602 bei 86,5°. Die berechnete Dampfdichte ist 1,5893. Den Unterschied von 0,08 zwischen 88 und 98°, der von Regnault für des Alkohols Dampfdichte angegeben ist, konnten die Verf. nicht bestätigen, sie fanden zwischen 86,5° und 100,5° nur eine Differenz von 0,003.

Völlig wasserfreier Aether zeigte folgende Dampfdichte:

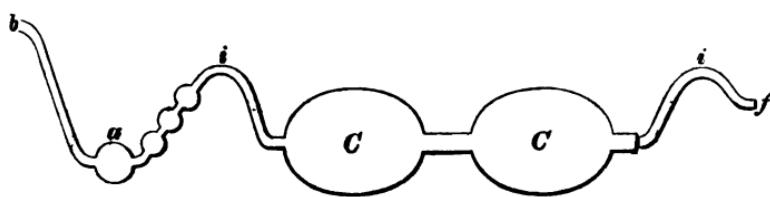
in Wasserstoff	ohne Wasserstoff	die berechnete Zahl ist
bei 69,5° 2,499	bei 94° 2,541	2,5567
„ 20,8° 2,539	„ 52° 2,580	

Darnach kann man Alkohol- oder Aethergas viel unter ihrem Siedepunkt bei Anwesenheit von Wasserstoff abkühlen, ohne dass sie ihre normale Dichte einbüßen. Damit stimmen auch Regnault's Versuche überein, welche dem in der Atmosphäre gelösten Wassergas die normale Dichte von 0,622 zutheilen.

Ob es wirksamer sei, den Druck zu vermindern statt ein permanentes Gas hinzuzufügen, ist eine Frage, die weitere sorgfältige Versuche erheischt; aber eine einfache Ueberlegung zeigt, dass die praktikable Ausführung der Versuche offenbar auf Seiten der Anwendung permanenter Gase sei; schon weil man die ungebührliche Länge der getheilten Röhren und Quecksilbersäulen erspart.

Wenn die Dampfdichte einer Substanz genommen werden soll, die eine Erhitzung bis nahe zu ihrem Siedepunkt nicht verträgt, so wenden die Verf. nach Dumas' Vorgang ein Verfahren an, welches folgendermaassen modifizirt ist:

Zwei Glaskugeln von ungefähr 200—400 C.C. Inhalt sind bestimmt, das Wasserstoffgas mit dem Gas der zu



untersuchenden Substanz aufzunehmen. Man füllt mit letzterer die Kugel *a* zur Hälfte an, nachdem vorher der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt war, leitet von *b* aus trocknen Wasserstoff hindurch, während der Apparat in ein Wasserbad gesenkt ist, welches *allmählich* bis 3—4° unter dem Siedepunkt der Substanz erwärmt wird. Dann unterbricht man den Wasserstoffstrom beinahe, lässt so viel Wasser abfließen, dass die Biegungen *i i* frei werden, schmilzt diese zu und wägt auf bekannte Art. Das Ende *f* des Apparats, welches durch ein Loch des Wasserbades herausragt und mit Glaskitt darin gedichtet wurde, ist während der ganzen Operation mit einem langen engen Glasrohr verbunden, um Diffusion zu vermeiden.

Nach erfolgter Wägung wird der Theil des Apparats zwischen *i* und *i* in Wasser einige Stunden senkrecht stehen gelassen, nachdem die untertauchende Spitze abgebrochen war. Das eingedrungene Wasser bezeichnet das Volum des verdichteten Gases der Substanz, der Rest ist mit Wasserstoff gefüllt. Man wägt zuerst den partiell mit

Wasser, partiell mit Wasserstoff gefüllten Apparat, verdrängt nachher letzteres ebenfalls durch Wasser, wägt den ganz vollen Apparat und ermittelt aus diesen Gewichtszahlen die erforderlichen Daten für die Rechnung. Dass dabei auf Barometerdruck, Temperatur des Wassers, Höhe des letzteren in dem senkrecht stehenden Apparat u. s. w. Rücksicht genommen werden muss, ist selbstverständlich.

Den Einwurf, dass das Gas der zu bestimmenden Substanz etwa nicht vollständig vom Wasser absorbirt werden möchte, halten die Verf. nur dann für beachtenswerth, wenn die Substanz völlig unlöslich in Wasser sei und eine bedeutende Tension bei gewöhnlichen Temperaturen besitze. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser sei ganz zu vernachlässigen.

Absoluter Alkohol besass nach diesem Verfahren 30° C. unter seinem Siedepunkt eine Dampfdichte = 1,648; *Essigsäure* bei mindestens 150° C. eine der theoretischen Zahl 2,073 entsprechende, dagegen bei 60° eine Dichte von nahezu 4,0.

Salpetersaurer Aether hatte in Stickstoffgas bestimmt:
bei $85,5^{\circ}$ C. eine Dampfdichte = 3,112
" 90° " " " = 3,094 berechnet 3,144
" $70,3^{\circ}$ " " " = 3,065
" $84,9^{\circ}$ " " " = 3,079

Salpetersäure. Das zu den Versuchen dargestellte erste Hydrat, welches über wasserleerem Kupfervitriol rectificirt und warm mit trockner Kohlensäure behandelt war, hatte dauernd eine schwach gelbliche Farbe, welche es durch eine Spur Wasser verlor. Der Gehalt an Unteralpetersäure schien unwägbar. Die Bestimmung der Dampfdichte geschah in trockner Luft.

Es ergab sich bei $68,5^{\circ}$ eine Dampfdichte = 2,258 (das Gas in den Kugeln farblos).

Es ergab sich bei $40,5^{\circ}$ eine Dampfdichte = 2,373 (das Gas in den Kugeln gelblich).

Die Formel $\text{NO}_4 \left\{ \text{O}_2 \right. \left(\frac{63}{2} \times 0,0691 \right)$ verlangt 2,1766.

Bei solchen Substanzen, welche wie z. B. die Salpetersäure beim Erhitzen theilweise Zersetzung erleiden, ist

dieses Verfahren besonders anwendbar und das Dumas'sche sehr unzuverlässig.

Untersalpetersäure ist nach den Verf. ein Beispiel für den Gegensatz physikalischer und chemischer Eigenschaften in einer Verbindung. NO_4 ist chemisch 1 Aeq. Cl, physikalisch 2 Aeq. Cl äquivalent. Die dunkle Färbung beim Erhitzen führte auf die Vermuthung, dass die Untersalpetersäure eine Molekularveränderung erleide, und diese Vermuthung finden die Verf. in ihren Experimenten bestätigt. Sie behaupten, dass die eine bei hoher Temperatur existirende Verbindung NO_4 sei, die andere bei niedriger N_2O_8 .

Bereitet wurde die Säure durch Destillation theils salpetersauren Bleioxyds, theils eines Gemisches aus Bleinitrat und chlorchromsaurem Kali.

Die Substanz war der Analyse zufolge rein und wurde von Wasser vollständig ohne Gasentwickelung absorbirt.

Die Bestimmung geschah in Stickstoffgas, da Luft bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser ihren Sauerstoff an die Untersalpetersäure abgibt.

Bei $97,5^\circ$ C. hatte die Säure eine Dampfdichte von 1,783.

24,5°	"	"	"	"	"	"	2,52.
"	11,3°	"	"	"	"	"	2,645.
"	4,2°	"	"	"	"	"	2,588.

Die Formel NO_4 verlangt 1,5893.

N_2O_8 3,1786.

Regnault giebt die Zahl 1,72.

Da die obigen Zahlen keiner der beiden theoretischen sehr nahe stehen, so nehmen die Verf. an, dass die beiden Modificationen NO_4 und N_2O_8 leicht in einander überzugehen geneigt sind. Bei 100° besteht das Gas wesentlich aus NO_4 , bei gewöhnlichen Temperaturen hauptsächlich aus N_2O_8 , bei intermediären ist es ein Gemisch aus beiden.

Würde man diese Annahme in Abrede stellen, so müsste man den Ausdehnungscoefficient der Untersalpetersäure als sehr verschieden von dem anderer Gase statuiren, was sich nicht empfiehlt. (Sollte nicht theilweise Verdichtung die Anomalie erklärlicher machen? D. Red.)

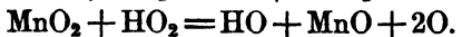
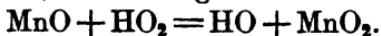
Ammoniumoxydhydrat scheint bei 100° nicht zu existiren, vielmehr zerfällt es in Ammoniak und Wassergas. Es

wurde trocknes Ammoniak mit einer gewogenen kleinen Menge Wassers bei 100° erhalten, und das gemessene Volum war so gross wie das des Ammoniaks und Wassers im Gemisch. Wäre Ammoniak mit dem Wasser verbunden, so müsste wohl Contraction eingetreten sein.

LIX.

Ueber die Oxydations- und Desoxydationserscheinungen, welche durch die alkalischen Superoxyde hervorgebracht werden.

Nachdem B. C. Brodie (*Proceed. Roy. Soc. XII*, p. 209) gezeigt hat, dass die Superoxyde der Alkalien oxydirender wie reducirender Wirkungen fähig sind, fährt er fort, die doppelte Function dieser Classe von Superoxyden auf die eigenthümlichen, katalytischen Zersetzung, die sie erleiden, zu beziehen. Es wird gezeigt, dass die katalytische Zersetzung als eine Combination dieser beiden Wirkungen betrachtet werden kann, so dass gleichzeitig eine Oxydation und Reduction auftritt. So wird in einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Manganoxydul zu Superoxyd oxydiert; in der sauren Lösung wird Mangansuperoxyd zu Oxydul reduciert, wie die folgenden Gleichungen ausdrücken:



Das Resultat der durch das Mangansuperoxyd bewirkten katalytischen Zersetzung wird durch die folgende Gleichung, die durch Elimination aus den obigen entstanden ist, ausgedrückt: $2\text{HO}_2 = 2\text{HO} + \text{O}_2$.

Das Resultat ist also das nämliche, als ob das Mangansuperoxyd durch das alkalische Superoxyd abwechselnd reduziert und dann wieder oxydiert worden wäre.

Wir sind so im Stande, die katalytische Wirkung in die beiden sie constituirenden Zersetzung zu zerlegen.

Dass in zahlreichen Fällen die katalytische Veränderung durch das Auftreten intermediärer Verbindungen, welche während der Wirkung abwechselnd gebildet und zerstört werden, bewerkstelligt wird, zeigt sich in mannigfachen Beispielen. So entsteht zum Beispiel, wenn man eine Lösung von Natriumhyperoxyd zu einem Ueberschuss einer Kupferoxydsalzlösung fügt, ein Niederschlag eines gelben Kupfersuperoxydes. Wenn andererseits einige Tropfen des Kupfersalzes zu einem Ueberschuss des alkalischen Superoxydes gesetzt werden, so wird der nämliche gelbe Körper gebildet; aber alles Superoxyd wird schliesslich zersetzt und nach der Zersetzung bleibt Kupferoxydhydrat zurück. Aehnliche Erscheinungen treten mit einer ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes ein. Wenn einige Tropfen dieser Lösung einer ammoniakalischen Lösung des Wasserstoffsuperoxydes zugefügt werden, wird die Lösung gelb und die katalytische Wirkung beginnt. Diese Wirkung kann bei verdünnten Lösungen mehrere Stunden dauern, und während dieser ganzen Zeit ist die gelbe Farbe permanent; wenn aber schliesslich das Superoxyd vollständig zersetzt ist, erscheint die blaue Farbe der ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung von Neuem. Die ammoniakalische Lösung des Kupferoxyds zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff, ebenso wie Schwefelsäure den Alkohol in Aether und Wasser zersetzt. Aber in ersterem Fall giebt die Farbe der Lösung einen handgreiflichen Beweis von der Gegenwart der intermediären Verbindung, durch deren Wirksamkeit die katalytische Wirkung verursacht wird, und die zwar gebildet wird, aber aus dem Endresultat verschwindet.

LX.

Ueber die Wirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Magnesiasalze.

Von
Edward Divers.

(*Journ. of the Chem. Soc. Vol. XV, p. 196.*)

In allen chemischen Werken, besonders analytischen, findet man — ich glaube ohne Ausnahme — die Angabe, dass kohlensaures Ammoniak Magnesiasalze nur sehr unvollkommen oder gar nicht fällt, und dass Ammoniaksalze, im Ueberschuss gegenwärtig, diese Fällung vollkommen verhindern*). Der Zweck des gegenwärtigen Aufsatzes ist es, die sonderbare Unrichtigkeit dieser Angabe nachzuweisen und einige Nachweisungen über die Natur der Reaction und der sie begünstigenden Umstände zu geben.

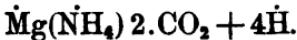
Wenn verdünnte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und kohlensaurem Ammoniak so zusammengemischt werden, dass ein Ueberschuss an Ammoniaksalz besonders des kohlensauren Salzes vorhanden ist, so wird keine unmittelbare Wirkung erfolgen; wenn man aber die Mischung stehen lässt, so wird die Bildung eines körnigen krystallinischen Niederschlages stets in circa 10 Minuten stattfinden, wenn ein grosser Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vorhanden ist, nach längerer Zeit dagegen, wenn der Ueberschuss geringer ist.

Etwas von dem Niederschlage lieferte, auf einem Filter zuerst mit verdünnter kohlensaurer Ammoniaklösung, dann mit ein wenig Wasser gewaschen, nach dem Glühen 15,86 p.C. Magnesia, als Mittel von 3 Experimenten (I = 15,80; II = 15,93; III = 15,84). Das Doppelcarbonat von Magnesia

*) Dass H. Rose schon auf die Fällung des kohlensauren Magnesiaammoniaks aufmerksam gemacht hat, ist dem Verf. bekannt; aber Graf Schaffgotsch's Trennungsmethode der Magnesia von den Alkalien (*Pogg. Ann. CIV, 482*) durch kohlensaures Ammoniak scheint ihm unbekannt geblieben zu sein.

D. Red.

und Ammoniumoxyd, welches 15,87 p.C. Magnesia enthält, wird also angezeigt; seine Constitution ist bekanntlich:



Es wurden folgende Experimente gemacht, um die Umstände, welche die Fällung dieses Salzes begünstigen, zu bestimmen:

I. Lösungen von schwefelsaurer Magnesia, die ein Zehntheil Salz enthielten und Lösungen von käuflichem kohlensauren Ammoniak und kaustischem Ammoniak, die so normirt wurden, dass sie möglichst ein Siebentheil neutrales Carbonat enthielten, wurden in verschiedenen Verhältnissen zusammengemischt. Dabei ergab sich, dass einfaches Magnesiacarbonat gefällt wurde, wenn nicht gerade 4 Aeq. kohlensaures Ammoniak auf 1 Aeq. schwefelsaure Magnesia vorhanden waren. Wenn eine solche Mischung gemacht wurde, begann ein halb undurchsichtiger krystallinischer Niederschlag nach einigen Minuten an den Wänden des Gefäßes sich zu bilden, und nahm rasch zu. Am nächsten Tage gab die ammonikalische Mutterlauge *keinen sofortigen Niederschlag* mit phosphorsaurem Natron, obwohl ein schwächer allmählich erschien.

II. 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia erfordert theoretisch 2 Aeq. kohlensaures Ammoniak zu seiner Verwandlung in Doppelcarbonat.

Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Ammoniak von der in I. angewandten Stärke wurden im Verhältniss von 1 Aeq. der ersten und 2 Aeq. des letzteren zusammengemischt, nachdem zuvor einer dieser Lösungen in verschiedenen Verhältnissen Salmiaklösung, die $\frac{1}{3}$ Salz enthielt, zugesetzt war. Bei diesen Versuchen wurde gefunden, dass fast 1 Aeq. Chlorammonium auf 1 Aeq. schwefelsaure Magnesia erforderlich war, um die Fällung einfachen Magnesiacarbonats zu verhindern. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde begann der Niederschlag von Doppelcarbonat sich zu bilden, der im Vergleich zu dem bei Gegenwart von überschüssigem kohlensauren Ammoniumoxyd erscheinenden sich langsamer bildete, ein durchsichtigeres Product gab und nach 24 stündigem Stehen weniger vollständig war,

denn phosphorsaures Natron gab sogleich einen deutlichen Niederschlag mit der Mutterlauge. Wenn 4 Aeq. Salmiak zu 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia hinzugefügt wurden, waren die Resultate die nämlichen, und so bildete sich immer ein Niederschlag in Gegenwart irgend einer Quantität Ammoniaksalz, welche der gewöhnlichen Bedeutung nach überschüssig war.

III. Es wurde eine eben solche Mischung gemacht, wie in I., aber zu den 4 Aeq. kohlensauren Ammons wurde noch 1 Aeq. Chlorammonium hinzugefügt. Das Resultat war das nämliche wie in I., mit der Ausnahme, dass die Fällung der Magnesia als Doppelcarbonat noch vollständiger zu sein schien, denn am nächsten Tage lieferte phosphorsaures Natron nur eine schwache Spur einer Fällung mit der Mutterlauge.

IV. Die nächsten Experimente hatten die Untersuchung der Wirkungen von Quantitäten kohlensauren Ammons zum Gegenstande, welche unzureichend sind, um sämtliche schwefelsaure Magnesia in Doppelcarbonat zu verwandeln. Das kohlensaure Ammoniak wurde einer Mischung von äquivalenten Theilen schwefelsaurer Magnesia und Salmiak zugesetzt. In diesen Fällen erschien erst am nächsten Tage oder noch später ein Niederschlag, aber er erschien schliesslich immer, selbst wenn nur eine solche Spur von Carbonat zugesetzt war, dass die Lösung nur einen schwachen ammoniakalischen Geruch hatte, wobei jedoch, um die Verflüchtigung des Ammoniaks zu verhüten, das Gefäss verschlossen wurde.

V. Nachdem die Lösungen in dem Verhältniss von 1 Aeq. Magnesiasulphat, 2 Aeq. Salmiak und 4 Aeq. kohlensaurem Ammoniak gemischt waren, wurden Theile der Mischung genommen, bevor ein Niederschlag eingetreten war, und so verdünnt, dass in 5 verschiedenen Versuchen 1 Theil Magnesia in 1, 2, 3, 4, 5tausend Theilen Wasser bezüglich enthalten war. Bei keinem dieser Versuche bildeten sich nach Tage langem Stehen Niederschläge, gleichzeitig aber mit der Zurichtung dieser Lösungen wurde ein Theil von jeder mit mehr kohlensaurer Ammoniaklösung vermischt, so dass sie stark ammoniakalisch war; und bei

all diesen Versuchen trat innerhalb eines Zeitraums von 24 Stunden bis zu 3 oder 4 Tagen ein Niedersehlag ein, und zwar geschah das nicht proportional ihrem Gehalt an Magnesia, sondern ihrem Gehalt an kohlensaurem Ammoniak, so dass die schwächste Lösung, welche jetzt weniger als $\frac{1}{600}$ Magnesia enthielt, eine von denjenigen war, welche zuerst eine Fällung gaben, da sie zufällig etwas reichlicher mit kohlensaurem Ammoniak vermischt worden war, als die anderen.

VI. Die Löslichkeit des Doppelsalzes wurde für folgende Flüssigkeiten geprüft: Wasser und Lösungen von Salmiak, von kohlensaurem und zweifach-kohlensaurem Ammoniak.

1) In Wasser. — Guibourt gibt an, dass das Doppelcarbonat von Magnesia und Ammoniak in Wasser löslich ist. Buchholz andererseit sagt, dass es sich darin zersetzt in ein lösliches Doppelsalz, welches einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak enthält, und in ein unlösliches, welches einen Ueberschuss von kohlensaurer Magnesia enthält..

Die Angabe von Buchholz scheint auf einem Irrthum zu beruhen, die von Guibourt muss als unvollständig angesehen werden, denn die Wirkung des Wassers ist folgende:

Wenn das Salz auf einem Filter mit Wasser behandelt wird, löst sich etwas davon auf und etwas zerfällt sich in seine constituirenden Carbonate, so dass das Filtrat Doppelcarbonat von Magnesia und Ammoniumoxyd samt freiem kohlensauren Ammoniak enthält, während auf dem Filter (nach so lange fortgesetztem Auswaschen, bis Magnesia aufhört, sich im Filtrat zu zeigen — eine bald beendigte Operation) nur kohlensaure Magnesia zurückbleibt: denn mit fixem Alkali behandelt liefert es kein Ammoniak. Wenn aber das fein gepulverte Salz in kleinen Portionen auf einmal in einen Becher Wasser gethan und umgerührt wird, löst es sich bis zu einer gewissen Grenze vollkommen. Wenn indessen ein Ueberschuss des Salzes zugefügt wird, so wird es schnell durch das Wasser angegriffen, welches das kohlensaure Ammoniak auszieht und die kohlensaure Magnesia als eine compacte krystallinische Masse zurück-

lässt; und nicht nur dass diese Zersetzung stattfindet, sondern das freie so in die Lösung gebrachte kohlensaure Ammoniak scheint auch noch die Zersetzung des schon gelösten Doppelcarbonats anzuregen: denn sehr bald beginnt sich ein Niederschlag von krystallinischer kohlensaurer Magnesia zu bilden. (Diese secundäre Zersetzung kann auch statt auf Rechnung des kohlensauren Ammoniaks auf Rechnung der freien kohlensauren Magnesia kommen.) Wenn man aber, sobald das Wasser aufhört, mehr von dem Salz aufzulösen, von dem Ueberschuss abfiltrirt, geht eine ziemliche Quantität klarer Lösung durch, bevor die Zersetzung im Reste beginnt. Wenn man alsdann jede weitere Quantität des Filtrates verhindert, sich mit dem bereits gewonnenen zu vereinigen, wird die Lösung eine Weile klar bleiben, hernach aber sich in die verschiedenen Carbonate zersetzen. Verdünnung mit Wasser verzögert diese Zersetzung bedeutend.

Etwas von der filtrirten Lösung so vollständig gesättigt, als es ohne unmittelbar darauf erfolgende Zersetzung geschehen kann, wurde mit phosphorsaurem Natron gefällt, 113,66 Grm. enthielten 1,5975 Grm. von dem Doppelsalz. Ein Theil also löst sich in 71,15 Wasser. Die Lösung gab mit Ammoniak einen unmittelbar sich ausscheidenden gelatinösen Niederschlag (von Magnesia). Etwas von der nämlichen klaren Lösung wurde 24 Stunden stehen gelassen, der krystallinische Niederschlag welcher sich gebildet hatte, gesammelt, mit ein wenig Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet. Er entwickelte mit Kalilauge behandelt kein Ammoniak. Nach dem Glühen liessen 0,822 Grm. Substanz 0,244 Grm. Magnesia zurück, entsprechend 29,76 p.C. Das neutrale Magnesiacarbonat mit 3 Aeq. Krystallwasser enthält 29 p.C. Magnesia.

2) In Salmiaklösung. — Hierin löst sich das Doppelcarbonat reichlich genug, um ein sofortiges wiewohl schwaches Präcipitat mit phosphorsaurem Natron zu geben. Die Lösung hatte einen ammoniakalischen Geruch. *Kohlensaures Ammoniak verursachte in wenigen Minuten in der Lösung einen Niederschlag.*

3) In einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak scheint das Doppelsalz fast unlöslich zu sein. Die filtrirte Lösung gab mit phosphorsaurem Natron erst nach einigen Minuten einen schwachen Niederschlag.

Es scheint, dass das Doppelcarbonat auf irgend eine Weise bis zu einem geringen Grade durch Lösungen von kohlensaurem Ammoniak, selbst die stärksten, zersetzt wird; denn wenn das pulverisirte Salz sich abgesetzt hat, so bleibt für einige Zeit eine schwach milchige Trübung in der Flüssigkeit, ein Resultat, das bei Wasser und Salmiaklösung nicht eintritt.

Lösungen von zweifach-kohlensaurem Ammoniak wirken ganz ebenso wie die des einfach-kohlensauren Salzes.

4) In der Mutterlauge einer Lösung, aus der sich das Doppelsalz niedergeschlagen hatte, und welche noch kohlensaures Ammoniak und einen grossen Ueberschuss an Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak enthielt, war 1 Th. Magnesia in ungefähr 4660 Th. Lösung enthalten. Die Versuche in Rub. V. zeigen, dass die Ausfällung noch weit vollständiger gewesen wäre, wenn ein grosser Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vorhanden gewesen wäre. Immer ist das Resultat erwähnenswerth, indem es eine neue Illustration von der unzureichenden Kraft eines Ammoniaksalzes liefert, die Fällung der Magnesia durch kohlensaures Ammoniak zu verhindern.

Aus obigen Experimenten scheint sich zu ergeben:

1) dass im Gegensatz zu den allgemeinen Angaben das kohlensaure Ammoniak Magnesiasalze bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniaksalzen *sehr wohl* niederschlägt;

2) dass der so gebildete Niederschlag ein Doppelsalz von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Ammoniak ist;

3) dass diess Salz bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich ist, aber nur sehr wenig in Lösungen von Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak, fast vollkommen unlöslich in kohlensaurem Ammoniak; und dass innerhalb gewisser weiter Grenzen das Doppelsalz in Ammoniaksalzen

besonders kohlensaurem Ammon, proportional der Stärke der Flüssigkeit weniger löslich ist.

Ausser der analytischen Tragweite dieser Resultate sind dieselben auch dadurch von Interesse, dass sie uns eine wohlfeile und leichte Methode an die Hand geben, diess Doppelsalz von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Ammon darzustellen, welches wie man glaubt, besonders nützliche medicinische Eigenschaften besitzt; es liefert auch leicht neutrale kohlensaure Magnesia entweder durch Einwirkung von Wasser oder eine 100° C. nicht übersteigende Temperatur. Die Fällung dieses Doppelsalzes kann möglicherweise dem Fabrikanten ein Mittel an die Hand geben, die Magnesia aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Das Doppelcarbonat von Zinkoxyd und Ammoniak scheint sich nicht auf auf ähnliche Weise zu bilden.

LXI.

Ueber den Collyrit und ein natürliches Carbonat von Thonerde und Kalk.

Bei Hove in der Nähe von Brighton befindet sich nach J. H. und G. Gladstone (Phil. Mag. (4.) XXIII, 461) in der oberen Kreide ein alter Steinbruch, der einige Erscheinungen von mehr als gewöhnlichem Interesse darbietet. Unter diesen sind die Klüfte zu erwähnen, welche das Lager durchsetzen und die Feuersteinlager durchbrechen, so zwar, dass dieselben nach allen Richtungen hin zertrümmert und an einigen Stellen fast zu Pulver zerkleinert erscheinen.

Einige dieser Spalten sind mit einem Mineral angefüllt, das weisser als die umgebende Kreide und vollkommen verschieden von derselben sich längs den verworfenen Feuersteinlagern hinzieht und häufig die Trümmer einbettet.

Dieses sehr weisse Mineral tritt in abgerundeten Massen auf, die leicht in Wasser zerfallen. Es ist sehr weich, leicht zerreiblich, von erdigem Bruch, geringem specifischen

Gewicht, porös und etwas hygroskopisch. Die äusseren Theile sind häufig von Eisenoxyd roth gefärbt. Bei der chemischen Prüfung ergab sich, dass das Mineral hauptsächlich aus wesserhaltigem Thonerdesilicat, vollkommen zersetzbar durch starke Salzsäure, bestehe. Ausserdem fand sich ein wechselnder Betrag an Kohlensäure und Kalkerde. Die Thonerde war frei von Phosphorsäure, ebenso von Beryllerde, welche letztere unlängst so häufig als Begleiter dieser Erde gefunden worden ist. Beim starken Erhitzen gab das Mineral sowohl das chemisch gebundene Wasser als auch die Kohlensäure ab. Für die Analyse wurde es feingepulvert und über Schwefelsäure im Vacuo so lange stehen gelassen, bis es von aller hygroskopischen Feuchtigkeit frei war. Die Bestimmung der verschiedenen Constituenten wurde nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt.

Eine sehr weiche, rein aussehende Probe ergab folgende Zahlen:

Kieselsäure	14,49
Thonerde	47,44
Kohlensäure	0,79
Kalkerde	0,89
Wasser u. Verlust	36,39
	100,00

Kohlensäure und Kalkerde, die in nahezu äquivalenten Verhältnissen vorhanden sind, kann man als chemisch mit einander verbunden annehmen; und da sie zusammen nur 1,68 p.C. bilden, kann man sie als Verunreinigung des Thonerdeminerals betrachten.

Wenn man sie ausschliesst, erhält man die unter Column I angegebenen Resultate. Die Column II giebt die theoretischen Verhältnisse, auf die Formel $\text{Al}_2\text{Si} + 9\text{H}$ berechnet.

Es ist unzweifelhaft, dass Kieselsäure und Thonerde in diesem Verhältniss vorhanden sind; der Betrag Wasser ist etwas geringer als 9 Aeq.

	I.	II.
Kieselsäure	14,74	14,14
Thonerde	48,25	48,02
Wasser	37,01	37,84
	100,00	100,00

Das Mineral stimmt, sowohl was seinen physikalischen Charakter als auch seine chemische Zusammensetzung anbetrifft, mit dem unter dem Namen *Collyrit* beschriebenen überein, welchem man die Formel $\text{Al}_2\text{Si} + 10\text{H}$ gegeben hat; die vorliegende Probe scheint aber reiner gewesen zu sein und genauere Resultate gegeben zu haben, als die von früheren Beobachtern analysirten.

Aber die Analyse von nicht zwei Proben gab genau die nämliche Zusammensetzung. Einige Sorten enthielten einen grösseren Betrag an kohlensaurem Kalk; so enthielt ein Stück, welches beträchtlich härter war und muschligen Bruch besass, 5—6 p C. des Kalksalzes. Andere besassen einen weit geringeren Betrag an Kieselsäure; so gab ein Stück, welches sehr leicht zu Pulver zerfiel und die specifische Dichte von 1,99 besass, ungefähr folgende Verhältnisse:

Kieselsäure	3,4
Thonerde	60,5
Kohlens. Kalk	0,6
Wasser n. Verlust	35,5
	100,0

Die merkwürdigsten Exemplare aber waren die von einem anderen Theile des Steinbruches. Sie besassen dieselben physikalischen Kennzeichen wie die schon beschriebenen; aber die quantitative Analyse zeigte, dass sie mehr Kohlensäure enthielten als erforderlich war, um den Kalk zu sättigen, und dass ausser Thonerde sonst keine andere Basis gegenwärtig war. Da nun zweifach-kohlensaurer Kalk in Wasser löslich ist und kohlensaure Thonerde als Mineral-species unbekannt ist, und sogar selten, wenn überhaupt, in den Laboratorien dargestellt worden ist, schien es wünschenswerth, nicht bei einer Analyse stehen zu bleiben. Eine Quantität einer Probe wurde daher abgewogen und von jedem Bestandtheil mehrere Bestimmungen nach verschiedenen Methoden gemacht; die mittleren Resultate dieser Bestimmungen sind in der 1. Columne der beigefügten Tafel gegeben. Eine andere Probe wurde gepulvert und über Schwefelsäure im Vacuo einen ganzen Monat stehen gelassen, wodurch sie keine Kohlensäure verlor, aber augen-

scheinlich ein wenig von dem chemisch gebundenen Wasser; sie gab die Zahlen in Columne II. Andere Proben lieferten die Zahlen in Columne III und IV:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	6,22	5,87	5,41	5,30
Thonerde	41,04	39,58	36,32	40,51
Kohlensäure	10,91	14,77	18,15	14,14
Kalkerde	7,37	11,22	11,62	9,18
Wasser	33,16	28,56	29,16	30,87
Spuren u. Verlust	1,30			
	100,00	100,00	100,00	100,00

In allen 4 Fällen ist hier weit mehr Kohlensäure vorhanden, als erforderlich ist, um den Kalk zu neutralisiren. So neutralisiren:

7,37 Th. Kalkerde	5,79 Th. Kohlens.,	bleiben noch	5,12 C.
11,22 "	8,81 "	"	5,96 "
11,62 "	9,13 "	"	9,02 "
9,18 "	7,20 "	"	6,94 "

In keinem dieser Fälle ist der Betrag an Kohlensäure grösser, als derjenige, der erforderlich wäre, um zweifach kohlensaures Salz zu bilden, aber in 3 Fällen erreicht er fast diese Quantität. Man könnte daher den Kalk als in der Form von Bicarbonat annehmen, oder es könnte kohlensaure Thonerde sein oder ein Doppelsalz von kohlensaurer Thonerde und kohlensaurer Kalkerde, oder auch Collyrit, in dem ein Theil Kieselsäure durch Kohlensäure ersetzt ist. Aber jede dieser Annahmen hat ihre Schwierigkeiten. Zweifach kohlensaurer Kalk in fester Form ist unbekannt, jedoch ist es denkbar, dass Thonerde vermöge ihrer merkwürdigen Kraft, andere Substanzen aus ihren Lösungen zu fixiren, Veranlassung gegeben hätte, dass ein solch festes Bicarbonat in Verbindung mit ihr existiren kann. Für die Existenz irgend einer Verbindung der Kohlensäure mit Thonerde haben wir bis jetzt noch keinen Beweis und zwar weder für die Existenz eines solchen als Mineral noch eines Products aus dem Laboratorium*). Ein Doppelsalz von kohlensaurer Thonerde und kohlensaurer Kalkerde ist rein Hypo-

*) Die Verf. scheinen die Angabe von Langlois und Wallace (s. dies. Journ. LXXVI, 310.) nicht zu kennen, D. Red.

these. Eine theilweise Substitution von Kohlensäure für Kieselsäure ist mit Gewissheit in der mineralogischen Chemie nicht festgestellt; und obwohl die Resultate der Analyse, wie sie für die erste und zweite Probe angeführt sind, sehr gut mit letzterem Gesichtspunkte übereinstimmen würden, so zeigen doch die dritte und vierte Probe zu viel Kieselsäure, wofern man nicht annimmt, dass sie Derivate eines Collyrits sind, der reicher an Kieselsäure ist als die bisher geprüften Sorten.

Wenn wir für die obigen Analysen den Kalk und die Kohlensäure als vollkommen mit einander verbunden ansehen, und sie als zufällig bei Seite setzen, so wird der Rest sehr nahe die nämliche Zusammensetzung in den 4 Proben haben, und diese Zusammensetzung ist die der früheren Probe, weniger der Hälfte ihrer Kieselsäure oder $\text{Al}_4\text{Si} + 20\text{H}$.

	I.	II.	III.	IV.	Theorie.
Kieselsäure	7,8	8,0	7,8	7,3	7,7
Thonerde	51,0	53,0	51,1	52,4	51,5
Wasser	41,2	39,0	41,1	40,3	40,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Um jedoch womöglich die Frage von dem Ueberschuss der Kohlensäure zu lösen, wurde ein Theil der 4 Probe fein gepulvert, in Wasser zertheilt und einem Strom Kohlensäuregas ausgesetzt; das Gas löste ein wenig kohlensauren Kalk auf, welcher niedergeschlagen und dessen Betrag zu 0,8 p.C. gefunden wurde. Es schien unmöglich noch irgend mehr aufzulösen, und diess führte zu dem Schlusse, dass der Betrag an kohlensaurem Kalk, der als solcher im Mineral existirt, nur eine Spur beträgt, und der Rest in irgend einer Verbindungsform mit Thonerde vorhanden ist. Das gepulverte Mineral, auf welches sehr viel Kohlensäure gewirkt hatte, wurde hierauf analysirt und gefunden, dass es fast seinen ganzen ursprünglichen Gehalt an Kalkerde und Kohlensäure enthielt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung stellte sich heraus, dass eine analoge Verbindung künstlich darzustellen war, und man erhielt einmal ein Doppelsalz von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Thonerde, in dem das Verhältniss der Kohlensäure zur Kalkerde wie 3:1 war,

und ein anderes, in dem das Verhältniss ähnlich war wie im Mineral.

Ein anderes Factum, welches auf dem Zustande der Verbindung dieses Ueberschusses von Kohlensäure beruht, ist folgendes: Wenn das Mineral nach dem Trocknen im Vacuo einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird, verliert es weder Wasser noch Kohlensäure; aber wenn es stärker erhitzt wird, obwohl noch nicht einmal bis zu beginnender Rothgluth, lässt es nicht nur das Wasser und den Ueberschuss von Kohlensäure, sondern auch einen Theil von derjenigen Kohlensäure entweichen, welche erforderlich ist um den Kalk zu neutralisiren und wenn es in einem bedeckten Schmelztiegel bis zu dunkler Rothgluth erhitzt wird, so entweicht fast alle Kohlensäure; doch bleibt ein wenig zurück, die nicht ausgetrieben werden kann, selbst wenn die Temperatur noch sehr erheblich gesteigert wird. Nun könnte angenommen werden, dass einfach kohlensäure Thonerde oder ein kohlensäurehaltiger Collyrit bei geringer Hitze zersetzt würde, oder dass zweifach kohlensaurer Kalk zu einfacherem Carbonat zurückgeführt würde; aber die leichte Vertreibung der zurückbleibenden Kohlensäure ist mit keiner von diesen Annahmen sonderlich vereinbar und scheint eher auf ein Doppelcarbonat hinzudeuten, welches all seine Kohlensäure leichter, als es kohlensaurer Kalk thut abgibt. Die geringe Quantität von unzersetzbarem kohlensauren Kalk, der zurückbleibt, kann entweder als solcher ursprünglich existirt oder sich während der Zerstörung des Doppelsalzes gebildet haben.

Es lässt sich daher diess Mineral als Collyrit betrachten, vermischt mit einem wechselnden Betrag eines wasserhaltigen Doppelsalzes von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Thonerde. Wenn es einen bestimmten Namen tragen soll, so kann es von dem Orte, wo es zuerst entdeckt wurde, mit *Houët* bezeichnet werden.

Wenn man die über Silicate veröffentlichten Analysen überblickt, so scheint es, dass man nicht oft das Eintreten einer kohlensauren Verbindung in die Zusammensetzung eines solchen Minerals gefunden hat; indessen giebt es doch ein ganz analoges Beispiel in verkleinertem Maastabe. Der

Allophan ist auch ein wasserhaltiges Thonerdesilicat, und man trifft es in einer Kreidegrube bei Charlton, auch in der obern Kreide und unter Umständen, die fast identisch sind mit denjenigen, unter denen sich der Collyrit bei Hove findet.

In Diek's Analyse dieses Minerals und den Analysen 4 verschiedener Proben von Northcote wurde immer mehr Kohlensäure gefunden, als zur Neutralisation des Kalkes erforderlich ist. In keinem von diesen Fällen indessen betrug die überschüssige Kohlensäure mehr als 1,31 p.C., und Northcote schlug keine andere Annahme vor, als dass die Kohlensäure als Bicarbonat vorhanden sei. Nach Church's Mittheilungen ist der Allophan in dem Steinbruch bei Charlton, von einer Substanz begleitet, die dem Collyrit ähnelt sollte. Die zwei folgenden Analysen wurden von Proben jener Substanz gemacht, die etwas verschiedene physikalische Eigenschaften besassen.

Die erste Probe war compacter und glasiger in ihrem Bruch, als die von Hove, auch nicht so vollkommen weiss; sie ähnelte weit mehr den Proben von Collyrit aus dem Britischen Museum. Die Analyse der Probe ergab, dass sie ein in Säuren lösliches Thonerdesilicat mit ein wenig kohlensaurem Kalk war. Ein Antheil, welcher fein gepulvert 2 Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, verlor 7,12 p.C. Wasser, als er auf 100° C. erwärmt wurde.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure	16,58
Thonerde	44,51
Wasser (vertrieben über 100° C. nebst etwas Kohlensäure)	34,17
Kalkeerde und Verlust	4,74
	100,00

Diese Analyse zeigt ein etwas grösseres Verhältniss von Kieselsäure zur Thonerde an, als irgend eine der früheren und deutet darauf hin, dass das Mineral zwischen dem Allophan und Collyrit steht, sowohl was die chemische Zusammensetzung, als auch was die physikalischen Eigenschaften anbetrifft. Die Kohlensäure schien im Verhältniss zum Kalk nicht im Ueberschuss vorhanden.

Die zweite Probe war sehr weiss und weich: nach dem Trocknen im Vacuo gab sie beim Erwärmen auf 100° C. kein Wasser ab. Sie löste sich leicht in Salzsäure unter Bildung gelatinöser Kieselsäure.

Die Resultate der Analyse waren:

Kieselsäure	4,31
Thonerde	59,08
Wasser	35,03
Kohlens. Kalk u. Verlust	1,58
	100,00

Diese Probe ist also fast identisch mit einer der Proben von Hove.

Diese wasserhaltigen Thonerdesilicate, von denen viele unter den Namen Allophan und Collyrit analysirt und beschrieben worden sind, scheinen zusammen eine Reihe zu bilden, in welcher die Kieselsäure in ihrem proportionalen Betrag sehr wechselt. Sie können betrachtet werden als ein wasserhaltiges Silicat von bestimmter Zusammensetzung verbunden mit unbestimmten Anteilen des natürlichen Thonerdehydrats AlH_3 , sogen. Gibbsits. Es fragt sich nun, welches ist dieses bestimmte Silicat? Collyrit $\text{Al}_2\text{Si}+9\text{H}$ würde $+6(\text{AlH}_3)$ Zahlen geben, die mit denen der zuletzt erwähnten Analyse fast identisch sind. Aber der Collyrit selbst kann als Allophan + einige Äquivalente Thonerdehydrat betrachtet werden und Northcote sieht den Allophan als ein höheres Silicat an, verbunden mit verschiedenen Proportionen des Hydrats. Alle diese Formeln könnten auch nach Odlings Methode als Orthosilicat + mehr oder weniger Thonerdehydrat + mehr oder weniger Wasser ausgedrückt werden. Aber nicht eine dieser Formulirungsweisen scheint einen so überwiegenden Vorzug zu besitzen, dass sie die Ueberzeugung von der wahren Zusammensetzung des Minerals in seinen verschiedenen Phasen gewährte.

LXII.

Analysen käuflichen Kupfers.

Der bedeutende Einfluss, den die Anwesenheit selbst kleiner Mengen fremder Metalle auf die physikalischen Eigenchaften des Kupfers ausübt, hat F. A. Abel und Fr. Field veranlasst, genaue Analysen verschiedener käuflicher Kupfersorten anzustellen (*Chem. Soc. Quart. Journ. XIV*, 290).

Es ist bekannt, dass ausnehmend geringe Quantitäten Arsen, Antimon und Wismuth nach den gewöhnlichen analytischen Methoden in grossen Mengen Kupfers nicht abgeschieden werden können und die Verf. haben daher andere Methoden aufgesucht, unter denen folgende als die zuverlässigsten sich ausgewiesen haben.

1) Die Lösung des Kupfers in Salpetersäure wird mit etwa $\frac{1}{10}$ des Gewichts vom Metall an salpetersaurer Bleilösung, dann mit Ueberschuss von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag von Bleioxyd in Verbindung mit Kohlensäure, Arsensäure und Antimonsäure und von Wismuthoxyd wird nach gehörigem Auswaschen mit concentrirter Oxalsäurelösung digerirt, wodurch Antimon und Arsen in Lösung gehen. Das Filtrat von den Oxalaten des Bleies und Wismuths wird mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei Spuren von Schwefelkupfer sich abscheiden, die man abfiltrirt und die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und einige Stunden bei 60—90° C. erhalten. Die ausgewaschenen Sulfide des Arsen und Antimons löst man in starkem Königswasser, übersättigt mit Ammoniak, fällt die Arsensäure durch Magnesiasalz und im Filtrat nach Ansäuerung das Antimon vermittelst Schwefelwasserstoffss.

2) Wenn Blei und Wismuth bestimmt werden sollen, versetzt man die salpetersaure Lösung mit phosphorsaurem Natron und überschüssigem Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser aus, löst ihn wieder in Salzsäure und fällt die zuvor ammoniakalisch gemachte

Lösung mit Schwefelwasserstoff. Die ausgeschiedenen Sulfurete des Bleis und Wismuths werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wird nahezu mit Ammon neutralisiert und mit etwas Kupferoxydhydrat oder basisch salpetersaurem Kupferoxyd digerirt, wodurch Wismuthoxyd niederfällt. Im Filtrat trennt man das Blei vom Kupfer nach Fällung mit kohlensaurem Natron und Wiederauflösen in überschüssiger Essigsäure durch etwas zweifach chromsaures Kali. Ist das Kupfer eisenhaltig, so wird es auch das Wismuthoxyd und diese beiden scheidet man nach bekannten Methoden.

Directe Versuche lehrten, dass in 100 Theilen Kupfer noch ganz genau 0,05 Theile Arsen und ebensoviel Antimon nachweisbar seien.

Für die qualitative Entdeckung sehr kleiner Mengen Wismuths empfehlen die Verf. folgendes sehr empfindliches Verfahren, welches Blei neben Wismuth anzeigt. Man verfährt zunächst wie in 1. angegeben mit der Abscheidung des Bleiniederschlags, wäscht diesen mit ammoniakalischem Wasser völlig aus und löst ihn in warmer Essigsäure. Zu dieser Lösung wird eine beträchtliche Menge Jodkaliumlösung gesetzt und sie so lange erhitzt, bis der Niederschlag erscheint. Dieser ist, wenn Wismuth anwesend ist, nicht mehr goldgelb, sondern rothbraun, carmoisin oder orangefarbig. Jodblei ist sehr löslich in den essigsauren Alkalien, wird aber durch einen Ueberschuss von Jodkalium ausgefällt.

Aus der Untersuchung sehr vieler Kupfersorten, die in nachstehender Tabelle verzeichnet sind, ergiebt sich, dass fast stets Arsen und Silber, sehr häufig Wismuth (namentlich wenn das Kupfer aus kiesigen Erzen dargestellt ist), Antimon weniger oft, Blei sehr selten in raffinirtem oder unraffinirtem Scheibenkupfer, aber fast immer in ausgewalztem Kupfer, Eisen fast nie in raffinirtem Kupfer vorkommen. Wismuth fanden die Verf. auch fast in allen neueren Kupfermünzen, sowie in den Silbermünzen Englands und anderer Länder.

Kupfersorte.	Ag.	As.	Sb.	Bi.	Pb.	Sn.	Fc.
Barren- und Blasen-Kupfer.							
Chile.	No. 1.		Spur		Spur		0,62
	2.		Spur				0,71
	3.		Spur		Spur		0,85
	4.	0,10			Spur		0,91
	5.		Spur		Spur		0,62
	6.		Spur		Spur		0,46
	7.		Spur		Spur		0,52
	8.		Spur		Spur		0,67
	9.		Spur		Spur		0,64
	10.		Spur		Spur		0,52
	11.		Spur				0,62
	12.	0,02			Spur		0,50
	13.	0,04			Spur		0,43
	14.	0,07	0,50		Spur		0,51
	15.						0,84
	16.	0,40			Spur		1,64
	17.	0,45			Spur		1,52
	18.		Spur				0,70
	19.	0,50	0,20		Spur		0,08
	20.				Spur		1,20
	21.		Spur		Spur		0,98
	22.				Spur		1,00
	23.		Spur		Spur		1,20
	24.		Spur		Spur		1,04
	25.		Spur		Spur		1,12
	26.		Spur		Spur		1,02
	27.		Spur		Spur		0,84
	28.	0,03			Spur		1,10
	29.				Spur		0,75
Metzuhkhan Kupfer			Spur		Spur		1,32
Neumexikanisches K.							0,42
Spanisches	No. 1.		3,31	0,70			Spur
	2.		2,49		Spur		
	3.		2,15	0,04	Spur		
	4.		1,18		Spur		
	5.		1,20		Spur		
	6.		0,90				
	7.		0,30				0,21
	8.		0,25				0,35
Schwedisches	No. 1.		0,25	0,20	Spur		
	2.			Spur			0,31
Manilla-Platte			1,24	0,65	0,05		0,20
Buenos-Ayres			0,31	0,17	0,10		Spur
Australisches (Sydney)							Spur
Raffinirtes Kupfer							1,01
Chile (ital. Gesellsch.)							0,01
No. 2 u. 3.							0,03..—
Spanisches				0,04..0,03			
No. 2.			Spur	0,63			0,06

In allen Proben vorhanden, aber nicht bestimmt.

In allen Proben vorhanden, aber nicht bestimmt.

Kupfersorte.	Ag.	As.	Sb.	Bi.	Pb.	Sn.	Fe.
Italienisches No. 1.				Spur			
" 2.				Spur			Spur
Toskan. Rosettenk.				Spur			Spur
Russisches (C. C. N. D.)				Spur			0,30
No. 2.				Spur			Spur
Ungarisches Rosetten	Überall vorh. aber nicht bestimmt.	0,11					
Austral. (Burra Burra)		0,36	0,22				Spur
(Kapunda)		0,06	0,12				Spur
Vom obern See		0,02					Spur
Norweg. (Altenfjord)		0,01					Spur
Nord-Amerikanisches		0,22					Spur
No. 2.		0,06					Spur
Englisches Ziegelk.		Spur					Spur
„ beste Auswahl		Spur	0,07	Spur	0,02		Spur
No. 1.	0,03	0,03			0,05		Spur
2.	0,02	0,04			0,04		Spur
3.	0,02	0,01			0,05		Spur
4.	0,03	0,04			0,04		Spur
5.	0,02	0,12	0,02		0,05		Spur
6.	0,04	0,15	0,05		0,05		Spur
7.	0,03	0,14	0,02		0,04		Spur
8.	Spur	0,13	0,07	Spur			Spur
9.	Spur	Spur	Spur	Spur			Spur
10.	0,03	0,14	0,05		0,05		Spur
11.	0,07	0,31	Spur		0,17		Spur
12.	0,05	0,15	Spur		0,12		Spur
13.	0,05	0,12	Spur		0,13		Spur
14.	0,05	0,14	Spur		0,12		Spur
15.	0,06	0,10			0,12		Spur
16.	0,02	0,04	0,02	Spur			Spur
17.	0,03	0,06			-0,04		Spur
Platten- u. Bolzen-Kupfer.							
Platten No. 1.	0,07	Spur	Spur	0,13	0,07		Spur
2.	0,05	0,08	0,02	0,09	0,15		Spur
3.	0,07	0,12	Spur	0,06	0,08		Spur
4.	0,02	0,14		0,04	0,05		Spur
5.	0,05	0,09		0,13	0,25		Spur
6.	0,06	0,10	0,01	0,18	0,18		Spur
7.	0,03	0,10	Spur	0,10	0,40		Spur
8.	0,05	0,06	Spur	Spur	0,15		Spur
9.	0,03	0,12	Spur	0,05	0,38		Spur
Bolzen No. 1.	Spur	0,07		0,02	0,13	Spur	Spur
2.	Spur	0,01		0,02	0,22	Spur	Spur
Münzen.							
Kupferm. v. Georg III.	vorhand.	0,12	Spur	Spur		Spur	Spur
Georg IV.	aber n. best.	0,09	Spur	Spur		Spur	Spur
Wilh. IV.	n. best.	0,04	Spur	Spur		Spur	Spur

Kupfersorte.	Ag.	As.	Sb.	Bi.	Pb.	Sn.	Fe.
Neue Bronzemünze				Spur		nicht bestimmt	Spur
Spanische von 1856		0,30		Spur		Spur	0,03
Chilenische von 1858		Spur		Spur		Spur	0,04
Verein.-Staaten v. 1849		Spur		Spur		Spur	Spur
Chinesische Münze		Spur		0,04		Spur	0,12
Alte italien.		Spur				Spur	0,21
Baktrisch. M.(181 B.-C.)				Spur			Spur
Holländische Münze				Spur		0,17	
Dünn ausgewalztes Bandkupfer				0,03			
	vorhanden aber nicht bestimmt.						

Ueber die Anwesenheit des Wismuths in Kupfererzen

hat F. Field (*Quart. Journ. Chem. Soc. XIV*, 304) in Folge des häufigen Vorkommens des Wismuths in käuflichem Kupfer (s. vorstehenden Aufsatz) Untersuchungen angestellt und das Resultat erhalten, dass in allen schwefelhaltigen Kupfererzen mit wenigen Ausnahmen das Wismuth nie fehlt, dass es dagegen nirgends in den sauerstoffhaltigen Verbindungen (Libethenit, Tagillit, Dioptas, Chrysokoll, Oxyden und Carbonaten), auch nicht im metallischen Kupfer von Chile sich findet.

Der Verf. fand es in den Erzen Chiles aus 6 Minen des Districts Coquimbo, 2 Minen des Districts Huasco, 4 Minen des Districts Copiapo, aus Takua (Peru), aus 4 Minen Mexicos, aus 4 Minen Cubas, aus West-Canada, N.-Carolina, Irland, Anglesea, in 13 Proben aus Cornwalls Gruben, aus Devonshire, Frankreich, drei spanischen Gruben, aus der Türkei, Afrika und Australien. (Die Namen der Gruben sind im Original angeführt.) Ausnahmen unter den Schwefelverbindungen machen der Kupferkies von Coquimbo Cu_2Fe , einige andere, der Guaycanit und die Arsenide Domeykit und Algodonit.

In einigen Kupfermineralien von Copiapo fand J. Abel Dreifach-Schwefelwismuth.

LXIII.

Ueber das Thallium.

Von

Lamy.

In einer besonderen Schrift, welche den Titel führt: „*de l'existence d'un nouveau metal, le thallium, par M. Lamy, professeur à la faculté des sciences de Lille. Lille 1862*“, hat der Verf. das Thallium und die Geschichte seiner Entdeckung ausführlich beschrieben. Wir geben in Folgendem einen kurzen Auszug der Schrift zur Vervollständigung der früher in diesem Journal, Bd. LXXXVI, p. 250 und Bd. LXXXVIII, p. 172, mitgetheilten Resultate.

Im März 1861 kündigte der englische Chemiker Crookes in den *Chemical News* an, dass ein Selenschlamm vom Harze bei der Prüfung mittelst des Spectralapparates ihm eine charakteristische grüne Linie gezeigt, und ihn auf die Existenz eines neuen Elementes geführt habe, welches nach seinen Reactionen wahrscheinlich der Gruppe des Schwefels angehöre. In einer zweiten Notiz vom 18. Mai schlug Crookes vorläufig den Namen Thallium für das neue Element vor. Er hatte dasselbe in beträchtlicher Menge in einem Schwefel von Lipari gefunden; endlich gab er die Reihe der Operationen an, durch welche er das neue Element aus seinen Verbindungen abgeschieden zu haben glaubte. Man erhielt dabei eine alkalische Lösung, die man durch Schwefelwasserstoff fällt. Dieser Niederschlag, welchen Crookes nicht ohne einige Zweifel als das durch Schwefelwasserstoff reducire reine Thallium betrachtete, war in Wirklichkeit das Thallium nicht.

Im Monat April desselben Jahres entdeckte Lamy, ohne von Crookes Entdeckung Kenntniss zu haben, dieselbe grüne Linie in dem Schlamme der Bleikammern der Fabrik des Herrn Kuhlmann in Loos, in welcher die Schwefelsäure durch Verbrennung belgischer Kiese gewonnen wird. Glücklicher als der englische Chemiker vermochte

er das neue Metall abzuscheiden, und der Kaiserl. Gesellschaft der Wissenschaften etc. zu Lille am 16. Mai 1862 vorzulegen, und zwar nicht in Gestalt eines schwarzen Pulvers, dem Selen oder Tellur ähnlich, sondern dicht und mit allen Eigenschaften eines wirklichen Metalls*).

Physikalische Eigenschaften. Das Thallium nähert sich hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften dem Blei. Auf dem frischen Schnitte lebhaft glänzend, erscheint es gelb, wenn es gegen einen harten Körper gerieben wird. Diese Färbung röhrt von einer Oxydation her, denn das mittelst der elektrischen Säule aus einer wässrigen Lösung dargestellte, oder das im Wasserstoffstrom geschmolzene Metall ist weiss mit einem Stiche ins Bläulichgraue, welcher an das Aluminium erinnert.

Das Thallium ist sehr weich, von geringer Zähigkeit, aber sehr hämmerbar. Es lässt sich leicht, ohne zu reissen, zu dünnen nur einige Tausendtel Millimeter starken Blechen auswalzen. Es wird vom Nagel geritzt und lässt sich leicht mit dem Messer schneiden. Es färbt auf Papier ab und hinterlässt Züge mit gelblichem Reflex. Seine Dichte ist 11,862, seine specifische Wärme 0,0325**). Es schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich erst beim Hellrothglühen. Die durch Schmelzung erhaltenen Barren besitzen krystallinische

*) In Bezug auf die von Herrn Crookes in Anspruch genommene Priorität der Entdeckung giebt Herr Lamy an, dass er nach der erwähnten Mittheilung, über welche ein officieller Bericht beigegeben ist, und zwar am 6. Juni, nach London gegangen sei, um das auf der dortigen Ausstellung befindliche Thallium zu sehen. Er habe einen Barren seines Thallium, ungefähr 10 Grm. schwer, mitgenommen, und diesen vielen wissenschaftlichen Notabilitäten, insbesondere den Herren Prof. Hofmann und Balard auch Herrn Crookes gezeigt. Das von Herrn Crookes ausgestellte Thallium sei ein schwarzes Pulver gewesen, und Niemand habe gewusst, dass das Thallium ein Metall sei, ja man habe an seiner Eigenthümlichkeit gezweifelt. Erst nach der Abreise des Herrn Lamy von London veröffentlichte Herr Crookes eine vorläufige Untersuchung über das Thallium, in welcher er zum ersten Male angab, dass es ein Metall sei, und die physikalischen Eigenschaften desselben beschrieb.

**) Regnault (*Compt. rend. t. LV*, p. 887) hat die spec. Wärme zu 0,0335 bestimmt.

D. Red.

Textur, die an der Oberfläche sichtbar wird, wenn man die Barren in Wasser legt, um das sie bedeckende Oxydhäutchen zu entfernen. Dieselbe giebt sich auch durch das Geschrei des Metalls beim Biegen zu erkennen. Das Thallium sowohl als seine Verbindungen sind diamagnetisch. Es gehört zu den Metallen, welche schlechte Leiter der Wärme und der Elektricität sind. Die ausgezeichnetste physikalische Eigenschaft des Thallium ist die, dass es der nichtleuchtenden Gasflamme eine intensive grüne Färbung giebt, und dass das Spectrum dieser Flamme eine einfache grüne Linie zeigt, so scharf als die gelbe Doppellinie des Natrium und die rothe des Lithium. Diese Linie bleibt einfach auch bei Anwendung eines Spectroskops mit 4 Prismen, welches die gelbe Linie leicht zerlegt. Sie kann mit grösster Leichtigkeit durch das Sonnenlicht umgekehrt werden. An der Mikrometerscala meines Apparats fällt sie auf die Zahlen 120—121, wenn Natrium auf 100 gestellt ist*). Sie entspricht nach Bestimmungen, welche die Herren Bunsen und Kirchhoff ausgeführt haben, der Zahl 1442,6 auf der von Kirchhoff gegebenen Abbildung des Sonnenspectrums. Sie coincidirt aber mit keiner der Frauenhofer'schen Linien, so dass die Sonnenatmosphäre kein Thallium zu enthalten scheint. Ein 100000 Grm. Thallium in einer Verbindung kann mittelst der Spectralanalyse nach meiner Schätzung noch wahrgenommen werden.

Chemische Eigenschaften. Das Thallium läuft an der Luft an und überzieht sich mit einem Oxydhäutchen, welches allmählich schwärzlichgrau wird und die weitere Veränderung des Metalls hindert. In einem offenen Gefässe auf 100° erhitzt wird es schneller braun, aber in Wasser getaucht nimmt es sofort seinen Metallglanz wieder an und zeigt ein Moiré, welches die krystallinische Structur beweist.

*) Bei Anwendung des Steinheil'schen Spectroskops mit Salleron'scher Scala fällt die Thalliumlinie auf die Zahl 115. Ueber die Mittel, die Spectroskope unter einander vergleichbar zu machen, wird eines der nächsten Hefte dieses Journals eine ausführliche Abhandlung bringen.
Erdmann.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Thallium anders als Blei. Es schmilzt schnell und oxydirt sich unter Verbreitung eines wenig riechenden bisweilen weisslichen mit röthlichen und violetten Nuancen gemischten Rauches. Es fährt nach dem Erhitzen noch lange zu rauchen fort.

In Sauerstoffgas brennt es über 300° mit lebhaftem Glanze. Man kann den Versuch so ausführen, dass man ein Kückchen des Metalls auf eine rothglühende Kapelle bringt und diese in Sauerstoff taucht, oder so, dass man einen Sauerstoffstrom auf Thallium leitet, das man in einem Glasballon über der Lampe geschmolzen hat.

Chlor greift das Thallium bei der gewöhnlichen Temperatur langsam, über 300° aber rasch an. Wenn reichlich Gas vorhanden ist, kann das geschmolzene Metall darin glühend werden, es entsteht dann ein gelbliches flüssiges Product, welches beim Erkalten zu einer blasigelben Masse erstarrt.

Jod, Brom, Schwefel und Phosphor vereinigen sich mit dem Thallium ebenfalls unter Wärmeentwicklung, aber ohne Licht, und bilden dabei Producte, welche den entsprechenden Bleiverbindungen gleichen.

Das Selen bildet mit dem Thallium ein Seleniuret aus gleichen Aequivalenten, das sehr schmelzbar und von schwärzlichgrauer Farbe ist. Mit den Metallen bildet das Thallium Legirungen, so mit Zink, Blei, Antimon, Zinn, Kupfer, Silber und Platin.

Das Wasser wird vom Thallium bei der Siedhitze nicht zersetzt, es erhält ihm nur seinen Glanz oder gibt ihm denselben wieder wegen der Löslichkeit seines Oxydes; unter Mitwirkung einer Säure aber wird das Wasser leicht davon zersetzt. Indessen erfolgt die Wirkung der Schwefelsäure und Salzsäure im verdünnten Zustande nur langsam, während sie lebhaft wird, wenn die Säuren concentrirt sind, insbesondere in der Wärme. Salzsäure greift das Thallium selbst in der Siedhitze nur schwierig an.

Die wässrigen Lösungen der Thalliumsalze werden von den Alkalien und deren kohlensauren Salzen, so wie von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, wenn sie verdünnt oder sauer sind, nicht gefällt, wonach Crookes'

Angabe, dass das Cyanthallium und das Ferrocyanür unlöslich sein sollen, zu berichtigen ist. Chlorwasserstoffsäure giebt mit denselben einen weissen Niederschlag von wenig löslichem Chlorür; Jodkalium und Platinchlorür geben ersteres ein gelbes Jodür, letzteres ein Doppelsalz, welche beide noch unlöslicher sind, chromsaures Kali erzeugt ein gelbes Chromat, das sich kaum in überschüssigem Alkali löst. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung auf die sauren Lösungen; aus den neutralen fällt es einen Theil des Thallium als schwarzgraues Sulfuret, das sich an der Luft verändert; wenn sie alkalisch sind, wirkt es wie Schwefelwasserstoff-Ammoniak und fällt alles Thallium in Gestalt eines voluminösen sich leicht zusammenballenden schwarzen Sulfurets, das im Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich ist.

Zink reducirt das Thallium aus seinen Lösungen, insbesondere aus der schwefelsauren, in glänzenden bisweilen verästelten Blättchen. Zinn und Eisen fallen es unter gleichen Umständen nicht.

Thalliumoxyde. Das Thallium bildet mindestens zwei Oxyde.

Protoxyd, TlO . Dieses Oxyd ist sehr merkwürdig wegen der verschiedenen Formen, unter welchen es sich darstellt, und der Umwandlungen, die es erleiden kann. Es ist löslich in Wasser, seine Lösung ist farblos, sie hat eine starke alkalische Reaction und schmeckt und riecht ähnlich wie Kali. Es ist ferner, ebenso wie Kali, löslich in Alkohol, und schlägt wie dieses die unlöslichen Basen aus ihren Salzen nieder, z. B. Kupferoxyd, Zinkoxyd, Thonerde und Talkerde; endlich absorbirt es, wenn auch weniger energisch als Kali, die Kohlensäure der Luft, und bildet damit ein in Wasser lösliches in Alkohol unlösliches Carbonat. Im festen Zustande ist es gelblichweiss oder rothschwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht, zuweilen in langen prismatischen Nadeln krystallisiert und über 300° schmelzbar zu einem gelblichbraunen Liquidum, das beim Erkalten zu einem gelben fest am Glase oder am Porcellan haftenden Ueberzuge erstarrt. Es greift nämlich das Oxyd Glas und Porcellan an und nimmt Kieselsäure daraus auf,

wesshalb es nicht lange und stark in Gefässen von Porcellan und Glas erhitzt werden darf.

Man erhält das Oxyd, indem man aus schwefelsaurem Thallium die Schwefelsäure mit Baryt ausfällt. Wenn man die farblose Lösung an der Luft abdampft, so wird sie kaustisch und schwärzt sich zum Theil an den überhitzten Rändern der Schale; zugleich zieht sie aber auch Kohlensäure an, und bei einem gewissen Grade erhält man, nach dem Abkühlen, ein Gemenge von schwarzem Oxyd, von weissgrauem Carbonat und gelbem Oxyd, die alle drei krystallisirbar sind.

Dampft man aber die Lösung zuerst in einer Retorte über freiem Feuer und zuletzt im Vacuo über Schwefelsäure ab, so krystallisirt das Oxyd mit gelblicher Farbe, mit der Zeit bilden sich lange Nadeln, die sich in dem Maasse als die Abdampfung forschreitet, braun färben.

Beendet man den Versuch, wenn eine schwärzliche Kruste die Oberfläche bedeckt, so findet man, dass die Krystalle, wo sie auf dem Boden aufliegen, gelb sind, so dass das Ganze schwarz und gelb gestreift erscheint.

Diese Erscheinungen erklären sich daraus, dass das feste Oxyd gelblichweiss ist, dass es aber durch Entwässerung, die im luftleeren Raum sogar bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, unter Beibehaltung der Form rotschwarz wird. Dampft man eine Lösung des Oxydes in einer Porcellanschale ein, die mit einer Glasplatte bedeckt ist, entfernt die Platte und bläst den Wasserdampf weg, so werden die Wände der Schale plötzlich schwarz, beim Wiederauflegen der Platte verschwindet das Schwarz wieder, und man kann beliebig oft den Wechsel zwischen Gelb und Schwarz hervorrufen.

Concentriert man eine Lösung des Oxydes in einem Ballon mit ausgezogenem Halse, und schmilzt diesen während des Siedens ab, so ist das Oxyd, welches sich an den Wandungen absetzt und beim Erkalten krystallisirt, gegen die Einwirkung der Luft geschützt. Es bleibt dabei in der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft gelblich und wasserhaltig. Kehrt man aber den Ballon um, so dass die Flüssigkeit in den Hals gelangt, und erhitzt einen Theil des gelblichen

Ueberzuges gelinde, so dass die Sättigung mit Wasser an dieser Stelle zerstört wird, so wird die gelbe Substanz blässer, indem sie austrocknet und dann plötzlich schwarz. Entfernt man vom Feuer, so wird sie entweder langsam wieder gelb, indem sie Feuchtigkeit absorbirt, oder plötzlich, wenn man die Flüssigkeit darauf laufen lässt. Man kann diesen Versuch mehrmals wiederholen. Oeffnet man aber den Ballon unter frisch ausgekochtem Wasser, so löst sich das gelbe Oxyd zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche der ursprünglichen ganz gleich ist, wobei aber ein Theil unlöslich bleibt, der sich nur in Säuren löst.

Die Schwarzfärbung des Oxydes röhrt aber nicht immer von einer Entwässerung her. Es hat dasselbe vielmehr eine Neigung Sauerstoff aufzunehmen und in ein höheres Oxyd überzugehen, wobei es schwarz wird.

Thalliumalkohol. Erhitzt man absoluten Alkohol mit Protoxyd, das im luftleeren Raum getrocknet worden ist, so entsteht eine klare Lösung. Dampft man diese im Wasserbade ab, so bemerkt man gegen Ende der Operation, dass die Flüssigkeit sich nicht mehr vermindert, und dass sie sich nach dem Erkalten nicht mehr mit Alkohol mischen lässt. Die Flüssigkeit, welche noch nicht bei 100° siedet, hat einen kaustischen Geschmack, das Aussehen eines schweren Oeles, sie ist sehr klar und stark lichtbrechend, doch etwas weniger als Schwefelkohlenstoff. Ihre Dichte ist 3,5, sie ist also die schwerste Flüssigkeit nach dem Quecksilber.

Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem Alkohol. Mit Wasser zersetzt sie sich. Bringt man Wasser auf einen isolirten Tropfen derselben, so verwandelt sich dieser in eine schön gelbe voluminöse Masse von Thalliumoxyd. Man kann grosse Mengen von Thalliumalkohol bereiten, indem man einen Strom von Sauerstoff oder trockner kohlensäurefreier Luft in einen Ballon einleitet, worin sich heißer absoluter Alkohol und Thalliumblätter befinden. Der entsprechende Kaliumalkohol, welchen man als Alkohol betrachtet, in welchem wasserfreies Kaliumoxyd an die Stelle von Wasser getreten ist, lässt sich nicht durch direkte Wirkung von Kalihydrat auf Alkohol bilden, in Folge

der starken Verwandtschaft dieses Alkali zum Wasser; anders ist es beim Thalliumoxyd, welches das Wasser so leicht abgiebt.

Braunes Peroxyd, TlO_3 . Bringt man ein Alkali in die Lösung des Thalliumsesquichlorürs, so bildet sich ein braunes Oxyd, das sich absetzt und in der Flüssigkeit bleibt. Thalliumchlorür aufgelöst zurück, wenn sie verdünnt genug ist.

Das braune Oxyd ist unlöslich und ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Bei 100° getrocknet hält es ein Äquivalent Wasser zurück, das es bei stärkerer Hitze verliert, ohne seine Farbe zu ändern. Beim Rothglühen zersetzt es sich und giebt Sauerstoff ab. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erhitzt es sich und bildet in Wasser lösliche hygroskopische Salze, die sich aber mehr oder weniger schnell zersetzen, wenn die Flüssigkeit nicht sauer ist. Ueber 400° schmilzt das schwefelsaure Peroxyd und nimmt eine gelbe Farbe an, während es Sauerstoff und Schwefelsäure abgiebt. Nach Beendigung der Gasentwicklung bleibt weisses saures schwefelsaures Thalliumoxyd zurück, das bei Rothglühhitze in das minder schmelzbare neutrale Sulfat übergeht.

Das Perchlorid ist ebenfalls weiss krystallinisch aber noch minder beständig als das Sulfat. Es schmilzt sehr leicht und zersetzt sich unter Chloorentwickelung.

Das braune Oxyd ist den Analysen zufolge ein wasserhaltiges Tritoxyd.

	Gefunden.	Berechnet.
1) 2 Grm. verloren bei 300° an Wasser	0,069	0,076
2) 3 " " " " " "	0,110	0,114

Das entwässerte braune Oxyd nimmt beim Erhitzen in Sauerstoff nicht an Gewicht zu. Das mit Sauerstoff gesättigte Oxyd enthält 3 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Thallium.

Die Analyse durch Zersetzung des entwässerten Oxydes mit Schwefelsäure und Auffangen des Sauerstoffs ausgeführt zeigte die Identität beider Oxyde.

Die Bildung des braunen Peroxyds erfolgt nach der Gleichung:



Schwarzes Peroxyd. Bei der directen Verbrennung des Thallium in Sauerstoffgas erhält man ein schwarzes Peroxyd, welches mit dem vorhergehenden isomer ist.

Wenn trockner reiner Sauerstoff auf das geschmolzene Metall strömt, so wird es glühend und verwandelt sich rasch in ein bei Rothglühhitze schmelzbares Oxyd, das nach dem Erstarren krystallinisch erscheint und alle Charaktere eines Gemenges von Protoxyd und Peroxyd hat. Es ist theilweise in Wasser löslich und macht dasselbe alkalisch; sein Strichpulver ist gelblichbraun. Von neuem der Wirkung des Sauerstoffs bei einer Temperatur unter dem Rothglühen ausgesetzt, nimmt es von neuem an Gewicht zu und wird violettschwarz, wenn die Sättigung erfolgt ist. Jetzt schmilzt das Oxyd nur noch sehr schwierig über der Lampe, es ist unlöslich in Wasser und macht dasselbe nicht mehr alkalisch. Bei Hellrothglühhitze zeigt dieses Oxyd im Platinriegel ein Aufkochen, wobei Sauerstoff mit Oxyddämpfen gemengt entweicht. Die Porcellantiegel werden dabei durchbohrt. Der Rückstand nach Beendigung des Aufkochens ist gelblichbraun, ähnlich dem geschmolzenen Protoxyd, wie dieses zum Theil in Wasser löslich, mit Säuren Salze bildend, die von den Alkalien nicht gefällt werden.

Concentrirt Schiefelsäure greift das schwarze Oxyd in der Kälte sehr schwer an, in der Wärme bildet sie damit ein Sulfat, das sich bei starkem Erhitzen wie das des braunen Peroxyds unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

Die Zersetzung zeigt zwei Perioden. Bei einem gewissen Zeitpunkte hört die Entwicklung von Schiefelsäure und Sauerstoff auf. Das weisse amorphe Product zersetzt sich mit Wasser und giebt einen Niederschlag von braunem Oxyd, und schiefelsaures Protoxyd löst sich auf. Bei stärkerem Erhitzen des weissen Products schmilzt es, es entwickelt sich von neuem Sauerstoff gemengt mit Schiefelsäure, die abdestillirt. Endlich giebt die Lampenflamme obwohl sie vollkommen hinreicht, das Product geschmolzen zu erhalten, keine Gasentwicklung mehr. Das erkaltete Product ist saures schiefelsaures Protoxyd. Wird dieses endlich stärker erhitzt, so wird es in neutrales Sulfat verwandelt.

Concentrirt Salzsäure verwandelt das schwarze Oxyd unter Wärmeentwickelung in Chlorür. Dampft man die überschüssige Säure ab, so erhält man dasselbe. Wird es stärker erhitzt, so entwickelt es Chlor und bildet eine gelbliche Verbindung, welche dem Sesquichlorür gleicht.

Der genauen Synthese des schwarzen Oxyds stellen sich grosse Schwierigkeiten entgegen, weil das Oxyd die Porcellan- oder Glasgefässe, das Metall die Platingefässe angreift.

Die Versuche gaben immer mehr als $2\frac{1}{2}$ Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Thallium, doch fanden immer Verluste statt. Der Verf. schliesst daraus auf die Formel TiO_3 , welche in den Mengen von Sauerstoff Bestätigung findet, die das Oxyd bei Behandlung mit Schwefelsäure abgibt.

- 1) 3 Grm. gaben 150 C.C.
- 2) 1 " " 96 "

Die Formel TiO_3 fordert im ersten Falle 147 C.C., die Formel Ti_2O_3 aber 125 C.C.; für den zweiten Versuch fordert die Formel 97,2 C.C.*).

Chlorverbindungen des Thallium.

Thalliumchlorür, TiCl . Dieses ist die beständigste Chlorverbindung. Das Chlorür ist weiss und ähnelt dem Chlor-silber durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich aus den Flüssigkeiten in Flocken abscheidet, sowie durch sein Ansehen, seine Biegsamkeit und Durchsichtigkeit im geschmolzenen Zustande. Aber es ist löslich in Wasser, besonders in heissem, so dass man es leicht krystallisiert erhalten kann. Es ist weniger löslich in salzsäurehaltigem als in reinem Wasser. 100 Grm. des letzteren lösen etwa 2 Grm. bei $100,8^\circ$ und etwas unter $\frac{1}{2}$ Grm. bei 18° . Es ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Ammoniak und unver-

* Crookes hat die Existenz von drei Oxyden des Thallium angegeben. Hr. Lamy bemerkt dazu, das Suboxyd bilde sich nicht unter den vom Verf. angegebenen Umständen, sein Oxyd besitze nicht die charakteristischen Eigenschaften des Protoxyds, endlich sei es ihm nicht gelungen, die Thalliumsäure nach dem von Crookes angegebenen Verfahren zu erhalten.

änderlich im Lichte. Sein spec. Gew. ist = 7,02, es ist also eines der schwersten Chlorüre.

Sesquichlorür, Tl_2Cl_3 . Dieses bildet schöne sechsseitige Lamellen von gelber Farbe, um so dunkler, je langsamer sie sich gebildet haben und je weniger sauer die Flüssigkeit war. Es löst sich in siedendem Wasser zu 4—5 p.C. auf. Beim Auflösen erleidet es eine sehr geringe Zersetzung, so dass sich etwas braunes Oxyd niederschlägt und Chlortür gelöst bleibt. Diess wird durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure verhindert. Das Sesquichlorür schmilzt zwischen 400 und 500° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer dichten zerreiblichen gelbbraunen Masse erstarrt, die sich leicht von den Gefässen ablöst und das spec. Gew. 5,9 hat. Man erhält dieses Sesquichlorür durch Auflösen von Thallium in Königswasser, Erhitzen bis zum Schmelzen und Aufhören der Chlorentwickelung, worauf man das Product aus Wasser krystallisiren lässt. Auch durch directe Einwirkung von Chlor auf Thallium kann es erhalten werden.

Die Analyse des Sesquichlorürs bietet Schwierigkeiten dar. Durch Analyse wie durch Synthese ergab sich sehr genau die obige Formel.

Perchlorür. Erhitzt man Thallium oder sein Protochlorür in einem Chlorstrom, so erhält man gelbe oder weisse Verbindungen, die mehr als 1½ Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Metall enthalten; die Absorption beträgt, wenn man das Product gut flüssig erhält, sehr nahe 2 Aeq. Das so erzeugte Perchlorür, $TlCl_2$, ist blassgelb, etwas hygroskopisch und vorzüglich leichter schmelzbar als das Sesquichlorür. Es verwandelt sich in letzteres bei starkem Erhitzen unter Chlorentwickelung. Wenn aber die Hitze genau hinreichend ist, um das geschmolzene Product im Chlorstrom flüssig zu erhalten, so wird mehr Gas absorbirt, es bildet sich eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die beim Erstarren weiss und krystallinisch wird. Dieses weisse Perchlorür ist sehr hygroskopisch und sehr schmelzbar; in Berührung mit Wasser wird es zuerst gelb, dann zersetzt es sich theilweise wenn das Wasser nicht angesäuert worden ist. Die Gewichtszunahme entspricht mehr als 2 Aeq. Chlor, erreichte

aber nie 3 Aeq. Dennoch ist die Verbindung wohl als Trichlortür und zwar als dasselbe zu betrachten, das sich bei der Wirkung der Chlorwasserstoffssäure auf Tritoxyd bildet. Es scheint von geringer Beständigkeit zu sein; in der Hitze zersetzt es sich sehr leicht.

Thalliumprotojodür. Dasselbe besitzt eine schöne gelbe Farbe, etwas blässer als die des Jodbleies. Es ist sehr wenig in Wasser löslich, so wie in einem Ueberschusse von alkalischem Jodür.

Das *Protobromür* ähnelt der entsprechenden Bleiverbindung.

Thalliumsulfurat. Es ist diess die unlöslichste Thalliumverbindung. Es oxydirt sich aber an der Luft und die Flüssigkeit, aus welcher man den Niederschlag abfiltrirt, geht desshalb gefärbt durchs Filter, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet. Eben so verwandelt es sich in Sulfat, wenn man es bei 100° zu trocknen versucht. Selbst das im Wasserstoffstrom getrocknete Schweißthallium vermehrt sein Gewicht, wenn man es zu wägen versucht. In einer Glasröhre über der Lampe erhitzt schmilzt es schwierig, nach dem Erkalten erscheint es kristallinisch mit grossen Façetten. Sein spec. Gew. ist = 8*).

Thalliumcyanür. Dasselbe ist löslich und wird als kristallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen von Cyankalium mit einem Thalliumsalze erhalten.

Kohlensaures Thallium. Man erhält es durch Einleiten gewaschener Kohlensäure in die Lösungen des Oxydes, Abdampfen und Abkühlen, wobei es krystallisiert. Es bildet lange, flache, sehr zerreibliche Prismen, ein wenig gelblich-grau, aber weiss aus einem Gemenge von Alkohol und Wasser krystallisiert. In diesem Falle bildet das Salz ir-

* Der Verf. bemerkt, dass das Thallium und seine Verbindungen in toxikologischer Beziehung nicht ungefährlich zu sein scheinen. Nach dreimonatlichen angestrengten Untersuchungen der Thalliumverbindungen, während welcher er die Verbindungen vielleicht zu oft kostete und einathmete, empfand er im ganzen Körper dumpfe Schmerzen, grosse Aspannung, und die Haare fielen ihm aus. Diese wahrscheinlichen Folgen einer Vergiftung verschwanden allmählich bei Ruhe und grösserer Vorsicht.

sirende Blättchen. Es ist wasserfrei. Es schmilzt leicht zu einer grauen Masse unter theilweiser Zersetzung bei starker Hitze. Spec. Gew. 7,06^a). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser zu 5,23 in 100 Wasser bei 18°, 12,85 bei 62°, 22,4 bei 100,8°.

Schwefelsaures Thalliumoxyd, TiO_2SO_3 , krystallisiert in schönen Krystallen, welche schiefen rhombischen Prismen ähnlich aussehen. Pasteur hat aber gefunden, dass sie gerade rhombische Prismen sind, und dass die Winkel ihrer Seitenflächen sehr nahe mit den entsprechenden Flächen des geraden rhombischen Prismas des schwefelsauren Kalis übereinstimmen. Es ist wasserfrei, decrepitirt beim Erhitzen, schmilzt nahe bei Rothglühhitze und erstarrt zu einer glasartigen durchsichtigen Masse von 6,77 spec. Gew. Es ist etwas weniger löslich als das Carbonat. 100 Grm. Wasser lösen 19,15 Grm. bei 101,2°, 11,5 Grm. bei 60° und 4,8 Grm. bei 18° auf. Die Lösung ist neutral.

Thalliumalaun. Mischt man gleiche Aequivalente schwefelsaures Thallium und schwefelsaure Thonerde, so erhält man farblose glänzende Oktaëder von Thalliumalaun, deren Winkel genau den regulären Oktaëdern des Kalialauns gleich sind.

Salpetersaures Thallium, TiO_2NO_3 , ist das löslichste Thalliumsalz, bei 18° lösen 100 Theile Wasser 9,75, bei 58° 43,7 und bei 107° 580 des Salzes auf. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisiert es in Büscheln prismatischer Nadeln von schön mattweisser Farbe, die zu einer ganz durchsichtigen glasigen Masse von 5,8 spec. Gew. schmelzen.

Phosphorsaures Thallium. Es bildet sich beim Vermischen von Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron mit dem Oxyd oder einem löslichen Salze des Thallium als weisser Niederschlag. Verdtünnte Lösungen geben keinen Niederschlag, sondern bilden Krystalle des Salzes beim Abdampfen.

^a) Die Bestimmungen der spec. Gew. beziehen sich immer auf die geschmolzenen Verbindungen; die Wägungen wurden in absolutem Alkohol angestellt.

Also giebt das Thallium ein lösliches Phosphat, wie das Carbonat, und gleicht auch hierin den Alkalimetallen.

Aequivalent. Beim Fällen von Thallium aus angesäuerter Lösung von schwefelsaurem Salz durch Zink ergab sich dass immer nahe 6 Mal so viel Zink sich löste, als das gefallte Thallium wog. Das Aequivalent musste also nahe 200 sein. Durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Baryt und des Chlorürs mit salpetersaurem Silberoxyd wurden Zahlen erhalten, die zwischen 203,5 und 204,7 schwankten, und deren Mittel 204,2 war. Der Verf. nimmt daher die Zahl 204 für das Aequivalent an. Das Thallium hat also eines der höchsten Aequivalente, was nur von dem des Wismuths übertroffen wird. Die Hälfte der für die specifische Wärme gefundenen Zahl 0,0325 mit dem Aequivalent multiplizirt giebt 33, woraus man zufolge des Dulong'schen Gesetzes schliessen kann, dass das Aequivalent des Thallium wie die von Kalium und Natrium getheilt, und das Thalliumprotoxyd Tl_2O geschrieben werden muss, wie man die Protoxyde der Alkalimetalle M_2O schreiben muss.

Vorkommen und Gewinnung des Thallium.

Das Thallium kann nicht als sehr selten betrachtet werden. Es findet sich in mehreren Schwefelkiesen, die zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden, z. B. in den belgischen von Theux, Namur, Phillippeville, in denen von Alais, in gewissen spanischen Kiesen, in solchen von Nantes und von Bolivia. In anderen fand es sich nicht. Crookes hat es im Schwefel von Lipari nachgewiesen. Man gewinnt es am leichtesten aus dem Schlamme der Schwefelsäurekammern. Das Thallium wird bei der Verbrennung der Kiese mit der schwefligen Säure in diese übergeführt. Der Verf. schätzt die Menge des Thallium in den Kiesen, welche in der Kuhlmann'schen Fabrik zu Loos verbrannt werden, auf 1 Hunderttausendtheil, und die im Schlamme der ersten Kammer enthaltene Menge auf $\frac{1}{2}$ p.C. Da nun jährlich in Europa wohl 100000 Kilogramm thalliumhaltiger Kiese verbrannt werden, so wird man in kurzer Zeit beträchtliche Mengen thalliumhaltiger Absätze sammeln können.

Der Verf. bedient sich folgender Methode zur Gewinnung des Thallium: Der saure Schlamm, welcher das Thallium als Sulfat enthält, wird mit Bleiglätte oder Kalk gemengt und neutralisiert, dann mit siedendem Wasser ausgezogen und die Flüssigkeiten concentrirt. Die erkaltete und geklärte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt, welche den grössten Theil des Thallium als Chlorür niederschlägt. Der Niederschlag wird mit angesäuertem Wasser gewaschen, getrocknet und in der Wärme durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, wobei nöthig ist zu erhitzen, bis reichliche Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen stattfindet. Das entstehende saure Sulfat wird im 25 fachen Gewicht Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, welcher Blei, Quecksilber*) oder Silber fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft und der Krystallisation überlassen. Das reine Sulfat kann zur Darstellung aller anderen Präparate dienen. Das Metall lässt sich durch Elektrolyse, durch Fällung mit Zink oder durch Reduction mit Kohle oder Wasserstoff erhalten. Man braucht nur einige Bunsen'sche Elemente, um das Carbonat, das Sulfat oder das Nitrat, selbst das Sesquichlorür zu zersetzen. Je nach der Natur der Verbindung wendet man Elektroden von Kohle oder von Platin an.

Die Zersetzung mit Zink geschieht sehr leicht. Man taucht in die Lösung des schwefelsauren oder des salpetersauren Salzes Stäbchen von reinem Zink, worauf sich das Thallium in krystallisierten lose anhaftenden Ueberzügen abscheidet, die man wiederholt mit angesäuertem und reinem

*) Das von Herrn Lamy verarbeitete Material von Loos enthielt, wie er bemerkt, immer etwas Quecksilber. Ich kann dem Folgenden hinzufügen: Aus einer Partie Thalliumschlamm, welchen ich der Güte des Herrn Kuhlmann zu Lille verdanke, erhielt ich durch blosses Auskochen mit Wasser eine gewisse Menge Thalliumsulfat; die erste Auskochung gab dasselbe ganz weiss, die späteren gaben ein gelbes Product, aus den letzten gelb gefärbten Auskochungen setzte sich beim Abdampfen ein gelbes Pulver ab. Prof. Werther, welchem ich Proben der erhaltenen Producte mittheilte, fand in dem gelben Pulver *Jodquecksilber*; dasselbe sublimirt beim Erhitzen des gelben Pulvers in einem Glasröhren in gelben bald sich röthenden Krystallen.

Wasser wäscht, sedann zwischen Fliesspapier auspreßt und endlich in einem Tiegel mit Cyankalium oder in einer Röhre im Wasserstoffstrome schmilzt. Man kann auch das Chlorür durch Zink auf gleiche Weise zersetzen, wie man das Chlorsilber reducirt.

Das Chlorür wird auch durch Kalium oder Natrium bei wenig erhöhter Temperatur lebhaft zersetzt, das so erhalten Thallium hält aber Alkalimetall zurück.

Kohle reducirt das Carbonat und die Oxyde, Wasserstoff nur das Oxyd in der Hitze. Bei Anwendung von Kohle muss man einen Ueberschuss vermeiden, um die Vereinigung der Tröpfchen zu einer Masse nicht zu hindern, im Kleinen gelingt diess schwer. Die Reduction mit Wasserstoff ist schwierig, weil das Oxyd schmilzt und die Röhren angreift, man erhält aber reines Metall dabei, wie durch die Elektrolyse von reinem Sulfat bei Anwendung von Platinelektroden.

LXIV. Notizen.

1) Ueber den Kaligehalt der Carlsbader Mineralquellen.

Seit der classischen Arbeit von Berzelius über die Carlsbader Quellen vom Jahre 1822 (Gilb. Ann. der Phys. Bd. 74, p. 113, Jahrg. 1823) sind dieselben mehrmals untersucht worden; namentlich werden in den Schriften über Carlsbad von Hochstetter (Carlsbad, seine geognostischen Verhältnisse und seine Quellen, 1856) und von Hawaček (Carlsbad 1862) Analysen des Schlossbrunnens von Steinmann 1824, der Felsenquelle von Hlasiwetz 1849, des Schlossbrunnens 1852 und des Sprudels 1856 von Göttl angeführt. Alle diese Analysen stimmen bezüglich der Menge fester Bestandtheile nahe mit einander überein, in qualitativer Beziehung aber findet sich die merkwürdige Verschiedenheit, dass während Berzelius kein Kali fand,

alle späteren Analytiker wesentliche Mengen von Kali in den Carlsbader Quellen angeben.

Bei Gelegenheit der Carlsbader Naturforscherversammlung im September 1862 sind neue Analysen des Carlsbader Sprudels, Mühlbrunnens und Schlossbrunnens, im Jahre 1862 von Prof. Dr. Ragsky in Wien ausgeführt, veröffentlicht worden, welche in dem der Versammlung gewidmeten Festgeschenke: „Carlsbad, Marienbad, Franzensbad und ihre Umgebung etc.“ enthalten sind. In der Einleitung findet sich die Bemerkung, es dürfte die Analyse um so willkommener sein, „da sie die Beständigkeit der Quellen in der Zusammensetzung auf das Klarste darthut“. Hierbei muss ein Missverständniss insofern obgewaltet haben, als auch Ragsky im Carlsbader Wasser Kali gefunden hat, wenn auch in geringerer Menge als einige seiner Vorgänger.

Ich stelle zunächst die Resultate der Analysen des Sprudelwassers von Berzelius und Ragsky, beide auf 1000 Gewichtstheile berechnet, neben einander.

Berzelius 1822.

Kalisalze	—
Schwefelsaures Natron	2,58713
Kohlensaures Natron	1,26237
Chlornatrium	1,03852
Kohlensaurer Kalk	0,30860
Fluorcalcium	0,00320
Phosphorsaurer Kalk	0,00022
Kohlensaurer Strontian	0,00096
Kohlensaure Magnesia	0,17834
Bas.-phosphors. Thonerde	0,00032
Kohlensaures Eisenoxyd	0,00084
Kieselerde	0,07515
	5,45927

Ragsky 1862.

Schwefelsaures Kali	0,1636
Schwefelsaures Natron	2,3721
Kohlensaures Natron	1,3619
Chlornatrium	1,0306
Kohlensaurer Kalk	0,2978
Fluorcalcium	0,0036
Phosphorsaurer Kalk	0,0002
Kohlensaurer Strontian	0,0008
Kohlensaure Magnesia	0,1240
Phosphors. Thonerde	0,0004
Kohlens. Eisenoxydul	0,0028
Kohlens. Manganoxydul	0,0006
Kieselerde	0,0728
	5,4312

Die Uebereinstimmung zwischen den 40 Jahre auseinander liegenden Analysen von Berzelius und Ragsky, welche sich in Bezug auf die meisten Bestandtheile ergiebt, ist überraschend, um so merkwürdiger aber der Umstand, dass das Wasser im Jahre 1822 kein Kali enthielt, während es gegenwärtig kalihaltig ist, und nach den in der Zwischenzeit angestellten Analysen noch weit kalireicher gewesen ist. So fanden in 1000 Th.;

Steinmann (Schlossbrunnen 1824)	schwefels.	Kali	0,394
Hlasiwetz (Felsenquelle 1849)	"	"	1,478
Göttl (Schlossbrunnen 1852)	"	"	1,502
Göttl (Sprudel 1856)	"	"	1,220

Ich habe die Meinung aussprechen hören, Berzelius müsse das Kali übersehen haben. Diess ist aber nicht wohl anzunehmen, denn Berzelius hat sorgfältig nach Kali gesucht, und sich dabei der von ihm herrührenden Methode bedient, die wir heute noch anwenden, um das Kali aufzusuchen und zu bestimmen, und er hatte noch einen besonderen Grund, zufolge seiner Untersuchung des Sprudelsteines, Kali im Carlsbader Wasser zu vermuten. Er spricht sich darüber a. a. O. p. 251 folgendermaassen aus: „Es war sehr natürlich zu vermuten, dass das Carlsbader Wasser Kali, wenn auch nur in geringer Menge enthalte. Um auszumachen, ob diess der Fall sei oder nicht, verwandelte ich eine gewisse Menge der auflöslichen Salze in salzaures Natron und vermischte letzteres mit so viel von einer Auflösung salzauren Platinoxys, als eben hinreichend war, um mit dem Natronsalze ein Doppelsalz zu bilden. Ich dunstete dann die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockenheit ab und übergoss die trockne Salzmasse mit Alkohol vom spec. Gew. 0,84. Er löste sie auf, ohne den geringsten Rückstand von salzaurem Kali-Platin zu lassen, welches ein in Alkohol unauflösliches Salz ist. Dass dessen ungeachtet Kali zuweilen in dem Karlsbader Wasser vorkommen muss, wird man aus dem Folgenden ersehen, da ich Kali-Fluosilicat als Bestandtheil einiger Sprudelsteine gefunden habe.“

Berzelius hat die Analyse des Sprudelsteins, auf welche er hier Bezug nimmt, a. a. O. p. 269 genau beschrieben. Folgendes sind seine Worte: „Ein weisser, im Bruche theils körniger, theils zart fasriger Sprudelstein, liess, nach der Auflösung in Salzsäure, einen etwas durchscheinenden Stoff ungelöst zurück, der, nachdem er getrocknet worden war, ein weisses Pulver bildete, das vor dem Löthrohr schmolz und mit Schwefelsäure kieselhaltige Flusspathsäure entwickelte und schwefelsaures Kali gab; mit einem Wort, es war Fluo-Silicat von Kali.“ — — —

„Als die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit zur Trockne abgedunstet wurde, setzte sich gegen das Ende der Operation mehr Kali-Fluo-Silicat ab, aber die Menge desselben habe ich wegen der Unmöglichkeit es auszusüßen nicht bestimmt. Die Anwesenheit dieses Salzes im Spudelstein beweist, dass das Wasser zuweilen Kali enthält.“

Hiernach kann kein Zweifel sein, dass der Kaligehalt des Carlsbader Wassers wechselnd ist, und dass zur Zeit der Untersuchung durch Berzelius wirklich im Carlsbader Wasser kein Kali vorhanden war, während der unübertroffene Meister der Analyse selbst den Beweis gab, dass es in früherer Zeit Kali enthalten haben müsse.

Auch von Ragsky ist a. a. O. p. 79 ein Sprudelstein analysirt, aber darin kein Kali gefunden worden. Der Verf. hat aber nicht angegeben, ob er darnach gesucht hat. Ich habe aus zwei verschiedenen Sprudelsteinen nicht unbedeutende Mengen von Kieselfluorkalium beim Auflösen in Salzsäure erhalten.

Es wäre gewiss höchst wünschenswerth, dass das Carlsbader Wasser von Zeit zu Zeit genau, namentlich auf seinen Kaligehalt untersucht würde, um über die Schwankungen, denen es in Bezug auf den Kaligehalt offenbar unterworfen ist, weitere Aufklärung zu erhalten. So untergeordnet die Frage in Bezug auf die Heilwirkungen des Wassers sein mag, so interessant ist sie doch in rein wissenschaftlicher Beziehung.

Erdmann.

2) Ueber Doppelsulfurete des Eisens und Kupfers.

Das bei der Verhüttung kiesiger Kupfererze in einem gewissen Stadium erhaltene Schmelzproduct, welches die Hüttenleute Regulus nennen, besteht bekanntlich wesentlich aus Kupfer, Eisen und Schwefel, und wird allgemein für ein Gemenge von Sulfureten der beiden Metalle gehalten. F. Field (*Journ. Chem. Soc.* XV, 125) ist der Ansicht, dass es vielmehr bestimmte chemische Verbindungen seien, denen je nach dem Kupfergehalt die Formel $n \cdot Cu_2S + Fe_2S_2 + FeS + 2 \cdot Fe_2S$ zukomme. Dazu ist der Verf. geführt

worden durch zahlreiche Analysen solcher Reguli aus allen Theilen der Welt und durch das Verhalten derselben bei successivem Rösten. Hierbei nimmt der Eisengehalt schnell ab und das Doppelsulfuret wird, wie er sich ausdrückt, ein basisches (reicher an Cu₂S).

Analysen von dergleichen Schmelz- und Röstproducten ergaben z. B.:

	Cu	Fe	S
ursprüngl. Regulus	36,12	36,78	27,08,
entsprech. 3. Cu ₂ S + Fe ₂ S ₃ + FeS + 2. Fe ₂ S.			
derselbe einige Stunden geröstet	49,71	25,34	24,85,
entsprech. 6. Cu ₂ S + Fe ₂ S ₃ + FeS + 2. Fe ₂ S.			
der vorige weiter geröstet	61,34	15,61	22,90,
entsprech. 12. Cu ₂ S + Fe ₂ S ₃ + FeS + 2. Fe ₂ S.			
blaues Kupfersulfuret (Mineral)	54,21	21,43	24,12,
entsprech. 8. Cu ₂ S + Fe ₂ S ₃ + FeS + 2. Fe ₂ S.			
anderer Regulus	46,34	28,19	25,27,
entsprech. 5. Cu ₂ S + Fe ₂ S ₃ + FeS + 2. Fe ₂ S.			
anderer Regulus	52,48	22,89	24,32
entsprech. 7. Cu ₂ S + Fe ₂ S ₃ + FeS + 2. Fe ₂ S.			

Da keine einfachen Reactionen über die Natur der Schwefelungsstufen des Eisens Aufschluss geben, so ist die Annahme obiger stöchiometrischer Verhältnisse mehr oder weniger willkürlich.

3) Eigenschaften der flüssigen Kohlensäure.

Vermittelst besonderer Apparate rücksichtlich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen, hat G. Gore (*Journ. Chem. Soc.* XV, 163) flüssige Kohlensäure dargestellt und ihr Verhalten gegen verschiedene Körper geprüft.

Die völlig wasserfreie flüssige Kohlensäure ist ein starker Isolator der Elektricität, röhrt Lakmuspapier nicht, bläut entwässerten Kupfervitriol nicht und löst keine Spur glasiger Phosphorsäure. Sie ist ohne Wirkung auf Holzkohle, Selen, Schwefelphosphor, Chlornatrium (geschmolzen), Phosphornatrium, Phosphorecalcium, wasser-

freies Chlorcalcium, glänzendes Aluminium, Siliciumkristalle, Kiesel-säure, Kieselfluorkalium, Arsensäure, Calomel, Höllen-stein, Cyanquecksilber, Oxal-, Benzoë-, Bernstein-, Gallus-, Gerb-, Pyrogallussäure, Paraffin und Cocosstearin, Copal, Walrath, Indigo, Pyroxylin und festes Lakmusextract.

Es lösen sich in ihr ein wenig: wasserfreie Borsäure, weisser Phosphor, Jod, Phosphorbijodid, Jodschwefel, Phosphorchlorid (PCl_5), Arsenbromür, Antimonbromür, Pech, Naphthalin, der braune Farbstoff der Guttapercha, gemeines gelbes Harz, Gummigutt und reichlich Campher. Schwefel-kohlenstoff und Terpentinöl absorbiren gasige Kohlensäure. Verdichteter Chlorwasserstoff mischt sich völlig mit flüssiger Kohlensäure. Kautschuk wird inwendig weiss, während er äusserlich schwarz bleibt, an der Luft schwillt er gewaltig auf, schrumpft dann wieder ein und bekommt seine schwarze Farbe wieder.

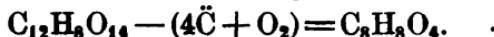
Kalium und Natrium überziehen sich in flüssiger Kohlensäure allmählich mit einer weissen Kruste; sie sind die einzigen Körper, welche desoxydiren wirken.

Krystalle von Eisenvitriol und Kupfervitriol geben an flüssige Kohlensäure ihr Krystallwasser ab und zerfallen zu einem weissen Pulver.

4) Umwandlung der Citronen-, Butter- und Valeriansäure.

Nach T. L. Phipson (*Journ. of the Chem. Soc.* XV, p. 141) bestätigen sich die Angaben von How und Dessaaignes, dass der mit faulem Casein gährende citronensaure Kalk Buttersäure, nicht Bernsteinsäure liefert. Da nun äpfel-saurer Kalk unter ähnlichen Umständen zuerst Bernsteinsäure, dann Buttersäure giebt, so erregte die der Aepfelsäure ähnliche Zusammensetzung der Citronensäure die Muthmaassung, dass auch letztere bei einigen Abänderungen in den Bedingungen der Zersetzung Bernsteinsäure liefern würde. Diess hat der Verf. in folgender Weise geprüft.

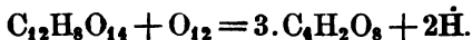
Es war citronensaures Natron mit einem beträchtlichen Ueberschuss von kohlensaurem Natron einige Wochen lang der Gährung mit ungekochtem faulen Rindfleisch unterworfen. Die Producte waren Buttersäure (durch den Geruch bemerkbar) und Kohlensäure, wodurch die Soda in Bicarbonat verwandelt wurde; aber keine Bernsteinsäure zeigte sich. Der Process geht folgendermassen vor sich:



[Was ist mit den 2 Atomen frei gewordenen Sauerstoffs geschehen? D. Red.]

Citronensaurer Kalk, mit ein wenig gekochtem Rindfleisch der Gährung unterworfen, gab Buttersäure und eine kleine Menge Bernsteinsäure.

Citronensäure, durch übermangansaures Kali bei etwas höherer Temperatur als Sommerwärme(?) oxydirt, lieferte nur Oxalsäure.



Buttersaurer Kalk gab bei der Behandlung mit übermangansaurem Kali ein wenig unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit Bernsteinsäure und Essigsäure.



Die Essigsäure, vereint mit der Buttersäure, widersteht hartnäckig der Oxydation durch übermangansaures Salz.

Doch fand die Umwandlung der Buttersäure in Bernsteinsäure auf diesem Wege schneller statt als durch Salpetersäure.

Valeriansäure geht durch übermangansaures Kali in Bernsteinsäure und Essigvaleriansäure über.

Die Aether der Butter- und Baldriansäure werden durch übermangansaures Kali schneller oxydirt, als die freien Säuren.

Vielleicht bildet sich bei diesem Process auch etwas Korksäure.

LXV.

Ueber ein Gemsbart-Elektroskop und über Mineral-Elektricität.

Von

F. v. Kobell.

(Aus den Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akad. 10. Jan. 1863.)

Man weiss, dass Haare durch Reiben oft stark elektrisch werden, und namentlich sind die Katzenfelle dafür bekannt; in einem vorzüglichen Grade aber habe ich diese Eigenschaft an den Haaren gefunden, welche beim Geimsbock im Spätherbst über den Rücken hin stehen und den sogenannten Gemsbart bilden. Diese Haare erreichen bei einem vier- oder mehrjährigen Bock eine Länge von 6 Zoll und darüber, sie sind sehr fein und enden gewöhnlich in einer weisslichen Spitze. Wenn man einige dieser Haare an der Wurzel zusammenfasst und gegen die Spitze zu durch die Finger streicht, so fahren sie weit auseinander, ebenso werden sie, doch in viel geringerem Grade, gegenseitig abgestossen, wenn man den Strich von der Spitze gegen die Wurzel führt; dabei zeigt eine Untersuchung der entwickelten Elektricität die merkwürdige, im Gebiete dieses rätselhaften Agens nicht überraschende Erscheinung, *dass das von der Wurzel gegen die Spitze gestrichene Haar positiv, das von der Spitze gegen die Wurzel gestrichene aber negativ elektrisch wird.* Wegen dieser Eigenthümlichkeit, und da solche Haare die an ihnen erregte Elektricität längere Zeit behalten, ferner ihrer Länge und sonstigen physischen Beschaffenheit wegen, eignen sie sich zu einem vortrefflichen Elektroskop *) und übertreffen die in der Mineralogie üblichen Hauyschen Apparate an Empfindlichkeit und Sicherheit. Zum

*) Auch bei anderen Haaren, namentlich Pferdehaaren, habe ich öfters je nach der Richtung des Streichens einen Wechsel der Elektricität bemerkt, doch nicht in dem Grade und so constant wie beim Gemsbart.

Gebrauche befestige ich die Haare, eines mit der Wurzel und eines mit der Spitze an eine Handhabe von Holz, wie man sie als Drahthalter bei Löthrohrproben gebraucht, oder klebe sie mit Wachs an eine Glas- oder Siegellacksstange. Ich will das elektrisierte Haar mit der Spitze nach aussen den *Plus*- (+) Zeiger nennen und das umgekehrte den *Minus*- (-) Zeiger.

Wenn die Fläche eines Krystals durch Reiben, Druck oder Erwärmen elektrisch geworden, so wird nach bekannten Gesetzen, wenn die Fläche + elektrisch, der genäherte + Zeiger (das Haar parallel der Fläche) abgestossen und beschreibt einen Bogen um die elektrische Fläche, indem er an die benachbarten nicht- oder auch — elektrischen Stellen anschlägt, ebenso wird der — Zeiger von einer — elektrischen Fläche abgestossen. Wenn dieses stattfindet, so ist kein Zweifel über die Art der Elektricität und natürlich auch nicht darüber, dass der Körper ein Isolator sei (wenn er nämlich unisolirt behandelt wurde). Wird aber einer der Zeiger von der Fläche der Probe angezogen, so kann sie möglicherweise dessen entgegengesetzte Elektricität haben, sie kann aber auch gar nicht elektrisch sein, daher für diesen Fall beide Zeiger nach einander anzuwenden; werden beide angezogen, so ist die Fläche nicht elektrisch oder der Krystall ein Leiter, welcher vorerst isolirt werden muss, wenn man seine Elektricität kennen lernen will.

Bei Krystallen, welche durch Erwärmen elektrisch werden, genügt zur Bestimmung der Pole ein einziger Zeiger, wozu der stärker elektrische + Zeiger dem — Zeiger vorzuziehen. Für diese Untersuchung lasse ich den Krystall durch eine federnde Pincette mit zollangen schmalen Spitzen festhalten. Dergleichen Pincetten (von Stahl) werden von den Blumenmachern gebraucht und enden in einen cylindrischen Stiel von Holz, welchen ich in eine Korkscheibe einbohre, die in eine Metallkapsel gefasst, an einem Stativ höher und niederer gestellt werden kann. So gehalten wird der Krystall durch eine kleine Weingeistflamme erwärmt und dann beim Erkalten mit dem Zeiger untersucht, indem man diesen von Zeit zu Zeit durch die

Finger streicht. Zur Controle kann man beide Zeiger gebrauchen. Ich habe diese Art zu untersuchen zweckmässiger gefunden als irgend eine andere, wo der Krystall auf ein Gestell gelegt wird. Die Pincette berührt nur ein paar Punkte am Krystall und kann nach jeder Richtung gedreht werden. Es versteht sich, dass zu sicheren Versuchen trockne, warme und ruhige Luft nothwendige Bedingung^{4).}

Ich konnte auf diese Weise die Pole an kleinen Bora-steinwürfeln deutlich erkennen, an Nadeln von Skolezit, am Oahamit und brasilianischen Topas, wo sich an kurzen Prismen die Seitenflächen beim Erkalten + zeigen und ebenso die scharfen Seitenkanten oder Endpunkte der Markt diagonale, wie solches auch Hankel, Riess und Rose beobachtet und letztere für Anhäufungselektricität erklärt haben (Pogg. Ann. LXI 1844). Die Prismen des Prehnit von Rottschinges in Tyrol bewegten ebenfalls den + Zeiger von den + elektrischen Seitenflächen nach den - elektrischen basischen Flächen. Da der Krystall zusammengesetzt und das Prisma streifig war, so kann das Abstossen auch den stumpfen Seitenkanten zugeschrieben werden, welche Riess und Rose antilog fanden. An kleinen einige Linien grossen Krystallen zeigten sich die Erscheinungen gewöhnlich constanter und deutlicher als an grossen.

Krystalle von so starker Elektricität wie die des Turmalin geben an den genannten Zeigern oft noch deutlich die Pole zu erkennen, wenn sie äusserlich auch vollständig erkalten sind^{**}). Für dergleichen kann man zu einem Collegierversuch ein solches Gemshaar mit Wachs auf das Hütchen einer Hauy'schen Nadel so aufkleben, dass es mit dieser sich rechtwinklig kreuzt. Beim Gebrauch fasst man das Hütchen zwischen Daumen und Zeigefinger der einen Hand und streicht mit der anderen das Haar einige Male nach den Enden, dann setzt man das Hütchen auf

⁴⁾ Wer feuchte Hände hat, muss sich beim Streichen der Zeiger eines Lederhandschuhs bedienen.

^{**) Am Turmalin und brasilianischen Topas zeigte sich keine Aenderung des elektrischen Verhaltens, wenn auch die Proben zum Rothglühen erhitzt und in kaltem Wasser abgelöscht worden waren.}

den Stift. Die Messingnadel wird lebhaft bewegt, wenn der elektrische Turmalin dem Haare, welches zur Hälfte + und zur Hälfte — elektrisch genähert wird, und die Pole können auf diese Weise durch Anziehen und Abstoßen sehr deutlich gezeigt werden.

Dass die erregbare Doppel-Elektricität eines solchen Haares mit dessen Bau zusammenhängt, geht daraus hervor, dass sich das Haar von der Wurzel nach der Spitze glatt streicht, umgekehrt aber beim Streichen eine gewisse Rauheit wahrgenommen wird; noch mehr erhellt aber dieser Zusammenhang dadurch, dass ein Haar, wenn es öfter als — elektrisiert gebraucht und dadurch geglättet wurde, den negativen Charakter der Elektricität in den positiven umändert. Es geschieht dieses nach einem angestellten Versuche, wenn es mehr als hundert Mal gegen die Wurzel gestrichen wurde, und ist dann als — Zeiger natürlich nicht mehr zu brauchen und muss ein frisches angewendet werden. Man kann sich übrigens durch eine geriebene Siegel-lackstange leicht überzeugen, ob diese Veränderung eingetreten ist, das — elektrische Haar muss ebenso abgestossen werden, wie der + Zeiger von geriebenem Calcit oder Quarz. Der letztere zeigt keine Veränderung des elektrischen Charakters, wie oft er auch gestrichen werden mag.

Um den elektrischen Zustand eines Isolators oder eines isolirten Leiters überhaupt zu erkennen, habe ich solche Gemshaare auch versilbert und vergoldet. Das Vergolden ist vorzuziehen und geschieht am besten auf mechanischem Wege, indem man das Haar durch Damarfurniss zieht, auf Blattgold legt und mit solchem bedeckt und unter Papier das Gold leicht andrückt, dann trocknen lässt und die nicht haftenden Flitter mit dem Finger sachte abstreift und das Haar etwas quirkt. Man befestigt dann das Haar, welches ich den *Fühler* nennen will, auf ein geeignetes Stativ von Holz mit Wachs und giebt ihm eine möglichst horizontale Stellung. Es giebt auch schwache Elektricität an einem genähernten Krystall noch an, von einem stark elektrischen wird es aber schon durch ein momentanes Anschlagen derart geladen, dass es sogleich wieder abgestossen wird. Zu den stark elektrischen Isolatoren gehören manche

Varietäten von grossblättrigem Muskowit, z. B. der von Grafton in New-Hampshire. Zieht man von solchen einen länglichen schmalen Streifen einige Male schnell zwischen Daumen und Zeigefinger durch, so wird das vergoldete Haar beim Annähern oft schon mit der + Elektricität des Glimmers geladen und abgestossen, *ohne dass es diesen berührt*. Es kann auf diese Weise elektrisirt, zur Bestimmung guter Leiter und guter Isolatoren dienen; auf erstere schlägt das angezogene Haar nieder und springt gleich wieder ab, da es ganz oder grösstentheils entladen wird, auf letztere schlägt es auch nieder, bleibt aber auf der berührten Fläche liegen (es versteht sich, dass die genäherten Proben nicht elektrisirt sind). Natürlich kann das vergoldete elektrisierte Haar auch zur Bestimmung der Art der Elektricität an einer elektrisierten Probe gebraucht werden, es verliert aber seinen elektrisierten Zustand schneller als ein geriebenes nicht vergoldetes Haar.

Die Empfindlichkeit des Gemsbart-Elektroskops geht zwar nicht so weit, Pyroelektricität am Quarz nachzuweisen, wie sie Hankel, welcher mit einem feinen Bohnenberg'schen Elektroskop beobachtete, angiebt, auch zeigten die von mir untersuchten sibirischen und sächsischen Topase und der Sphen mit demselben keine merkliche Elektricität; den Zwecken der Mineralogie, durch das elektrische Verhalten Species oder auch Varietäten zu charakterisiren, dürfte es aber vollkommen genügen.

Ich bemerke noch, dass ein Gemsbart, wenn er bald nach dem Ausrupfen in einem Buche aufgehoben wird, die elektrische Erregbarkeit über zwanzig Jahre lang behält, wie ich mich überzeugen konnte; ein Gemsbart aber, welcher, wie bei Jägern Brauch, als Hutschmuck einige Jahre in Wind und Wetter getragen wurde, zeigt diese Erregbarkeit nicht mehr. Da es in unseren deutschen Alpen nicht an Gamsen fehlt und ein einziger guter Bock einen ziemlichen Büschel Haare als Bart hat, so besteht keine Schwierigkeit, sich dergleichen zu verschaffen.

Die Verhältnisse der Reibungselektricität sind seit Haüy an den Krystallen wenig studirt worden, und wäre wünschenswerth, dass sie mehr beobachtet würden, obwohl

sie zur Bestimmung der Species entbehrlich sind. Si la méthode, sagt Hauy, ne les réclame pas, il ne sont pas perdus pour la science; nous n'en avons pas besoin pour reconnaître les minéraux, mais ils servent à nous les faire mieux connaître. — Der Grund, warum man diesen Verhältnissen nicht mehr Aufmerksamkeit geschenkt hat, liegt zum Theil darin, dass bekanntlich die Art der Oberfläche der Krystalle den Charakter der Elektricität wechselt (eine glatte Fläche von Quarz zeigt mit Wolltuch gerieben + Elektricität, eine matte und rauhe — Elektricität), dass dieser Charakter ebenso durch die Art des Reibzeugs gewechselt werden kann (Quarz und Bernstein auf glatten Flächen mit einem Stöpsel von vulkanisirtem Kautschuk gerieben, erhalten beide + Elektricität, während ein Stück Tuch am Quarz + Elektricität, am Bernstein — Elektricität hervorruft), dass Temperatur und die Beschaffenheit der Luft von Einfluss und dass die kurze Dauer der erregten Elektricität mancher Probe keine sichere Bestimmung zulässt und auch der Gebrauch der elektrisierten Hauy'schen Nadel leicht Irrungen veranlassen konnte.

Einige der erwähnten Uebelstände, welche einer gleichmässigen Bestimmung hinderlich, lassen sich durch Ueber-einkommen beseitigen. Dieses betrifft namentlich die Art des Reibzeuges. Man hat bei Wolltuch bemerkt, dass es sich immer gleich verhält und ebenso Seidenseug, und in der gegenwärtigen Zeit, wo für dergleichen Gegenstände der Industrie die mannichfältigsten Stoffgemische und Surrogate vorkommen, dürfte es sehr schwer sein, ein constant gleiches Material dieser Art zu finden. Ich möchte daher vorschlagen, zum Reiben gewöhnliches *Hirschleder* anzuwenden, welches ziemlich nahe die Effecte des Wolltuchs giebt und gut zu handhaben ist. Mit Substanzen, welche fast unter allen Umständen immer dieselbe Elektricität annehmen, also auch (mit entgagangesezten Zeichen) immer dieselbe hervorrufen, wie z. B. Kautschuk und Guttapercha, sind begreiflicherweise keine Unterscheidungskennzeichen zu gewinnen.

Wenn man die Prüfung auf Reibungelektricität nur mit glatten natürlichen oder künstlichen Flächen, äusseren

oder Spaltungsflächen anstellt und zum Reiben Hirschleder anwendet oder Lamellen mit Durchziehen zwischen den Fingern reibt, so kann man ohne anderen Apparat mit dem Gemshaar allein eine Gruppe der positiv-elektrischen und ebenso eine der negativ-elektrischen guten Isolatoren feststellen, man kann ferner, wie ich früher gezeigt habe (dies. Journ. L, 76) auf eine sehr einfache Art durch galvanische Erregung die Gruppe der guten Leiter unterscheiden, und hat weiter an den schlechten Leitern und Isolatoren eine dritte Gruppe, für welche das Fehlen der Kennzeichen der genannten Gruppen charakteristisch. Zur näheren Bestimmung mag Folgendes angeführt werden.

I. Gruppe der guten Isolatoren.

Sie wirken, für sich gerieben, sehr anziehend auf den Fühler.

1. Unterabtheilung: *Positiv-elektrische Isolatoren.*

Sie wirken, elektrisiert, abstoßend auf den + Zeiger.

Beispiele: Calcit, Aragonit, Liparit, Baryt, (Cölestin schwach), Brogniartin, Gyps, Anhydrit, Apatit, Quarz, Topas, Smaragd, Grossular, Vesuvian, Disthen, Orthoklas, Albit, Turmalin, Axinit, Zirkon, Muskowit, Spinell, Alaun, Steinsalz etc.

2. Unterabtheilung: *Negativ-elektrische Isolatoren.*

Sie wirken, elektrisiert, abstoßend auf den -- Zeiger.

Beispiele: Talk, Schwefel, Operment, Bernstein, Asphalt.

II. Gruppe der guten Leiter.

Sie wirken, für sich gerieben, nicht anziehend auf den Fühler und belegen sich, mit einer Zinkklippe gefasst und in Kupferwässerung getaucht, mehr oder weniger schnell mit metallischem Kupfer.

Beispiele: Graphit, gediogen Gold, Silber, Platin, Galenit, Pyrit, Arsenopyrit, Chalkopyrit, Kobaltin, Smaltein, Magnetit etc.

III. Gruppe der (relativ zu II.) schlechten Leiter (und schlechten Isolatoren).

Sie wirken, für sich gerieben, nicht oder nur sehr schwach auf den Fühler und belegen sich nicht mit Kupfer, wenn sie mit der Zinkkluppe gefasst in eine Lösung von Kupfervitriol getaucht werden.

Beispiele: Diamant, Cölestin, Almandin, Melanit, Biotit und Phlogopit, Ripedolith und Klinochlor, Pennin, Analeim Sphen, Antimonit, Hämatit, Franklinit, Zinkenit, Jamesonit, Chromit, Cuprit, Pyrolusit, Manganit, Philomelan, Hausmannit etc.

Will man die Art der Elektricität der Mineralien der zweiten und dritten Gruppe bestimmen, so muss man sie isoliren, welches gewöhnlich durch Befestigen mit Wachs oder Schellack am Querschnitt eines geeignet dicken Glasstabes geschieht, oder man drückt den Krystall in einen Wachskuchen, welchen man in einen kleinen, mit der Hand leicht zu fassende niedere Schachtel eingesetzt. Die zu reibende Fläche muss frei, und ohne dass man das Wachs dabei berührt, gerieben werden können. Man nähert dann die Probe dem Fühler, und wenn dieser anschlägt, reibt man wiederholt und prüft mit den Zeigern.

Da es bei kleinen Krystallen oft bequem ist, sie in Wachs gedrückt und so festgehalten zu reiben, und man sie dadurch isolirt, so hat man, um zu sehen, ob sie in die Gruppe I gehören oder sich ihr nähern, nur eine Stelle neben der geriebenen mit dem Finger zu berühren und dann die Untersuchung vorzunehmen. Gute Isolatoren verlieren dadurch ihre Elektricität nicht. Die Probeflächen sollen nicht gar zu klein und besonders bei Leitern wenigstens einige Linien gross sein. Bei der Prüfung mit dem Fühler ist wohl zu beachten, dass dieser nicht elektrisiert sei (etwa von einem vorhergehenden Versuch mit einem elektrischen Isolator). Um darüber sicher zu sein, berührt man ihn mit dem Finger oder besser mit einem Metallstück.

Beim Reiben ist ein gleichzeitiger Druck anzuwenden und möglichst schnell zu reiben. Das Hirschleder bindet man über ein in der Form eines Pistills oder Pfeifenstopfers

gedrehtes Holz*). Spaltungsblätter reibt man, wie schon gesagt, am besten durch rasches Durchziehen zwischen Daumen und Zeigefinger, nöthigenfalls mit Anwendung eines hirschledernen Handschuhs.

Die Leiter und Halbleiter verlieren oft die durch Reiben erregte Elektricität so schnell, dass auch ein Isoliren nicht zum Zwecke führt und viele dabei keine Spur von Anziehung am Fühler zeigen, hier ist also die Bestimmung der Art der Elektricität als Kennzeichen nur von untergeordnetem Werthe. Isolirt gerieben zeigt der Diamant deutlich + Elektricität, Argentit, Kobaltin; Pyrit und Antimonit — Elektricität; Galenit sehr schwach —; Hämatit, Magnetit, Kupfer, Platin, Palladium, Wolfram, Zinnstein, Rutil, Amalgam zeigen fast gar keine Elektricität. — Kupfervitriol und Eisenvitriol stehen der I. Gruppe nicht fern, sie werden isolirt + elektrisch, zeigen aber auch, wenn sie mit den Fingern berührt werden, deutlich das Abstossen des + Zeigers. Hauy giebt für sie — Elektricität an**). Da es nicht wahrscheinlich ist, dass er nicht glatte Krystallflächen untersucht habe, so dürfte diese Bestimmung durch die weniger sichere von ihm befolgte Untersuchungsmethode veranlasst sein und bedürfen die damaligen Angaben überhaupt einer Revision. Möglicherweise sind auch, wie es wohl geschehen kann, die Flächen beim Reiben rauh geworden.

Auffallend war, dass der Cölestin gegenüber dem Baryt sich nur sehr schwach elektrisch zeigte. Die glattesten Flächen von Krystallen aus Sicilien, von Salzburg und Bristol verhielten sich so. Dolomit zeigt sich auch merklich schwächer als Calcit; Diopsid von Ala zeigt sich nicht elektrisch; die Varietäten von Zillerthal und Piemont gaben + Elektricität.

Ein ziemlich grossblättriger Muskowit von Aschaffenburg gab weder beim Reiben mit Hirschleder, noch beim

*) Wenn durch öfteren Gebrauch das Leder geglättet oder durch abfärbende oder sich abschuppende Substanzen verunreinigt ist, muss ein neues angewendet werden.

**) *Traité de Minéralogie.* 2. ed. T. 1. p. 257.

Streichen mit den Fingern eine merkliche Spur von Elektricität, während, wie oben angeführt, ein Muskowit von Grafton beim Durchziehen durch die Finger ausserordentlich stark elektrisch wird, doch ist das auch nicht bei allen abgeschnittenen Streifen von derselben Tafel gleich. Die bestelektrischen geben eine Art von Klang bei raschem Streichen. Die Biotite von Monroe und aus Sibirien zeigen sich bei solcher Behandlung fast ganz unelektrisch, ebenso der verwandte farblose Phlogopit von Oxbow in New-York.

Ich habe in der III. Gruppe auch den Pyrolusit und Manganit genannt, welche sonst bei den Physikern als gute Leiter gelten. Sie zeigen sich auch so, wenn man sie den elektrisierten Fühler nähert, welcher nach dem Berühren so gleich wieder abspringt, gleichwohl bringen sie mit Zink in Kupfervitriol nicht den galvanischen Strom hervor, wie Pyrit, Galenit, Magnetit etc., wie ich mich wiederholt überzeugt habe. Während sich nämlich diese mit der Zinkkluppe gefasst in Kupfervitriollösung fast sogleich mit glänzendem Kupfer belegen, zeigt sich auf Pyrolusit und Manganit auch nach einer Minute keine Spur eines Kupferbeschlags. Was die Ursache davon, weiss ich nicht.

Nachstehende Salze, an welchen ich ebene Flächen reiben konnte, zeigten sich sämmtlich + elektrisch. Sie gehören zu den oben bezeichneten Gruppen I. und III. Die meisten wurden, der Kleinheit der Krystalle wegen, isolirt gerieben und zu der Gruppe I. diejenigen gezählt, welche dann auch noch den + Zeiger deutlich abstiessen, wenn sie in der Nähe der geriebenen Stellen mit dem Finger berührt wurden.

Zur Gruppe I. gehörig:

Schwefelsaures Kali.

Bittersalz.

Schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak.

„ Kupferoxyd-Kali.

„ Kobaltoxyd-Kali.

„ Magnesia-Ammoniak.

Essigsaures Kupferoxyd.

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk, ziemlich stark.

Chlorsaurer Baryt.
Chlorsaures Kali, stark.
Aepfelsaurer Kalk, ziemlich stark.
Struvit.
Taurin.

Zur Gruppe III. gehörig :

Dithionsaures Natron.
Schwefelsaures Nickeloxydul.
" Nickeloxyd-Kali.
" Magnesia-Kali.
" Magnesia-Eisenoxydul.

Borax.
Borsaures Ammoniak.
Kali- und Natronsalpeter.
Chromsaures und doppelt-chromsaures Kali.
Chromalaun.
Pyrophosphorsaures Natron.
Traubensäure.
Kleesäure.
Citronensaures Natron.
Weinsaures Ammoniak.
Weinsaures Kali-Natron.
Zucker.

Sehr schwach oder gar nicht elektrisch zeigten sich :

Arseniksaures Kali und Natron.
Chlorwismuthkalium.
Doppelt-chromsaures Ammoniak.
Schwefelsaures Manganoxydul.
" Eisenoxydul-Kali.
Unterschwefigsaures Natron.
Ammonium-Eisencyanür-Salmiak.
Kalium-Eisen-Cyanür und Cyanid.
Natrium-Eisen-Cyanür.
Nitroprussidnatrium.

Zusatz. Herr Prof. Bischof hatte die Gläte, die besprochenen Gemshaare mikroskopisch zu untersuchen und mir Nachstehendes darüber mitzutheilen: „Die Haare des sogenannten Gemshärters sind im Ganzen übereinstimmend

mit denen anderer Thiere, namentlich mit denen des Rehes und Hirsches gebaut. Sie besitzen ein ausgezeichnet entwickeltes Epithelium, welches besonders an der Spitze schon an den bekannten Querlinien leicht zu erkennen ist und sich bei Behandlung mit Schwefelsäure in starken Schuppen ablöst. — Die fasrige Rindensubstanz ist dagegen an diesen Haaren sehr wenig ausgebildet, ja sie fehlt vielleicht gegen den unteren Theil des Haares ganz und wird hier nur durch das Epithelium ersetzt. Wie immer enthalten die Rindenfasern auch hier das Pigment, daher denn auch diese Haare nur in ihren oberen zwei Dritteln schwarzbraun, in ihrem unteren Drittel nur mehr gelblich gefärbt erscheinen. Sehr ausgezeichnet sind diese Haare durch die starke Entwicklung der Marksubstanz, worin sie aber, wie gesagt, mit denen des Rehes und Hirsches übereinstimmen. Diese Marksubstanz geht, wie immer, nicht ganz bis in die Spitze des Haares, welche auch hier nur aus Rindensubstanz besteht; allein gleich unterhalb der Spitze beginnt sie und ist bald so stark ausgebildet, dass sie, wie gesagt, fast die ganze Dicke des Haares ausmacht. Sie besteht aus ansehnlich grossen schwach polygonal gegen einander gedrängten lufthaltigen Zellen, die eben wegen der gering entwickelten Rindenschicht in der unteren Hälfte des Haares schon ohne Weiteres bei der Längsansicht, natürlich aber auch auf einem Querschnitt, leicht zu erkennen sind.“

„Sollte also das entgegengesetzte elektrische Verhalten des oberen und unteren Endes des Haares mit seinem Baue zusammenhängen, so würde dasselbe etwa darauf beruhen, dass in dem oberen Theile des Haares die pigmentirte Rindenschicht, in dem unteren die lufthaltige Marksubstanz vorherrscht.“

„An den älteren nicht mehr elektrischen Haaren konnte ich keinen weiteren Unterschied wahrnehmen, als dass, wie auch schon ihr äusseres Ansehen zeigt, der Farbstoff in der Rindenschicht mehr abgeblasst ist.“

„Die bekanntlich auch stark elektrischen Haare der Katze (wenigstens der von mir untersuchten) haben auch gegen andere Haare eine starke luftführende Marksubstanz,

allein zugleich doch auch eine viel stärkere Rindensubstanz als die Gemahaare.“

„Die stark elektrischen blonden Kopfhaare eines älteren Frauenzimmers, welche beim Kämmen, namentlich in kalter (trockner) Luft auseinanderfahren und stark knistern, zeigen in ihrem Bau keine Eigenthümlichkeit, namentlich fehlt ihnen, wie meistens den Kopfhaaren, die Marksustanz.“

LXVI.

Ueber Asterismus. Stauroskopische Bemerkungen.

Von

F. v. Kobell.

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akad. 10. Jan. 1863.)

G. Rose hat in einer jüngst erschienenen Abhandlung (Pogg. Ann. CXVII, p. 632) die Vermuthung ausgesprochen, dass der Asterismus durch kleine fremdartige Krystalle hervorgebracht werde, welche sehr zahlreich in einem grösseren Krystall, dessen Structur ihre Lage bestimmt, eingeschlossen seien. Einen Fall dieser Art beschreibt er an einem Glimmer von Canada, welcher einen sechsstrahligen Lichtstern zeigt. — Eine solche Einmengung mag wohl zuweilen die Erscheinung des Asterismus begünstigen, dass sie aber nicht die Ursache desselben ist, ergiebt sich schon aus den Lichtstreifen, welche durch die reinsten Krystalle von Quarz, Gyps, Calcit etc. oft genug gesehen werden, sowie aus vielen Beobachtungen von Brewster, Volger und von mir, welche Rose, da er sie nicht erwähnt, vielleicht als eine andere Classe von Lichterscheinungen betreffend ansieht. Wenn man aber nur die gewöhnlich vor kommenden Krystalle (ohne besondere Corrodirung oder Aetzung) berücksichtigt, so erklären sich die asterischen.

Lichtlinien ohne alle fremdartige Einmengung durch die mannichfältigen, je nach der Blätterschichtung oder sonstiger regulärer Aggregation entstehenden Streifungen und Unterbrechungen des Zusammenhangs, wie es Babinet angegeben, und das Vorkommen des Asterismus vervielfältigt sich, je mehr man diesen Verhältnissen Aufmerksamkeit schenkt. Für das Gesagte ist der Gips besonders lehrreich. An Spaltungstafeln einfacher Krystalle ist sehr oft neben der gewöhnlichen Faserstructur eine Streifung nach der Axe sichtbar, und man sieht dann durch die klinodiagonalen Flächen ein Lichtkreuz mit Winkeln von $113^{\circ} 46'$ und $66^{\circ} 14'$. An Zwillingskrystallen (ein Individuum gegen das andere um 180° um die Hauptaxe gedreht) zeigt sich durch die dem Faserbrück entsprechende Streifung ein Kreuz von $132^{\circ} 28'$ und $47^{\circ} 32'$; kommt der Lichtstreifen rechtwinklig gegen die Axe noch dazu, wie öfters zu beobachten, so entsteht ein 6strahliger Stern mit 4 Winkeln von $66^{\circ} 14'$ und zwei von $47^{\circ} 32'$. In Erman gelung solcher Zwillingskrystalle darf man nur zwei Gyp platten, welche sonst die erwähnte Streifung zeigen, nach dem Zwillingsgesetz auf einander legen. — Einen schönen regelmässig 6strahligen Stern beobachtete ich auch an einem ganz klaren Apatiskrystall aus dem Zillerthal durch die basischen Flächen, die Strahlen rechtwinklig zu den Seitenflächen des Prismas; einen 3- und 6strahligen Stern durch die Flächen eines klaren oktaedrischen Diamants; einen parhelischen Ring mit regelmässig vertheilten Flam menbildern an einem sibirischen Beryll durch die basischen Flächen des Prismas.

Ich habe nun auch am Gips das Klinodoma von $143^{\circ} 44'$ im Stauroskop untersuchen können. Wird seine Kante vertical eingestellt, so beträgt die Drehung des Kreuzes, auf beiden Flächen gleich, $14-17^{\circ}$.

Das gelbe Cyaneisenkalium macht, wie ich früher gezeigt habe, im optischen Verhalten eine Ausnahme von den Krystallen des quadratischen Systems, indem auf den basischen Flächen das Kreuz im Stauroskop um 38° und 57° gegen die Seiten des Quadrats gedreht erscheint, merkwür-

digerweise verhalten sich die isomorphen Krystalle des Kalium-Osmium-Cyanür (OsCy, 2.KCy + 3.HO), welche mir von Dr. A. v. Martius mitgetheilt wurden, genau ebenso.

LXVII.

Ueber die Constitution organischer Verbindungen, der Säuren, Alkohole, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

- Von

J. G. Gentale.

(Fortsetzung von Bd. LXXXVIII, p. 120.)

c) Von den Hydrosupercarbüren der Formel $\text{CH}_2 + 2.\text{CH}$.

Ausser den nun angeführten Typen von Kohlenwasserstoffen, die der Kohlensäure und Oxalsäure entsprechen, muss es eine Reihe von Kohlenwasserstoffen geben, die dem Typus der Mesoxalsäure

$\text{CO}_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$ angehören, also
 $\text{CH}_2 + 2.\text{CH}$ sind.

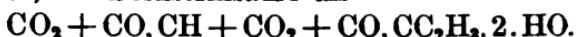
Wenn die Mesoxalsäure daher

$\text{CO}_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$ ist, so ist
 $\text{CH}_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$ ihr Aether,
 $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CH}_2, 2.\text{HO}$ ihr Alkohol,
 $\text{COH} + 2.\text{CO}$ und
 $\text{COH} + \text{CO}, \text{CH}_2, \text{HO}$ ihr Aldehydalkohol.

Sie sind nun eine neue Art Glykolalkohole, die man ztwa *Glykosalkohole* nennen könnte. Da es geschichtete Glykolalkohole giebt, so kann man schliessen, dass es auch solche Glykosalkohole geben werde, wie z. B. von

$\text{CH}_2 + 2.\text{CH} + \text{CH}_2 + \text{CH}, \text{CC}_2\text{H}_5,$
 $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CH} + \text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CC}_2\text{H}_5, 4.\text{HO},$
 $\text{CH}_2 + 2.\text{CO} + \text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CC}_2\text{H}_5, 3.\text{HO}.$

Die Bernsteinsäure und die mit ihr homologen reduciren Aldehydoxalsäuren lassen sich als Säuren dieser Art betrachten, die Bernsteinsäure als



Hierbei möge man bemerken, dass dem Alkohol $\text{CH}_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$ nur 1 Atom, dem $\text{CH}_2 + \text{CH} + \text{CO}, 2.\text{HO}$ dagegen 2 Atome HO zugehören.

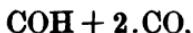
Der Sauerstoffgehalt und die Sättigungscapacität dieser Alkohole im Verhältniss dazu ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

- 1) $\text{CH}_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$.
- 2) $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CH}_2, 2.\text{HO}$. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$.
- 3) $\text{CH}_2 + 2.\text{CO} + \text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CH}_3, 3.\text{HO}$. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- 4) $\text{CH}_2 + 2.\text{CO} + \text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CC}_2\text{H}_3, 3.\text{HO}$. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$.
- 5) $\text{CH}_2 + 2.\text{CO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, 2.\text{CO}, 2.\text{HO}$. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$.
- 6) $\text{CH}_2 + 2.\text{CO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}, \text{CH}_3, 3.\text{HO}$. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$.
- 7) $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CH} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}, \text{CH}_4, 4.\text{HO}$. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$.

Aldehydalkohole.

- 8) $\text{COH} + 2.\text{CO} + \text{CH}_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$.
- 9) $\text{COH} + 2.\text{CO} + \text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CH}_2, 2.\text{HO}$. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$.
- 10) $\text{COH} + 2.\text{CO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$. $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_6$.
- 11) $\text{COH} + 2.\text{CO} + \text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO}, \text{CH}_2, 2.\text{HO}$. $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$.

Aldehyde.



von $\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2, 2.\text{CO}, \text{HO}$ etc. kann es kein Aldehyd geben.

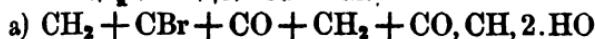
Wie man ersieht, giebt es hier sowohl 2- als 3-säurige Alkohole, und das Glycerin entspricht nicht allein dem Alkohole Nr. 3, sondern auch alle seine chemischen Verhältnisse lassen sich nach der Annahme dieser Constitution erklären. Dass es auch die Aether dieser Alkohole geben müsste, ist klar.

Ich will nun bei der Annahme, das Glycerin sei der Alkohol Nr. 3

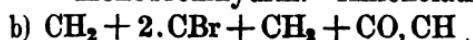


seine Derivate und Verbindungen theilweise hier anführen. Ich glaube nicht, dass es möglich ist, ihre Entstehung auf eine andere Weise eben so klar zu deuten, wenn es auch mühsamer ist, die obige Formel statt der nichtssagenden $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ zu schreiben.

Beispielsweise hat man:



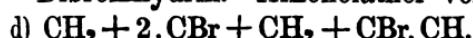
Monobromhydrin. Alkoholäther.



Epibromhydrin. Aether.



Dibromhydrin. Alkoholäther von b.



Tribromhydrin, Aether.

Bekanntlich gibt auch der Bromäther der der Ameisensäure homologen Reihe keine Alkohole.

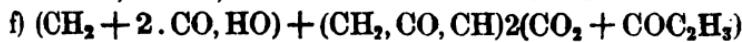
Verbindungen mit Sauerstoffsäuren.

1) Mit einbasischen:



Glycerin — HO. Essigsäure — HO.

Acetin. Die 2 Atome HO können nun noch durch 2 Säuren, 2 MO, 2 Aether vertreten werden.



Diacetin.

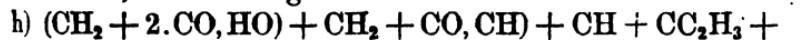
1 At. HO kann nun noch durch 1 At. Säure, MO, oder einen Aether vertreten werden.



1 At. Glycerin — 3. HO + 3 At. Buttersäure — 3. HO.

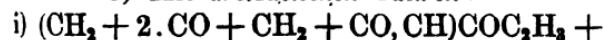
Tributyrin, neutrale Verbindung.

2) Verbindungsweise mit zweibasischen Säuren.



+ 2.CO₂ + CO. 1 At. Glycerin — 2. HO + 1 At. Bernsteinsäure — 2. HO = C₁₄H₁₀O₁₀.

3) Mit dreibasischen Säuren:

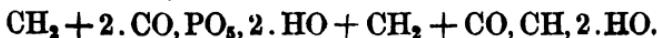


+ COC₂H₃, 3(CO₂ + CO).

1 At. Glycerin — 3. HO + 1 At. Citronsäure — 3. HO.

In h kann noch 1 At. HO durch eine Säure, MO oder einen Aether vertreten werden.

Die *Glycerinphosphorsäure* entspricht dem Acetin, aber hält eine dreibasische Säure, die sich doch nur mit einem Alkohol verbunden hat. Sie ist also:



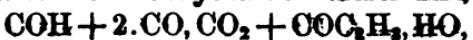
Sie sättigt 2 At. Basis wegen der 2 At. HO der Phosphorsäure.

Die Glycerinschwefelsäure dagegen ist

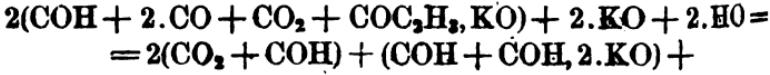


Sie sättigt durch ihren Alkohol 1 At. Basis; aber die Salze sind äusserst unbeständig gegen Ueberschuss an Basis und HO, indem sie die Schwefelsäure entziehen, wo der Aether sein HO wieder aufnimmt, und der Alkohol restituirt wird.

Da die geschickten Glykoläther sich mit ein und mehreren Atomen Säure verbinden können, so kann man daraus schliessen, dass es auch hier der Fall sein wirdt. Es lässt sich der Analogie wegen denken, dass sich ein dreibasischer Doppelalkohol statt mit 3 mit 6 At. Essigsäure zu einer Aethersäure verbindet und eine dreibasische Säure giebt; ferner mit 2 und 3 Atomen einer 2 basischen Säure, mit 2 und 3 Atomen einer 3 basischen Säure, deren Sättigungscapacität leicht zu berechnen ist. Diesen Glykoäthersäuren entsprechen dann die Aldehydsäuren derselben Glykosaldehyde, deren Zusammensetzung und Sättigungscapacität ebenfalls leicht zu berechnen ist. Im Allgemeinen werden diese Aethersäuren beim Behandeln mit Basen die Glykosalkohole und die Säuren liefern; ob aber die Aldehydsäuren dieser Art, z. B.:



ähnlich den entsprechenden Glykolsäuren zerfallen wird, muss erst untersucht werden. Aus der vorstehenden unbekannten Säure müsste dann entstehen z. B. mit KO und HO:



Aldehydsaures Kali.

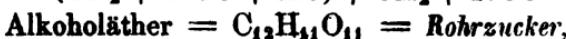


Essigsäures Kali.

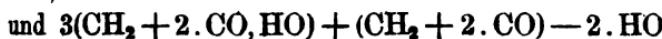
Die Aldehydsäure enthielt auf 1 At. Aldehyd 2 At. Ameisensäure. Wahrscheinlich hat die Zersetzung derselben auf diese Art statt.

So wie man mit der von mir gegebenen Formel für das Glycerin sein chemisches Verhalten erklären kann, so ist es der Fall mit $\text{CH}_2 + 2 \cdot \text{CO}, \text{HO}$, wenn man annimmt, dass dieser Glykosalkohol in folgenden Verbindungen enthalten sei.

Man hat:



ersterer geht durch Aufnahme von 1 At. HO in den letzteren über,

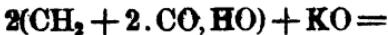


Gegen die Annahme dieser Zusammensetzung wird man einwenden, dass in ihr weder das Aldehyd des Alkohols, noch der Alkohol selbst, noch die Kohlensäure zu ersehen sind, in welche sich doch der Traubenzucker bei der Gährung spalten soll, aber

1) sind von Gewicht die schon gegebenen einfachen Gleichungen für Traubenzucker, Rohrzucker und Caramel unter einander.

2) Giebt jede dieser Zuckerarten durch Oxydation Producte, deren Beschaffenheit man mit Leichtigkeit voraussehen kann, wenn man das Verhalten der Glykolalkohole in Betracht zieht.

Wirkt Kali oder weingeistiges Kali auf den Traubenzucker ein, so zerstört es ihn. Man wird erhalten nach der Gleichung:



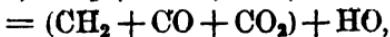
also den ameisensauren Glykolalkohol mit dem Glykolkali.

Abgeschieden von Kali ist es die Säure

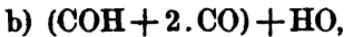


welche nur wegen des Alkohols eine Säure ist.

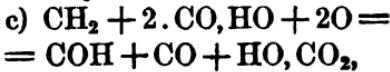
Wirken neben dem Kali oxydirende Substanzen ein, z. B. CuO, AgO, so möchte der Erfolg ein anderer sein. Man würde haben:



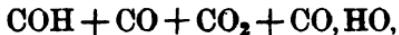
einen neutralen kohlensauren Glykoläther, oder



das Glykosaldehyd, oder



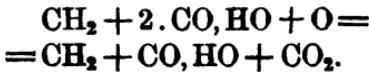
d. h. *Glykolaldehyd*, HO und CO₂. Aber wie wir sahen, zersetzt sich COH + CO in Berührung mit wässrigem Kali sofort in Glykolsäure, oder es wird COH + CO sogleich weiter oxydiert, wo dann



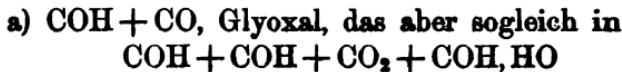
die Glyoxalsäure entstehen könnte, welche dann in Glykolsäure und Oxalsäure zerfällt. Welche von diesen Zersetzung eintrifft, ist allerdings nicht ausgemacht.

Aber alle diese Zersetzung ausser der zuerst angeführten mit Kali eintreffenden müssen auch bei der Einwirkung oxydierender Mittel allein auf den Zucker stattfinden.

Die erste Einwirkung der Salpetersäure ist ohne Zweifel folgende:



Je nach den Umständen bildet sich nun durch weitere Oxydation

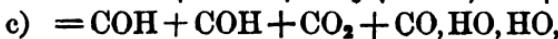
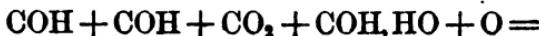


übergehen wird, oder



Wenn die Ameisensäure mit einem Aldehyd verbunden ist, so lässt sie sich ohne Substitution ihres H in Oxalsäure oxydiren und diese in CO₂, wo dann das Aldehyd, z. B. bei Milchsäure, oder die dem Aldehyd entsprechende Säure zum Vorschein kommt.

Wirkt daher sogleich noch O auf die Glykolsäure, so hat man aus



Weinsäure und Wasser, oder

d) 2(COH + COH)CO₂ + CO, HO, Zuckersäure, wobei Oxalsäure zerstört oder frei geworden sein muss.

Die Zersetzungspoducte dieser Säuren durch oxydierende Mittel sind nun Oxalsäure und Ameisensäure, oder die Zersetzungspoducte dieser. Blos Oxalsäure wird man nur

erhalten, wenn so viel O disponirt ist, dass das gebildete $\text{COH} + \text{CO}$ sogleich in $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ übergehen kann.

Die *Schleimsäure* von ganz gleicher Zusammensetzung wie die Zuckersäure ist wahrscheinlich glykolsaures Glykolaldehyd,



Die Glycerinsäure ist wahrscheinlich dieselbe Säure, wonach die Schleimsäure von Glykosen herröhrt, die den Glykoläther $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{CH}$ oder seinen Alkohol enthalten. Sie muss dieselben Endproducte durch Oxydation geben wie die Zuckersäure.

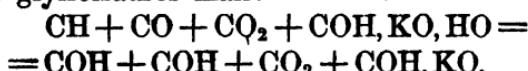
Das Glykolid möchte der neutrale Aether,



Bei seiner Bildung aus Weinsäure wird in



das Glied $\text{COH} + \text{COH}$ in $\text{CO} + \text{CH}$ reducirt, während die Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt. Dieser neutrale Aether, der der Kohlenoxydreihe angehört, verwandelt sich nun mit wässrigem Kali nach folgender Gleichung in glykolsaures Kali:



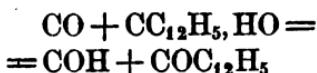
ganz so wie die weinsauren Salze, welche die Bestandtheile eines Atomes HO verloren haben, und nun



sind, sich wieder mit HO zu weinsaurem Salze regeneriren.

Auf der Hand liegt es, dass die durch Erhitzung veränderten Weinsäuren theilweise ebenfalls hierher gehören.

Man vergleiche das Verhalten des Benzoin gegen Kali. Hier entsteht aus $\text{CO} + \text{CH} + \text{HO}$ das Glied $\text{COH} + \text{COH}$. Das Benzoin giebt wohl mit Kali auch nach folgender Gleichung:



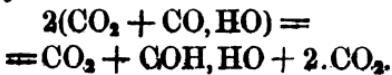
Bittermandelöl, aber dieses zersetzt sich sofort oder sogleich in benzoësaures Kali und Benzalkohol, oder in benzilsaures Kali und Benzalkohol, wie oben angeführt wurde.

Anmerkungswert ist auch, dass, während der Alkohol $\text{CH}_2 + \text{COH}, \text{HO}$ sehr flüchtig ist, ist dagegen der Alkohol

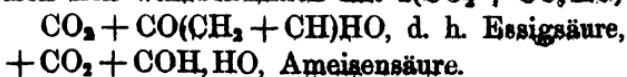
$\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ schwerflüchtig, so auch wenn man CO_2 und $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ vergleicht. Aber analogerweise müsste die Flüchtigkeit noch mehr verringert sein bei $\text{CH}_2 + 2 \cdot \text{CO}, \text{HO}$ und $\text{CO}_2 + 2 \cdot \text{CO}, \text{HO}$, was auch der Fall ist, denn die Verdampfungstemperatur des Traubenzuckers liegt schon über seiner Zersetzungstemperatur, so auch bei $\text{CO}_2 + 2 \cdot \text{CO}, \text{HO}$.

Die Möglichkeit ist vorhanden, mit dem Traubenzucker solche Verbindungen herzustellen wie mit den Glykalen und dem Glycerin. Die in der Natur vorkommenden mit Zucker gepaarten Säuren sind wohl ohnedies schon solche.

Bei allen diesen für den Traubenzucker angeführten Zersetzungswegen war es nicht nötig, in ihm Methylverbindungen anzunehmen. Aber auch bei der Bildung der Glykolsäure aus Essigsäure wird dasselbe zerstört. Man könnte also dessen Anwesenheit doch annehmen, und da man aus dem Zucker durch Gährung den Alkohol $\text{COH} + \text{CH}_2\text{H}_5\text{HO}$ erhält, so scheint dieser einzige Umstand zu widersprechen, dass dem Traubenzucker die angenommene Formel zukomme. Ebenso erhält man auch bei seiner trocknen Destillation Essigsäure, Aldehyd und überhaupt Methylverbindungen. Aber das Auftreten höherer oder niedrigerer Kohlenwasserstoffe bei Zersetzung in höherer Temperatur beruht nicht immer darauf, dass sie schon als solche in der zersetzenen Verbindung enthalten waren, sondern sie werden erst gebildet. Diess sieht man deutlich bei der Bildung der Ameisensäure aus der Oxalsäure. Hier entsteht der niedrigste Kohlenwasserstoff COH aus $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, indem aus dem Ganzen nach folgender Gleichung blos Kohlensäure, worunter eine substituierte hervorgeht:

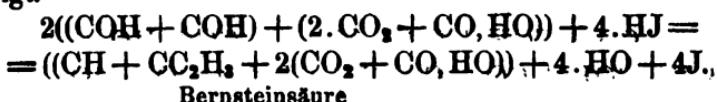


Alle Bestandtheile ordnen sich so wie das Gleichgewicht der Affinitäten bei dieser Temperatur möglich ist. Wenn die Weinsäure bei der trocknen Destillation auch Essigsäure giebt, so beweist diess nur, dass $\text{COH} + \text{COH}$ in derselben Temperatur sich in $\text{CH}_2 + \text{CO}_2$ zersetzen kann, und $2 \cdot \text{CH}_2$ zersetzen sich wahrscheinlich mit $2(\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO})$ in



Daher wird auch die Zersetzung der Weinsäure mit der

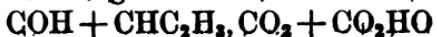
Jodwasserstoffsäure hierher gehören, welche den H unter Freiwerden von J leicht abgibt, und welche unter Druck und höherer Temperatur unter Bildung von Bernsteinsäure erfolgt.



wobei also die Reduction der 2 Atome COH + COH in CH + CC₂H₃ statt hatte.

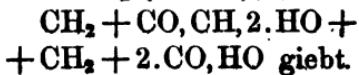
Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand später besonders zu behandeln.

Bei der Umwandlung des Traubenzuckers durch Gährung in Glycerin, Weingeist, Kohlensäure, Milchsäure, Metacetsäure u. s. w. müssen aber ganz andere Processe zu Grunde liegen, als blosse Spaltungen. Wäre im Traubenzucker schon eine Methylverbindung enthalten, derselbe also etwa



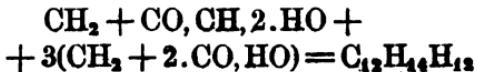
in einer besonderen Modification, so müsste daraus ohne Zweifel ohne vorausgegangene Gährung und ohne trockne Destillation auf nassen Wege, wenn nicht Alkohol, so doch durch Oxydation Aldehyd oder Essigsäure gewonnen werden können, was aber nicht der Fall ist. Man erhält nur die besprochenen Derivate von CH₂ + CH, COH + CO, *Amiensäure*, *Glykolsäure*, *Oxalsäure*, aber keine *Essigsäure*.

Wirkt auf 2(CH₂ + 2.CO, HO) disponirter H ein, so muss CH₂ + CO, CH, 2.HO entstehen können, welcher mit dem anderen Atome CH₂ + 2.CO, HO das Glycerin



Dies ist ein Nebenproduct bei der weingeistigen Gährung des Zuckers wie Pasteur nachgewiesen hat.

Auf dieselbe Weise scheint der Mannit zu entstehen, der sich dem Glycerin ähnlich verhält und

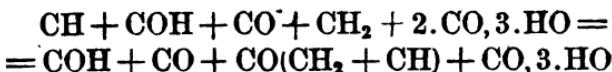


ein geschichteter Glykosalkohol sein könnte. In dieser Formel wäre er 5säurig. Berthelot schied 4 Atome ab, zwei bei seinem Mannit, 4 bei Mannitan. Das Vorkommen des Mannits mit Traubenzucker ist sehr häufig.

Wenn die Zersetzung von 2 Atomen



durch disponirten H und O zu gleicher Zeit erfolgt, so entsteht erst mit HO

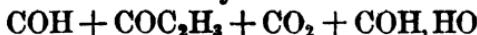


ein doppeltes Aldehyd der Glykolalkohole und daraus in Berührung mit Basen



Dies ist die *Milchsäuregährung*. Dass hierbei auch aus dem Aldehyd bei disponirtem O Essigsäure und Aceton entstehen könne ist klar.

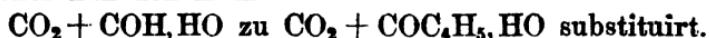
Wirkt mehr disponirter H ein, so entsteht wohl aus der Milchsäure die Metacetsäure, indem in dem ersten Gliede derselben das Aldehyd von



der O durch H substituiert wird, so dass entsteht



welches nun den H in

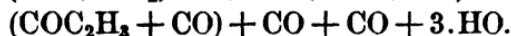
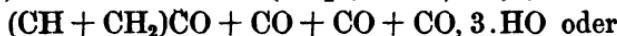


Auf ähnliche Weise entsteht wohl weiter die Butter-säure. Ohne Zweifel lässt sich auch die Metacetsäure aus der Milchsäure durch Einwirkung von HJ darstellen, wie die Bernsteinsäure aus der Weinsäure.

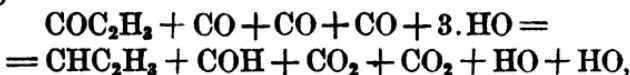
Bei der Milchsäuregährung ist angenommen, dass besonders polarisirter O und H die Zersetzung bewirke. Bei der Glycerin- und Mannitgährung, Bernsteinsäuregährung, ist es nur H einsam. Bei der weingeistigen Gährung wird es wieder O einsam sein, der sie bewirkt. Diejenigen Gährungsmittel, welche die ersten Gährungen veranlassen, namentlich die rein reducirenden wie die Bernsteinsäuregährung, bewirken in dem Zucker niemals sogleich die wenige Gährung, während nur faulende Hefe, welche die Weingeistgährung nicht mehr bewirkt, aber nicht frische, die reducirenden Gährungen veranlasst. Die Ursache scheint die zu sein, dass in den proteinhaltigen Stoffen erst Organismen entstehen müssen, ehe sie die Weingährung einleiten können und in der Hefe sie erst abgestorben sein müssen, wenn sie dieselbe nicht, sondern die reducirende Gährung bewirken soll. Das Gleichgewicht der Affinitäten wird bei der weingeistigen

Gährung an dem Zucker durch disponirten O aufgehoben. Der Wachstumsprocess der Hefenpilze liefert den Sauerstoff, der bei dem anderer Pflanzen frei wird, und der Zucker nimmt ihn auf. Beide Vorgänge unterstützen sich. Die Bildung der Hefe erfolgt daher nicht, ohne dass ein Körper den O aufnimmt, ihre Lebenskraft ist zu schwach dazu, aber ihr Wachsthum bedarf deswegen auch nicht das Licht, so wenig wie alle Schimmelpflanzen, die den organischen Körper, in dem sie wuchern, zerstören, wobei wohl immer CO₂ entwickelt wird?

Nimmt man also einen O an, der besonders polarisiert ist und bei dem Wachsthum der Hefe frei wird, und der sich in CH₂ + 2.CO, HO nicht mit CO, sondern mit H verbindet, so würde aus 2(CH₂ + 2.CO, HO) + O entstehen



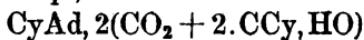
Diese Verbindung ist ein Glykolaldehyd mit einem Aldehyd der Kohlenoxydreihe. Sie muss sich sofort zersetzen nach der Gleichung:



d. h. in Aetherkohlensäure und HO, welche Aetherkohlensäure aber sofort in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Das Resultat dieses Vorganges ist dasselbe, als wenn C₆H₆O₆ sich spaltete, aber die Spaltung wird durch den O von zerstztem H veranlasst, den die Hefe aufnimmt, und HO wird nach der Alkoholbildung wieder frei.

Neben dieser Gährung kann gleichwohl ein anderer Theil Hefe, der schon in Fäulniss begriffen ist, die Bildung von Glycerin etc. veranlassen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass bei der weinigen Gährung die Bernsteinsäure in Aepfelsäure übergeht, wenn nämlich der O etwa so beschaffen ist, dass er sich nicht blos mit H, sondern auch mit CO verbinden kann.

Könnte man in CH₂ + 2.CO, HO den O durch Cy ersetzen, wie es wahrscheinlich bei den Glykolalkoholen der Fall ist, so würde man den Alkohol CH₂ + 2.CCy, HO erhalten, der in CO₂ + 2.CCy, HO übergeführt werden könnte. Es fragt sich überhaupt, ob nicht



die Harnsäure ihren Ursprung davon hat. Dann wird bei der Diabetes die Erscheinung des Zuckers darin liegen, dass derselbe nicht wie unter normalen Umständen zu Bildung von CyAd, $2(\text{CO}_2 + 2.\text{CCy},\text{HO})$ verwendet wird; in diesem Falle müsste bei dieser Krankheit die Harnsäureabsonderung vermindert werden.

So viel steht fest, dass die Glykole und Glykosiden der Oxalsäure viel näher stehen, als z. B. dem Alkohol. Wenn Leimsüss und Leucin z. B. aus thierischen Körpern wie Leim erhalten werden, wie z. B. durch Vitriolöl, so ist es ein Bestandtheil derselben. Es sind die Amide der reducirten Glykolaldehyde Säuren. Es ist kaum zweifelhaft, dass es eben solche entsprechende Derivate der Glykosalkohole giebt. Der Leim enthält vielleicht auch diese, wenn er ausser Leucin und Leimsüss auch Zucker liefert? Alles dieses giebt Stoff zu sehr interessanten Untersuchungen, aber so viel ist gewiss, dass ein genaues Studium der Verhältnisse des Zuckers, sie mögen nun meine Theorie bestätigen oder nicht, darlegen wird, dass die bisherige Auffassung seiner Constitution lange nicht die richtige ist, und man wird *so lange in der chemischen Pflanzen- und Thierphysiologie nur im Finstern herumtappen, bis man das Dunkel aufgeklärt hat.*

Noch ist anzumerken, dass die Erscheinung der Hippursäure im Harn der grasfressenden Thiere wohl mit dem Vorkommen solcher Glykolalkohole zusammenhangt, die wie das Salicin mit dem Glykolalkohol

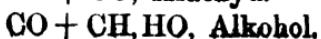


dem Saligenin geschichtet sind, oder die einen benzoësäuren Glykolalkohol enthalten, welche sich also im Heu, Gras etc. vorfinden müssen.

d) Von den Hydrocarbiden im Speciellen.

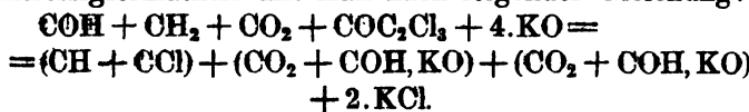
Sie entsprechen dem Koblenoxyde oder substituirten Kohlenoxyden.

Ihre einfachste Formel ist daher:



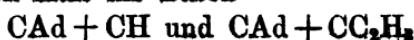
Das Garbid $\text{CH} + \text{CH}$ sollte entstehen, wenn auf Holzgeist $\text{COH} + \text{CH}_2$, HO wasserbildende und entziehende Körper einwirken. Es ist zwar auf diese Weise noch nicht hergestellt worden, aber Dumas und Peligot erhielten es, indem sie $\text{CClH} + \text{CH}_2$ im trocknen Zustande durch glühende Röhren leiteten. Doch sind seine Eigenschaften nicht genau ermittelt worden.

Seine Derivate, wohin aber auch $\text{CO} + \text{CCl}$ zu rechnen sind, sind theils unbekannt, nämlich $\text{CO} + \text{CH}, \text{HO}$, aber verbunden mit anderen Säuren oder Alkoholen fanden wir sie z. B. in der durch HAd reducirten Glykolsäure, als $\text{CAd} + \text{OH}, \text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$ im Leimsüss; ferner in der Hippursäure, in den überhitzten weinsauren Salzen. Ob der Einfach-Brom-Kohlenstoff $\text{CBr} + \text{CBr}$ aus Weingeist herührend, die substituirte Bromverbindung oder eine damit nur isomere sei, ist nicht ausgemacht, doch ist wahrscheinlich, dass diese Verbindung mit AgO in $\text{CO} + \text{CO}$, übergehen kann, dann aber mit $2 \cdot \text{HO}$ in $\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$ zerfällt. Ebenso muss das Chlormethylas von Laurent $\text{CCl} + \text{CH}$ sein. Es bildet sich bei der Zersetzung des Chloressigformäthers mit Kali nach folgender Gleichung:



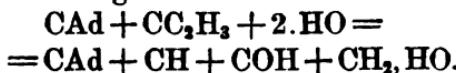
Durch Einwirkung von HAd auf $\text{CCl} + \text{CH}$ muss entstehen:

$(\text{CCl} + \text{CH} + 2 \cdot \text{HAd}) = (\text{CAd} + \text{CH}) + \text{HCl}, \text{MAd}$, welche Verbindung von Cloëz auf eine andere Weise gewonnen wurde. Er zersetzte in zugeschmolzenen Röhren die Verbindung $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_5, \text{HCl}$ mit Ammoniak in alkoholischer Lösung und erhielt so nach der Abscheidung des Salmiaks aus der Flüssigkeit einen amorphen Rückstand, welcher durch Destillation mit Kali die Basen

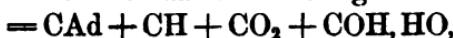


gab, welche letztere das primitive Zersetzungsproduct von $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_5, \text{HCl}$ sein muss; die andere Base $\text{CAd} + \text{CH}$ konnte nur durch Zersetzung der ersten entstehen. Ihre

Bildung aus der ersteren bei der Destillation erfolgte wohl nach der Gleichung:



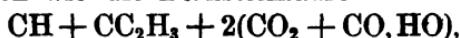
Die Entwicklung des Holzgeistes wurde vielleicht deswegen nicht bemerkt, weil er, wie derselbe thut, mit Kali in ameisensaures Kali überging. Während diese Base CAD + CH also für sich bestehen kann, und mit CO₂ + COH, HO ohne Zweifel das Leimsüss gibt



so wird sie durch Behandlung mit NO₂ in CO + CH, HO übergehen, aber in dieser Form wird er vielleicht nicht lange bestehen, denn er wird sich mit HO nach der Gleichung CO + CH, HO = COH + COH in das Aldehyd zersetzen, und dieses, wenn Gelegenheit dazu da ist, wie bei Gegenwart von NO₂ sogleich in Ameisensäure CO₂ + COH, HO wie auch gefunden worden ist.

Wegen dieser Zersetzung von CO + CH, HO haben auch die Säuren CO + CH, CO₂ + CO, HO, die überhitzte Weinsäure, in welchen HO des Kohlenoxydalkohols auch die Säure ersetzt ist, keine Beständigkeit, weder in ihren Salzen noch für sich. Sie zersetzen das Wasser und geben ihr der Kohlensäurerreihe entsprechendes Aldehyd, das an dessen Stelle mit der Säure verbunden bleibt. Mit der Benzoglykolsäure verhält es sich ebenso. Auch mit dem Lactid, worin statt CH CC₂H₃ enthalten, und das CO + CC₂H₃, CO₂ + COH, HO ist.

Andere Verhältnisse zeigen die durch H reducirten Aldehydsäuren wie die Bernsteinsäure



wo diese Zersetzung durch HO nicht statthaben könnte, wohl aber durch disponirten O.

Weil die Derivate von CH + CH weniger bekannt sind als CH + CC₂H₃, so wollen wir sogleich zu denjenigen Verbindungen übergehen, worin

1) 1 Atom H durch ein Supercarbür oder ein Supercarbid vertreten ist, wie in CH + CC₂H₃, dem ölbildenden Gase C₄H₄. Seine Derivate sind schon oben bei meinen Betrachtungen über die Reduction der Aldhyde angeführt worden.

Ebenso wurde die Zersetzung dieser Art Kohlenwasserstoffe, in denen ein Theil H durch Chlor, Brom ersetzt worden ist, des sogenannten Bromäthylens $\text{CBr} + \text{CC}_2\text{H}_3$, HBr in den Glykolalkohol besprochen, dessen Aether $\text{CH}_2 + \text{CO}$, wie die Untersuchungen von Würtz an die Hand geben, auch viel flüchtiger ist, als der Alkohol $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$; aber der Alkohol $\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HO}$, der durch Zersetzung von $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HCl}$ mit KO hervorgebracht werden könnte, exisirt vielleicht ebenfalls nicht, indem sich wahrscheinlich daraus entweder

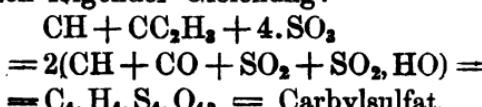
$\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HO} = \text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3$, Aldehyd, oder
 $2(\text{CO} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HO}) = \text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{H}_3$
= Essigsäureäther, oder Glykolalkohol so bildet wie mit essigsaurem Silberoxyd. Man vergleiche auch das Verhalten des Benzoins $\text{CO} + \text{CC}_{12}\text{H}_5, \text{HO}$, der einzige bekannte Alkohol dieser Reihe, der für sich bestehend bekannt ist.

Da die Verhältnisse dieser Alkohole und ihre Derivate sowohl in freiem Zustande als in Verbindungen an mehreren Orten schon berührt ist, so bleibt nur übrig, ihr Verhalten gegen Säuren zu untersuchen, welche einer Desoxydation fähig sind, oder sehr grosse Affinitäten äussern, denn andere scheinen ohne Wirkung auf sie zu sein.

Kommt $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ mit $2.\text{SO}_3, 2.\text{HO} + x.\text{HO}$ in Berührung, so kann sich durch Zersetzung von HO bilden:

$\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO}$, Aetherschwefelsäure, aus welcher der Alkohol $\text{COH} + \text{CHC}_2\text{H}_3, \text{HO}$ wieder hergestellt werden kann, aus welchem $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_3$ durch Einwirkung von Schwefelsäure entstanden ist. Wenn also letztere Verbindung oder $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ aus Alkohol entstehen soll, so wird eine concentrirtere Säure einwirken müssen, welche Wasserbildung durch Reduction veranlasst.

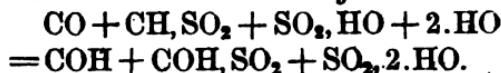
Von wasserfreier Schwefelsäure wird die Verbindung $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ anderweitig zersetzt. Sie wird reducirt und oxydiert nach folgender Gleichung:



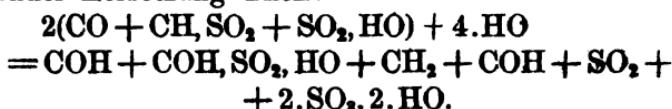
Dies ist also $\text{CH} + \text{CO} + \text{SO}_2 + \text{SO}_2, \text{HO}$, und enthält die

Elemente in demselben Verhältniss wie die Isäthionsäure und Weinschwefelsäure + 2.SO₂.

Da die Säure das Glied CO + CH enthält, so kann sie in Berührung mit Wasser nicht beständig sein. Sie müsste sich nach der Regel zersetzen nach der Gleichung:



Allein die schweflige Säure nimmt an der Zersetzung nach folgender Zersetzung Theil:

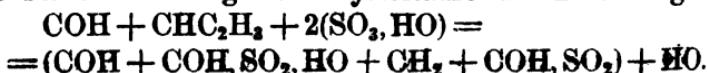


Es entsteht die Aldehydsäure COH + COH, 2(SO₂, HO), aber 1 Atom HO in ihr ist durch CH₂ + COH, Holzgeist vertreten, und zugleich wird Schwefelsäure gebildet, die frei wird.

Diese mit dem Holzäther verbundene Aldehydsäure ist eine Aethersäure, und zwar die Isäthionsäure, und daher einbasisch.

Unter diesen Umständen ist es aber nicht zu verwundern, wenn die Isäthionsäure nicht wie die Weinschwefelsäure Alkohol giebt, obgleich sie auch nur einbasisch ist. Sie könnte etwa beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure und Holzgeist geben, aber jedenfalls wird man daraus diese Säure durch schickliche Oxydation neben Schwefelsäure erhalten.

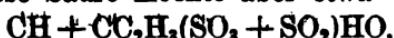
Die Isäthionsäure bildet sich auch bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alkohol und Aether. Hier erfolgt die Bildung durch Reduction von SO₂ und Oxydation von (CH₂ + CH) = C₂H₃ in COH + CHC₂H₃ ähnlich wie bei der Bildung von Glykolsäure aus Bromessigsäure.



Wirkt der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf Aether ein, so entsteht die sogenannte Aethionsäure. Sie entsteht aber auch bei Einwirkung von Essigsäure und daher aus C₂H₃. Sie entspricht einem unterschwefelsauren Glykolalkohol:



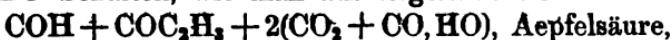
Regnault's Aethionsäure ebenfalls entstanden bei der Behandlung von Alkohol mit Schwefelsäure und in der Flüssigkeit gefunden, welche Vin gas $\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3$ entwickelte, kann die angegebene Zusammensetzung nicht haben, wenn sie sich in Isäthionsäure und freie Schwefelsäure zersetzen soll, oder wenn die Aethionsäure wirklich gleiche Zusammensetzung mit der Isäthionsäure hat, so muss neben Schwefelsäure etwas anderes als Isäthionsäure entstehen. Diese Säure möchte aber etwa



also eine einbasische Säure sein, welche durch Kochen mit HO wie im Barytsalz etwa in



Es ist anzumerken, dass die reducirten Aldehydsäuren ihr HO behalten, wie man aus folgenden sieht:



$\text{CH} + \text{CC}_2\text{H}_3 + 2 \cdot \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, Bernsteinsäure, und sie auch Anhydride geben.

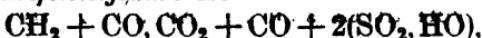
Das Carbylsulfat ist wahrscheinlich das Anhydrid der Aethionsäure', die $\text{CO} + \text{CH}_2(\text{SO}_2, \text{HO})$ sein müsste. Sie müsste daher auf



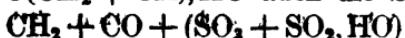
4 At. Basis neutralisiren, während man nur Salze von der Formel $\text{CO} + \text{CH}_2\text{SO}_2, \text{MO}, \text{SO}_2, \text{HO}$ hergestellt hat. Aber da man das Barytsalz mit Hülfe von kohlensaurem Baryt, und die anderen mit Hülfe des Barytsalzes hergestellt hat, so erhielt man vielleicht nur saure Salze, denn wenn sie obige Zusammensetzung hat, kann sie nur eine sehr schwache Säure sein, wie SO_2 selbst.

Einigermaassen vergleichbar mit diesen Zersetzung sind die, welche in den Carbüren vor sich gehen, welche in Säuren enthalten sind, die der Ameisensäurerreihe angehören.

Die Schwefellessigsäure ist



also ein oxalsaurer Glykolalkohol verbunden mit schwefliger Säure; hieraus erhellt zugleich die Beschaffenheit der Glykoläthersäuren. Dass auf dieselbe Weise aus der Essigsäure $\text{CO}_2 + \text{CO}(\text{CH}_2 + \text{CH}), \text{HO}$ auch die Säure



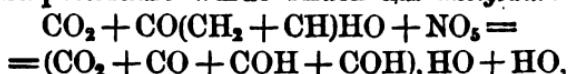
entstehen könne, liegt auf der Hand; dann wird aber die Oxalsäure zerstört.

Die Schwefelbenzoësäure muss ebenso sein



Der Unterschied der Einwirkung zwischen NO_5 und SO_2 auf Säuren ist der:

Die Salpetersäure würde bilden aus *Essigsäure*



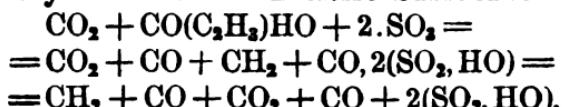
Weinsäure, aber unter den Umständen, wo diess geschehen könnte, zersetzt sich auch diese in Ameisensäure und Oxalsäure oder ihre Zersetzungsproducte.

Aus Benzoësäure bildet sie die Nitrobenzoësäure, von der oben die Rede war



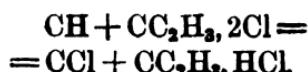
es erfolgt also Substitution und Oxydation des Supercarbürs, wodurch es in einen Carbüralkohol übergeht, der sich mit NO_2 verbindet und mit der vorhandenen Säure, welche darum einbasisch wird. Es ist eine Aethersäure.

Bei der Anwendung von Schwefelsäure entsteht dagegen der Glykolalkohol durch blosse Substitution



eine weitere Oxydation bewirkt SO_2 nicht. Auch hier werden 2 At. O aber anders verwendet. Die Operation erfolgt unter Reduction von $2.\text{SO}_2 - 2\text{O}$, welche beide $2.\text{SO}_2$ dann mit dem neutralen Glykolalkohol verbunden bleiben. Bei $\text{NO}_5 - 2\text{O}$ bleibt blos 1 At. NO_2 , welche aber auch mit einem anderen Alkohol der Kohlensäurereihe verbunden wird, und diese so hervorgebrachten Säuren sind daher nur einbasisch, während die vorigen zweibasisch sein müssen. So verhält es sich mit allen derartigen Säuren.

Das Verhalten der Carbide gegen Chlor, Brom, Jod ist folgendes:



dass indessen $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_2, \text{HCl}$ nicht $2(\text{CH}_2 + \text{CCl})$ sei,

geht daraus hervor, dass KO nicht $\text{CH}_2 + \text{CO}$, sondern $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_3 + \text{KCl}$, HO damit hervorbringt. Bei höherer Temperatur tritt mit KO, HO eine Umsetzung in $\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ ein.

Nachdem der Verbindung $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_3, \text{HCl}$ die Salzsäure durch HO entzogen worden ist, so ersetzt noch mehr Chlor in dem Rest den H, und es bildet sich sofort wieder derselbe Alkohol, in dem H durch Cl theilweise substituiert ist.

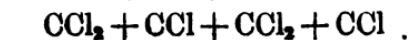


Diesem wird nun durch KO wieder die Salzsäure entzogen, so dass $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{H}_2\text{Cl}$ bleibt.

Bei weiterer Fortsetzung dieses Verfahrens erhält man nach einander



dann aber nimmt diese letztere Verbindung $\text{CCl} + \text{CC}_2\text{Cl}_2$ noch 2 At. Cl auf und zerfällt in



Diese Verbindung $\text{CCl}_2 + \text{CCl}$ entspricht offenbar der Oxalsäure. Ihre Bildung geht so vor sich wie die des Glykolalkohols und dann der Oxalsäure daraus. Sie erfolgt auch bei der Einwirkung von Chlor auf $\text{CClH} + \text{CHC}_2\text{H}_3$ dem Chloräther, nachdem endlich dem letzteren Substitutionsproduct $\text{CClH} + \text{CClC}_2\text{Cl}_2$ das letzte Atom H durch Chlor entzogen worden ist, womit dann die Verbindung ebenfalls in $(\text{CCl}_2 + \text{CCl}) + \text{C}_2\text{Cl}_2$ zerfallen ist.

Der Chlorkohlenstoff C_2Cl_2 unterscheidet sich indessen von der Oxalsäure $\text{CO}_2 + \text{CO}$ gerade wie $\text{CH}_2 + \text{CH}$. Er hat einen neutralen Charakter und ersetzt in Verbindungen sowohl den H als den O, ohne denselben andere Eigenschaften zu verleihen als das Carbür $\text{CH}_2 + \text{CH}$, so weit sie nämlich die saure oder basische Natur der Producte betreffen, wie aus dem Verhalten des Perchloräther $\text{COCl} + \text{CClC}_2\text{Cl}_2$ gegenüber dem Aether $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3$ und der Trichloressigsäure $\text{CO}_2 + \text{COC}_2\text{Cl}_2, \text{HO}$ gegenüber der Essigsäure $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_3, \text{HO}$ zu schließen ist.

2) Wenn in den Carbiden $\text{CH} + \text{CH}$ analog $\text{CO} + \text{CO}$ zwei Atome H durch Supercarbüre oder -carbide ersetzt sind, wie z. B. in $\text{CC}_2\text{H}_2 + \text{CC}_2\text{H}$, $\text{CC}_2\text{H}_2 + \text{CC}_2\text{H}$, so können sie keine einfachen Substitutionsproducte mit O geben, welche einen substituierten Kohlenoxyde entsprechen. Erfolgt eine Substitution des H in denselben durch Cl, so hat sie in den den O vertretenden Kohlenwasserstoffen selbst stattgefunden. Daraus folgt aber auch, dass es von ihnen keine Amidbasen geben kann.

Indessen können diese substituierten Kohlenoxyde durch Oxydation, Chlorirung, Bromirung, z. B.:

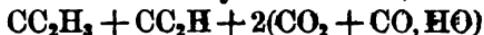


$\text{COC}_2\text{H}_2 + \text{CC}_2\text{H}$, einen Glykoläther, und

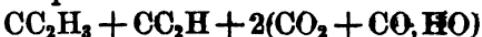


in $\text{CAdC}_2\text{H}_2 + \text{CHC}_2\text{H}_2$ u. s. w. und in die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen übergehen.

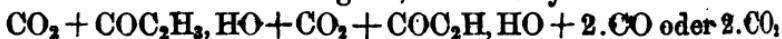
Auch können solche Säuren existiren, welche diese Carbide als reducirete Aldehyde enthalten, wie



die Citraconsäure u. s. w., aber die der Ameisensäure homologen Säuren lassen sich daraus nicht darstellen, ohne dass ein Kohlenwasserstoff ganz ausgeschieden wird, womit aber der Atomencomplex zerrissen ist. Aus



ist es vielleicht auch möglich, durch Oxydation



hervorzubringen, wodurch das Ganze in Kohlensäuren und substituirte Kohlensäuren überführt worden wäre. Ueber ihre Zersetzung durch Brom war schon oben die Rede.

Siehe bei Citronensäure, wohei die sogenannte Bibrombuttersäure $\text{CBrC}_2\text{H}_2 + \text{CBrC}_2\text{H}_2, \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ entstand.

e) Von den Hydrosupercarbiden im Speciellen.

Die Supercarbide von der Formel C_6H , C_4H , C_2H ersetzen wie die Supercarbüre in allen ihren Verbindungen die letzteren, oder H, oder O, in den Kohlensäuren, Kohlenoxyden, den H in den Carbüren und Supercarbüren. Durch sie entstehen die Kohlenstoffverbindungen mit geringem H- und O-Gehalt

im Verhältnisse zu C. Wenn das eine Atom H durch ein Supercarbür ersetzt wird, so entstehen daraus z. B. $C_6(C_2H_3)$, $C_4C_2H_3$, $C_2C_2H_3$, welche sich nun ebenso verhalten müssen, wie die Superbarbide selbst.

Alle die vorerwähnten substituirten Kohlensäuren und Kohlenoxyde, substituirten Oxalsäuren, Alkohole, Aldehyde, Glykolalkohole etc. können nun in ihren Substitutionen 1 oder mehrere dieser Carbide enthalten, die den O vertreten, und ihre Natur entspricht dann also entweder einer substituirten Kohlensäure als Aldehyd, Aether, oder Alkohol, oder einen Aetherwasserstoff, oder auf dieselbe Art einem substituirten Kohlenoxyde, oder einer der angeführten classifirten chemischen Verbindungen. Der einzige Unterschied zwischen den durch sie gegenüber den durch Supercarbüre substituirten Verbindungen scheint darin zu liegen, dass z. B., nachdem ein substituirtes Kohlenoxyd, oder eine ganz oder theilweise substituirte Kohlensäure zu wirklicher Kohlensäure oxydiert wird, die Carbide dann in Kohlenoxyde verschiedener Art oxydiert werden, je nach der Einwirkung der oxydirenden Substanz, so dass $CO, CO_2, CO_3 + CO, HO$ oder auch nur Suboxyde davon entstehen, wie etwa C_6O, C_4O, C_2O , welche zwar noch nicht für sich bekannt sind, während die durch Supercarbüre substituirten derartigen Verbindungen als Oxydationsprodukte Glykolalkohole, Aldehyde, Säuren etc. liefern, wie wir gesehen haben, z. B. bei Schwefeleissigsäure, und was die Oxydation eines substituirenden Carbids betrifft, bei Naphtalin.

Ich habe schon oben angeführt, dass gewisse Beziehungen zwischen den Körpern zu existiren scheinen, welche einerseits Chloranil, Pikrinsäure und durch Kali bei Luftzutritt moderartige Materien bilden, wie in der folgenden Reihe, wo jene Verbindungen nochmals mit angeführt sind.

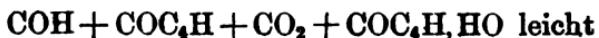
$CHC_4H + COC_4H, CO_2 + COH + CO_2 + COH, HO$, Gallussäure, Aethersäure,

$CC_4H + CC_4H, 2(CO_2 + COH, HO)$, Pyrogallussäure, reducirtre Aldehydsäure?

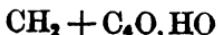
$COC_4H + COC_4H, 2.CO_2, 2.HO$, Gallhuminsäure,

$COC_4H + COC_4H, 2.CO_2, 2.PbO$, mit 64,5 PbO,

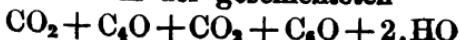
$\text{CC}_4\text{H} + \text{CC}_4\text{H}, \text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO}$, Metagallussäure, reducirt
 Aldehydsäure,
 $(\text{COC}_4\text{H} + \text{CHC}_4\text{H}, \text{CO}_2 + \text{CO}) + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, Rufigallus-
 säure, Aethersäure,
 $(\text{COH} + \text{CHC}_4\text{H} + \text{CO}_2 + \text{CO}) + \text{COH} + \text{CHC}_4\text{H}, \text{HO}$, Kate-
 chin; der oxalsäure Alkohol $\text{CHC}_4\text{H} + \text{COH}$ mit dem-
 selben Alkohol,
 $\text{CHC}_4\text{H} + \text{CO}, \text{HO}$, Brenzkatechin, d. Glykolalkohol desselben,
 $\text{COH} + \text{COC}_4\text{H}$, Kinon, Aldehyd,
 $\text{COH} + \text{COC}_4\text{H} + \text{CO}_2 + \text{COC}_4\text{H}, \text{HO}$, Melansäure,
 andererseits giebt ein Theil von ihnen verschiedene Fär-
 bungen mit Metalloxyden. Das Anilin und der Indig
 geben ebenfalls Pikrinsäure und Chloranil, und das oxy-
 dirte Anilin veranlasst Färbungen wie etwa Abkömmlinge
 von Indig und Alizarin. Alle die hier aufgeführten Körper
 reduciren Metalloxyde sehr leicht. Es möchte wie gesagt
 die Zersetzung in einer Oxydation der Supercarbide be-
 stehen, so dass aus



$\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{C}_4\text{O}$ oder $\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{O} + \text{HO} + \text{CO}_2$ etc.
 entstünde, oder auch $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO} + \text{C}_4\text{H}$, d. h. die Oxal-
 säure und das *moderartige Suboxyd?* Wenn man bedenkt,
 dass nicht $\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$ aber $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{O}, \text{HO}$ schon ver-
 schiedenfarbige Verbindungen mit Basen giebt, und die
 Stickstoffverbindungen, die von $\text{CO}_2 + 2.\text{CO}, \text{HO}$ herrühren
 ebenfalls wie das Alloxan und Marexid, vielfache Farben-
 wechsel verursachen, selbst die Mellithsäure in ihren Stick-
 stoffverbindungen, das Anilin, wenn es oxydiert wird, wo es
 wahrscheinlich in $\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CO} + \text{CH}_2 + \text{CAd}$, oder etwa
 in $\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CAd} + \text{CH}_2 + \text{CO}$ und
 in $\text{C}(\text{C}_4\text{H})_2 + \text{CAd} + \text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO}$
 übergeht, so ist kaum an der Existenz eines solchen Ver-
 hältnisses und der Säure $\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{O}, \text{HO}$, sowie folgegemäss
 des dazu gehörigen Alkohols und Aldehyds



zu zweifeln. Ohnehin lässt sich auch denken, dass in
 $(\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{O})\text{HO}$ und in der geschichteten

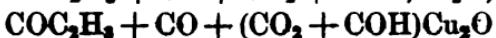
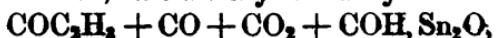


CO_2 durch H reducirt werde, dann würden wohl die Reste
 $\text{COH} + \text{C}_4\text{O} + \text{COH} + \text{C}_6\text{O}$ oder
 $\text{CO} + \text{C}_4\text{O} + \text{CO} + \text{C}_6\text{O}, 2 \cdot \text{HO}$
bleiben, also der Mellithsäure ähnliche Alkohole.

Während das Verhalten der Supercarbide in den Verbindungen, in denen sie H vertreten, bei ihrer Oxydation als nicht bekannt übergangen werden muss, will ich hier, weil die *Gallussäure in der vorstehenden Reihe als einbasische Aethersäure aufgeführt worden ist, mich über die auffallenden Abweichungen in der Auffassung der Sättigungscapacität der organischen Säuren düssern*. Die Gallussäure giebt mit KO, NaO, BaO, SrO, CaO nur Salze mit 1 Atom Basis. Demgeachet färben sich dieselben sehr bald bläulich oder braun. Da die Gallussäure Kohlensäure aus den Basen austreibt, so ist es merkwürdig, dass sie sich mit Alkalien, die keine enthalten, nicht sättigen sollte, also 2 Atom freie Säure neben Kali bleiben, wenn man sie für dreibasisch nimmt, *das dann zersetzend einwirkt*. Mit Bittererde, Bleioxyd, Quecksilber wurden basische Salze erhalten, in denen theils 2, theils 3 Atom HO der Säure durch MO ersetzt sein soll, dagegen hält das ZnO Salz, SnO Salz 4 At. der Oxyde auf 2 At. entferntes Wasser. Alle diese Resultate wenn man sie vergleicht, röhren theils davon her, dass die Metalle die Säure in die zweibasische Aldehydsäure oxydiren $\text{COCH}_3 + \text{COCH}_3, 2(\text{CO}_2 + \text{COH}, \text{HO})$, in welchen nun HO durch 2 Atome Suboxyd vertreten wird, z. B. Pb_2O , Cu_2O , Sn_2O u. s. w.; theils vielleicht davon her, dass bei Ueberschuss der Basis dieselbe Oxydation rasch an der Luft stattfindet, und *man am Ende also mit einer veränderten Säure zu thun hat*. Das Verhalten des Eisenoxydsalzes und des Kupferoxydsalzes zeigt diess ganz bestimmt, und es sind erneuerte Versuche in dieser Hinsicht nöthig, weil die Resultate von Büchner unmöglich theoretisch annehmbar sind.

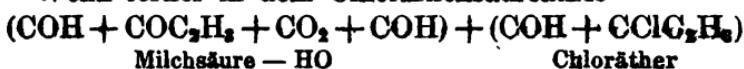
Nach meiner Ansicht ist es unerlässlich, die Sättigungscapacität solcher Säuren, welche so leicht die Metalle reduciren, wie die Gallussäure, Weinsäure und andere, mit anderen als den schweren Metalloxyden zu bestimmen, bei denen eine Reduction immerhin möglich ist. Ebenso ist zu

berücksichtigen, dass alle Salze der Aldehydsäuren bei zu starkem Erhitzen, wie die der Weinsäure, Milchsäure in die der reducirten Aldehydsäuren übergehen können, basische Salze erscheinen dant, weil HO entfernt wird, als normal. Wenn Würtz neulich gefunden hat, dass die Milchsäure $C_3H_6O_6$ nach mir $COH + COC_2H_5 + CO_2 + COH$, CO zweibasisch sei, so ist, da die Oxyde von Sn und Cu angewendet worden sind, zu vermuthen, dass die Glykolaldehydsäureverbindungen

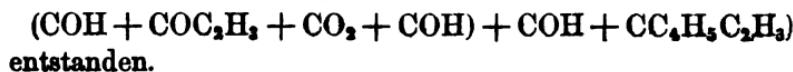


dabei entstanden sind, welche sich bei Gegenwart von HO wieder in Milchsäure generiren, wenn das Suboxyd abgeschieden wird, das sogleich HO zersetzt und den H wieder disponirt.

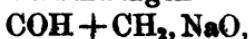
Wenn ferner in dem Chlormilchsäureäther



das Chlor durch 1 Atom C₆H₅ ersetzt werden konnte, so ist diess eben so wenig ein Beweis für die zweibasische Natur dieser Säure, als wie die Einführung von Aethyl in das Anilin oder in die Salicylsäure, vielmehr ist hier offenbar der Milchsäureäther.



Die durch Heintz neuerdings vermittelst der Chlor-essigsäure und den Verbindungen



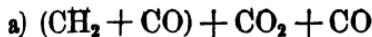
d. h. den Natronalkoholaten dargestellten *Methoxacetsäuren*, *Aethoxacetsäuren*, bei deren Bildung



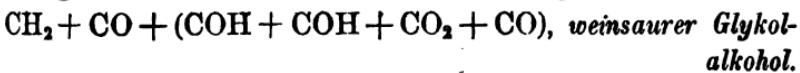
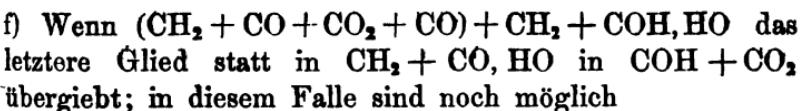
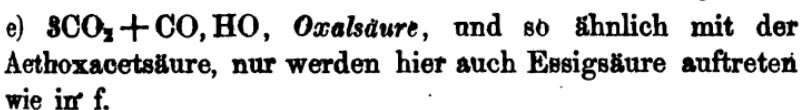
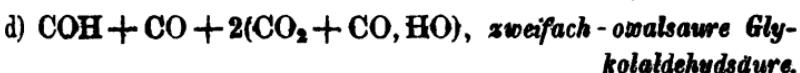
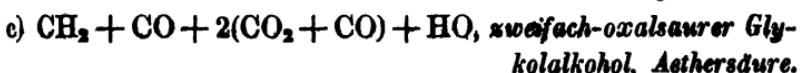
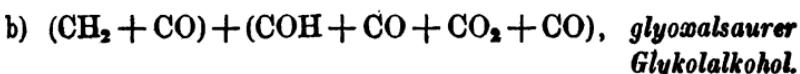
und der O des Natrons zugleich an die Stelle von Cl getreten zu sein scheint, sind offenbar, erstere die *Methoxacessäure* ($\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$) + $\text{CH}_2 + \text{COH} + \text{HO}$, und die zweite ($\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$) + $\text{CH}_2 + \text{COC}_2\text{H}_4\text{HO}$. Es ist die Verbindung eines gewöhnlichen Alkohols vom Alkoholate mit dem Glykoläther des Superoxydids in der Säure, der durch $\text{CO}_2 + \text{CO}$ neutralisiert ist. Der eine Alkohol macht die Verbindung zur Säure und wohl auch zur

Base. Hierbei ist freilich vorerst nicht zu bestimmen, mit welchem Alkohol die Säure, und mit welchem das Wasser verbunden ist.

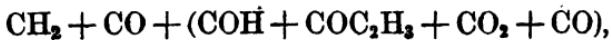
Wenn auf diese Säuren oxydirende Körper einwirken, die den H oxydiren aber nicht substituiren, so wird entstehen aus der *Methoxacetsäure*:



$\text{CH}_2 + \text{CO}, \text{HO}$, ein basischer oxalsaurer Glykolalkohol. Und wenn dabei H theilweise durch O substituirt wird:



Bei Aethoxacetsäure,



eine entsprechende Verbindung, welche durch Oxydation wohl $\text{COH} + \text{COC}_2\text{H}_3 + 2(\text{CO}_2 + \text{CO}, \text{HO})$, Äpfelsäure geben wird.

(Schluss folgt.)

LXVIII.

Neue Bestimmungsmethode der Salpeter-säure und salpetrigen Säure.

Wenn man eine mässig concentrirte Lösung von Kali auf eine Mischung von Zink und Eisen giesst, so entwickelt sich schon in der Kälte in Folge elektrolytischer Wirkung reichlich Wasserstoff. Eisen kann hierbei durch Platin, Kupfer oder Zinn ersetzt werden, wobei jedoch die Energie des Processes leidet. Der Zusatz eines salpetersauren oder salpetrigsauren Salzes zu dieser Mischung wird von augenblicklicher Ammoniakentwickelung begleitet. Diese Reaction hat A. V. Harcourt (*Journ. Chem. Soc.* XV, 381) als Erkennungs- und Bestimmungsmittel für Salpetersäure und salpetrige Säure benutzt. Die zu prüfende Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen reducirt und in ein Proberröhrchen gegossen, worin sich 2—3 Grm. einer Mischung von granulirtem Zink und geglühter Eisenfeilspähne befinden (2 : 1); hierauf werden 5—6 C.C. starker Kalilösung zugesetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Die gewöhnlichen Prüfungen auf Ammoniak können an der Oeffnung des Reagensglases angewendet werden: 5 Milligrm. Salpeter geben dem Verf. deutliche Reaction auf geröthetes Lakmuspapier. Noch feiner wird die Reaction, wenn man das Quecksilberkaliumjodid anwendet. Die Mischung wird 5—10 Minuten in mässigem Kochen erhalten und die entwickelten Gase in eine geringe Quantität verdünnter Salzsäure geleitet, die Säure mit Kali übersättigt und mit einem Tropfen Kaliumquecksilberjodid geprüft; 0,001, 0,0005, ja sogar 0,0001 Grm. Salpeter geben eine deutlich rothe Färbung.

Da sich sämmtlicher Stickstoff bei dieser Reaction als Ammoniak entwickelt, so eignet sie sich zu quantitativen Bestimmungen. Die Destillation des Ammoniak wird in einem Apparat vorgenommen, ganz ähnlich demjenigen, den Fresenius für die Destillation desselben aus seinen Salzen durch Kalkhydrat oder Kalilauge empfiehlt. Der

Destillationströhre, welche, durch einen Kühler gehend, das entwickelte Ammoniak in die Vorlage führt, giebt der Verf. einen kleinen Tubulus, der während der Destillation geschlossen ist, und durch den nach Beendigung derselben Wasser gegossen wird, um die letzten Antheile Ammoniak in die Vorlage zu spülen. Das Ammoniak wird in gemessener Normalschwefelsäure oder Oxalsäure aufgefangen, welche mit einigen Tropfen Lakmus versetzt werden; das Ende der Operation erkennt man daran, dass die aus dem Destillationsrohre abfließenden Tropfen schon lange aufgehört haben, an der Berührungsstelle die vorgeschlagene Säure vorübergehend zu bläuen. Nach Beendigung der Operation wird die überschüssige Säure durch Normalkalilösung abgesättigt. Auffangen in Salzsäure und Fällen durch Platinchlorid kann selbstverständlich auch angewendet werden; doch giebt nach dem Verf. die volumetrische Methode vollkommen genaue Resultate. Dem Verf. ist bekannt, dass Franz Schulze dieselbe Methode bereits im Chem. Centralblatt 1861, p. 833 empfohlen hat; doch wendet Schulze platinisiertes Zink an, wofür der Verf. entschieden Zink und Eisen vorzieht.

Wenn Salpeter mit überschüssigem Kali, Zink und Wasser erhitzt wird, so entwickelt sich bekanntlich auch Ammoniak, aber die Umwandlung ist in diesem Falle unvollkommen: der Verf. erhielt nach dieser Methode nur circa $\frac{1}{4}$ von dem Stickstoff des Salpeter als Ammoniak. Die andere Methode aber mit Zink und Eisen gab ihm genaue Resultate. [In dem citirten Aufsatz hat F. Schulze die Bedingungen angegeben, unter denen auch ohne Anwendung von Eisen genaue Resultate zu erhalten sind. D. Red.]

Eine Lösung von reinem Salpeter wurde bereitet und davon 10 C.C. zu jedem Versuch verwendet. Diese Quantität zur Trockne verdampft liess einen Rückstand = 0,3838 Grm. 1 C.C. der gebrauchten Normalsäure neutralisiert Ammoniak dessen Stickstoff = 0,002084 Grm.

In sechs Experimenten war die Anzahl der von dieser Säure erforderlichen Cubikecentimeter:

- 1) 25,7 2) 25,3 3) 25,3 4) 25,4 5) 25,4 6) 25,6

Mittel = 25,45 C.C. = 0,05804 Grm. Stickstoff ≈ 13,82 p.C. Stickstoff. Die Theorie erfordert 13,86 p.C.

Mit salpetersaurem Baryt wurden gleichfalls genaue Resultate erhalten, nicht ganz genaue mit salpetersaurem Bleioxyd; statt 8,45 p.C. wurden in 5 Versuchen erhalten: 7,78, 7,83, 8,09, 8,28, 8,11.

Der Verf. vermutet, dass aufgelöstes Blei nachtheilig auf die Zinkoberfläche gewirkt hat, und empfiehlt in diesem Falle, das Blei zuvor durch schwefelsaures Alkali abscheiden.

LXIX.

Ueber unterbromige Säure.

Die schon seit Balard bekannten Anzeichen für die Existenz einer niederen Oxydationsstufe des Broms, welche nachmals weder Löwig, noch Fritzsche, noch Gay-Lussac, noch Pelouze zu isoliren vermochten, haben Will. Dancer zu neuen Versuchen in dieser Hinsicht angeregt, und es ist demselben die Darstellung einer isolirten wasserhaltigen unterbromigen Säure in der That gelungen (*Journ. Chem. Soc.* XV, 477).

Nachdem der Verf. das zu den Experimenten dienende Brom sorgfältig auf etwaigen Chlorgehalt geprüft und frei davon gefunden hatte, constatirt derselbe zunächst die älteren Beobachtungen über die Entstehung einer bleichenden Flüssigkeit, wenn Bromwasser mit verdünnten fixen Alkalien, kohlensauren Alkalien, alkalischen Erden geschüttelt wird. Eine Isolirung der Säure aus solchen Lösungen gelang auch ihm nicht.

Wenn Bromwasser mit Ueberschuss von Silbernitratlösung geschüttelt wird, so enthält die destillierte Flüssigkeit viel Brom, zuletzt aber geht eine gelbe bleichende Lösung über. Destillirt man im Vacuo unter 50 Mm. Quecksilberdruck, so siedet die Flüssigkeit bei 40° C., und das Destillat, frei von Brom, reagirt sauer, ist strohgelb und bleicht.

Steigt jedoch die Temperatur bei der Destillation bis 60° C. so wird Brom frei.

Den Gehalt dieser wässrigen Lösung an unterbromiger Säure bestimmte der Verf. mittelst schwefliger Säure, indem er einerseits die entstandene Schwefelsäure, andererseits das Brom als Bromsilber wog, und fand, dass die Aequivalente von Brom und Sauerstoff in dem Verhältniss = 1 : 1, also Br, stehen.

	Gefunden.				Berechnet.
Br	90,9	91	90,5	81,1	90,9
O	9,1	9	9,5	8,9	9,1

Bei dieser Wechselzersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd werden 46,74 p.C. des angewandten Broms in unterbromige Säure übergeführt. Bleibt die letztere mit der überschüssigen Silbersalzlösung einige Zeit in Berührung, so zersetzt sie sich allmählich und Bromsilber fällt nieder.

Ueber 60° C. zerfällt die unterbromige Säure in Brom und Bromsäure.

Auf ähnliche Weise kann man eine wässrige Lösung der unterbromigen Säure isolirt erhalten, wenn Bromwasser mit auf trocknem oder nassem Wege bereitetem Quecksilberoxyd geschüttelt und die Lösung bei 40 Mm. Quecksilberdruck destillirt wird. Durch wiederholtes Schütteln einer solchen Lösung mit Quecksilberoxyd kann man dieselbe so reich an unterbromiger Säure machen, dass in 100 C.C. 6,21 Grm. Brom = 6,83 Br enthalten sind, aber ein reines Destillat lässt sich daraus nicht abscheiden, denn diese concentrirte Lösung zersetzt sich schon bei 30° C., dem Siedepunkt der verdünnten unter 40 Mm. Druck.

Auch durch Schütteln von Bromwasser mit fein vertheiltem Silberoxyd lässt sich unterbromige Säure gewinnen, aber wenn die Lösung nur wenige Minuten mit dem Ueberschuss des Silberoxyds in Berührung bleibt, zersetzt sie sich; giesst man sie schnell ab, so zersetzt sie sich auch nach einiger Zeit, indem Bromsilber niederfällt, zum Beweis dass unterbromigsaures Silberoxyd gelöst war.

Wenn trocknes Quecksilberoxyd (durch Glühen des Nitrats bereitet) mit Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 100° C. behandelt wird, so besteht im Fall, dass das Oxyd

im Ueberschuss ist, das Gemisch aus Quecksilberbromid, Quecksilberoxyd und unterbromigsaurem Quecksilberoxyd. Ist das Brom im Ueberschuss, so bildet sich kein unterbromigsaures Quecksilberoxyd, in beiden Fällen aber wird Sauerstoff frei.

Versucht man durch Einwirkung von Bromgas auf trocknes Quecksilberoxyd wasserfreie unterbromige Säure darzustellen, so gelingt diess weder bei -18° C. noch bei mittlerer Temperatur; immer entwickelt sich nur Sauerstoffgas. Treibt man aus einer concentrirten Lösung unterbromiger Säure durch Luftleermachen Gas aus, so besteht diess bei gewöhnlicher Temperatur aus Luft und Sauerstoff bei $+25^{\circ}$ C. aus Luft, Sauerstoff und Brom.

Schliesslich hat der Verf. noch Bestimmungen über die Löslichkeit des Broms in Wasser gemacht. Darnach lösen:

100 Th. Wasser von	$+ 5^{\circ}$ C.	3,600 Grm. Brom.
100 "	$+ 10^{\circ}$	3,327
100 "	$+ 15^{\circ}$	3,228
100 "	$+ 20^{\circ}$	3,208
100 "	$+ 25^{\circ}$	3,167
100 "	$+ 30^{\circ}$	3,126

LXX.

Ueber die Löslichkeit des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron.

Von

Clemens Winckler,
Hüttenchemiker zu Niederpfannenstiel bei Aue.

An die bis jetzt bekannten Lösungsmittel für Kupferchlorür — Salzsäure und Kochsalzlösung — reiht sich noch ein drittes an, welches in seiner Wirkung die Lösungsfähigkeit der vorgenannten Flüssigkeiten bedeutend übertrifft. Es ist diess das *unterschwefligsäure Natron*.

Uebergiesst man Kupferchlorür mit einer kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so tritt sofort Gelbfärbung ein und das Kupfersalz löst sich zu einer klaren gelben Flüssigkeit auf, welche, vorausgesetzt, dass dem Kupferchlorür keine freie Säure anhing, auch in der Kochhitze unverändert bleibt. Bei langsamem Verdampfen scheiden sich daraus Krystallrinden ab, deren grünlichgelbe Farbe auf Oxydation schliessen lässt; diese scheint jedoch nur in unbedeutendem Maasse einzutreten, wie denn auch die Lösung selbst die vollste Beständigkeit besitzt. In der Kälte mit Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure versetzt, wird die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron nicht im Geringsten verändert, vorausgesetzt, dass letzteres Salz nicht vorwaltete und sich gewissermaassen in freiem Zustande befand. Es scheidet sich dabei weder Schwefel ab, noch entwickelt sich schweflige Säure, ein Verhalten, welches bei der leichten Zersetbarkeit der unterschwefligen Säure auffallend erscheinen muss. Erwärmt man jedoch die angesäuerte Flüssigkeit, so tritt bald Fällung von dichtem, schwarzen Kupfersulfür ein:



Hierbei entwickelt sich keine schweflige Säure, und diess schien zu beweisen, dass Kupferchlorür und unterschwefliges Natron sich zu äquivalenten Mengen in der Lösung vorfinden müssten. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu bestätigen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Kupferchlorid wurde mit Zinnchlorid versetzt und das gefallte Kupferchlorür mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen. Hierauf wurde dieses mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron übergossen und nur so viel von der letzteren zugesetzt, dass noch ein bedeutender Theil Kupferchlorür ungelöst blieb, welcher abfiltrirt wurde. Eine gewogene Menge des Filtrats wurde verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das abgeschiedene Kupfersulfür wurde abfiltrirt und als Kupferoxyd gewogen; das Filtrat davon wurde in der Platinsehale verdampft, mit kohlensaurem Ammoniak gechlüht und aus dem neutralen schwefelsauren Natron das unterschweflische Salz berechnet.

Es ergab sich, dass 100 Th. Lösung:

8,034 unterschwefligsäures Natron,

9,995 Kupferchlorür

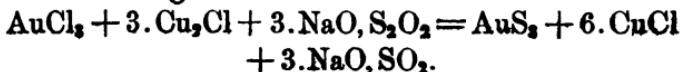
enthielten. Diess entspricht:

	Berechnet.	Gefunden.
Cu ₂ Cl	— 99,4	55,655
NaO, S ₂ O ₃	= 79,2	44,345
	178,6	100,000
		100,000

Hiernach löst also 1 Atom wasserfreies unterschweflig-saures Natron genau 1 Atom Kupferchlorür auf.

Diese Lösung eignet sich, da sie völlig neutral und der Oxydation nicht unterworfen ist, ganz vorzüglich dazu, bei Collegienversuchen die Reactionen des Kupferoxyduls vor Augen zu führen. Mit Ammoniak giebt sie eine völlig farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bald bläut; mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali erzeugt sie einen gelben Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, mit Schwefelyankalium und Ferrocyanalkalium weisse Niederschläge, mit Ferricyanalkalium braunrothes Ferrocyan kupfer, mit Jodkalium krystallinisches weisses Kupferjodür, mit zweifachchromsaurem Kali gelbgrünes chromsaures Kupferoxyd. Galläpfelaufguss giebt damit eine ungefärbte Mischung; schreibt man mit derselben auf Papier, so werden die Schriftzüge beim Eintrocknen rothbraun.

Die Salze der edlen Metalle werden durch diese Lösung sofort reducirt. Platinchlorid wird damit zu Platinchlorür; aus Goldchlorid scheidet sie augenblicklich schwarzbraunes Schwefelgold ab:



Aus salpetersaurem Silberoxyd fällt die Lösung erst Chlorsilber, dann schwarzes Schwefelmetall; Quecksilberchlorid färbt sich mit derselben lebhaft roth; im nächsten Augenblicke fällt rothes Schwefelquecksilber nieder, welches nach einiger Zeit schwarz wird.

Die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron lässt sich mit Wasser unbegrenzt verdünnen; Alkohol scheidet beide Salze daraus ab.

LXXI.

Ueber chromsaures Kupferoxyd.

Von

August Viefhaus.

Zur Darstellung desselben wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

20 Grm. KO₂CrO₃ wurden aufgelöst und 9,4 Grm. KO₂CO₃ zugesetzt; das entstandene Einfach-KO₂CrO₃ mit 36 Grm. BaCl₂ versetzt. Der hellgelbe Niederschlag von BaO₂CrO₃ so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser weder auf Ba noch auf CrO₃ reagirte.

Zu diesem BaO₂CrO₃ wurde eine Lösung von CuO, SO₃ + 5.HO zugesetzt und damit 3×24 Stunden digerirt, bei 30—35° R.

Der hellgelbe BaO₂CrO₃ verwandelt sich nach einiger Zeit in einem schmutzig-orangefarbenen Bodensatz; die blaue Lösung wird grünlichgetönt.

Die Lösung und der Niederschlag wurden nun getrennt und untersucht.

a) *Niederschlag.*

Ein Theil desselben in verdünnter Salpetersäure gelöst hinterlässt BaO₂SO₃ als weisse Masse. Die salpetersaure Lösung ist hellgelb und wird heiß mit Natronlauge gefällt, einige Zeit gekocht, filtrirt, ausgewaschen und gegliedert = 0,69 CuO.

Lösung und Waschwasser mit Essigsäure angesäuert und mit neutralem PbOÄ gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei 100° getrocknet = 0,95 PbO₂CrO₃ = 0,302 CrO₃.

Zum neutralen Salz kamen auf = 39,7 CuO — 52,23 CrO₃, also: 39,7 : 52,23 = 0,69 : x = 0,908.

Es sind aber nur vorhanden 0,302 Grm. CrO₃, also ist das Salz ein basisches Drittelsalz = 3. CuO₂CrO₃.

Die salpetersaure Lösung dieses Niederschlages ist vollständig frei von BaO, demnach ist aller BaO, CrO₃ zersetzt.

Der Niederschlag ist unter Hinterlassung von BaO, SO₃ in Ammoniak-Ueberschuss mit grüner Farbe löslich und lässt sich durch vorsichtiges Zusetzen von NO₅ das basische Salz als ein brauner Niederschlag wieder erhalten, dasselbe ist aber wie hinten gezeigt wird, das Salz 3.CuO, CrO₃.

b) Lösung.

Wie die salpetersaure Lösung des Niederschlages behandelt:

$$\text{CuO} = 0,33.$$

$$\text{PbO, CrO}_3 = 2,13 = 0,678 \text{ CrO}_3.$$

$$\text{Also: } 39,7 : 52,23 = 0,33 : x = 0,434.$$

Es sind nun vorhanden: 0,678, also 434 : 678 = 2 : 3.

Demnach die Lösung 1½ saures Salz = 2.CuO, 3.CrO₃.

Ein Theil der Lösung wurde nun eingedampft, konnte jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden, dieselbe wurde syrupdick und trocknete weiter eingedampft zu einer dunklen Masse ein, die sich in Wasser wieder vollständig auflöste.

Die Lösung enthielt noch eine Spur SO₃, von nicht zersetzm CuO, SO₃ herrührend. Beim Eindampfen der Lösung wurden dieses als kleine blaue Krystalle erhalten, jedoch nur geringe Mengen.

Wird diese Lösung des 2.CuO, 3.CrO₃ mit Am. bis zur Neutralität versetzt, so entsteht ein dunkelrothbrauner Niederschlag; derselbe ausgewaschen und untersucht ergiebt:

$$0,29 \text{ CuO.}$$

$$0,41 \text{ PbO, CrO}_3 = 0,13 \text{ CrO}_3.$$

$$39,7 : 52,23 = 0,29 : x = 0,38 \text{ CrO}_3.$$

Also ist das Salz (Niederschlag) abgesehen von der kleinen Differenz: 0,13 : 0,38 = 3.CuO, CrO₃.

Dasselbe löst sich in Am. mit grüner Farbe auf, und durch vorsichtiges Zusetzen von NO₅ ist dasselbe aus der Lösung wieder zu erhalten.

Das Filtrat des obigen Niederschlages mit Am. bis zur Neutralität versetzt ist fast vollständig kupferfrei. Mit HS

nur eine Spur eines schwarzen Niederschlages. Mit Ferrocyankalium nur eine schwach bräunliche Färbung.

Dasselbe ist abgedampft in langen Säulen krystallisirbar, von der Farbe wie saures chromsaures Kali und ist chromsaures Ammoniak. Mit PbO, CrO_3 statt BaO, CrO_3 ist die Darstellung von chromsaurem Kupfer nicht möglich auf diesem Wege.

LXXII.

Ueber eine zusammengesetzte Eisen-Kupfer-Kalium-Cyanverbindung.

Aus einer Lösung, die bei der galvanischen Versilberung angewendet und hernach mehrere Monate ungestört stehen gelassen war, erhielt W. J. Wonfor (*Journ. of the Chem. Soc.* XV, p. 357) röthlichbraune Krystalle. Dieselben gehören dem regulären System an und sind Combinationen von Würfel und Oktaeder, im Gleichgewicht der Flächen des Mittelkrystals (nach der Zeichnung des Verf. zu schliessen).

Das Salz verlor auf dem Wasserbade im Mittel 4,3171 p.C. Wasser.

Um Kupfer, Eisen und Kalium zu bestimmen wurde die bei 100° C. getrocknete Verbindung durch Nordhäuser Schwefelsäure zersetzt, das Kupfer zuerst durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Schwefelkupfer in Salpetersäure gelöst, durch Kalilauge niedergeschlagen und als Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Das Eisen wurde oxydiert, als Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und gewogen, das Kalium als schwefelsaures Kali bestimmt.

Der Stickstoff wurde in bei 100° C. getrockneter Substanz nach der Will-Varrentrapp'schen Methode bestimmt.

Die organische Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

Hiernach wurden für die bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

Eisen	10,617
Kalium	21,609
Kupfer	23,184
Stickstoff	17,287
Kohlenstoff	14,719
Wasserstoff	1,448
Sauerstoff	11,136
	100,000

Diese Resultate können durch folgende Berechnungen ausgedrückt werden:

	Atomgew.	Berechnet.
2Fe	56	10,113
3K	117	21,127
4Cu	126,8	22,896
7N	98	17,696
14C	84	15,168
8H	8	1,444
8O	64	11,556
	553,8	100,000

Das Salz im Normalzustande verlor, wie bemerkt, 4,3171 p.C. Wasser im Wasserbade; hätte es 4,73 verloren, so würde diess 3 Aeq. entsprechen, und darnach würde das Salz im Normalzustande 11 Aeq. Wasser in Summa enthalten, aber der Verf. ist in Folge einer Verbrennung des *ungetrockneten* Salzes mit chromsaurem Bleioxyd geneigt, nur 10 Aeq. Wasser im Ganzen anzunehmen. Demnach besitzt das Salz die Formel:



Es ist diess dieselbe Substanz, von der Bolley fand, dass sie sich aus einer zur galvanischen Versilberung angewandten Kupferlösung niederschlug, und die hernach Moldenhauer — wenn man sich auf die unvollständige von ihm gegebene Analyse verlässt — durch Kochen einer Lösung von Kupfercyanür in einer Lösung von Ferrocyankalium dargestellt zu haben scheint.

LXXIII.

Notizen.

1) Trennung des Zinns vom Antimon.

Die von Fischer (Pogg. Ann. IX, 263 und X, 603) zuerst gemachte Beobachtung, dass Eisen aus kochenden Lösungen von Zinnsalzen kein metallisches Zinn ansfällt, hat Ch. Tookey (*Journ. of the Chem. Soc.* XV, 462) von Neuem geprüft, sie stichhaltig gefunden und diess Verhalten benutzt, um Zinn vom Antimon zu trennen, da letzteres vom Eisen ausgefällt wird. Der Verf. löst die beiden Metalle in Salzsäure unter Zusaatz von wenigen Tropfen Salpetersäure, verdünnt, setzt noch etwas Salzsäure hinzu und stellt ein dünnes Eisenblech in die Lösung. Wenn alles Eisen gelöst ist, wird viel kaltes Wasser zugesetzt, und das gefallte Antimon auf einem Filter gesammelt und gewogen. [Obwohl die erhaltenen Zahlen: 6,03 angewandtes Antimon, 6,02 wieder gewonnenes, für eine grosse Genauigkeit zu sprechen scheinen, so erhebt sich doch das Bedenken, ob das Gewogene blos Antimon, nicht auch der Rückstand aus dem Eisen war. D. Red.]

2) Anisöl-Chinin.

Eine Verbindung des Chinins mit Anisöl erhielt O. Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 382) als er 5 Th. Chinin und 1 Th. Anisöl in kochendem Alkohol gelöst hatte.

Die Verbindung bildet glasglänzende monokline Krystalle, $2 \cdot C_{40}H_{24}N_2O_4 + C_{20}H_{12}O_2 + 4H$, welche erst bei ihrer Zersetzungstemperatur (110°) nach Anisöl riechen, trocken erst über 100° , mit Wasser unter 100° schmelzen, sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, am leichtesten in Aether lösen. Von Wasser wurden die Krystalle gar nicht verändert, durch Salzsäure zerlegt.

Mit Phenylsäure, Kreosot, Pfefferminz-, Kümmel- und Rosenöl, sowie mit Camphér erhält der Verf. keine Verbindungen des Chinins.

3) Oxycinchonin isomer mit Chinin.

Die nahe Beziehung des Chinins und Cinchonins in der Zusammensetzung veranlassten A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 379) zu versuchen, ob sich nicht das Cinchonin durch Addition eines Atoms Sauerstoff umwandeln lasse. Der Verf. hat nach den bekannten Methoden, die für solche Zwecke angewendet werden, in der That eine Base von der Zusammensetzung des Chinins erhalten, welche jedoch mit letzterem nur isomer, nicht identisch ist.

Es wurde salzaures Cinchonin durch Brom in Bibromcinchonin, $C_{40}H_{22}Br_2O_2$, umgewandelt und dieses in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd oder besser weingeistiger Kalilauge längere Zeit gekocht. Nachdem das freie Kali mit Kohlensäure gesättigt worden, gab die eingedampfte Lösung an Wasser die löslichen Kalisalze, an Aether nur wenig ab. Der Rückstand, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, lieferte Krystallblätter der Base $C_{40}H_{24}N_2O_4$, welche der Verf. *Oxycinchonin* nennt. Analyse:

	Berechnet.		
C_{40}	73,7	73,9	74,1
H_{24}	7,4	7,5	7,4
N_2			
O_4			

Die Base löst sich leicht in Säuren und liefert im Allgemeinen schwer krystallisirbare Salze; am besten krystallisiert das neutrale Sulfat und Oxalat. Zweifach-saure Salze konnte der Verf. nicht gewinnen.

Die Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine grüne Färbung, auch fluoresciren sie nicht.

Die salzaure Verbindung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der in heissem Wasser schwer, in

Alkohol und Aether nicht löslich ist. Er besteht aus $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $2 \cdot HCl + 2 \cdot PtCl_2$.

4) Zersetzung des Caffeins durch Baryt.

Die schon früher bekannte Zerspaltung des Caffeins durch Alkalien unter Bildung von Methylamin findet nach A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 360) auch vermittelst Barythydrat statt; es bildet sich dabei gleichzeitig eine neue Base, welche Strecker *Caffeidin* nennt. Auf folgende Art wurde diese gewonnen:

Eine warme concentrirte Caffeinlösung (1 Vol.) wurde mit einer kochend gesättigten Barythydratlösung (2 Vol.) in einem mit Kühlrohr versehenen Destillationsapparat längere Zeit im Sieden erhalten. Das Destillat enthielt Ammoniak und Methylamin, welche als chlorwasserstoffsaure Salze von einander durch Alkohol getrennt wurden. Der Rückstand wurde von dem während des Kochens abgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und das Filtrat davon im Wasserbade concentrirt. Im Erkalten schieden sich farblose Krystalle von schwefelsaurem Caffeidin aus, die sich bei Zusatz von Weingeist viel vermehrten. Dieselben sind nadelförmig, leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich und werden in Lösung durch Ammoniak oder Kalilauge nicht gefällt. Aber festes Kalihydrat scheidet aus ihrer Lösung das Caffeidin in ölartigen Tropfen ab, die nicht unzersetzt destillirt werden können. In Wasser und Weingeist löst sich das Caffeidin sehr leicht und ist daraus nicht krystallisiert zu gewinnen; in Aether ist es nur wenig löslich.

Die Zusammensetzung des Caffeidins, aus der Analyse des Sulfats ermittelt, ist $C_{14}H_{12}N_4O_2$, und seine Entstehung erklärt sich daher so:



Auf welche Art die Entstehung des Ammoniaks und Methylamins erklärt werden müsse, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben, da die neben dem Caffeidin in der Mutter-

heute noch enthaltenen Zersetzungsproducte nicht weiter untersucht sind.

Nach dem Verf. findet in der rationellen Formel des Caffeins, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{N}_2 \\ \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$, bei dem Uebergang in Caffeidin eine Auswechselung von C_2O_2 gegen H_2 statt, und daraus erkläre sich die stärkere Basicität des Caffeidins gegenüber der des Caffeins.

5) Verhalten des Chlors und Broms zu wasserfreien Säuren.

H. Gal hat vor einiger Zeit gezeigt (s. dies. Journ. LXXXVI, 507), dass sich die wasserfreie Essigsäure bei 100° durch Chlor in Chloracetyl und Monochloressigsäure zerlegen lässt.

Bei Fortsetzung seiner Versuche im Laboratorium von Cahours fand der Verf. (*Compt. rend. t. LIV*, p. 1227), dass das Brom selbst in der Kälte auf wasserfreie Essigsäure wirkt. Das Gemisch, sich selbst überlassen, erhitzt sich bald und entfärbt sich nach einigen Minuten. Wenn man in verschlossenen Röhren 2 Aeq. trocknes Brom mit 1 Aeq. wasserfreier Essigsäure auf 100° erhitzt, so geht die Wirkung fast augenblicklich vor sich und man beobachtet bald eine vollständige Entfärbung. Destillirt man alsdann im Kohlensäurestrom den Inhalt der Röhren, so geht eine bei 81° siedende Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des *Bromacetyls* hat, während der Rückstand in der Retorte beim Erkalten krystallisiert und die Zusammensetzung der *Monobromessigsäure* hat.

Das Brom wirkt daher ganz ähnlich wie das Chlor auf die wasserfreie Essigsäure:



Man kann hiernach wohl schliessen, dass Chlor und Brom bei allen Säuren dieser Reihe eine ähnliche Zersetzung hervorbringen werden.

Erhitzt man wasserfreie Benzoësäure (1 Aeq.) mit 2 Aeq. Brom unter denselben Umständen, so werden letztere ohne Entwicklung von Bromwasserstoffgas absorbirt, und man beobachtet den charakteristischen Geruch des Brombenzoëls, der Verf. konnte aber bis jetzt dasselbe von der wahrscheinlich mitentstandenen Monobrombenzoësäure nicht trennen.

Diese Wirkung des Chlors und Broms auf die wasserfreien Säuren war nicht vorauszusehen.

Eine Bestätigung derselben fand der Verf. in der Einwirkung des trocknen Chlorwasserstoffgases auf wasserfreie Essigsäure.

Unter dem Einfluss dieses Gases zerlegt sich die wasserfreie Essigsäure in krystallisirbare Essigsäure und in Chloracetyl. Die Reaction ist sehr einfach; das Product beginnt bei 55° zu sieden und die Temperatur steigt regelmässig auf 120° , wo sie constant bleibt. Im ersten Theil des Destillates kann leicht Chloracetyl nachgewiesen werden; der bei 120° übergehende Theil ist krystallisirbare Essigsäure, welche in Eis erstarre und die Zusammensetzung $C_4H_4O_4$ hatte.



Diese Versuche, in welchen sich das Chlor genau wie Chlorwasserstoff verhält, sind eine Stütze für die Ansicht Gerhardt's, nach welcher das freie Chlor als Chlorchlorür betrachtet werden muss.

Ferner folgt daraus, dass die wasserfreien Säuren sich gegen Chlor, Brom und Chlorwasserstoff verhalten, wie wenn sie durch Verbindung zweier Radicale entstanden wären. Die aus der Essigsäure neben Chloracetyl entstehende Monochloressigsäure kann man betrachten als das Chlorür von Glykollyl, zufolge des Verhaltens gegen kochende Kalilösung.

6) Neue Methode zur Darstellung reinen Wasserstoff-superoxyds.

Wenn man nach F. Duprey (*Compt. rend. t. LV*, p. 736) durch destillirtes Wasser einen raschen Strom reiner Kohlensäure gehen lässt und von Zeit zu Zeit Baryumsuperoxyd zusetzt, so erhält man reines Wasserstoffsuperoxyd.

Ist so viel kohlensaurer Baryt entstanden, dass die Kohlensäure schwer durchstreichen kann, so decantirt man die klare Flüssigkeit, die alles Wasserstoffsuperoxyd enthält, und lässt durch sie aufs Neue Kohlensäure gehen; es entsteht in ihr noch mehr Wasserstoffsuperoxyd, wenn man mit dem Zusatz von Baryumsuperoxyd fortfährt.

Man erhält auf solche Weise an Wasserstoffsuperoxyd sehr reiches Wasser, das vollkommen rein und neutral ist und unter der Luftpumpe concentrirt werden kann. Bei der Darstellung muss darauf gesehen werden, dass der Kohlensäurestrom rasch genug ist, damit immer überschüssige Säure gegenüber den kleinen und allmählich zugesetzten Quantitäten Baryumsuperoxyd vorhanden ist. Auch muss das Baryumsuperoxyd fein gepulvert sein.

Die Kohlensäure wurde bei allen Versuchen des Verf. durch Flaschen geleitet, welche kohlensauren Kalk enthielten, und auf diese Weise vollständig gewaschen.

Man erhält Wasserstoffsuperoxyd eben so gut mit Sauerstoff- als mit Wasserstoffsäuren. Als bestes Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd fand der Verf. das übermangan-saure Kali, welches sogleich entfärbt wird, wenn man es in Wasser giesst, das nur sehr geringe Mengen des Superoxyds enthält, weshalb es wohl auch zur quantitativen Bestimmung desselben angewendet werden könnte.

7) Bleichen organischer Farbstoffe durch Wasserstoff-superoxyd.

Chevreul (*Compt. rend. t. LV*, p. 737), welcher von Duprey eine Quantität Superoxyd erhalten hatte, machte damit einige Versuche über das Verhalten desselben zu

organischen Farbstoffen, namentlich zu Veilchensyrup, Lakmustinctur und Abkochungen von Brasil- und Campecheholz.

Von 2 gleichen Volumen der Farbstofflösung wurde immer das eine als Normalflüssigkeit mit 1 Vol. destillirtem Wasser gemischt; dem anderen Theil wurde ein gleiches Volum nicht concentrirtes oxydirtes Wasser zugesetzt, wie es unmittelbar nach Filtration des kohlensauren Baryts erhalten worden war. Dieses Wasser enthält eine Spur Baryt, die alkalisch auf den Farbstoff wirkt. Es zeigten sich folgende Erscheinungen:

	Nach 10 Minuten.	Nach 24 Stunden.	Nach 80 Stunden. Die Normallösungen; hatten ihre Farbe be- halten.
Veilchen- syrup	Wurde grün und gab unter schwä- chem Brausen fortwährend Sauerstoffblasen; Entfärbung nach dieser Zeit nicht merklich.	Vollständige Ent- färbung, bedeckt mit Schaum. Die Normalflüssigkeit ohne Zweifel schwächer ge- worden, zeigte jedoch noch sehr entschieden Fär- bung.	Vollkommen farb- los u. mit Schaum bedeckt.
Lakmus- tinctur	Schien schwächer geworden zu sein; schwache Trübung durch gefärbten Baryt.	Entfärbung.	Ebenso, schwacher violetter Nieder- schlag.
Rothholz- absud	Rosenroth; keine merkliche Schwä- chung in der Farbe.	Entfärbung.	Ebenso, schwacher Niederschlag.
Blauholz- absud	Braunviolett, nach 10 Minuten merk- liche Wirkung.	Hatte beträchtlich an Farbe verloren und war gelb ge- worden. Die Nor- mallösung war orangeroth.	Ebenso, orangegegel- ber Niederschlag, der durch con- centrierte Schwei- felsäure nicht roth wurde.

Das Wasserstoffsuperoxyd entfärbt also die Farbstoffe organischen Ursprungs wie Chlorwasser, jedoch langsamer als dieses.

Dieser Mittheilung fügt Balaard (a. a. O. p. 738) hinzu, dass er sich bei seinen Vorlesungen in der Sorbonne öfters eines Wasserstoffsuperoxyds bediene, welches Barruel durch Einleiten von Kohlensäure in Wasser darstellt, in welchem Baryumsuperoxyd vertheilt ist.

8) Ueber die Färbung der Wasserstoffflamme durch Phosphor und seine Verbindungen,

sowie über das Phosphorspectrum und Anwendung desselben zur Auffindung des Phosphors in Vergiftungsfällen haben P. Christofle und F. Beilstein (*Compt. rend. t. LVI*, p. 399) folgende Versuche gemacht.

In einem Ballon von ungefähr 1 Liter Inhalt wurde Wasserstoff entwickelt, und am Ende der Entwickelungs-röhre eine Platinspitze angebracht. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass die Wasserstoffflamme keine Linien im Spectroskop gab, wurde in die Flamme eine Quantität Phosphor gebracht, die der in einem Streichhölzchen befindlichen Menge fast gleich war. Das Innere der Flamme nahm sogleich eine schöne smaragdgrüne Färbung an und zeigte im Spectroskop neben der Natriumlinie 2 prächtige grüne Linien $\text{P}\alpha$ und β , und zwischen der gelben Linie und diesen beiden grünen eine dritte grüne aber weniger deutlich sichtbare Linie γ . $\text{P}\alpha$ und β sind fast gleich intensiv, γ ist am schwächsten, α am stärksten. Von den 5 grünen Linien des Baryums zeigen 2 eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Phosphors. $\text{P}\beta$ und $\text{Ba}\delta$ correspondiren vollständig, $\text{P}\alpha$ und $\text{Ba}\delta$ sind nur durch 2 Theilstriche getrennt.

Auch bei öfterer Wiederholung der Versuche mit gewöhnlichem oder mit rothem Phosphor waren die Resultate immer dieselben; dieselben Erscheinungen zeigen auch phosphorige und unterphosphorige Säure, und es kann diese Reaction daher sehr gut zur Auffindung von Phosphor in Vergiftungsfällen angewendet werden.

Dusart (dies. Journ. LXX, p. 879) zeigte, dass der eigenthümliche Geruch des mittelst Eisen dargestellten

Wasserstoff, sowie die grüne Farbe der Flamme desselben von Phosphor herstühre. Was nun die Färbung der Flamme anbelangt, so erhielten die Verf. mit Dusart übereinstimmende Resultate.

Sie lösten in obenerwähntem Apparat Eisendraht, welcher phosphorfrei sein sollte, mit Schwefelsäure statt mittelst Salzsäure, um etwa durch letztere bedingte Färbung zu vermeiden, und erhielten im Spectroskop mit dieser Flamme genau dieselben Linien wie bei Phosphor. Chemisch reines Eisen durch Reduction von oxalsaurem Eisenoxydul mittelst Wasserstoff erhalten, gab mit Schwefelsäure Wasserstoff, der vollkommen farblos brannte und keine Linien zeigte.

Es ist zu bemerken, dass das Phosphoreisen entweder durch Schmelzen von Eisen mit gebrannten Knochen, Kohle und Sand oder durch directe Einwirkung von Phosphor auf Eisen dargestellt, keinen Wasserstoff entwickelt. Das Eisen ist in dieser Verbindung vollkommen passiv. Wenn aber gegen einen grossen Ueberschuss von Eisen nur sehr wenig Phosphor da ist, so verflüchtigt sich derselbe, denn als die Verf. Phosphoreisen in einen Ballon brachten, in welchem mittelst Zink Wasserstoff entwickelt wurde, gab die Flamme die 3 charakteristischen grünen Linien des Phosphors.

Die Erscheinung scheint ähnlich der zu sein, welche das Antimon-Eisen zeigt, das mit Säuren keinen Wasserstoff entwickelt, sogleich aber an Antimon ziemlich reichen Wasserstoff liefert, wenn es in ein Gefäss gebracht wird, in welchem sich Wasserstoff entwickelt.

Endlich erwähnen die Verf. noch, dass der Verlust an Phosphor, welchen man beim Lösen von Eisen in einer Säure erleidet, für die Analyse nicht zu beachten ist.

9) Ueber den Schlamm in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken.

F. Kuhlmann theilt darüber Folgendes mit (*Compt. rend. t. LVI, p. 171*):

Als Berzelius 1817 das Selen in dem Schlamm der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckte, in welcher Schwefelkies aus den Kupferminen Fahlun's verbrannt wurde, ist er der Entdeckung des Thalliums sehr nahe gewesen. Es ist in der That bemerkenswerth, dass Berzelius in dem untersuchten Schlamm ausser dem Selen, welches mit sehr viel bei der Verbrennung mit fortgegangenem Schwefel gemischt war, Eisen, Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Quecksilber und Arsenik nachwies, während er Tellur, zu dessen Nachweis er die Untersuchung unternahm, nicht finden konnte.

Nun haben aber genaue spectroskopische Untersuchungen die Gegenwart des Thalliums in Kiesen der verschiedensten Länder dargethan und dennoch konnte Böttger in Frankfurt (nach einer brieflichen Mittheilung an Kuhlmann vom 27. Decbr. 1862) das neue Metall in dem Schlamme folgender Fabriken nicht auffinden: Fabrik zu Zwickau, wo Blende, Fabrik zu Aussig, wo Schwefelkies, Fabrik zu Griesheim bei Frankfurt a. M., zu Nürnberg und zu Hellstädt, wo Kupferkiese verbrannt werden. Da gegen fand Böttger Spuren von Thallium in dem Schlamme einer Fabrik bei Aachen, in welcher gleichzeitig Blende und Schwefelkies, und in einer Fabrik bei Goslar, in der Kupferkies verbrannt wird.

Die ausnahmsweise Ansammlung des Thalliums in der Fabrik des Verf. erklärt derselbe auf folgende Weise:

Die durch Verbrennung von Kiesen dargestellte Schwefelsäure ist zu gewissen Zwecken nicht brauchbar wegen ihres oft sehr beträchtlichen Arsenikgehaltes. Der Verf. musste desshalb, als er anfing statt des Schwefels Kiese in seinen Fabriken zu verwenden, vor der bisherigen Reihe der Bleikammern eine neue, ziemlich geräumige Kammer anbringen, in welcher sich durch Sinken der Temperatur aus den von der Verbrennung der Kiese herrührenden Gasen ausser den mechanisch mitfortgerissenen Theilen der weniger flüchtigen Bestandtheile, namentlich die arsenige Säure absetzen konnte.

In dieser Kammer, in welche kein Wasserdampf einströmt und die Schwefelsäure nicht wechselt, sammeln sich

natürliche bei einem täglichen Verbrauch von 3000 Kilogramm. Kies nach einigen Monaten beträchtliche Mengen arseniger Säure und Selen an; ausserdem ist darin bekanntlich Quecksilber, und in einzelnen Partien des Schlammes bis zu $\frac{1}{2}$ p.C. Thallium gefunden worden.

Nach diesen Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass das Thallium auch in dem Schlamme der obenerwähnten Fabriken zu Zwickau etc. aufgefunden werden könnte, wenn man sich an diesen Orten eines ähnlichen Verfahrens zur Reinigung der schwefligen Säure bediente, wie es der Verf. in seiner ersten Bleikammer vornimmt. Die negativen Resultate Böttger's erklären sich durch den Umstand, dass das Thallium in diesen Fabriken mit dem schwefelsauren Bleioxyd zusammenkommt, welches den Boden der Kammern bedeckt und mit diesem durch die sich fortwährend erneuernde Säure wegwaschen wird, sich also in der ersten Kammer nicht ansammeln kann, sondern je nach der Concentration der Säure in dieser gelöst bleibt. Die Absätze von schwefelsaurem Blei aus solchen Säuren können demnach nur so schwache Spuren von Thallium enthalten, dass diese selbst spectralanalytisch nicht mehr nachweisbar sind.

Es sei hier jedoch erwähnt, dass es Kiese giebt, die kein Thallium enthalten, wir wissen aus Lamy's Abhandlung, dass die in der Fabrik des Verf. verwendeten Schwefelkiese von Oneux bei Spa stammen, sie sind von Adern aus Blende und Bleiglanz bestehend durchzogen und geben ziemlich reichlichen Absatz von Thallium, während Schwefelkiese von Saint-Bel bei Lyon, welche weder Zink noch Blei enthalten, und welche der Verf. gegenwärtig verwendet, nur Spuren des neuen Metalls liefern.

10) Die schnelle Bestimmung der löslichen Sulfure in der Rohsoda

wie sie H. Lestelle (*Compt. rend. t. LV*, p. 739) vorschlägt, gründet sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelsilbers in Ammoniak, in welchem sich bekanntlich die meisten Silbersalze lösen.

Man wendet eine titrirt ammoniakalische Silberlösung an, die man erhält durch Lösen von 27,690 Grm. reinem Silber in Salpetersäure, Zusatz von 250 C.C. Ammoniak und Verdünnen mit Wasser zu 1 Liter. Jeder C.C. dieser Lösung entspricht 0,010 Grm. Einfach-Schwefelnatrium.

Die zu untersuchende Substanz wird in Wasser gelöst, Ammoniak zugesetzt und gekocht, während man die titrirt Silberlösung tropfenweise zufliessen lässt, und wenn man keinen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber mehr entstehen sieht, die Flüssigkeit abfiltrirt, zum Filtrat aufs Neue Silberlösung setzt und diess so oft wiederholt, bis im klaren Filtrat die Silberlösung nur noch eine ganz schwache Trübung hervorbringt. Bei Sodasorten, welche sehr wenig Sulfür enthalten, wendet man eine verdünntere Silberlösung an, 1 C.C. etwa gleich 0,005 Grm. Sulfür.

Ein Versuch ist in 5 Minuten beendigt. Der Verf. hat nach diesem Verfahren gefunden, dass die besten Sodasorten immer 0,10—0,15 p.C. Sulfür enthalten, während in schlecht fabricirten, zu lange geglühten oder sogenannten verbrannten Sodasorten 4, 5 selbst 6 p.C. vorkommen.

Die Gegenwart von Chlornatrium, schwefelsaurem, kohlensaurem Natron, Aetznatron etc. beeinträchtigen die Genauigkeit der Reaction durchaus nicht, weil sie mit Silber in Ammoniak lösliche Niederschläge geben

11) Vergiftung durch kupferhaltige Austern.

Cuzent (*Compt. rend. t. LVI*, p. 402) hatte Gelegenheit grüne Austern zu untersuchen, welche auf dem Markte von Rochefort confiscirt worden waren. Dieselben stammten aus England von einer Bank in der Nähe einer Kupfermine. Sie hatten zu mehreren Vergiftungserscheinungen Veranlassung gegeben. Diese Austern sind nicht blaugrün, wie die kupferfreien beliebten Austern, sondern hellgrün (grasgrün).

Um in denselben das Kupfer nachzuweisen, übergiesst man sie entweder mit Ammoniak, wodurch das Fleisch die bekannte dunkelblaue Färbung der Ammoniak-Kupferver-

bindung annimmt, oder man übergiesst sie mit etwas Essig, den man natürlich zuvor auf die Abwesenheit von Kupfer geprüft hat, und steckt eine Nähnadel in das Fleisch der Auster. Schon nach einer Minute ist die Nadel mit rothem metallischen Kupfer überzogen.

12) Bei Einwirkung von Chlor auf Glykol

entstehen nach A. Mitscherlich (*Compt. rend. t. LVI*, p. 188) zwei neue Gruppen von Verbindungen. Die einen sieden zwischen 108 und 200° und sind chlorhaltig, die anderen sind chlorfrei und beginnen gegen 200° zu kochen.

Aus dem chlorfreien Producten erhielt der Verf. 2 neue Verbindungen, wovon die eine schöne Krystalle bildet, die bei 39° schmelzen und gegen 200° sieden, aus gleichen Atomen C und H bestehen, in welchen aber noch nicht das Verhältniss von O zu dem von C und H bestimmt werden konnte.

Die andere chlorfreie Verbindung ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 240° zu sieden beginnt und bei —5° noch nicht fest wird. Ihre Zusammensetzung wird durch 3 At. H, 3 At. C und 2 At. O, sowie ihre Entstehung durch die Gleichung ausgedrückt:



Die bei der Reaction entstehende Chlorwasserstoffsaure verbindet sich mit einem Ueberschuss des Glykols zu Glykol-Chlorhydrine.

Der Verf. ist mit genauerer Untersuchung der neuen Producte beschäftigt.

13) Zur Kenntniss des Rubidiums.

Das auf ähnliche Weise wie das Kalium durch Destillation des zweifach-weinsauren Salzes dargestellte Rubidium hat nach Bunsen (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV*, 367) folgende Eigenschaften:

Es ist silberweiss, sehr glänzend, hat einen kaum erkennbaren Stich ins Gelbe. Bei —10° C. weich wie

Wachs, bei $38,5^{\circ}$ schmelzend. Unter der Glühhitze flüchtig als grünlichblaues Gas. An der Luft überzieht es sich augenblicklich mit einer blaugrauen Haut und entzündet sich kurz darauf, selbst in grösseren Stücken. Auf Wasser brennt es mit denselben Erscheinungen wie das Kalium, obwohl das spec. Gew. des Metalls etwa 1,52 ist. Die stürmische Wasserstoffentwickelung hält das schmelzende Metallkügelchen auf der Wasseroberfläche. In Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Arsengas bietet das Rubidium lebhafte Feuererscheinungen dar.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt der Verf., dass die Schmelzpunkte des Kaliums und Natriums noch überall unrichtig angegeben sind. Der Schmelzpunkt des Natriums ist $95,6^{\circ}$ C., der des Kaliums $62,5^{\circ}$. Letzteres geht nicht durch einen breiigen Zustand allmählich in den flüssigen über.

14) Eigenthümliche Oxydation durch Alloxan.

Wenn nach A. Strecker Alloxanlösung mit Alanin oder Leucin behandelt wird, so oxydirt das Alloxan die letzteren, verwandelt sich selbst in Alloxantin und durch den Ammoniakgehalt des zersetzen Leucins oder Alanins in Murexid (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 364).

Schon beim blossen Vermischen der Lösungen von Alloxan und Allanin tritt purpurrothe Färbung ein, beim gelinden Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure und Aldehyd und im Erkalten scheidet sich Murexid aus. Von letzterem bildet sich mehr bei Zusatz von etwas Ammoniak. Das Aldehyd lässt sich leicht im Destillat nachweisen.

Behandelt man Leucin ebenso, so ist die Erscheinung dieselbe und im Destillat kann man das Amylaldehyd nachweisen. Die Reaction geschieht so:



Das dem Alanin nahe stehende Glykokoll färbt die Alloxanklösung ebenfalls purpurroth, aber ein aldehydartiger Körper (das Methylaldehyd) konnte vom Verf. nicht aufgefunden werden, wahrscheinlich weil er sich sogleich weiter veränderte.

LXXIV.

Beiträge zur Kenntniss der gegenseitigen Zersetzung von Salzen in Lösungen.

Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand (*Philos. Transact.* 1855. p. 179 und *Quart. Journ. of the Chem. Soc.* IX, 144) theilt J. H. Gladstone weitere Beobachtungen mit (*Journ. of the Chem. Soc.* XV, p. 302) und behält sich vor, das Resultat der Untersuchungen über die zur Herstellung des Gleichgewichts erforderliche Zeit später zu veröffentlichen.

Folgende Gesetzmässigkeiten haben sich bis jetzt herausgestellt:

1) *Die schliessliche Vertheilung der verschiedenen in Lösung befindlichen Elemente ist abhängig von der Art, in der sie ursprünglich verbunden waren.*

Angenommen, wir haben die beiden Basen M und M' und die beiden Säuren R und R', so ist die Frage, ob, wenn MR' zu M'R in Lösung gefügt wird, dieselbe Vertheilung der Elemente Platz greifen wird, als wenn MR zu M'R zugefügt würde.

Nach dem Gesetze der gegenseitigen Zersetzung ergiebt es sich sozusagen als Schlussfolgerung, dass diess so sein muss, und in seinem ersten Aufsatze begnügte sich der Verf. mit einem einzigen quantitativen Versuch. Da jedoch das Gegentheil behauptet worden ist, so hielt er es für zweckmässig, das Gesetz in anderen Beispielen zu prüfen.

Der erstere Versuch war folgender: Es wurden zwei Lösungen dargestellt; die eine enthielt äquivalente Theile von Schwefelcyankalium, schwefelsaurem Kali und salpetersaurem Eisenoxyd; die andere enthielt äquivalente Theile von Schwefelcyankalium, salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Eisenoxyd. Diese beiden Mischungen, von denen jede die nämliche absolute Menge von Salzen enthielt, wurden mit Wasser auf dasselbe Volumen gebracht und gefunden, dass die resultirende Farbe in beiden identisch

war, was zu dem Schluss führte, dass die schliessliche Vertheilung der vier Salze in jeder Lösung die nämliche war.

Das Gesetz wurde ferner geprüft mit einer Mischung von je gleichen Aequivalenten von *essigsaurem Kupferoxyd* und *salpetersaurem Bleioxyd* und einer Mischung von gleichen Aequivalenten *essigsaurer Bleioxyds* und *salpetersaurer Kupferoxyds*. Die Farbe war identisch. Ein ähnliches Resultat wurde auch erhalten mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* und *salpetersaurem Kali* verglichen mit *salpetersaurem Kupferoxyd* und *schwefelsaurem Kali*.

Aber es wollte selten glücken, dass ein durch das Auge wahrnehmbares Resultat in dieser Weise erhalten werden konnte. Die Mehrzahl der Metalle, welche ihren Verbindungen Farbe ertheilen, erzeugen, ungleich dem Eisen und Kupfer, den nämlichen oder nahezu nämlichen Farbenton, womit sie auch immer verbunden sein mögen, und dasselbe gilt von den farbeerzeugenden Säuren, während die meisten Salze ganz farblos sind und desshalb in Lösungen nicht gesehen werden können. Es gelang indessen, auch mit diesen wahrnehmbaren Reactionen zu erhalten, wenn zu der Mischung zweier farbloser Salze irgend ein gefärbtes Salz, wie Rhodaneisen, hinzugefügt wurde, welches fähig ist, eine Farbenreduction durch einen Umtausch seiner Bestandtheile zu erleiden. Die Grösse der Aenderung in diesem dritten Salze würde natürlich abhängen von der gegenseitigen Beziehung aller 4 Bestandtheile, die bereit sind, darauf einzutwirken; es würde sich in der That die Frage der Art erweitern, dass es sich nunmehr statt um vier um sechs Bestandtheile handelt, nämlich einerseits um M , M' und M'' , andererseits R , R' , R'' .

Es wurde hierüber folgender Versuch gemacht: äquivalente Theile von *schwefelsaurem* und *salpetersaurem Kali* und *schwefelsaurer* und *salpetersaurer Magnesia* wurden in gleichen Raumtheilen Wasser gelöst. Es wurde nun eine Mischung gleicher Quantitäten der Lösungen von *schwefelsaurem Kali* und *salpetersaurer Magnesia* hergestellt und ebenso eine Mischung gleicher Quantitäten der Lösungen von *schwefelsaurer Magnesia* und *salpetersaurem Kali*; diese wurden im Isoskop zu zwei gleichen Theilen einer Lösung

von Rhodaneisen zugesetzt und die dadurch bewirkte Farbenverminderung beobachtet. Das schwefelsaure Kali besitzt nun bekanntlich eine weit grössere Kraft, das Rhodaneisen zu reduciren als das salpetersaure Kali; die beiden Lösungen jedoch brachten denselben Farbenton hervor.

In ähnlicher Weise brachte essigsaures Kali mit salpetersaurem Bleioxyd die nämliche Farbenverminderung (natürlich innerhalb der Grenzen wahrscheinlicher Beobachtungsfehler) hervor, als essigaures Bleioxyd und salpetersaures Kali. Diese beiden Mischungen wurden auch auf mekonsaures Eisenoxyd geprüft und gaben ein ähnliches Resultat.

Das nämliche Experiment mit Hülfe der Rhodanverbindung wurde auch ausgeführt mit zwei Mischungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit salpetersaurer Magnesia und von schwefelsaurer Magnesia mit salpetersaurem Kupferoxyd. Durch beide wurde dieselbe Farbenschattirung erzeugt.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten mit Chlornatrium, gemischt mit schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Natron, gemischt mit Chlormagnesium. Diese beiden Mischungen wurden auch auf das tief scharlachrothe Goldbromid geprüft, und es fand sich, dass sie eine gleiche Farbenreduction hervorbrachten. Die beiden Mischungen hatten auch die nämliche Wirkung auf eine Lösung von Kaliumplatinjodid.

Es wurden zwei Lösungen dargestellt, einmal von dem Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali und andererseits eine Lösung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kali vermischt mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd. Beide Lösungen brachten in einer Lösung von Rhodaneisen die nämliche Wirkung hervor. Dieser Versuch ist wichtig, nicht etwa weil es a priori sonderlich zweifelhaft war, dass die Bedingung eines Doppelsalzes in Lösung dieselbe ist, ob es jemals krystallisiert worden ist oder nicht, sondern weil auf den ersten Blick einige von Graham angeführte Versuche auf das Gegentheil hinzuweisen scheinen. Er fand bezüglich des oben erwähnten Salzes und des Doppelsalzes von schwefelsaurem Kali und

schwefelsaurer Magnesia, dass das Doppelsalz diffundirbarer war als seine gemischten Constituenten. Diess scheint indessen nur der Fall zu sein, wenn die Lösungen frisch dargestellt worden sind und in der Kälte, und die Verschiedenheit röhrt wahrscheinlich nur von der Langsamkeit der Einwirkung her, durch die schliesslich Gleichförmigkeit hervorgebracht wird.

Wenn mehrere Salze vorhanden sind, und die Möglichkeit der Bildung fester Körper gegeben ist, so kann die Reihenfolge, in der sie gemischt werden, von Einfluss auf das schliessliche Resultat sein. So trat bei dem oben erwähnten Versuch mit Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia, verglichen mit Chlormagnesium und schwefelsaurem Natron, nur dann gleichförmige Farbenreduction des Kaliumplatinjodids ein, wenn die Salze vorher zusammengemischt wurden; wenn sie aber — das eine nach dem anderen — zu dem rothen Salze gefügt wurden, schied sich ein Niederschlag von Platin in dem einen Fall aus, nicht in dem anderen. Diess ist indessen nicht eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, die sich nur auf wirklich in Lösung befindliche Salze bezieht.

2) *Erweiterung von Margueritte's Experiment.* Margueritte hat in einer Anzahl von Beispielen gezeigt (*Compt. rend. t. XXXVIII, p. 304*), dass wenn ein Salz $M R$ weniger löslich in Wasser ist als ein anderes Salz $M' R'$ oder als $M R'$ oder $M' R$, der Zusatz von $M' R'$ bewirkt, dass eine grössere Quantität davon in Auflösung geht. Ein Beispiel giebt das chlorsaure Kali, welches in einer Lösung von Chlornatrium löslicher ist, als in reinem Wasser. Nach dem Gesetz der gegenseitigen Zersetzung (woraus das eben Angeführte resultirt) war nun vorauszusehen, dass, nachdem ein einziges Aequivalent des löslicheren Salzes $M' R'$ seinen Einfluss ausgeübt hat, ein zweites Aequivalent eine weitere Wirkung, obgleich in geringerem Grade, ausüben würde und so weiter. Das Experiment bestätigte diess: 129 Grm. chlorsaures Kali und 59 Grm. Chlornatrium wurden als äquivalente Verhältnisse genommen.

Chlorsaures Kali.	Chlor- natrium.	Wasser, zur Lö- sung erforderlich.	Abnahme für jedes Aeq. Chlornatrium.
Aeq.	Aeq.	Vol.	Vol.
1	0	2493	0
1	1	2208	285
1	2	2060	148
1	4	1910	75

3) Wenn eine Verbindung MR löslicher gemacht ist durch die Gegenwart einer anderen Verbindung $M'R'$, so wird der Zusatz entweder von MR' oder $M'R$ sie aus ihrer gesättigten Lösung niederschlagen.

Diess ist auch eine nothwendige Consequenz des Gesetzes von der gegenseitigen Zersetzung: denn MR' oder $M'R$ wird mehr MR hervorbringen, und die Flüssigkeit ist nicht mehr im Stande, noch mehr von der Verbindung in Lösung zu halten. In einem früheren Aufsatze untersuchte der Verf. einen Fall dieses allgemeinen Gesetzes, nämlich wenn ein in Wasser unlösliches Salz sich in der wässrigen Lösung einer Säure auflöst. Mit Ausnahme eines Beispiels wurde die Geltung des Gesetzes nachgewiesen. Diese augenfällige Ausnahme bezog sich auf phosphorsaures Eisenoxyd, in Salzsäure gelöst, woraus bei Zusatz von Phosphorsäure kein Niederschlag erhalten wurde; es hat sich aber seitdem herausgestellt, dass phosphorsaures Eisenoxyd durch doppelte Zersetzung, frisch dargestellt und gut gewaschen, sich in Phosphorsäure auflöst, und so ist die Anomalie vollständig erklärt. Eine andere augenfällige Ausnahme, nämlich bei dem phosphorsauren Kalk, in Salzsäure gelöst, lässt eine andere Erklärung zu, denn das dreibasische Phosphat löst sich in 3 Aeq. der Säure auf; wenn daher auf Zusatz von Phosphorsäure irgend welches Chlorcalcium zersetzt wird, so wird die in Freiheit gesetzte Salzsäure genügen, um den erzeugten phosphorsauren Kalk aufzulösen.

Aber in allen diesen Fällen war die Verbindung MR ein in Wasser kaum lösliches Salz, und das kräftige Lösungsmittel war eine Säure. Keine von diesen Bedingungen ist unerlässlich für das Resultat. Die folgenden Beispiele werden das allgemeine Gesetz in Fällen erläutern, wo 1) die Verbindung MR löslich in Wasser ist, obgleich

nicht so löslich als $M'R'$, $M'R$ oder MR' ; 2) wo $M'R'$ ebenso wie MR ein neutrales Salz ist.

1) Schwefelsaures Silberoxyd wurde in schwacher Salpetersäure gelöst; zu einem Theil der Lösung wurde salpetersaures Silberoxyd und zu einem anderen Theile Schwefelsäure zugesetzt: es schlug sich in beiden Fällen krystallinisches Sulphat nieder.

Ferner wurde gefunden, dass Chlornatrium sich aus einer Lösung von schwefelsaurem Natron in Salzsäure niedergeschlagen hatte; die Flüssigkeit, die natürlich mit dem Salz gesättigt war und freie Schwefelsäure und Salzsäure enthielt und ohne Zweifel schwefelsaures Natron, wurde in zwei Theile getheilt, und aus beiden wurde auf Zusatz von respective schwefelsaurem Natron und Salzsäure krystallisiertes Chlornatrium erhalten.

2) Das Lösungsmittel ist ein neutrales Salz. Chlorblei löst sich leicht in essigsaurem Natron. Solch eine mit Chlorblei gesättigte Lösung wurde dargestellt: sie wurde in zwei Theile getheilt; zu dem einen wurde neutrales essigsaures Bleioxyd und zu dem anderen Chlornatrium zugesetzt; in beiden Fällen schied sich nach einiger Zeit Chlorblei aus.

Es scheint daher, dass der allgemeinere Ausdruck des Gesetzes, wie er aus der Theorie abgeleitet und an der Spitze dieses Abschnittes gegeben ist, durch das Experiment bestätigt wird. Doch ist es nicht zu erwarten, dass in jedem Falle sich der Niederschlag zeigen wird; denn die Bildung eines Doppelsalzes oder die besondere lösende Kraft der zugesetzten Verbindung kann von störendem Einfluss sein und zu anomalen Ausnahmen Veranlassung geben.

4) Wirkung saurer Lösungsmittel und gegenseitige Zersetzung in Alkohol statt in Wasser.

Wenn phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure gelöst wird, macht sowohl die blasse Farbe der Lösung als auch die Zunahme des Farbenton auf Zusatz von mehr Säure es augenscheinlich, dass nicht alles Eisen sich im Zustande des Chlorids befindet. Eine Vergleichung der Farbe gab in der That Grund zu der Annahme, dass in einer ge-

sättigten Lösung wenigstens 85 p.C. von dem Eisen als Phosphat in der gegenwärtigen Säure in Lösung erhalten werden (s. *Chem. Soc. Quart. Journ. IX*, 152). Es wurde interessant zu untersuchen, ob diese lösende Wirkung bei Abwesenheit von Wasser statthaben würde; und wenn diess der Fall, ob das nämliche Verhältniss zwischen den verschiedenen Salzen bleiben würde. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol dargestellt, und ihre Kraft, trocknes phosphorsaures Eisenoxyd aufzulösen, geprüft. Sie löste ziemlich viel auf und nahm eine bläsigelblichgrüne Farbe an. So war die eine Frage beantwortet; aber es blieb noch die Untersuchung, ob die Verhältnisse der verschiedenen in Lösung befindlichen Salze die nämlichen wären, als wenn das Experiment in Wasser gemacht wird. Diese zweite Frage erhielt eine negative Beantwortung, indem es sich zeigte, dass die Natur der Flüssigkeit die gegenseitige Wirkung beeinflusste, denn eine Vergleichung der Lösung mit einer Lösung von Eisenchlorid in absolutem Alkohol zeigte, dass eine sehr grosse Quantität von dem Eisen — wahrscheinlich 95 p.C. — als Phosphat verhanden sein musste. Ferner wurde die alkoholische Lösung beim Verdünnen mit Wasser weit dunkler, was nicht eintritt, wenn man die alkoholische Lösung des Eisenchlorids verdünnt. Ein zweites Experiment, das mit dieser Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd angestellt wurde, war folgendes: Ein Anteil wurde in zwei gleiche Theile getheilt; zu dem einen wurde etwas von der in Alkohol gelösten Salzsäure, zu dem anderen das nämliche Volumen von absolutem reinen Alkohol zugesetzt. Zuerst erschienen beide Theile von derselben Farbe, aber nach einiger Zeit wurde derjenige, der den grossen Ueberschuss von Salzsäure enthielt, entschiedener von tieferer Farbe.

5) *Beweis aus Diffusionsexperimenten.* Nach früheren Versuchen des Verf. diffundiren aus einer Mischung von äquivalenten Theilen von Chlornatrium und salpetersaurem Barit die vier Substanzen in solchen relativen Verhältnissen, dass nur die Erklärung übrig bleibt, jede der beiden Säuren theile sich zwischen die beiden Basen. (Die relativen Ver-

hältnisse der diffundirten Substanzen in Äquivalenten ausgedrückt waren: Natrium 1,253, Chlor 1,175, Baryum 812, Salpetersäure 892). Graham hat in seinem Aufsatze (dies. Journ. LXXXVII, 71) zwei Versuche von ähnlichem Charakter beschrieben; der eine wurde gemacht mit einer Mischung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron, der andere mit äquivalenten Mengen von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali; die Resultate sind aber nicht so zu Gunsten des Gesetzes gegenseitiger Zersetzung entscheidend, denn die Zahlen differiren nicht sehr von denjenigen, die erhalten werden müssten, wenn alles Chlor in Verbindung mit dem Kalium und alle Schwefelsäure mit dem Natron wäre. Doch ist die Uebereinstimmung nicht vollkommen und die Vertheilung der vier Bestandtheile kann sehr verschieden sein. Durch die vollkommene Uebereinstimmung der beiden Versuche ergiebt sich aber schliesslich das, was Graham in folgenden Worten zusammenfasst: „Die Säuren und Basen sind gleichgültig verbunden oder eine Mischung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron ist dasselbe wie eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali, wenn die Mischungen sich im Zustande einer Lösung befinden.“

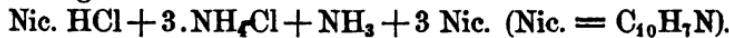
6) *Eine Methode quantitativer Bestimmung durch Anwendung der Circularpolarisation.* Ein Argument für die Giltigkeit ist bereits aus einem Experiment Bouchardat's (*Compt. rend.* XXVIII, p. 319) abgeleitet worden, als er die Circularpolarisation der Kamphersäure untersuchte. Er fand, dass gewisse kamphersaure Salze die Polarisationsebene weniger ablenken als die Säure selbst, und dass, wenn eins von diesen Salzen mit Salzsäure übersättigt wurde, die Lösung nicht so viel circularpolarisirende Kraft zeigte, als sie gezeigt haben würde, wenn alle Kamphersäure in Freiheit gesetzt worden wäre. Unglücklicherweise wurde das Experiment nicht mit äquivalenten Verhältnissen ausgeführt und hat daher keinen quantitativen Werth.

Es gelang indessen, interessante numerische Resultate zu erhalten auf Grund der Thatsache, dass verschiedene Verbindungen des nämlichen Körpers die Polarisationsebene verschieden ablenken.

Nicotin ist stark linkspolarisirend, aber mit Salzsäure verbunden verliert es vollständig diese Kraft. In der That scheint, wenn die Säure in grossem Ueberschuss vorhanden, ist, Wilhelmy's Beobachtung einer geringen Polarisation nach Rechts bestätigt.

Eine Lösung von bekannter Stärke gab eine Ablenkung von -14° ; sie wurde mit einer äquivalenten Menge von Chlorammonium vermischt; der Geruch nach Nicotin und Ammoniak war in der Mischung zu erkennen, und im Polarisationsapparat zeigte sie nur eine Ablenkung von $-10,5^{\circ}$.

Daraus kann geschlossen werden, dass eine Quantität Nicotin, die hinreichend die fehlenden $-3,5^{\circ}$ Ablenkung hervorzu bringen sich mit Salzsäure verbunden und natürlich eine äquivalente Menge Ammoniak verdrängt hat. Diese Zahlen haben zufällig den gemeinschaftlichen Divisor 3,5. Die vier Substanzen müssen daher in der Lösung in sehr nahe, wenn nicht genau, den folgenden Verhältnissen vorhanden gewesen sein:



Das Experiment wurde mit Chlornatrium statt Chlorammonium wiederholt. Eine Ablenkung von -28° wurde auf -25° reducirt, was die folgende Zusammensetzung für die Mischung anzeigt:



Da das Nicotin weniger Chlornatrium als Chlorammonium zersetzt hat, und seine absolute Neigung sich mit der Salzsäure zu verbinden die nämliche in beiden Experimenten gewesen sein muss, so folgt daraus, dass das Natron eine grössere Neigung, sich mit Salzsäure zu vereinigen, haben muss, als das Ammoniak, verglichen mit ihrer Neigung, in Verbindung mit Wasser allein zu bleiben. In Verbindung mit Salzsäure halten in der That 3 Aeq. Ammoniak das Gleichgewicht gegen das Nicotin, während zu dem nämlichen Zweck 8,3 Aeq. Natron erforderlich sind.

Es ist klar, dass das obige Experiment mit unzähligen anderen Salzen wiederholt werden könnte und so Tafeln über respective Affinität verfertigt werden könnten. Die Methode ist auch vortheilhaft, um über den Einfluss der

Quantität irgend eines der Constituenten Versuche anzustellen.

Weinsäure gab Resultate, die nicht so leicht zu verstehen sind. Es ist beobachtet worden, dass äquivalente Mengen des isomorphen weinsauren Kalis und weinsauren Ammoniumoxyds einen gleichen Einfluss auf den polarisierten Lichtstrahl haben, und dasselbe scheint auch vom Natronsalz zu gelten. Der Betrag der Ablenkung wird durch das Alkali vermehrt und augenscheinlich unabhängig davon, ob es im Zustand des neutralen oder sauren Salzes vorhanden ist. Z. B.:

Weinsäure	= + 10°.
„ + 1 Aeq. Natron (saures S.)	= + 20,5°.
„ + 2 „ „ (neutr. S.)	= + 31°.

Weinsäure wurde mit einer solchen Quantität citronensaurem Natron vermischt, die hinreicht, um das saure weinsaure Salz zu bilden, wenn sie es vollständig zersetzen sollte. Der Polarisationsapparat zeigte, dass eine theilweise Zersetzung erfolgt war. Neue Portionen von dem citronensauren Salz wurden zugesetzt und ein neues Quantum von weinsaurem Salz resultirte daraus in jedem Fall. Die Zahlen waren:

Weinsäure	= + 10°.
„ + $\frac{1}{2}$ citronens. Natron	= + 14,4°.
„ + 1 „ „	= + 18,5°.
„ + 2 „ „	= + 23°.

Diess Resultat ist in vollkommener Uebereinstimmung mit dem, was theoretisch zu erwarten war: das Natron hat sich zwischen die beiden Säuren in gewissen Verhältnissen getheilt; nämlich 8,5 kommen auf die Weinsäure und 12,5 auf das citronensaure Salz, wenn äquivalente Mengen angewandt wurden; und als mehr citronensaures Natron zugefügt wurde, wurde mehr weinsaures Salz gebildet.

Nun sind Citronensäure und Weinsäure analoge Säuren und vielleicht ist das Obige die richtige Erklärung für die beobachteten Erscheinungen; als aber andere Natronalze angewandt wurden, wurden Resultate erhalten, die eine Einwirkung auf den polarisierten Strahl zeigten, welche nicht

durch solche einfache Zersetzung zu erklären ist. So, mit essigsaurem Natron:

Weinsäure	= + 10°.
„ + 1 Aeq. NaO.Ä	= + 22°.
„ + 2 „ „	= + 28°.
„ + 3 „ „	= + 31°.

Wenn 2 oder 3 Aeq. essigsaures Natron angewandt werden, sind die erhaltenen Resultate verständlich genug, aber wie kommt es, dass ein einziges Aequivalent essigsaures Natron eine grössere Ablenkungszunahme hervorbringt, als eine proportionale Menge Natronhydrat?

Aber es giebt noch grössere Anomalien. Wenn salpetersaures, schwefelsaures Natron oder Chlornatrium oder Chlorammonium zu Weinsäure gefügt werden, so reduciren sie wirklich die ablenkende Kraft. So:

Weinsäure	= + 10°.
„ + 1 Aeq. NaO.NO ₃	= + 7°.
„ + 2 „ „	= + 5°.
„ + 2 „ schwefels. Natron	= + 8,5°.
„ + 2 „ Chlornatrium	= + 3,5°.
„ + 2 „ Chlorammonium	= + 4°.

Mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd wurde eine sehr geringe Ablenkungszunahme erlangt.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist noch nicht gefunden worden. Sie wird offenbar der Anwendung von Weinsäure zu dem beabsichtigten Zweck Eintrag thun; aber ohne Zweifel könnten noch andere Substanzen ausser Nicotin gefunden werden, welche zuverlässige Resultate geben.

LXXV.

Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I.

Ueber das Vorkommen salpetrig- und salpetersaurer
Salze in der Pflanzenwelt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Bildung der Nitrite und namentlich des salpetrigsauren Ammoniaks liessen mich vermuten, dass diese Salze auch in der Pflanzenwelt vorkommen würden, und die darüber angestellten Versuche haben die Richtigkeit einer solchen Ver-
muthung ausser Zweifel gestellt.

Unter allen von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen zeichnet sich das *Leontodon taraxacum* durch seinen Nitritgehalt ganz besonders aus, weshalb auch von ihm zuerst die Rede sein soll. Ein Gewichtstheil der frisch gepflückten und zerquetschten Blätter dieser Pflanze mit 100 Theilen reinen Wassers zusammengestampft, ertheilt dieser Flüssigkeit die Eigenschaft, den mit SO₃ schwach angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen. Auch die frischen Blätter von *Lactuca sativa*; *Senecio vulgaris* und *erucaefolius*; *Lapsana communis*; *Sonchus oleraceus*; *Dactylis glomerata*; *Plantago major*; *Mentha piperita*; *Thymus serpyllum*; *Echium vulgare*; *Menispermum canadense*; *Magnolia obovata*, *discolor*, *yutan*, *glauca*, *macrophylla*; *Paulonia*; *Syringa vulgaris* und vieler anderen Pflanzen mehr liefern wässrige Auszüge, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort bläuen.

Sehr viele der verschiedenartigsten Gewächse sind so, dass der wässrige Auszug ihrer Blätter den besagten Kleister nicht im Mindesten bläut, aber bei längerem Stehen oder Marceriren mit den zerquetschten Blättern diese Eigenschaft in einem ausgezeichneten Grade erlangt. Als typisch hierfür können die frischen Blätter der *Spinacia oleracea*

gelten, welche, klein zerhackt und mit Wasser 12—24 Stunden zusammengestellt, einen wässrigen Auszug liefern, welcher den gesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief bläut. In ähnlicher Weise verhalten sich die Blätter von *Datura stramonium*; *Hyoscyamus niger*; *Conium maculatum*; *Nicotiana tabacum*; *Helianthus annuus*; *Papaver somniferum*; *Aristolochia sypho*; *Poa annua*, *Daucus carota*; *Beta vulgaris* und hundert anderer Pflanzen mehr, welche zerquetscht und mit Wasser 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, tief bläuende Auszüge liefern.

Eine dritte und ebenfalls zahlreiche Gruppe von Pflanzen liefert Blätter, deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, diese Eigenschaft aber bald einbüßen, um sie jedoch bei längerer Maceration in einem noch viel höheren Grade wieder zu erlangen. Beispiele hiervon sind die Blätter der *Urtica dioica*: *Lactuca sativa*; *Sonchus oleraceus* Stösst man die Blätter der *Urtica* mit Wasser zusammen und wird der erhaltene Auszug unverweilt mit angesäuertem Jodkaliumkleister versetzt, so bläut sich das Gemisch augenblicklich; lässt man aber den Saft kaum eine Minute lang mit den zerquetschten Blättern zusammen stehen, so hat er schon sein Bleichungsvermögen verloren, um dasselbe jedoch nach mehrstündiger Maceration abermals zu erlangen. Ganz so verhalten sich die Blätter der *Lactuca sativa*, deren wässriger Auszug die gleichen Veränderungen etwas langsamer erleidet.

Was nun das Verhalten der Wurzel, des Stengels, Blattstiels und der Blüthe einer und eben derselben Pflanze betrifft, so ist dasselbe nicht selten gleich demjenigen ihrer Blätter, wovon *Leontodon taraxacum* als Beispiel gelten kann, deren sämmtliche Pflanzenteile stark bläuende wässrige Auszüge liefern. Nicht selten tritt aber auch der Fall ein, dass der eine Pflanzenteil anders als die übrigen sich verhält, wie z. B. Wurzel, Stengel und Blüthe von *Origanum vulgare* oder *Verbena officinalis* bläuende Auszüge liefern und die Blätter dieser Pflanzen es nicht thun, und bei *Datura stramonium* ist es nur der noch grüne Stechapfel, von dem

ein solcher Auszug erhalten wird. Aehaliche Verhältnisse zeigen die Pflanzen, deren wässriger Blätterauszug erst durch längere Maceration das Bläuungsvermögen erlangen, d. h. nitrithaltig werden. Wurzel, Stengel u. s. w. von *Beta vulgaris* sind in diesem Falle.

Die getrockneten Blätter mancher Gewächse liefern eben so gut bläuende Auszüge, als diess die grünen thun, wie z. B. diejenigen von *Leontodon*, *Dactylis glomerata* u. a. m.; doch giebt es auch Pflanzen, deren Blätter ihren Nitritgehalt durch das Trocknen verlieren, wie z. B. diejenigen der *Magnolien*, *Paulonia* u. s. w. Frische Pflanzentheile, welche erst durch Maceration bläuende Auszüge geben, besitzen diese Eigenschaft auch im getrockneten Zustande, wie uns hiervon wieder Wurzel, Stengel, Blatt u. s. w. von *Beta vulgaris* ein Beispiel liefern.

Der Nitritgehalt oder, was das gleiche ist, das Bläuungsvermögen der wässrigen Pflanzenauszüge geht in der Regel ohne äusseres Zuthun verloren, sei es, dass man dieselben sich selbst überlässt oder mit den Pflanzentheilen, aus welchen sie erhalten worden, längere Zeit zusammen stehen lässt. Der wässrige Auszug der frischen Blätter von *Leontodon taraxacum*, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden sich selbst überlassen, wird den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen. In der Siedhitze verliert der Saft sein Bläuungsvermögen beinahe augenblicklich, welche Veränderung auch die stark bläuenden Auszüge vieler anderen Pflanzen erleiden. Der Saft der Blätter von *Spinacia oleracea*, durch Maceration bläuend geworden, verliert diese Eigenschaft ebenfalls wieder durch längeres Zusammenstehen mit der Blattsubstanz, und es ist hier die Bemerkung am Orte, dass durchschnittlich genommen die wässrigen und durch Maceration bläuend gewordenen Blätterauszüge rascher ihr Bläuungsvermögen einbüßen, als diess die Auszüge anderer Theile der gleichen Pflanze thun. So z. B. wird der wässrige Auszug der Stengel von *Hyoscyamus niger*, der schon manche Wochen alt ist, immer noch durch den gesäuerten Jodkaliumkleister gebläut, während derjenige der Blätter schon nach wenigen Tagen sein Bläuungsvermögen eingebüßt hatte. Doch giebt es auch Ausnahmen

von dieser Regel, wovon uns die *Datura stramonium* ein Beispiel liefert, deren Blätter und Stengel Auszüge geben, welche, obwohl einen Monat alt, den gesäuerten Kleister noch immer gleichstark bläuen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Eigenschaft der erwähnten Pflanzenauszüge den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, einem Nitritgehalt derselben beizumessen ist, von dem ich mich durch zahlreiche Versuche auf das Genügendste überzeugt habe. Und aus der Thatsache, dass die Auszüge der einen Pflanzen sofort, diejenigen anderer erst nach längerer Maceration Bläungsvermögen zeigen, darf man schliessen, dass in jenen Pflanzen irgend ein Nitrit schon fertig gebildet vorhanden sei, wie z. B. in den Blättern, Stengeln u. s. w. des *Leontodon*, in diesen Gewächsen aber durch Maceration entstehe, wie uns hierfür die Blätter von *Poa annua*, *Hyoscyamus* u. s. w. ein Beispiel liefern.

Woher kommt aber das salpetrigsaure Salz im letzteren Fall? Ohne allen Zweifel aus den Nitraten, welche in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler Pflanzen enthalten sind und durch die gleichzeitig vorhandenen organischen Materien während der Maceration zu Nitriten reducirt werden, eine Wirkung, die nach meinen früheren Untersuchungen unorganische und organische Stoffe, z. B. Zink, Kadmium, Stärke, Eiweiss, Leim u. s. w. auf die gelösten Nitraten hervorzu bringen vermögen.

Die schon etwas zäh gewordenen Stengel der in Samen geschossenen *Beta vulgaris* oder *Urtica dioica* sind ganz besonders geeignet, über die fragliche Entstehungsweise der Nitrite uns Aufschluss zu geben, welche Stengel, klein zerschnitten und nur kurze Zeit mit Wasser zusammen gestanden, einen Auszug liefern, der für sich allein den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht im Mindesten bläut, diese Reaction aber hervor bringt, nachdem man ihn bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit mit Zink- oder Kadmiumspähnen hat in Berührung stehen lassen. Beinahe augenblicklich erfolgt die Bläue des Auszuges durch den Jodkaliumkleister, wenn jener erst angesäuert und mit Zink in Berührung gesetzt wird, auf welche Weise in einer

grossen Anzahl von Pflanzen die Anwesenheit von Nitraten sich sehr leicht nachweisen lässt.

Kaum dürfte es nöthig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass die wässrigen Auszüge der trocknen Stengel u. s. w. von *Beta vulgaris* u. s. w. durch längere Maceration nitthaltig werden. Da nach meinen Erfahrungen die genannten Metalle ungleich rascher reducirend auf die gelösten Nitrate einwirken, als diess organische Materien zu thun vermögen, so begreift sich leicht, dass jene so rasch dem Auszuge der Betastengel die Eigenschaft ertheilen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen und eine ungleich längere Zeit erforderlich ist, damit das in dem besagten Auszug enthaltene Nitrat durch die darin vorhandenen organischen Materien zu Nitrit reducirt wird.

Wie erklärt sich aber das Verschwinden der Nitrite in den Pflanzensaften bei längerem Stehen? Dass diese Salze durch unorganische und organische Substanzen zerstört werden, habe ich früher schon angegeben. Da nun in den besagten Säften mancherlei organische Materien enthalten sind, so werden dieselben auch reducirend auf das vorhandene Nitrit einwirken, und selbstverständlich muss nach vollständiger Zerstörung dieses Salzes auch der Pflanzensaft die Eigenschaft verloren haben, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Ist aber in dem gleichen Saft neben dem schon fertig gebildeten Nitrit auch noch ein Nitrat vorhanden, wie z. B. in den Blättern der *Urtica dioica*, so verwandelt sich während der Maceration dieses Salz allmählich in Nitrit in Folge der fortdauernd reducirenden Wirkung der anwesenden organischen Materien, welches Salz bei hinreichend lang fortgesetzter Maceration ebenfalls wieder zerstört wird.

In vielen Fällen ist zu diesem Behufe nicht einmal eine längere Maceration der Blattsubstanz u. s. w. mit dem wässrigen Auszuge derselben nöthig und enthält diese, auch wenn klar filtrirt, schon so viel reducirende Materie gelöst, dass dieselbe nicht nur zur Umwandlung des Nitrates in Nitrit, sondern auch zur Zerstörung des letzteren vollkommen hinreichend, in welchem Falle sich z. B. der wässrige Auszug der Blätter von *Poa annua*, *Hyoscyamus* u. s. w.

befinden. Es ist weiter oben bemerkt, dass in der Regel die Blätterauszüge rascher als diejenigen der Stengel, Wurzeln u. s. w. ihren Nitritgehalt verlieren, welche Verschiedenheit des Verhaltens dem Umstände beizumessen ist, dass die ersten durchschnittlich reicher als die letzteren an reducirenden organischen Materien sind. Mit diesem Unterschiede hängt ohne Zweifel auch die Thatsache zusammen, dass die Stengelauszüge in der Regel schwächer als diejenigen der Blätter gefärbt sind und jene mit der Zeit auch weniger stark sich färben und trüben, als es diese thun.

Es fragt sich nun, an welche Basen NO_3 oder NO_5 in den Pflanzen gebunden ist. Bei der an und für sich geringen Menge der darin vorhandenen Nitrite und Nitraten und den vielartigen organischen Materien und sonstigen Säuren, welche gleichzeitig in den Pflanzensaften vorkommen, ist die Beantwortung dieser Frage nicht so leicht und bis jetzt weiss ich nur folgendes darüber zu sagen. Alle bis jetzt von mir untersuchten nitrit- oder nitrathaltigen Pflanzenauszüge enthalten noch nachweisbare Mengen von Ammoniak, wie ich daraus schliesse, dass dieselben in einem kleinen Fläschchen mit Kalihydrat zusammengebracht, darüber aufgehängtes feuchtes Curcumapapier allmählich bräunen oder einen mit farbloser Hämatoxylinlösung getränkten Papierstreifen violett färben. Je nach der Pflanzenart, aus welcher ein solcher Auszug stammt, sind die erwähnten Ammoniakreactionen stärker oder schwächer. So z. B. zeigt der wässrige Auszug der Blätter des Leontodon eine merklich schwächere Reaction, als derjenige der Blätter oder Stengel von *Beta vulgaris*.

Manche nitrit- oder nitrathaltige und klar abfiltrirte Pflanzensaft trüben sich mit kleesaurem Ammoniak nicht im mindesten, während andere Säfte damit einen mehr oder minder reichlichen in Salzsäure löslichen Niederschlag geben, woraus erhellt, dass die ersten frei von Kalk sind und die letzteren diese Basis enthalten. Der wässrige Auszug von *Beta vulgaris* liefert ein Beispiel der ersten, derjenige der Blätter des Leontodon oder der *Dactylis glomerata* ein Beispiel der zweiten Art. Es ist daher möglich, dass

NO_3 und NO_2 sowohl an Ammoniak als an Kalk oder auch noch andere Basen, z. B. an Kali, Natron u. s. w. gebunden sind, worüber weitere Untersuchungen uns Aufschluss geben werden.

Mit Bezug auf die vorliegende Frage scheint mir die Thatsache beachtenswerth zu sein, dass die Blätter u. s. w. mancher Pflanzen, welche schon fertiges Nitrit enthalten, d. h. deren wässrige Auszüge ohne vorausgegangene Maceration den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuen, auch im getrockneten Zustand einen Auszug liefern, welcher die Nitritreaction noch in augenfälligster Weise hervorbringt, wie es z. B. derjenige der getrockneten Blätter des Leontodon thut. Ich will jedoch nicht unbemerkt lassen, dass Auszüge aus gleichen Mengen Leontodonblättern (auf deren Gehalt an festen Bestandtheilen bezogen) mit den gleichen Mengen Wasser erhalten, der eine aus frischen, der andere aus dürren Blättern, nicht gleich stark durch den angesäuerten Jodkaliumkleister gebläut werden: es bringt nämlich der erstere Auszug diese Nitritreaction stärker hervor, als diess der zweite thut, was anzudeuten scheint, dass während des Trocknens der Blätter ein Theil des darin enthaltenen Nitrites verloren geht, welche Einbusse vielleicht von verdampftem salpetrigsauren Ammoniak herrührt. Nach meinen Beobachtungen verflüchtigt sich dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie daraus hervorgeht, dass ein mit seiner wässrigen Lösung getränkter Papierstreifen nach vollständigem Austrocknen kaum eine Spur von Ammoniaknitrit mehr enthält. Würde also in den grünen Blättern des Leontodon oder irgend einer anderen Pflanze dieses Salz enthalten sein, so müsste es sich während des Trocknens verflüchtigen, wogegen die Nitrite mit fixer Basis, z. B. Kalk, Kali u. s. w. in den Blättern zurückbleiben und desshalb aus den getrockneten Pflanzenteilen sich ausziehen lassen.

Wenn nun obigen Angaben gemäss auch in den Blättern, Stengeln u. s. w. vieler äusserst verschiedenartigen Pflanzen Nitrite oder Nitrat, ja nicht selten beide Salzarten gleichzeitig angetroffen werden, so habe ich sie doch in vielen Gewächsen bis jetzt noch nicht auffinden können, was

allerdings die Abwesenheit derselben noch nicht beweist; denn möglicher Weise könnte in derartigen Pflanzen eine so grosse Menge reducirender Materien enthalten sein, dass dadurch die Reaction des gleichzeitig darin vorhandenen Nitrites gänzlich verhüllt, also ihr Saft den angesäuerten Jodkaliumkleister nicht bläuen würde. Zu den vielen von mir untersuchten Pflanzen, deren Blätterauszug keine Nitritreaction hervorbringt, gehört z. B. *Catalpa*, *Cannabis* u. s. w. Weder der frische noch der durch Maceration erhaltene wässrige Auszug der grünen Blätter der *Catalpa* vermag den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen; ja der frische Saft derselben besitzt die Eigenschaft, wässrige Jodstärke zu entfärben, welches Verhalten die Anwesenheit einer merklichen Menge reducirender Substanzen beweist. Von den frischen Blättern des Leontodon ist weiter oben angegeben worden, dass ein Theil derselben, mit 100 Theilen Wasser zusammen gestossen, einen Auszug liefert, welcher SO₃-haltigen Jodkaliumkleister noch bis zur Undurchsichtigkeit tief bläue, was also auf einen schon merklichen Nitritgehalt dieser Blätter schliessen lässt. Wird nun ein Theil derselben mit einem Theile der frischen Blätter von Catalpa und 100 Theilen Wasser zusammen gestampft, so erhält man einen Auszug, welcher die Nitritreaction nicht im mindesten mehr zeigt, zum Beweise, dass die in dem Catalpablätte vorhandenen reducirenden Materien hinreichen, die Reaction des Nitrites, enthalten in einer gleichen Menge Leontodonblättern, völlig aufzuheben. Hieraus ersieht man aber auch, dass die Blätter der Catalpa eben so viel Nitrit als diejenigen des Leontodon enthalten könnten, ohne dass desshalb ihr wässriger Auszug den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermöchte. Wie also das Blatt der Catalpa nitrithaltig sein könnte, so auch die Blätter u. s. w. der übrigen Pflanzen, in welchen sich bis jetzt noch kein salpetrigsaures Salz mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln hat nachweisen lassen.

Eben so wäre es recht wohl möglich, dass derartige Pflanzen auch Nitrat enthielten, ohne dass sie selbst durch längere Maceration Auszüge lieferten, in welchen sich Nitrite erkennen liessen, da es leicht geschehen könnte, dass

die durch die Reduction kleiner Mengen von Nitraten entstehenden Nitrite in Folge der stark desoxydiren Einwirkung der vorhandenen organischen Materien nach Maassgabe ihrer Bildung auch sofort wieder zerstört würden. Durch Maceration der frischen Blätter von *Solanum tuberosum* habe ich bis jetzt noch keinen nitrithaltigen Auszug erhalten können, wohl aber durch diejenige der Stengel dieser Pflanze, und da in so vielen Fällen die verschiedenen Theile einer Pflanze, namentlich Blätter und Stengel, sich gleich verhalten so ist wahrscheinlich, dass, wie der Stengel, so auch das Blatt der Kartoffel nitratthalig sei; welches Salz jedoch, nur in kleiner Menge vorhanden, durch die reichlich im Blattsäfte enthaltenen reducirenden Materien sehr rasch zerstört wird, während in dem Auszuge der Stengel, ärmer an desoxydirenden Substanzen, das in Folge ihrer Einwirkung auf das vorhandene Nitrat entstandene Nitrit durch unser Reagens sich noch nachweisen lässt.

In dieser Hinsicht ist auch das Verhalten der Blätter der *Paulonia* bemerkenswerth, welche erwähntermaassen im frischen Zustande ohne vorausgegangene Maceration einen nitrithaltigen Auszug liefern, der aber, wie so viele andere Säfte, durch längeres Stehen diesen Salzgehalt wieder verliert, ohne ihn durch fortgesetztes Maceriren mit der Blättersubstanz wieder zu erlangen. Beim Ausziehen der gleichen aber getrockneten Blätter erhält man jedoch eine Flüssigkeit, welche, mit angesäuertem Jodkaliumkleister und Zinkspähnen zusammen gebracht, sich bald bläut, was die Anwesenheit eines Nitrates in den besagten Blättern beweist. Wie es scheint, werden beim Trocknen dieses Blattes die in ihm vorhandenen reducirenden Materien so verändert, dass sie weniger leicht auf das vorhandene Nitrat desoxydirend einwirken, weshalb dasselbe sich mittelst des Zinks noch nachweisen lässt. Ich bin desshalb geneigt anzunehmen, dass kleine Mengen von Nitriten und Nitraten wohl keiner Landpflanze fehlen dürfen und nur der Unvollkommenheit unserer jetzigen Untersuchungsmittel es zuschreiben sei, dass wir diese Salze in so vielen Pflanzen noch nicht haben entdecken können. Bei diesem Anlass kann ich nicht umhin noch einer Thatsache zu erwähnen,

welche mir in naher Beziehung zu der eben besprochenen Frage zu stehen scheint, die Thatsache nämlich, dass ich noch keinen Pflanzensaft untersucht habe, in welchem sich nicht noch deutliche Spuren von Ammoniak hätten nachweisen lassen.

Wie bereits angedeutet worden, halte ich dafür, dass die Anwesenheit von Nitriten und Nitraten in wässrigen Pflanzenauszügen eine Rolle bei den Zersetzungsprozessen spielt, welche diese Flüssigkeiten selbst bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, und wohl könnte es sein, dass die genannten Salze als oxydirende Agentien den ersten Anstoss zu diesen Veränderungen geben. Indem nämlich das Nitrit oder Nitrat an diese oder jene im Pflanzensaft vorhandene organische Materie Sauerstoff abgiebt, muss auch der chemische Bestand einer solchen Substanz verändert werden, d. h. müssen neue Verbindungen entstehen, die ihrerseits selbst wieder Anlass zu weiteren Zersetzungsvorgängen der vorhandenen organischen Stoffe geben können.

Dass eine genauere Kenntniss dieser Vorgänge, über welche wir bis jetzt noch so viel als nichts wissen, eine nicht geringe theoretische Wichtigkeit hätte, versteht sich von selbst.

Trotz der Lückenhaftigkeit der voranstehenden Arbeit habe ich sie dennoch veröffentlicht, und zwar in der Absicht, jüngere Chemiker, die zugleich Botaniker sind, und denen ein grosses Pflanzenmaterial zu Gebote steht, dadurch zu einer umfangsreicheren Untersuchung über das Vorkommen von Nitriten und Nitraten zu veranlassen, und im Interesse der Wissenschaft wünsche ich sehr, dass bald eine berufene Hand zu einer solchen Arbeit sich finde.

II.

Weitere Beiträge zur näheren Kenntniss des Jods, Broms und Chlors.

Wie vollständig auch unsere Kenntnisse über das Verhalten der genannten Stoffe zu den übrigen einfachen und zusammengesetzten, namentlich unorganischen Körpern zu

sein scheinen, so dürfen sie doch noch keineswegs als erschöpfend betrachtet werden. Schon vor einiger Zeit (s. dies. Journ. LXXXIV, 385) habe ich eine Reihe dieser Salzbildner betreffender neuer, zum Theil sehr rätselhafter Thatsachen ermittelt, und in nachstehenden Mittheilungen wird von weiteren Reactionen derselben die Rede sein, welche nicht minder sonderbar und beachtenswerth sind.

Jod. Hundert Raumtheile gesättigter wässriger Jodlösung mit drei Raumtheilen (bei gewöhnlicher Temperatur) gesättigter Sublimatlösung versetzt, liefern ein Gemisch, welches noch merklich stark gelbbraun gefärbt ist, deutlich nach Jod riecht, und aus dem dieser Körper auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, wie aus der ziemlich rasch erfolgenden Bläueung eines mit Stärkekleister behafteten Papierstreifens erhellt, den man in einem Gefäß über dem besagten Gemisch aufhängt. Ob nun gleich aus einem solchen Verhalten hervorzugehen scheint, dass in unserer Flüssigkeit noch freies Jod vorhanden sei, so vermag dieselbe den damit vermischten Kleister doch nicht im mindesten mehr zu bläuen. Fügt man aber dem stärkehaltigen Gemische Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu, so erfolgt augenblicklich tiefste Bläueung desselben, wie auch eine gleiche Wirkung die löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods hervorbringen, z. B. diejenigen des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Zinks, Eisens u. s. w. Die Sauerstoffsäuren und deren Salze, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Natronulfat oder Kalinitrat lassen das kleisterhaltige Gemisch ungebläut. Schon 1—2 p.C. Sublimatlösung derjenigen des Jods beigefügt, berauben die letztere der Fähigkeit, den Kleister zu bläuen, obwohl bei diesen Mischungsverhältnissen das stärkehaltige Gemisch bald eine violette Färbung annimmt.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass das Quecksilberchlorid auf die Jodlösung einen entfärbenden Einfluss ausübt, obwohl in einem schwachen Grade, wie daraus zu ersehen, dass 100 Raumtheile Jodwasser 52 Raumtheile Sublimatlösung zur vollständigen Entfärbung erfordern. Selbstverständlich vermag ein derartiges Gemisch den Stärkekleister ebenfalls nicht mehr zu bläuen; verhältnissmässig

viel festes Chlorkalium, Kochsalz oder Bromkalium zum kleisterhaltigen Gemisch gefügt, verursachen jedoch bald eine tiefe Bläbung, wie diess auch die Chlor- oder Bromwasserstoffsäure thut. Wird zu dem mit Jod gesättigten Wasser, welches 3 p.C. Sublimatlösung enthält, verhältnissmässig nur wenig Wasserstoffsuperoxyd gefügt, so vermag ein solches Gemisch auch unter Beihilfe der löslichen Chlor- oder Brommetalle den Kleister nicht mehr zu bläuen, wohl aber mittelst der Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums. Die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods verursachen jedoch augenblicklich die stärkste Bläbung, nicht aber die Sauerstoffsäuren, z. B. SO_3 für sich allein; sie thun diess aber unter der gleichzeitigen Mitwirkung der löslichen Chlor- und Brommetalle. Auch die gelösten Hypochlorite, sowie Chlor- und Bromwasser, bewirken bei der Anwesenheit von Chlor- und Brommetallen eine tiefe Bläbung, falls jene Substanzen nicht im Ueberschusse angewendet werden. Noch ist hier zu erwähnen, dass HO_2 nur in verhältnissmässig kleiner Menge zu der besagten sublimathaltigen und noch merklich stark gelbbraun gefärbten Jodlösung gefügt, diese vollständig entfärbt und geruchlos macht.

Aehnlich der Sublimatlösung wirkt auch diejenige des salpetersauren Quecksilberoxyds auf die wässrige Lösung ein; es bestehen jedoch zwischen dem Verhalten beider Salze einige Unterschiede, welche nicht unerwähnt bleiben dürfen; vorerst sei aber bemerkt, dass die zu meinen Versuchen angewendete Quecksilbersalzlösung 20 p.C. HgO enthielt.

Hundert Gramme der gesättigten Jodlösung erfordern zu ihrer vollständigen Entfärbung nicht mehr als zwei Tropfen der besagten Quecksilberlösung, woraus erhellt, dass dieselbe ungleich stärker entfärbend auf das Jodwasser einwirkt, als diess die Sublimatlösung thut. Das so erhaltene Gemisch ist anfänglich vollkommen klar; es scheiden sich jedoch aus ihm nach und nach winzige Mengen Quecksilberjodids aus, bald in der rothen, bald gelben Beschaffenheit und nicht selten auch beide Modificationen gleichzeitig neben einander aus, so dass man ein Gemenge gelber und rother Krystallchen erhält; wozu ich noch bemerken will,

dass das gelbe Jodid nicht von selbst, sondern nur durch Druck in das rothe übergeführt wird.

Die durch das Quecksilberoxydnitrat vollständig entfärbte Jodlösung bläut für sich den Kleister nicht im mindesten, thut diess jedoch plötzlich und in augenfälliger Weise unter Mitwirkung sowohl der löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods, als auch der Wasserstoffsäuren dieser Salzbildner, während die Sauerstoffsäuren und deren Salze ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind, wie z. B. die Schwefelsäure und das Glaubersalz. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert jedoch das Gemisch nach einigen Stunden, bei der Siedhitze des Wassers schon in wenigen Minuten, die Fähigkeit, unter Beihilfe der löslichen Chlormetalle den Kleister zu bläuen, während die Jodmetalle (Jodkalium) im stärksten Grade, die Brommetalle in schwächerem diese Wirkung immer noch hervorbringen, so wie auch noch eine Bläuerung durch die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods, oder durch die Sauerstoffsäuren bei Anwesenheit von Chlormetallen, z. B. Kochsalz, verursacht wird.

Die durch unser Quecksilbernitrat entfärbte Jodlösung in ihrem frischen Zustande mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, bläut den Kleister unter Mitwirkung der Chlor- und Brommetalle ebenfalls nicht mehr, thut diess aber wohl noch mit Hülfe der Jodmetalle und derjenigen Mittel, durch welche die $HgCl$ - und HO_2 -haltige Jodlösung wieder befähigt wird, den Stärkekleister zu bläuen. Noch muss ich bemerken, dass die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyds durchaus wie diejenige des Nitrates sich verhält, d. h. gleiche Mengen der Lösungen beider Salze von gleichem Prozentgehalt an HgO auch die gleichen Mengen gesättigter Jodlösung entfärben.

Auch verdient noch erwähnt zu werden, dass das Ammoniak aus der durch diese Salze entfärbten Jodlösung eine rothbraune Substanz niederschlägt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe, und von der ich glaube, dass sie aus einem basischen Quecksilbersalze, Quecksilberamid und Jodquecksilber zusammengesetzt sein dürfte.

Wird zu gesättigter Jodlösung so viel gelöstes Kali gefügt, dass jene Flüssigkeit nicht blass völlig entfärbt erscheint, sondern auch noch merklich stark alkalisch reagirt und beigemengten Kleister gänzlich ungefärbt lässt, so tritt dennoch tiefste Bläuning des Gemisches ein, wenn man demselben die löslichen Holoidsalze des Chlors, Broms und Jods (natürlich mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers) beifügt, wie z. B. Salmiak, Kochsalz, Brom- oder Jodkalium, wie auch die gleiche Wirkung durch den Rohr- oder Traubenzucker hervorgebracht wird. Die in der angegebenen Weise durch Kali entfärbte Jodlösung besitzt jedoch die erwähnten Eigenschaften nur im frischen Zustande; sie verliert dieselben nach und nach von selbst, so dass z. B. nach 24 Stunden von ihr keine der beschriebenen Reactio-nen mehr verursacht wird. Bei der Siedhitze des Wassers gehen diese Eigenschaften schon in wenigen Minuten ver-loren und ebenso werden sie beinahe augenblicklich durch Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Schon vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass die Jod-metalle überhaupt, namentlich aber das Jodkalium einen schützenden Einfluss gegen die Einwirkung der freien Al-kalien auf das freie Jod auszuüben scheinen, und ich finde, dass auch das Chlorammonium in einem hohen Grade diese Eigenschaft besitze. Wenn 100 Grm. gesättigten Jodwas-sers z. B. durch 0,3 Grm. einer Kalilösung nicht nur voll-ständig entfärbt, sondern auch noch so alkalisch werden, dass sie das Curcumapapier sofort bräunen, also kein freies Jod mehr zu enthalten scheinen, und wenn ferner 100 Grm. der gleichen Jodlösung, mit einem Kleister vermischt, 1,25 Grm. besagter Kalilösung zu vollständiger Entbläuning bedürfen, so wird dieselbe Menge Jodwasser, in welcher man vorher 1 Grm. Salmiak gelöst, und die man mit Kleister vermischt hatte, 20 Grm. Kalilösung zur Entfärbung der unter diesen Umständen gebildeten Jodstärke er-fordern. Je reicher die mit Kleister vermischte Jodlösung an Chlorammonium ist, desto mehr muss auch gelöstes Kali angewendet werden, damit das Gemisch sich völlig ent-bläue. Hat man z. B. 6 Grm. Salmiak in 100 Grm. Jod-wasser gelöst, so sind zur Entfärbung volle 91 Grm. Kali-

Lösung nöthig, und selbst dieses so stark alkalische Gemisch bläut sich noch etwas beim Zufügen weiteren Salmiaks und bis zur Undurchsichtigkeit tief bei Anwendung löslicher Jodmetalle, z. B. des Jodkaliums.

Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass das Chlorammonium diesen schützenden Einfluss nicht nur gegen das Kali, sondern auch noch gegen alle Oxyde ähnlicher Art ausübt. Werden z. B. 100 Grm. unserer Jodlösung schon durch einige Tropfen wässrigen Ammoniaks völlig entfärbt, so bedarf die gleiche Menge Jodwassers, in welcher 1 Grm. Salmiak gelöst und die mit Kleister vermengt worden, zur vollständigen Entbläbung der Jodstärke 20 Grm. des gleichen Ammoniaks und bei reicherem Salmiakgehalt der Jodlösung eine noch grössere Menge.

Bemerkenswerth ist auch noch die Thatsache, dass der Kleister schon für sich allein in sehr merklichem Grade das freie Jod vor der Einwirkung des Ammoniaks schützt, wie daraus erheilt, dass 100 Grm. kleisterhaltiger Jodlösung 3 Grm. wässrigen Ammoniaks zur gänzlichen Entfärbung ertheischen, während erwähntermaassen die gleiche Menge reiner Jodlösung schon durch eben so viele Tropfen des gleichen Ammoniaks vollständig entfärbt wird.

Da alle diese Reactionen (für mich wenigstens) noch durchaus rätselhaft sind, so verdient jede möglicher Weise darauf bezeugliche Thatsache Beachtung, weshalb ich auch hier nicht unerwähnt lassen will, dass die Anwesenheit des Chlorammoniums, wie auch des Jodkaliums u. s. w. eine Veränderung der Farbe des Jodwassers verursacht, denn nicht nur wird dadurch dieselbe heller, sondern sie geht auch aus Rothbraun in Gelb über, wovon man sich bei Anwendung grösserer Mengen von Jodlösung einfach so überzeugen kann, dass man darin Salmiak oder Jodkalium löst und die Färbung dieses Gemisches mit derjenigen der reinen Jodlösung vergleicht. Diese optische Veränderung deutet offenbar darauf hin, dass das Chlorammonium oder die löslichen Jodmetalle gegen das in Wasser gelöste Jod auch in chemischer Hinsicht nicht völlig gleichgültig sich verhalten und diese Materien in irgend einen Verbindungs-zustand treten, welcher mit dem besprochenen schützenden

Einflusse der genannten Salze irgendwie zusammenhängen dürfte. Und dieser Zusammenhang ist für mich um so wahrscheinlicher, als alle Haloidsalze eine ähnliche Farbveränderung der wässrigen Jodlösung bewirken, die gleichen Salze aber auch das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien schützen, obwohl in einem schwächeren Grade, als diess die löslichen Jodmetalle und der Salmiak thun. So z. B. erfordern 100 Grm. Jodlösung, mit Kochsalz gesättigt und mit Kleister vermischt, zur völligen Entbläffung der entstandenen Jodstärke drei Mal so viel Kalilösung, als die gleiche Menge des reinen kleisterhaltigen Jodwassers. Noch ist zu bemerken, dass die Sauerstoffsalze, wie z. B. Salpeter, Glaubersalz u. s. w. eben so wenig als die Chlorate, Bromate und Jodate weder eine Veränderung der Farbe des Jodwassers bewirken, noch auch einen schützenden Einfluss auf das Jod gegen die Einwirkung der Alkalien ausüben.

Brom. 100 Grm. wässriger Bromlösung ($\frac{1}{5}$ Brom enthaltend) mit 0,6 Grm. der vorhin erwähnten salpetersauren Quecksilberlösung versetzt, liefern ein farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches aber nichts desto weniger noch eine Bleichkraft besitzt, völlig eben so gross als diejenige der reinen Bromlösung, wie man sich hiervon mittelst Indigolösung leicht überzeugen kann. Das farblose Gemisch mit den löslichen Haloidsalzen des Chlors und Broms (die Quecksilberverbindungen selbstverständlich wieder ausgenommen) oder der Wasserstoffsäuren dieser Körper, oder mit Chlorwasser versetzt, färbt sich augenblicklich braungelb und entwickelt einen starken Geruch nach Brom, während die reinen Sauerstoffsalze, z. B. Kalinitrat, Natronphosphat, Bittererdesulfat u. s. w. ohne alle Wirkung auf das Gemisch sind. Die freien stärkeren Sauerstoffsäuren, organische wie unorganische, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kleesäure u. s. w. färben jedoch das Gemisch noch deutlich, obwohl in merklich schwächerem Grade, als diess die Haloidsalze thun. Auch das Wasserstoffperoxyd verursacht anfänglich eine schwache Bräunung, welche jedoch wieder rasch verschwindet unter noch sichtlicher Entwicklung von Sauerstoffgas, und es hat nun das bromhaltige Gemisch die Fähigkeit verloren, durch die vorhin ange-

führten Mittel wieder gebräunt zu werden oder die Indigolösung zu zerstören.

Gegenüber der wässrigen Bromlösung verhält sich das essigsaure Quecksilberoxyd vollkommen gleich dem Nitrate, und was das Quecksilberchlorid betrifft, so wirkt es zwar auch ähnlich beiden Salzen, jedoch namhaft schwächer, wie daraus erhellt, dass ein Raumtheil der erwähnten Bromlösung zur vollständigen Entfärbung volle drei Raumtheile gesättigter Sublimatlösung erfordert, welches Gemisch indessen ebenfalls noch Bleichvermögen besitzt und durch Kochsalz deutlich gebräunt wird. Ammoniak schlägt aus der durch die Quecksilberoxydsalze entfärbten Bromlösung eine schwefelgelbe Verbindung nieder, die ohne Zweifel analog zusammengesetzt ist derjenigen, welche durch Ammoniak aus der mit den gleichen Salzen entfärbten Jodlösung gefällt wird, und es dürfte wohl der Mühe werth sein, die Zusammensetzung dieser jod- und bromhaltigen Verbindungen genauer zu ermitteln.

Erhitzt man in einer Retorte das durch salpeter- oder essigsaure Quecksilberoxyd geruch- und farblos gewordene Bromwasser bis zum Sieden, so destillirt anfänglich eine Flüssigkeit über, welche bräunlich gefärbt ist, nach Brom riecht, die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkleister bläut, kurz alle Reactionen des freien Broms hervorbringt. Später geht eine farblose Flüssigkeit über, welche sich wie reines Wasser verhält, nichts desto weniger besitzt aber der flüssige Rückstand in der Retorte immer noch einiges Bleichvermögen. Fügt man zu dem besagten Rückstand einige Tropfen Salzsäure, so färbt er sich schwach gelb und liefert bei seiner Destillation aufs Neue bromhaltiges Wasser, dem jedoch bald reines folgt. Der nun noch vorhandene farblose Rückstand hat jetzt alle Bleichkraft verloren, liefert mit Ammoniak einen weissen Niederschlag und lässt überhaupt durch kein Mittel mehr Brom in sich erkennen.

Ich habe auch durch Quecksilbernitrat entfärbte Bromlösung unter jeweiliger Erneuerung des verdampften Wassers stundenlang offen im Sieden erhalten, ohne dadurch alles Brom aus der Flüssigkeit entfernen zu können; wie daraus abzunehmen war, dass dieselbe immer noch ein schwaches

Bleichvermögen zeigte, mit Ammoniak einen lichtgelben Niederschlag lieferte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt einen feuchten über ihr aufgehängenen Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers allmählich bläute.

Chlor. 100 Grm. gesättigter wässriger Chlorlösung mit 5 Grm. Quecksilbernitratlösung von 20 p.C. HgO-Gehalt versetzt, liefern ein völlig farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches durch die festen löslichen Chlormetalle, z. B. Kochsalz oder auch durch die Chlorwasserstoffsäure wieder gelblich gefärbt wird und gleichzeitig einen äusserst starken Geruch nach Chlor entwickelt, eine Wirkung, die im merklichem Grade weder die Sauerstoffsäuren noch deren Salze hervorbringen. Die quecksilbersalzhaltige Chlorlösung besitzt ein Bleichvermögen, welches auffallender Weise dasjenige des reinen Chlorwassers noch um ein Namhaftes übertrifft. Wenn z. B. bei meinen Versuchen 10 Grm. reinen Chlorwassers 180 Grm. einer titrirten Indigolösung zerstörten, so vermochte dieselbe Menge Chlorwasser, mit 0,5 Grm. der erwähnten Quecksilberlösung vermischt, 270 Grm. der gleichen Indigotinctur zu entbläuen. Zwischen der reinen und quecksilberhaltigen Chlorlösung besteht auch noch der bemerkenswerthe Unterschied, dass die erstere etwas rascher als die letztere die Indigolösung zerstört. Vermischt man auf einmal 10 Grm. reiner Chlorlösung, z. B. mit 150 Grm. der titrirten Indigotinctur, so wird diese beinahe augenblicklich zerstört sein, während eine gleiche Menge derselben mit 10,5 Grm. der nitrathaltigen Chlorlösung vermischt, einige Minuten zur vollständigen Entbläuung erfordert. Führt man aber in dieses noch blaue Gemisch Salzsäure, Kochsalz oder andere lösliche Chlormetalle ein, so erfolgt beinahe augenblicklich Zerstörung der Indigolösung, gerade so, als ob reines Chlorwasser angewendet worden wäre.

Werden 10,5 Grm. der quecksilberhaltigen Chlorlösung, die also für sich allein 270 Grm. Intigotinctur zu zerstören vermöchten, erst mit Kochsalz in Berührung gesetzt, so wird zwar zugefügte Indigolösung sofort entblaut, davon aber nicht mehr als 180 Grm. zerstört.

Ich darf diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne vorher noch einiger weiteren, das Chlor, Brom und Jod betreffenden Thatsachen zu erwähnen, welche, wie man sehen wird, auffallend und räthselhaft genug sind.

Man pflegt anzunehmen, dass die Indigolösung vom Chlorwasser sofort zerstört werde; diess ist jedoch nur dann der Fall, wenn letzteres in grossem Ueberschusse angewendet wird. Wie nachstehende Angaben zeigen, übt das Wasser auf die Kräftigkeit, mit der das in ihm gelöste Chlor auf den Indigo zerstörend einwirkt, einen grossen und zwar hemmenden Einfluss aus, welcher jedoch durch das Einführen gewisser Substanzen in die wässrige Chlorlösung nicht nur aufgehoben werden kann, sondern, was noch auffallender erscheinen muss, es erlangt das Chlor gegenüber der Indigolösung bei Gegenwart von Materien, welche man als chemisch gleichgültig gegen diesen Salzbildner zu betrachten pflegt, ein Bleichvermögen, dasjenige der reinen wässrigen Chlorlösung um ein Namhaftes übertrifft, wovon wir übrigens schon weiter oben ein Beispiel kennen gelernt haben.

Hat man Indigolösung so titriert, dass 100 Grm. derselben durch 5 Grm. gesättigten Chlorwassers im Laufe einiger Secunden entblätzt werden, so würde die Annahme, dass nun alles angewandte Chlor zur Zerstörung des Indigos verbraucht sei, eine sehr irrite sein, wie diess aus folgenden Angaben erhellen wird. Wendet man auf 100 Grm. der titirten Indigolösung nur 1 Grm. unseres Chlorwassers an, so werden dieselben auch durch diese kleinere Chlormenge noch zerstört, welche Bleichwirkung freilich nur allmählich, d. h. im Laufe einer halben Stunde erfolgt. 1 Grm. des gleichen Chlorwassers vermag selbst 200 Grm. unserer Indigolösung zu zerstören, worüber jedoch einige Stunden vergehen; werden aber diesen Gemischen nur einige Tropfen Salzsäure zugefügt, so erfolgt die Entblätzung beinahe augenblicklich. Versetzt man 100 Grm. der titirten Indigolösung mit 1 Grm. Salzsäure, so wird dieses Gemisch durch 1 Grm. Chlorlösung im Laufe von 15—20 Secunden entblätzt. Fügt man zu 600 Grm. Indigolösung 1 Grm. Chlorwasser, so wird jene allerdings etwas heller, aber bei

noch so langem Stehen doch nicht mehr völlig entbläut werden, noch weniger daher Gemische, die noch reicher an Indigolösung sind, z. B. ein solches, welches auf 1 Grm. Chlorwasser 1000 Grm. Indigolösung enthält. Und hat man solche Gemische in offenen oder verschlossenen Gefässen, im Lichte oder in der Dunkelheit auch nur wenige Stunden stehen lassen, so werden sie selbst bei Zusatz von Salzsäure sich nicht mehr entbläuen, während dieselben, wie bereits erwähnt, im frisch bereiteten Zustand diess beinahe augenblicklich thun. Das Vermögen, die Bleichwirkungen des Chlorwassers gegenüber der Indigolösung nicht nur zu beschleunigen, sondern auch noch zu steigern, kommt indessen nicht bloss der Salzsäure, sondern auch den kräftigeren Sauerstoffsäuren unorganischer und organischer Art zu, wie z. B. der Schwefelsäure, Salpeter-, Phosphor-, Klee-, Wein-, Essigsäure u. s. w., obwohl die Salzsäure etwas kräftiger als alle die übrigen wirkt.

Mit dieser Wirkungsweise der bezeichneten Säuren dürfte vielleicht auch folgende Thatsache zusammenhängen. Ein Theil gesättigter Chlorlösung mit tausend Theilen Wasser verdünnt, liefert ein Gemisch, welches selbstverständlich kaum nach Chlor riecht oder schmeckt. Bedeckt man den Boden einer Flasche mit etwa 50 Grm. dieser Flüssigkeit, so wird ein darüber aufgehängener Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers erst nach 15—20 Minuten an seinen Rändern schwach violett gefärbt erscheinen; lässt man aber in die verdünnte Chlorlösung vorher nur einige Tropfen Salzsäure fallen, so wird die Färbung des erwähnten Papiers schon nach eben so vielen Secunden beginnen und dasselbe bereits merklich gebläut sein, wenn der über dem angesäuerten Chlorwasser hängende Streifen noch weiss ist.

Gegenüber der Indigolösung besitzt auch das Jod ein Bleichvermögen, und ich finde, dass 10 Grm. gesättigter wässriger Jodlösung 100 Grm. meiner titrirten Indigotinctur im Laufe von 3—4 Minuten vollständig entbläuen. Bei den vielen sonstigen zwischen dem Chlor und Jod bestehenden Aehnlichkeiten sollte man vermuthen, dass die Salzsäure u. s. w. auch das Bleichvermögen des Jods erhöhen

würde. Dem ist aber keineswegs so; denn nicht nur wird von der besagten Säure kein solcher Einfluss ausgeübt, sondern es vermindert dieselbe die Bleichkraft des Jods so sehr, dass sie so gut als vernichtet wird, wie diess folgende Angaben zeigen werden. 100 Grm. der erwähnten Indigolösung werden, wie schon bemerkt, durch 10 Grm. gesättigter Jodlösung in wenigen Minuten zerstört, die gleiche Menge Indigotinctur aber, nur mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, kann tagelang mit 10 Grm. Jodlösung zusammengemischt sein, ohne in merklichem Grade entblätzt zu werden, obwohl mittelst Stärkekleisters die Anwesenheit freien Jods in einem solchen Gemische noch leicht sich nachweisen lässt. 10 Grm. Indigolösung mit einem Tropfen Salzsäure und 10 Grm. Jodwasser vermischt, erscheinen erst im Laufe einiger Stunden völlig entblätzt, und beifügen will ich noch, dass auch die kräftigeren unorganischen und organischen Sauerstoffsäuren ähnlich der Salzsäure wirken. Aus diesen Thatsachen geht daher hervor, das schon kleine Mengen freier Säuren die Bleichkraft der wässrigen Jodlösung gegenüber der Indigotinctur wo nicht völlig, doch beinahe gänzlich aufheben. Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dass mit der beschriebenen Wirkungsweise auch die von mir beobachtete Thatsache zusammenhängt, dass das Ergebniss der oben erwähnten Versuche verschieden ausfällt, je nachdem die dabei angewendete Indigotinctur wie gewöhnlich noch sehr sauer ist oder aber (durch Alkalien) abgestumpft ist. Wie man leicht einsieht, wird im ersten Fall das Chlorwasser rascher zerstörend auf die zugefügte Indigolösung einwirken, als diess im letzteren geschieht, und umgekehrt wird auf eine noch merklich saure Indigolösung das Jodwasser keine merkliche Bleichwirkung mehr hervorbringen, während es die abgestumpfte Tinctur leicht zerstört. Wer daher die oben erwähnten Versuche wiederholen und bestätigt finden will, der muss sich einer Indigolösung bedienen, die keine freie Schwefelsäure mehr enthält.

Noch ist zu erwähnen, dass auch die löslichen Jodmetalle und namentlich das Jodkalium auf das Bleichvermögen des in Wasser gelösten Jods einen hemmenden Ein-

fluss ausüben, der jedoch weniger stark als derjenige der Säuren ist. Werden z. B. 100 Grm. der titirten Indigolösung mit 0,5 Grm. Jodkalium versetzt, so dauert es 3—4 Stunden, ehe 10 Grm. Jodlösung diejenige des Indigos völlig zerstört haben, während erwähntermaassen bei Abwesenheit des Jodsalzes diese Wirkung in eben so viel Minuten hervorgebracht wird.

Was das Verhalten des Broms betrifft, so steht daselbe nahezu in der Mitte zwischen demjenigen des Chlors und Jods, wie diess in so vielen anderen Beziehungen der Fall ist. Hat man es mit einer wässrigen Bromlösung zu thun, die so ist, dass 1 Grm. derselben hinreicht, um 100 Grm. der titirten Indigolösung zu zerstören, so wird 1 Grm. solchen Bromwassers nur wenig mehr als 100 Grm. der gleichen Indigolösung entbläuen, selbst wenn diese auch vorher stark mit Salzsäure u. s. w. versetzt worden, woraus erhellt, dass die Anwesenheit der Säuren das Bleichvermögen des Broms nur in einem so schwachen Grade steigert, dass dasselbe beinahe unverändert bleibt; wobei jedoch nicht unerwähnt bleiben darf, dass die angesäuerte Indigolösung doch etwas rascher als die ungesäuerte durch das Bromwasser entbläut wird.

Was die besprochenen Beziehungen der drei Salzbildner zu den Säuren betrifft, so könnte man das Brom als neutral bezeichnen, während vom Chlor und Jod sich sagen lässt, dass das Verhalten des einen genau das Gegentheil von demjenigen des anderen ist.

Chlorkalk. Dass die unterchlorigsauren Salze ein ausgezeichnetes Bleichvermögen besitzen, ist eine der bekanntesten Thatsachen der Chemie; nach meinen Beobachtungen äussert sich aber dasselbe je nach Umständen auf verschiedenartige Weise, und man kann sagen, dass die Hypochlorite gegenüber der Indigolösung ganz ähnlich dem freien Chlor sich verhalten, d. h. die Bleichkraft der genannten Salze erhöht. Enthält die Versuchsindigolösung keine freie Schwefelsäure, so wird dieselbe von den gelösten Hypochloriten, z. B. vom Chlorkalk, wie von dem reinen Chlorwasser, nicht so rasch als die angesäuerte Tinctur zerstört. Brauchen z. B. 150 Grm. einer abgestumpften Indigolösung

eine Stunde Zeit, um durch 1 Grm. einer bestimmten Chlor-kalklösung völlig zerstört zu werden, so wird eine gleiche Menge dieser Hypochloritlösung 250 Grm. unserer Indigtinctur in wenigen Secunden zu entbläuen vermögen, falls letztere vorher mit HCl u.s.w. angesäuert worden. 250 Grm. angesäuerter Tinctur, ebenfalls mit 1 Grm. unserer Chlor-kalklösung vermischt, können stundenlang stehen, ohne sich völlig zu entbläuen, und thun nun diess nicht mehr selbst bei Zusatz von Salzsäure, was beweist, dass in dem Gemisch kein Chlorkalk mehr enthalten ist.

Wenn nun obigen Angaben gemäss die freien Säuren das Bleichvermögen des Chlorkalk erhöhen, so erklärt sich diese Thatsache leicht aus dem Einflusse, den die gleichen Säuren auf die Bleichkraft des reinen Chlorwassers ausüben, worauf auch immer ein solcher Einfluss beruhen mag. Da die Chlorkalklösung neben einem Hypochlorit auch noch Chlorcalcium enthält, so wird durch die Einwirkung der Säuren auf diese beiden Salze das in ihnen enthaltene Chlor entbunden, dessen Bleichkraft dann unter dem Einflusse der vorhandenen freien Säure gesteigert wird, so dass es im Grunde die gleiche Sache ist, ob man durch reines Chlorwasser oder durch Chlorkalk die gehörig angesäuerte Indigolösung zerstört.

Schlussbemerkung. Nach Darlegung der sonderbaren, die Salzbildner betreffenden Thatsachen wird man vielleicht erwarten, dass ich eine Erklärung derselben versuche; aus naheliegenden Gründen thue ich diess nicht und beschränke mich auf die einzige Bemerkung, dass die Mehrzahl der oben beschriebenen Reactionen auf Verbindungszustände des Chlors, Broms und Jods hindeutet, über welche wir dermalen noch wenig Sichereres zu sagen vermögen.

III.

Ueber die Veränderung der Farbe der Indigolösung, durch die löslichen Quecksilberoxydsalze verursacht.

Obwohl die nachstehenden Angaben von keiner besonderen Bedeutung zu sein scheinen, so glaube ich sie doch

an die obigen Mittheilungen reihen zu sollen, weil dieselben nach meinem Dafürhalten Bezug auf einige der vorhin besprochenen Thatsachen haben und daher später zur Erklärung der bis jetzt noch so rätselhaften Erscheinungen Einiges beitragen können. Lässt man in 100 Grm. Wasser, durch Indigolösung nicht ganz bis zur Undurchsichtigkeit geblaut, einige Tropfen einer concentrirten Lösung salpeter- oder essigsaurer Quecksilberoxyds fallen, so erhält man ein Gemisch, welches grün gefärbt und auch heller als das reine Indigowasser ist. Die grüne Färbung dieser Flüssigkeit wird aber sofort wieder in die ursprünglich rein blaue übergeführt durch die löslichen Haloidsalze des Chlors, Broms und Jods, wie auch durch die Wasserstoffsäuren dieser Stoffe und eben so durch die stärkeren unorganischen oder organischen Säuren, nicht aber durch die reinen Sauerstoffsalze, z. B. durch Kalisalpeter u. s. w. Beifügen will ich noch, dass das gelöste Quecksilberchlorid zwar auch in ähnlicher Weise farbenverändernd auf die Indigolösung einwirkt, aber in einem viel schwächeren Grade, als diess die beiden anderen Quecksilberoxydsalze thun.

IV.

Einige Notizen über das Chlorbrom.

Gleiche Raumtheile stark braunroth gefärbter wässriger Bromlösung von 1 p.C. Br-Gehalt und mit Chlor gesättigten Wassers liefern ein hellgelbes Gemisch, dem man durch eine Reihe von Mitteln das Chlor entziehen und eben dadurch die ursprüngliche Färbung der Bromlösung wieder hervorrufen kann.

Fein zertheilter Schwefel (*Lac Sulphuris*) oder Phosphor, Zink- oder Eisenfeile mit unserem Gemisch nur kurze Zeit geschüttelt, färben dasselbe wieder braunroth oder machen es bei längrem Schütteln gänzlich farblos. Ebenso verhalten sich das Stickoxyd, die Untersalpetersäure, die schweflige, unterphosphorige, phosphorig-arsenige, Klee- und Ameisensäure, das Wasserstoffsperoxyd, Ammoniak, wie

auch die wässrigen Lösungen der Eisen- und Zinnoxydusalze.

Die durch die erwähnten Substanzen bewirkte Bräunung der gelben Chlorbromlösung beruht selbstverständlich auf einer Chlorentziehung: der Phosphor, das Zink u. s. w. verbinden sich zuerst mit dem Chlor und machen dadurch das Brom frei, in Folge dessen das Gemisch sich bräunt. Bei längerer Einwirkung jener Materien gehen dieselben auch eine Verbindung mit dem Brom ein, was die vollständige Entfärbung unserer Flüssigkeit nach sich zieht. Die Bräunung des Gemisches, durch NO_2 oder NO_4 verursacht, beruht auf der Oxydation dieser Stickstoffverbindungen zu Salpetersäure, zu welchem Vorgang die heutige Theorie den hierfür nöthigen Sauerstoff aus dem vorhandenen Wasser beziehen muss, dessen H sie zunächst mit dem Chlor zu Salzsäure sich verbinden lässt. Bei weitergehender Einwirkung von NO_2 und NO_4 auf die besagte Lösung werden diese ebenfalls zu NO_5 oxydiert unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure, weshalb die anfänglich eingetretene Bräunung unseres Gemisches verschwindet.

Kaum ist nöthig zu bemerken, dass durch SO_2 , PO_3 u. s. w. das in der gelben Flüssigkeit enthaltene Brom derschallt in Freiheit gesetzt wird, weil die schweflige Säure u. s. w. den heutigen Ansichten gemäss durch den Sauerstoff des Wassers zu Schwefelsäure u. s. w. oxydiert wird und der H dieses Wassers zunächst mit dem Chlor sich verbindet, wobei es sich von selbst versteht, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von SO_2 u. s. w. auch diese zu SO_3 sich oxydiert unter Bildung von HBr .

Eben so leicht erklärt sich die durch Ammoniak hervorgebrachte Wirkung. Wird hiervon nicht zu viel zu der Chlorbromlösung gefügt, so wirkt in bekannter Weise nur das Chlor auf das Ammoniak ein, bei einem Ueberschusse des letzteren erleidet auch dieses von Seiten des Broms eine ähnliche Zersetzung, was natürlich die gänzliche Entfärbung unseres Gemisches zur Folge haben muss.

Von der Oxalsäure wissen wir, dass sie in Chlorwasser zu Kohlensäure oxydiert wird unter Bildung von HCl , während jene Säure unter sonst gleichen Umständen in der

wässrigen Bromlösung so gut als unverändert bleibt; weshalb sie auch die gelbe Chlorbromlösung unter Entbindung von Kohlensäure nur bräunt, selbst wenn dieselbe im Ueberschusse angewendet wird. Auch die Ameisensäure wird schon bei gewöhnlicher Temperatur vom wässrigen Chlor zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, welche Zersetzung sie übrigens auch durch das Bromwasser erleidet; da aber das Chlor zuerst auf die Ameisensäure einwirkt, so wird durch letztere die gelbe Chlorbromlösung nur gebräunt, falls man von der Säure nicht mehr anwendet, als das vorhandene Chlor zu zerstören vermag. Durch einen Ueberschuss der Ameisensäure wird die besagte Lösung bald gänzlich entfärbt.

Was das Wasserstoffsuperoxyd betrifft, welches gegenüber dem Chlorbrom die Rolle einer oxydirbaren Materie spielt, so erklärt sich dieses sonderbare Verhalten aus der früher schon von mir ermittelten Thatsache, dass HO_2 mit dem Chlor und Brom in die Wasserstoffsäuren dieser Körper und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzt. Das der Chlorbromlösung beigemischte Wasserstoffsuperoxyd wirkt in der angegebenen Weise zuerst auf das vorhandene Chlor ein, welches dann seinerseits mit weiterem HO_2 in Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff sich umsetzt, was die gänzliche Entfärbung der anfänglich gebräunten Flüssigkeit zur Folge hat.

Gewöhnlicher reiner Aether zu gleichen Raumtheilen mit der lichtgelben Chlorbromlösung zusammengeschüttelt, entzieht derselben sofort ihren ganzen Gehalt an Chlorbrom und wird unter Entfärbung jener Flüssigkeit selbst lichtgelb gefärbt. Schüttelt man nun den chlorbromhaltigen Aether mit wässriger schwefliger oder arseniger Säure, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. zusammen, so färbt sich derselbe stark gelbbraun, vorausgesetzt, die genannten Substanzen werden nicht im Ueberschusse dem Aether zugefügt, in welchem Falle er selbstverständlich gänzlich entfärbt wird. Wie man leicht einsieht, hängen mit den erwähnten Reactionen auch die folgenden zusammen. So wenig als das Chlorjod den Stärkekleister bläut, vermag das Chlorbrom denselben gelbroth zu färben; wenn man

daher den durch reines Brom gefärbten Kleister mit Chlorwasser zusammenmisch, so wird er augenblicklich beinahe farblos; um aber seine rothgelbe Färbung wieder anzunehmen durch alle die Mittel, welche die gelbe Chlormlösung bräunen, wie z. B. durch die schweflige Säure u. a. w., wobei es sich wieder von selbst versteht, dass diese Mittel nicht im Ueberschuss angewendet werden dürfen.

LXXVI.

Titrirmethode für Kupfer und Nickel und für Kupfer und Zink.

Von

Dr. C. Künzel.

Eine ammoniakalische Lösung, die ein mol Kupfer enthält, reagirt noch ganz deutlich auf frisch gefälltes und feuchtes Schwefelzink, letzteres bräunend, indem sich Zink löst, während Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird. Schwefelzink oder Schwefelnickel zersetzen sich augenblicklich in einer heissen ammoniakalischen Lösung von Kupfer. Eine Lösung, die mol Schwefelnatrium enthält, reagirt noch ganz deutlich auf eine ammoniakalische Silberlösung oder eine Lösung von Nitroprussidnatrium.

Gestützt auf diese 3 Reactionen wende ich seit einiger Zeit folgende Titrilmethode für Nickel und Kupfer oder Kupfer und Zink an.

1) Schwefelnatriumlösung.

Da käufliches Schwefelnatrium meist kohlensatures Natron, unterschwefligsaures Natron, sowie auch Zweifach- und Mehrfach-Schwefelnatrium enthält, kann diess zur Titirung des Kupfers und Nickels nicht angewendet werden, denn diese Verbindungen, als Beimengungen des Schwefelnatriums, würden zu grossen Ungenauigkeiten in nachstehender Ana-

lyse durch titrte Lösung Veranlassung geben. Ich bereite das Schwefelnatrium durch Uebersättigen einer Lösung von kohlensäurefreiem Aetznatron mit Schwefelwasserstoff, und um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, nachherigem Erhitzen der Lösung in einem enghalsigen Kolben. Die Lösung verdünne ich so, dass ungefähr 1 C.C. derselben 1 Centigrm. Kupfer oder Nickel fällt.

2) Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Kupfer.

Ich übersättige eine bekannte Quantität reinen in Salpetersäure gelösten Kupfers mit Ammoniak, verdünne mit Wasser und erhitze im Kölbchen zum Kochen. Zu der heissen Lösung lasse ich nun unter stetem Umschütteln so lange von der Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der zur Titrirung verwendeten Lösung nicht mehr auf feuchtes frisch gefälltes Schwefelzink reagirt, d. h. es nicht mehr braun färbt. Das Schwefelzink als Indicator für die Ausfällung des Kupfers bereite ich wie folgt: Ich löse gewöhnliches Zink in Salzsäure, übersättige mit Ammoniak und kuche mit wenig Schwefelzink, um Blei, was käufliche Zinksorten fast ohne Ausnahme enthalten, vollkommen auszufällen. Die vom Blei befreite ammoniakalische Lösung wird filtrirt und mit so viel Schwefelnatriumlösung versetzt, dass noch eine geringe Menge Zink in Lösung bleibt. Dieser Brei von Schwefelzink mit überschüssiger Zinklösung wird auf mehrfach über einander gelegte platte Filtrerpapiere gegossen und darauf so gleichmässig als möglich vertheilt. Hat das Papier die Lösung etwas angezogen, so ist die weisse feuchte Schwefelzinkschicht für den angegebenen Gebrauch geeignet.

3) Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Nickel.

Es wird ebenfalls eine bekannte Menge in Säure gelösten Nickels mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, mit Wasser verdünnt, und nun so viel Schwefelnatriumlösung zugesetzt, bis ein Tropfen der zur Titrirung verwendeten Lösung eine ammoniakalische Lösung von Silber schwach bräunt oder Nitroprussidnatrium röhret, d. h. bis alles Nickel gefällt ist und man einen geringen Ueberschuss von Schwei-

fehnatrium in Lösung hat. Da nun aber frisch gefälltes Schwefelnickel eine Silberlösung bräunt und eine Nitroprussidnatriumlösung röthet, muss das Schwefelnickel durch Filtriren entfernt werden; filtriren kann man natürlicherweise nach jedem $\frac{1}{16}$ C.C. zugesetzter Schwefelnatriumlösung nicht, weshalb ich folgende Miniaturfiltrirmethode anwende: Ich tauche einen ganz schmalen Streifen weisses Fliesspapier wenig in die Lösung, alles auf der Lösung etwa schwimmende Schwefelnickel bleibt an dem äussersten Rande des Papierstreifens, während sich die klare Lösung weiter das Papier hinauf zieht. Auf diese feuchte Stelle des Papiers, die kein schwarzes Schwefelnickel enthält, tupfe ich mit einem Glasstabe die Silberlösung oder die des Nitroprussidnatriums.

4) Titrirung der Schwefelnatriumlösung für Zink.

Es könnte diese geschehen, indem man sich als Indicator ebenfalls der Silberlösung wie bei der Titrirung für Nickel bediente, doch ist diess für das Zink weniger genau, da das Schwefelzink als lockerer Niederschlag leichter vom Papier aufgesogen wird, und hauptsächlich weil man das weisse auf dem weissen Fliesspapier aufgesogene Schwefelzink zu schwer bemerken kann. Es ist rathsamer für das Zink, als Indicator reines Nickelchlorür anzuwenden, in der Weise, wie man diess schon seit mehreren Jahren nach meiner Angabe in allen belgischen Zinkhütten für die Gehaltsbestimmung der Zinkerze anwendet.

Die Titrirung der Lösung ist dann richtig, wenn man aus dem mit Kupfer gefundenen Titer der Schwefelnatriumlösung und den Aequivalenten durch Berechnung für Nickel oder Zink fast genau denselben Titer erhält als man durch den Versuch mit letzteren Metallen gefunden hat.

5) Titrirung von Kupfer und Nickel.

Das Erz, der Stein, die Legirung oder bei Speisen, die durch bekanntes Schmelzen und Auswaschen des Schmelzproductes erhaltenen arsenfreien Metalloxyde werden in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand

auf etwa $120-150^{\circ}$ erhitzt, um Kieselsäure vollkommen abzuscheiden. Von den eingetrockneten und durch Zusatz von Salzsäure in Wasser gelösten Chlormetallen wird Eisen durch Kochen mit essigsaurem Natron, Digeriren mit kohlensaurer Baryt, oder wenn weniger Genauigkeit und grössere Schnelligkeit erforderlich ist, durch Ammoniak abgeschieden. Die eisenfreie (auch vom Baryt befreite) Lösung wird stark mit Ammoniak versetzt, im Kölbchen zum Kochen erhitzt und so lange unter stetem Umschütteln mit der titrirten Schwefelnatriumlösung versetzt, bis ein Tropfen der zu titrirenden Metallösung nicht mehr, wie oben angegeben, auf das Schwefelzink reagirt, d. h. bis alles Kupfer gefällt ist. — Man notirt die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung und berechnet daraus den Kupfergehalt. Nun fährt man fort Schwefelnatriumlösung zuzusetzen bis die zu titrirende Metallösung eine Spur freies Schwefelnatrium enthält, wovon man sich auf die Art und Weise überzeugt, wie oben bei der Titirung der Schwefelnatriumlösung für Nickel angegeben wurde. Aus den zur Nickelfällung verbrauchten Cubikcentimetern titrirter Schwefelnatriumlösung wird der Nickelgehalt berechnet.

6) Titirung von Kupfer und Zink.

Man verfährt auf dieselbe Weise wie für Kupfer und Nickel angegeben wurde, nur dass man sich als Indicator für die Ausfällung des Zinks, wie angegeben, besser des Nickelchlorürs bedient.

Die Methode giebt bei genauen Arbeiten für Kupfer Fehlerdifferenzen von höchstens $\frac{1}{4}$ p.C., für Nickel von höchstens $\frac{1}{2}$ p.C. und für Zink von höchstens $\frac{1}{3}$ p.C.

Val Benoit (Lüttich), den 28. April 1863.

LXXVII.

Die Diffusion der Gase, ein Mittel zur Unterscheidung der scheinbaren und wirklichen Dampfdichte chemischer Verbindungen.

Von

A. Wanklyn und J. Robinson.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welcher beim Erhitzen einer chemischen Verbindung sich bildet, ist nicht nothwendig das spec. Gew. des Gases dieser Verbindung; bisweilen ist sie nur die mittlere Dichte der Zersetzungspuncte. Einige der bestgekannten Substanzen, wie Schwefelsäurehydrat, Ammoniaksalze und Phosphorchlorid, PCl_5 , erleiden beim Verdampfen Zersetzung, und ihre scheinbare Dampfdichte ist daher nichts anderes als die Dampfdichte ihrer Zersetzungspuncte. In solchen Fällen, wo scheinbare Dampfdichte von wirklicher zu unterscheiden ist, machen wir eine Diffusionsanalyse der betreffenden Gase. Diese Methode, Fragen der Art zu beantworten, wurde durch Einen von uns schon vor einiger Zeit vorgeschlagen (s. dies. Journ. LXXXVIII, 337).

Bei der praktischen Ausführung beschlossen wir zunächst, nicht durch ein poröses Diaphragma, sondern nach Graham's ursprünglichem Verfahren durch eine einfache Oeffnung oder ein kurzes Rohr die Diffusion vor sich gehen zu lassen. Abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten, die ein poröses Diaphragma in hohen Temperaturen darbietet, so ist es immer ein unangenehmer Einwand, der gegen die Folgerichtigkeit auf solchem Wege erhaltenen Resultate erhoben wird.

Unser Entschluss, poröse Substanzen zu vermeiden, ist keineswegs durch Pebal's Mittheilung über die Diffusion des Salmiakgases durch Asbest erschüttert worden. Denn was ist leichter, als das ein fein vertheiltes Silicat (ein Salz einer Säure von unbegrenztem Sättigungsvermögen) Ammoniaksalze in höherer Temperatur zu zersetzen im Stande sei?

Der zu unseren Versuchen dienende Apparat ist sehr einfach. Er besteht aus zwei Kolben, *A* und *B*, von denen letzterer lose über den Hals des ersten geschoben ist und ein angeschmolzenes Rohr *c* besitzt. In *A* befindet sich die Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, *B* wird durch das Rohr *c* mit demjenigen Gas gespeist, in welches die Diffusion stattfinden soll. Man lässt das Gas (z. B. trockne Luft) durch *c* fort dauernd in langsamem Strom eintreten, durch den Raum zwischen den beiden Hälften tritt es aus. Während der Zeit des Versuchs wird der ganze Apparat über der Verdichtungstemperatur des Gases durch ein Luftbad erhalten.

Wenn die Diffusion hinlängliche Zeit gedauert hat, lässt man den Apparat erkalten und analysirt den Inhalt des Kolbens *A*, um zu sehen, ob die Diffusion in der Zusammensetzung des Gases eine Änderung bewirkt hat.

Wir benutzten als *A* einen Kolben von etwa 500 C.C. Inhalt mit einer Mündung des Halses von 10 Millim. Durchmesser. Die Capacität von *B* war 100 C.C.

Die erste untersuchte Substanz war Schwefelsäure, welche in hoher Temperatur sich in Anhydrid und Wasser zerlegt. Da Wassergas leichter ist als das Gas der wasserfreien Schwefelsäure, so musste ersteres schneller diffundiren als letzteres, also musste der Rückstand an wasserfreier Schwefelsäure reicher werden nach beendigter Diffusion.

In einem Versuche wandten wir eine Säure an, welche aus

95 Th. erstem Hydrat H_2S und

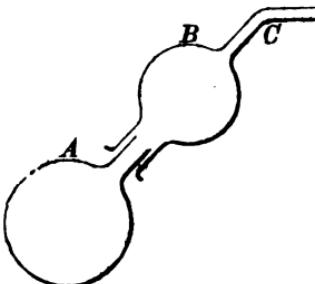
5 " Wasser

bestand. Nach einstündigter Diffusion bei etwa 520° C. bestand die rückständige Säure aus

60 Th. erstem Hydrat und

40 Th. wasserfreier Schwefelsäure.

In einem zweiten Versuch benutzten wir eine Säure, welche



99 Th. erstes Hydrat,

1 „ Wasser

enthieilt und der Rückstand nach einer kürzeren Diffusion bei 445° C. bestand aus

75 Th. erstem Hydrat,

25 „ wasserfreier Schwefelsäure.

In beiden Versuchen enthielt der Rückstand von der Diffusion einen Antheil Krystalle und bestand ausserdem aus stark rauchender Säure.

Unsere nächsten Versuche umfassten das Phosphorchlorid, welches sich in der Hitze in Phosphorchlorür und Chlor zersetzt. Das angewandte Chlorid enthielt 84,67 p.C. Chlor (es sollte 85,13 enthalten), und gab mit Jodkaliumlösung und Kleister keine blaue Färbung, auch fällte es Sublimatlösung nicht (war also frei von Phosphorchlorür).

Beim ersten Versuch diffundirten wir es $\frac{1}{2}$ Stunden lang bei etwa 300° C. in eine Kohlensäureatmosphäre. Der Rückstand von der Diffusion, in Wasser gelöst und mit Quecksilberchlorid und etwas Salzsäure versetzt, gab 0,0175 Grm. Calomel.

Beim zweiten Versuch dauerte die Diffusion 2 Stunden bei etwa 300° C., und der Betrag an Calomel im Rückstand war 0,0285 Grm.

Die Bildung von Quecksilberchlorür findet nur in der Anwesenheit von Phosphorchlorür ihre Erklärung, überdiess wurde in dem entweichenden Gas freies Chlor aufgefunden. Lässt man Phosphorchlorid in Luft statt in Kohlensäure diffundiren, so tritt Oxydation ein und der Rückstand fällt Quecksilberchloridlösung nicht.

Wir sind mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und werden in Kurzem die Resultate davon, betreffend die Dämpfe verschiedener Substanzen, mittheilen.

Heidelberg, den 5. März 1863.

LXXVIII.

Notizen.

1) Ueber das Bibromtyrosin.

Das Tyrosin vereinigt sich nach E. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 281) direct leicht mit Brom, wenn man beide unter einer Glocke neben einander stellt. Es entwickelt sich Bromwasserstoff und das völlig mit Brom gesättigte Tyrosin ist gelblichkrystallinisch und besteht bei 100° getrocknet aus bromwasserstoffsaurem Bibromtyrosin. Dieses Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, zersetzt sich aber in kochendem, indem das schwerlöslichere Bibromtyrosin sich ausscheidet.

Dieses bildet aus concentrirten Lösungen feine glänzende weisse Nadeln, aus verdünnten durchsichtige glasglänzende Prismen des rhombischen (zweigliedrigen) Systems, welche an der Luft Wasser verlieren und matt werden. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6 + 4\dot{H}$ und giebt seinen Wasser gehalt bei 120° vollständig ab. Von Wasser bedarf es zu seiner Lösung 26 Th. kochendes und 218 Th. von 16° C., die Lösung schmeckt bitterlich und reagirt sauer. In Wein geist löst es sich schwer, in Aether gar nicht; dagegen leicht in den ätzenden und kohlensauren Alkalien, in Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich in Binitrotyrosin, welches sich in goldgelben Blättchen ausscheidet, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löst und mit Baryt die bekannte granatrote Verbindung liefert. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe und giebt mit Kalk neutralisiert die Piria'sche Tyrosinreaction.

Erhitzt man das Bibromtyrosin über 120° , so bräunt es sich, blätzt sich auf und verbrennt unter dem Geruch von Phenylverbindungen.

Natriumamalgam entzieht dem Bibromtyrosin seinen Bromgehalt vollständig, Silberoxyd oder Silber nicht.

Das Bibromtyrosin ist wie das Tyrosin bald Base bald Säure, es verbindet sich mit Säuren, wie mit Metalloxyden, aber leichter lassen sich die Verbindungen mit Säuren rein darstellen.

Die Verbindungen mit Alkalien und Erden sind zu leicht löslich, als dass man sie krystallisiert erhalten könnte, und die schwer lösliche Bleiverbindung ist ein Gemisch. Unter den Verbindungen mit Metalloxyden sind nur die mit Silberoxyd leicht rein zu gewinnen.

Das Bibromtyrosin-Silber existiert in zweierlei stöchiometrischen Verhältnissen. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Silbernitrat mit einer gesättigten ammoniakalischen von Bibromtyrosin, so fällt ein krystallinischer weisser Niederschlag $C_{18}H_9Ag_2Br_2NO_6 + 4H$, der bei 100° wasserfrei wird und mit Salpetersäure in Bromsilber und Binitrotyrosin sich zerlegt.

Das Filtrat von der Darstellung dieser Silberverbindung liefert bei Neutralisation mit Salpetersäure einen neuen Niederschlag, der wahrscheinlich die Verbindung $C_{18}H_9AgBr_2NO_6$ im Gemenge mit der ersteren enthält.

Schwefelsaures Bibromtyrosin krystallisiert in sternförmig gruppierten Prismen $(C_{18}H_9Br_2NO_6)_2S_2O_6 + 2H$ aus einer mit der Base kalt gesättigten verdünnten Schwefelsäure bei freiwilligem Verdunsten. Die Krystalle lösen sich in Wasser und Weingest, röthen Lakmus und sind wasserfrei.

Bromwasserstoffsäures Bibromtyrosin erhält man entweder direct oder auf die oben beschriebene Weise bei der Darstellung des Bibromtyrosins. Das Salz ist wasserfrei, schmeckt sauer, löst sich in Wasser und Weingest und kann, wenn zuvor gut lufttrocken gemacht, ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden; anderfalls zersetzt es sich. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6HBr$.

Salzsaures Bibromtyrosin bereitet man auf directe Weise. Es besteht aus $C_{18}H_9Br_2NO_6HCl + 3H$, verliert sein Wasser bei 120° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das vorhergehende Salz.

2) Ueber die Löslichkeit des Stärkemehls und sein Verhalten zum polarisirten Licht

hat W. Kabsch (Zürich 1862) eine Arbeit veröffentlicht, deren Hauptresultate der Verf. mit folgenden Worten selbst zusammenfasst:

1) Durch Einwirkung von Wärme auf die Stärkekörper werden in den Polarisationserscheinungen derselben gewisse Veränderungen hervorgebracht.

2) In Beziehung auf die Farbenänderung einer senkrecht zur optischen Axe geschliffenen Bergkrystallplatte beim Drehen des Zerlegers verhalten sich Stärkekörper wie Cellulose unter Umständen theils rechtsdrehend, theils linksdrehend.

3) Die Bezeichnungen, optisch positiv und optisch negativ, sind der mannigfachen, keiner Gesetzmässigkeit unterworfenen Ausnahmen und Unregelmässigkeiten wegen nur mit grösster Einschränkung zu gebrauchen.

4) Die doppeltbrechenden Eigenschaften thierischer und pflanzlicher Körper werden allerdings durch eine bestimmte reihenweise Anordnung der Moleküle bedingt, dieselbe ist aber nicht so regelmässig, dass man, wie bei den Krystallen, von gesetzmässig verlaufenden optischen Axen sprechen kann.

5) Es giebt eine Anzahl Körper, die die Stärke in der Kälte schon stark aufquellen, ohne sie zu lösen. Diess sind namentlich sämmtliche leichter löslichen Haloidsalze; andere Salze verhindern die Kleisterbildung mehr oder weniger je nach der Concentration der Lösung.

6) Durch Glycerin wird nach anhaltendem Erhitzen die Stärke vollkommen in Lösung übergeführt, aus welcher sie durch Weingeist wieder niedergeschlagen werden kann, aber nicht mehr mit ihren alten Eigenschaften, sondern als eine lösliche Modification, welche mit Delffs Amylogen identisch zu sein scheint.

7) Die Stärke löst sich in Speichel und anderen Fermenten vollkommen auf.

8) Man ist nicht berechtigt anzunehmen, dass die Stärke aus zwei verschiedenen Stoffen bestehe, von denen

der eine, die eigentliche Stärkesubstanz, in Speichel (Nägeli, v. Mohl), in verdünnten Säuren (Melsens) und beim Zerreiben in kaltem Wasser (Reinsch, Jessen, Delffs etc.) löslich sein soll, während der andere (Cellulose nach Nägeli oder Farinose nach v. Mohl) in obigen Medien für unlöslich gehalten wird.

9) Die Stärke muss vorläufig als nur aus einem Stoffe von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ bestehend betrachtet werden. Sie zeigt sich dem Auge unter dem Mikroskop zuerst als sehr kleine solide Körner von einer scheinbar körnigen Masse, welche während des Wachsthums mehr oder weniger sich verdichtet und in Schichten absetzt. Diese Schichten und namentlich die äusserste und dichteste Schicht widerstehen allen Angriffen chemischer Agentien länger und kräftiger als die weniger dichte Bildungsmaße, von der sie überall umgeben und vollständig durchdrungen sind.

3) Asparagin in der Schwarzwurzel.

Aus der Wurzel von *Scorzonera hispanica* hatte Leykauf Krystalle erhalten, welche Klincksieck auf v. Gorup's Veranlassung analysirte und für Asparagin erkannte, womit sie auch äusserlich die vollständigste Aehnlichkeit hatten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 291).

Directe Versuche ergaben, dass vermittelst der Dialyse sich aus dem Extract der Schwarzwurzel leicht Asparagin gewinnen lässt und die Ausbeute (6 Grm. aus 2 Pfd. frischer Wurzel) ist so reichlich, dass jene Wurzel zur Gewinnung des Asparagins aus ihr empfohlen werden kann.

4) Ueber das Anilinroth.

Erhitzt man nach G. Delvaux (*Compt. rend. t. LVI*, p. 445) während 6—8 Stunden auf ungefähr 150° C. ein Gemisch aus trocknem salzaurem Anilin und Anilin (gleiche Äquivalente), so bildet sich eine gewisse Menge Fuchsin

(in diesem Falle salzsaurer Rosanilin), welches durch Wasser aus der Masse ausgezogen werden kann. Man kann das Gemisch bereiten aus käuflicher Salzsäure und Anilin; das Anilinroth entsteht, wenn das Wasser durch Erhitzen entfernt ist.

Uebrigens geben alle Salze des Anilins beim Erhitzen mit Anilin auf 150° Fuchsin (Rosanilinsalze). Das trockne schwefelsaure Anilin wird beim Erhitzen auf 200—220° blauschwarz und die Masse giebt an Wasser gleichfalls Fuchsin ab (schwefelsaures Rosanilin in diesem Falle).

Durch eine merkwürdige Reaction erhielt der Verf. bedeutende Mengen Farbstoff. Man mischt trocknes salzsaurer Anilin mit Sand, Flusspath, gelatinöser Kieselsäure oder anderen indifferenten Körpern, erhitzt 3 Stunden auf 180° und zieht mit Wasser den Farbstoff aus. Noch reicher ist die Ausbeute, wenn man 1 Aeq. trocknes salzsaurer Anilin mit dem 10fachen Gewicht trocknen Sand und 1 Aeq. Anilin mischt und während 15 Stunden auf 110—120°, oder während 5—6 Stunden auf 150° oder noch besser während 2—3 Stunden auf 180° erhitzt. Man zieht den Farbstoff mit kochendem Wasser aus, der schwarze unlösliche Rückstand löst sich mit rother Farbe in Alkohol, er enthält daher noch Farbstoff und man kann auch diesen gewinnen, wenn man den Rückstand mit einem Alkali (Ammoniak, Natron, Kalk) behandelt und dann durch eine Säure sättigt; die anfangs farblose Flüssigkeit wird dadurch roth.

5) Ueber arsenhaltigen Schwefel der Solfataren bei Neapel, sowie über die Darstellung des Selens

macht T. L. Phipson (*Compt. rend. t. LV*, p. 108) folgende Mittheilungen:

Der arsenhaltige Schwefel ist orangegelb und theilweise löslich in Schwefelkohlenstoff (verschieden vom krystallisirten sicilianischen Schwefel, der sich völlig in diesem Mittel löst). Er enthält Selen und Arsenik, letzteres in grosser Quantität. Die Analyse gab:

Schwefel	87,600
Arsen	11,162
Selen	0,264
	99,026

oder richtiger:

Schwefel	80,458
Schwefelarsen AsS ₂	18,304
Selen	0,264
	99,026

In der Hitze ist derselbe bis auf eine Spur einer schwarzen Substanz flüchtig, die unlöslich in Salpetersäure ist und vor dem Löthrohr Kieselsäurereaction giebt.

Von 87,600, dem Totalgehalt an Schwefel in dieser Substanz, lösen sich 64,26 leicht in Königswasser, die übrigen 23,34 Theile selbst nicht nach zweistündigem Kochen damit.

Um Selen aus diesem Schwefel zu gewinnen, löst man in Königswasser, filtrirt die verdünnte Lösung vom Ungleisten ab und setzt einige Krystalle von schwefligsaurem Natron zu, bis deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Nach Verlauf von 48 Stunden ist alles Selen als rosenrothes Pulver gefällt. Der Verf. erhielt so 0,3—0,4 p.C. Selen vom angewendeten Schwefel. Wenn man statt die Substanz mit Königswasser zu oxydiren sie mit kohlen-saurem Natron und Salpeter schmilzt, so erhält man nicht alles Selen.

6) Neue Siliciumverbindungen.

Beim Schmelzen von Chlorecalcium und Fluorkiesel-natrium mit kleinen Stücken Natriums erhielt Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 255) eine Verbindung von *Calcium* mit *Silicium*, welche dunkeleisenschwarze, graphitähnliche, halbmetallglänzende cylindrische Säulchen bildete, gleich gewissen Glimmerkrystallen. Diese liessen sich senkrecht auf ihre Längsaxe in eine grosse Anzahl dünner Scheibchen zerdrücken, welche in Luft und Wasser unveränderlich sind. Salzsäure greift dieselben unter heftiger Wasserstoffentwickelung an und verwandelt sie mit Beibehaltung der Form in eine schwefelgelbe Substanz.

Diese scheint das *Hydrat* eines neuen *Siliciumoxyds* zu sein. Die kleinen schwefelgelben durchscheinenden Blättchen werden feucht, an der Luft nach und nach weiss, entzünden sich beim schwachen Erhitzen und verbrennen mit leuchtender Flamme zu einem Gemenge von Kieselsäure und amorphem Silicium. In einer Röhre erhitzt entwickeln sie selbstentzündliches Kieselwasserstoff und hinterlassen Kieselsäure und amorphes Silicium in dunkelbraunen Blättchen.

Mit verdünntem Ammoniak zersetzen sie sich unter Aufschäumen und Wasserstoffentwickelung in gelatinöse Kieselsäure, mit concentrirtem Ammoniak entzünden sie sich. Ebenso mit Natronlauge. Flussäure greift sie nicht an.

7) Wirkung der Terpentinöldämpfe auf Menschen und Thiere.

Chevreul (*Compt. rend. t. LIII, p. 111*) berichtet über einige Versuche Leclaire's diesen Gegenstand betreffend Folgendes:

Leclaire schloss Thiere in 1 Cub.-Meter grosse Kästen ein, die mit durch Terpentinöl verdünnter Bleiweiss- oder Zinkweissölfarbe ausgestrichen waren. Es zeigte sich: 1) dass die Thiere nicht wesentlich litten, wenn ein Luftstrom durch den Raum ging, 2) dass sie dagegen litten in den ersten 12 Stunden, wenn der Luftzutritt abgeschlossen wurde, sie sich aber allmählich wieder erholten und keines der Dauer der Versuche unterlag, 3) dass kein Thier in den Kästen litt, nachdem die Oelfarbe trocken war.

Der Verf. schliesst daraus, dass die Dämpfe von Terpentinöl, wie sie durch Oelfarbenanstriche in Wohnungen ausgehängt werden, weder für die Maler, noch für Personen, die in solchen Räumen wohnen, schädlich sind, wenn ein Luftstrom in dem Raum existiert, und dass der Anstrich nach dem Trocknen selbst bei Mangel an Luftwechsel ungefährlich ist.

Leclaire fand ferner, dass die von frischen Oelfarbenanstrichen verbreiteten Dämpfe von destillirtem Wasser ab-

sorbirt werden und damit die bekannten Krystalle von Terpentinölhydrat bilden, sowie dass während des Trocknens eines Anstrichs mit Bleiweiss oder Zinkweiss und Mohnöl dieser mehr Dämpfe gab, die in Wasser condensirt beim Eindampfen eine dicke gefärbte Flüssigkeit hinterliessen, welche einige Mal Krystalle lieferte, als wenn man reines Leinöl gemischt mit etwas manganhaltigem Öl anwendet.

8) Umwandlung der Haut der Seidenraupe in Zucker.

Nach S. de Luca (*Compt. rend. t. LIII, p. 102*) kann die Haut der Seidenraupe, welche stickstofffrei ist und die Zusammensetzung der Cellulose hat, durch Behandlung mit Säuren und Alkalien leicht in einen gährungsfähigen Zucker umgewandelt werden.

Man kocht zu dem Zwecke mehrere Kilogrammen Seidenraupen mit concentrirter Salzsäure während einigen Stunden und wiederholt diese Behandlung drei Mal: wäscht alsdann das Product durch Decantation, kocht es mit concentrirter Kalilösung, und wäscht nun den unlöslichen Theil auf einem Trichter so lange bis das ablauende Wasser neutral ist.

Die bei 100—110° getrocknete Substanz ist ausserordentlich leicht, weiss und undurchsichtig, giebt mit Kali erhitzt keine Spur Stickstoff und verwandelt sich mit Schwefelsäurehydrat auf einem Porcellanscherben erhitzt allmählich in eine braun gefärbte dicke Flüssigkeit, ähnlich dem Pflanzenschleim. Giesst man diese Flüssigkeit in kleinen Portionen in siedendes Wasser, kocht dann noch während 1 oder 2 Stunden und neutralisiert nun die Säure durch kohlensauren Kalk, kocht abermals unter Umschütteln, und filtrirt, so giebt das im Wasserbade eingedampfte Filtrat einen syrpartigen Rückstand, der die Farbe des Caramels hat und schwach zuckerartig schmeckt. Er reducirt leicht und reichlich das weinsaure Kupferoxyd-Kali und geht mit Bierhefe in Gährung über unter Bildung von reinem Alkohol und reiner Kohlensäure.

Wird der syrpartige Rückstand in Wasser vertheilt, das mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuert ist und dann mit einer schwachen Lösung von Chlornatrium gekocht, so erhält man beim Verdampfen im Wasserbade die bekannten Krystalle von Traubenzucker-Chlornatrium, $2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot 2\text{HO} + \text{NaCl}$.

Die trockne durch Behandlung der Seidenraupen mit Salzsäure und Kali entstehende Substanz löst sich in ammoniakalischer Kupferlösung und giebt beim Neutralisiren mit Salzsäure einen weissen flockigen Niederschlag wie Baumwolle, der alle Eigenschaften der vegetabilischen Cellulose ohne Organisation hat. Er färbt sich mit Jod und Schwefelsäure, geht durch Säuren leicht in Zucker über, der mit Bierhefe gährt, die Kupferlösung reducirt und die Kochsalzverbindung giebt.

Die zu den Versuchen verwendeten Seidenraupen waren in ihrer fünften Periode und augenscheinlich alle von der herrschenden Krankheit befallen.

Die Hüllen, welche die Seidenraupen in den Cocons nach ihrer Umwandlung in Schmetterlinge zurücklassen, zeigen eine grosse Beständigkeit gegen Reagentien, sie sind trocken und hornartig und gaben, derselben Behandlung wie die Raupen unterworfen, im Allgemeinen dieselben Producte nur verhältnissmässig weniger Kohlensäure, Alkohol und in ammoniakalischem Kupferoxyd lösliche Substanz.

Diese Versuche zeigen, dass die Seide einer der Pflanzenzellulose isomere Substanz liefern kann, die bis zu einem gewissen Punkte analog dem Chitin und Tunicin ist.

9) Neues Verfahren zur Bildung von Anhydriden einbasischer Säuren.

Der Chlorwasserstoffäther giebt bei Einwirkung auf die metallischen Oxyde und Sulfure gewöhnlich Aether und Schwefeläethyl, ebenso verhalten sich seine verschiedenen Homologen. Diese Reactionen veranlassten H. Gal (*Compt. rend. t. LVI, p. 360*) zu versuchen, wie sich die Chlorüre

der Säuren unter ähnlichen Umständen verhalten. Nachstehend ist zunächst die Einwirkung der metallischen Oxyde auf die Chlortire des Acetys und Benzoys beschrieben, während die Wirkung der Sulfure auf dieselben Körper später beschrieben werden soll.

Wenn man Chloracetyl auf gelöschten und dann geglühten Kalk giesst, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein; der Kalk kann bei Anwendung von zu viel Flüssigkeit sogar zum Glühen kommen. Bleioxyd wirkt dagegen auf Chloracetyl selbst bei 100 oder 150° nur schwach ein, während der Aetzbaryt in seiner Wirkung zwischen beiden Oxyden steht.

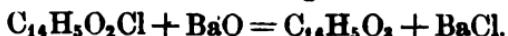
Schliesst man gleiche Aequivalente von Chloracetyl und wasserfreiem Baryt in zugeschmolzenen Röhren ein, so beginnt die Reaction schon in der Kälte und ist bei mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade vollendet. Bei der Destillation des Inhalts der Röhren steigt das Thermometer rasch und bleibt bald bei 137° stationär. Die übergegangene Flüssigkeit hat alle Eigenschaften der wasserfreien Essigsäure. 0,417 Grm. gaben 0,711 Kohlensäure und 0,220 Wasser oder C = 46,9 p.C., H = 5,9 p.C., berechnet C₄ = 47,1 und H₃ = 5,8 p.C.

Bleioxyd reagirt auf Chlorbenzoyl bei 150°; aber auch auf dieses Chlortür wirkt der Aetzbaryt am regelmässigsten. Erhitzt man gleiche Aequivalente beider auf 140—150°, so ist die Reaction nach ungefähr 20 Stunden beendigt. Die Flüssigkeit aus den noch warmen Röhren genommen erstarrt zur krystallinischen Masse, während man gleichzeitig die Bildung grosser Mengen von Chlorbaryum beobachtet. Die Krystalle destilliren über 300° und haben alle Eigenschaften der wasserfreien Benzoësäure. 0,358 Grm. Substanz gaben 0,973 Kohlensäure und 0,141 Wasser, entsprechend:

Berechnet.

C 74,1	C ₁₄ 74,3
H 4,4	H ₃ 4,4

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:



Man muss aber nach Gerhardt in dieser Reaction zwei vollständig getrennte Phasen unterscheiden. In der ersten entsteht Chlorbaryum und benzoësaurer Baryt, während in der zweiten das Chlorbenzoyl auf den entstandenen benzoësauren Baryt wirkt und Benzoësäureanhydrid austreibt.

Zum Gelingen dieser Versuche ist es nöthig, einen Ueberschuss der Oxyde zu vermeiden, weil dieser die wasserfreien Säuren zersetzen würde.

10) Bereitung des Salpetersäureäthers.

Nach J. Persoz (*Compt. rend. t. LV, p. 571*) kann man dabei die Anwendung des Harnstoffs umgehen, wenn man absoluten Alkohol auf rauchende Salpetersäure einwirken lässt. Die hierbei unter den gewöhnlichen Umständen immer eintretende Explosion wird bei dem Verfahren des Verf. vermieden, und man ist im Stande in 5—6 Minuten eine ziemliche Menge dieses Aethers darzustellen, wenn man höchst concentrirte Salpetersäure anwendet, die vollkommen frei von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen ist, und die durch Einleiten von Luft bei 35—40° von aller salpetrigen Säure befreit wurde. Sie wird hierbei farblos wie Wasser.

Von dieser Säure giesst man 2 Th. in eine mit Kältemischung umgebene Platinschale und lässt, wenn die Säure vollständig abgekühlt ist, aus einer feinen Pipette in kleinen Tropfen 1 Th. absoluten Alkohol unter Umrühren zutropfeln. Ist die Mischung vollendet, so ist die Aetherbildung geschehen. Man fügt nun ein Stück Eis zu, welches, indem es sich löst, die überschüssige Säure aufnimmt, ohne dabei Wärme zu entwickeln, wodurch der Aether zersetzt würde.

Trotz aller Vorsicht erfolgt manchmal der Alkoholzusatz zu rasch und es findet eine Oxydation statt. In diesem Fall tritt schwache Entwicklung rother Dämpfe ein, wodurch das Innere der Schale roth erscheint. Man muss dann schnell den Process unterbrechen, indem man in den Tiegel ein Stück Eis wirft, um den schon gebildeten Aether zu retten.

Hat man mehrere Quantitäten Alkohol auf solche Weise ätherificirt, so vereinigt man die Producte und wäsch't und reinigt den Aether nach dem gewöhnlichen Verfahren. Der Verf. ätherificirt auf diese Weise in einem Platingefäß von 100 C.C. Inhalt jedes Mal 20 Grm. Salpetersäure.

11) Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Salze in der Zuckerfabrikation.

Nach A. Reynoso (*Compt. rend. t. LV*, p. 575) wird der zweifach-schwefligsäure Kalk auf Cuba entweder direct bei der Zuckerfabrikation angewendet, oder man leitet schweflige Säure in dem mit Kalk gesättigten Zuckerrohrsaft. Die Resultate sind sehr befriedigend, wenn man stets in alkalischer Flüssigkeit arbeitet und nicht wie Melsens vorgeschlagen hat, mit viel Bisulfit und nicht genug Kalk. Der zweifach-schwefligsäure Kalk verhindert die Gährung, entfernt gewisse Substanzen, entfärbt die Säfte und zersetzt andere Substanzen, welche durch Kalk, Wärme oder Knochenkohle kaum zu entfernen wären. Diese Reactionen finden nur statt in Folge einer Oxydation des Bisulfits, und diese geht offenbar leichter in alkalischer Flüssigkeit vor sich; um aber gewisse Substanzen durch Kalk zu entfernen, ist auch genügende Menge des letzteren nöthig. Reynoso empfiehlt die Anwendung des schwefligsäuren Kalks mit überschüssigem Kalk angelegentlichst für die Rübenzuckerfabrikation.

Payen erinnert daran, dass Périer und Possoz mit Erfolg die Anwendung der neutralen Sulfite ($\frac{1}{2}$ pro Mille neutrales oder etwas alkalisches Natronsalz) in der Zuckerfabrikation eingeführt haben (Patent vom 1. April 1861).

Dagegen theilt F. C. Calvert (*Compt. rend. t. LV*, p. 658) mit, dass bei seinen bereits vor 10 Jahren angestellten Versuchen über die Anwendung der Sulfite und der schwefligen Säure in der Zuckerraffinerie sich gezeigt habe, dass die Sulfite den Melassen einen salzigen Geschmack ertheilen, der von Salzen der Essigsäure und an-

deren Säuren herröhrt, dass dagegen die schweflige Säure diese Nachtheile nicht zeigt, ja sogar Vortheile darbietet, indem sie die Gährung der Säfte während des Raffinirens, sowie das Färben des Syrups während der Concentration in der Leere verhindert. Sein Verfahren ist folgendes: Zu 100 Liter Syrup, wie er von den Kohlenfiltern läuft, werden 2 Liter schweflige Säure gesetzt, eine Menge, welche genügt, den Syrup bis zum Augenblick des Concentririens in der Leere vor Gährung zu schützen. Die Färbung des Syrups während der Concentration wird durch die schweflige Säure bedeutend vermindert und nach der Concentration ist alle Säure entwichen.

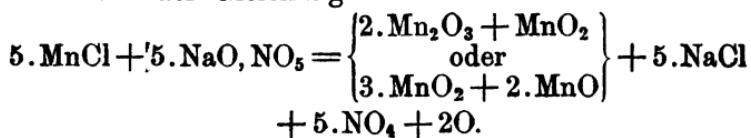
Zur Darstellung der schwefligen Säure verbrennt der Verf. Schwefel in einem kleinen Ofen, von wo aus das Gas durch abgekühlte Röhren in eine Reihe hölzerner Gefässe tritt, die mit durch Salzsäure ausgezogenen und gut gewaschenen Bimsteinstücken gefüllt sind, über welche eine zur Absorption genügende Menge Wasser läuft.

12) Neue Methode der Fabrikation der Salpetersäure.

F. Kuhlmann, Sohn, machte darüber (*Compt. rend. t. LV,* p. 246) folgende Mittheilung:

1) Wirkung des Chlormangans und verschiedener anderer Chlorüre auf salpetersaures Natron. Wenn man Natronsalpeter mit Chlormangan zersetzt, so entsteht ausser einer grossen Menge Salpetersäure oder condensirbarer salpetriger Gase, Manganoxyd, welches so reich an Sauerstoff ist, dass es von Neuem zur Chlorfabrikation dienen kann.

Die Reaction zwischen Chlormangan und salpetersaurem Natron beginnt ungefähr bei 230° . Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:



Das Gemenge von NO_4 und O bildet sich in den Condensationsgefassen mit vorhandenem Wasser zu Salpetersäure

um. Der Ueberschuss des NO_4 geht in NO_5 und NO_2 über. Ist die Luft in dem Apparate hinreichend, um alle NO_2 in NO_4 überzuführen, so wiederholt sich die erste Reaction, ist sie nicht genügend, so löst sich das NO_2 in der Salpetersäure und der Ueberschuss desselben entweicht in die Luft. Zahlreiche Versuche in irgenden Retorten gaben dem Verf. im Mittel 125—126 Th. Salpetersäure von 35° aus 100 Th. salpetersaurem Natron, d. i. eine Ausbeute, welche der nach dem gewöhnlichen Verfahren (127—128 von 100) sehr nahe kommt.

Auch Versuche mit anderen Chlorüren wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink gaben sehr hübsche Resultate; es entsteht mit diesen und salpetersaurem Natron augenblicklich Salpetersäure und Chlornatrium, oder Calcium-, Magnesium-, Zinkoxyd.

2) Wirkung gewisser Sulfate auf die alkalischen Niträte. Zahlreiche Versuche zeigten, dass metallische Sulfate, selbst diejenigen, welche in keiner Reaction die Rolle einer Säure spielen und sehr beständig sind, die in Rede stehende Zersetzung veranlassen. Das schwefelsaure Manganoxydul zersetzt das salpetersaure Natron, indem es ähnliche Resultate wie das Chlormangan liefert; das schwefelsaure Natron ersetzt in den Producten der Reaction das Chlornatrium, und die Ausbeute an Salpetersäure ist wesentlich dieselbe. Ähnlich wirken schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia und selbst schwefelsaurer Kalk.

Diese letzte Reaction gestattet gewissermaassen eine directe Benutzung der Schwefelsäure des Gypses, sie findet aber nur bei ziemlich hoher Temperatur statt, und man erhält nur 90 p.C. Salpetersäure von 35° aus 100 Natron-salpeter. Der Rückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Gyps.

3) Wirkung einiger Metalloxyde, der Thonerde und der Kieselsäure auf die Niträte. Der Verf. hat schon vor Wöhler's Entdeckung, dass beim Erhitzen von Braunstein und salpetersaurem Natron an der Luft kein mangansaures wohl aber eine grosse Menge ätzendes Natron gebildet wird, ähnliche Versuche in Bezug auf die Salpetersäure-

gewinnung gemacht. Er hat gefunden, dass Manganoxyd von schwachem Gehalt, z. B. 42° mit salpetersaurem Natron gemengt die Zersetzung in erhöhter Temperatur erleichtert und 70—90 p.C. Salpetersäure aus 100 Nitrat, während das Nitrat allein nur 10—15 p.C. Säure giebt. Das Manganüberoxyd hat nicht dieselbe Fähigkeit, sich des Sauerstoffs der Nitrates zu bemächtigen, indem es die Zersetzung weniger leicht bedingt. Bei Anwendung von Manganoxydul vermindert sich die Ausbeute an Salpetersäure, da eine zu grosse Quantität Sauerstoff durch das Mangan gebunden wird.

13) Ueber die brennbaren Gase, welche aus den Spalten der Lava von 1794

bei Torre del Greco nach der letzten Eruption des Vesuvs am 8. Decbr. 1861 entwichen, berichten Ch. Deville, Le Blanc und F. Fouqué (*Compt. rend. t. LV*, p. 75) Folgendes:

Es wurde Gas gesammelt: 1) am 23. Decbr. 1861 am Meeresufer; 2) an demselben Tage 10—15 Meter vom ersten Orte; 3) am 1. Jan. 1862 200 Meter vom Meeresufer.

Das Gas zeigte keinen wesentlichen Ge ruch, ammoniakalischer Kupferchlorür absorbierte nichts (kein Kohlenoxyd, Acetylen etc.)*), und hinterliess nach Behandlung mit Kali und Pyrogallussäure nach Abzug des Stickstoffs eine kleine Menge eines brennbaren Gases, das aus Sumpfgas und Wasserstoff in folgenden Verhältnissen zusammengesetzt war:

1. Gas. $C_2H_4 : H = 1 : 3,07$.
2. " $C_2H_4 : H = 1 : 2,60$.
3. " $C_2H_4 : H = 1 : 2,27$.

*) Eine einzige am 5. Febr. am Meeresufer und auf der Lava selbst gesammelte Probe roch stark und ähnlich dem Benzin und überkleidete das Innere der Röhre mit einer kleinen Menge einer bituminösen Substanz. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Probe Acetylen oder einen anderen Kohlenwasserstoff enthielt, jedoch war die Menge desselben so gering (das Gas enthielt fast 99 p.C. CO_2), dass sie nicht bestimmt werden konnte.

In jedem dieser Gase ist demnach der Wasserstoff in grösserer Menge als das Sumpfgas vorhanden.

Es ist diess der dritte Fall, dass die Gegenwart von Wasserstoffgas in Gasen dieser Art nachgewiesen worden ist. Zuerst fand es Bunsen mit Schwefelwasserstoff in den Solfataren von Island, dann fanden es zwei der Verf. mit Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff in den Borsäure enthaltenden Gasen der Lagunen von Toskana. Der beschriebene Fall ist aber der erste, in welchem freier Wasserstoff in Emanationen nachgewiesen wurde, die direct mit einer eigentlichen Eruption zusammenhängen.

B e r i c h t i g u n g e n .

- Bd. LXXXI, p. 452, Z. 18 v. u. lies **Untersuchung** in der statt
Untersuchung, die in der.
- „ 453, Z. 6 v. u. der Anm. lies , und statt nur.
- „ 454, Z. 14 v. o. lies nur wenig über statt nur über.
Z. 3 v. u. der Anm. lies d. i. statt oder.
- „ 455, Z. 13 v. o. lies besser statt schwer.
Z. 10 v. u. lies sich entziehenden statt ent-
ziehenden.
- „ 456, Z. 2 v. o. lies wie wir statt wie.
- „ 459, Z. 4 v. o. lies haben statt hatten.
- Z. 1 v. u. des Textes lies abgeschiedenen Oeles
statt Abgeschiedenen.
- „ 465, Z. 21 v. o. lies eignet; statt eignet.,
- „ 466, Z. 15 v. o. lies ich mir statt ich.
Z. 31 v. o. lies wohl aber statt wohl der.
- „ 468, Z. 9 v. o. lies sauren und statt sauren.
- „ 473, Z. 5 v. o. lies und that es statt und.
- „ 475, Z. 2 v. o. lies dem gährenden statt den gäh-
rendem.
- Z. 1 v. u. lies neuen statt meinen.
- „ 481, Z. 14 v. o. lies herrschte statt herrscht.
- Z. 22 v. o. lies wie schnell statt wie.