



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

C H E M I E

GEGRÜNDET

von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

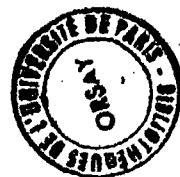
HUNDERT UND ZEHNTER BAND.

MIT SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE



NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

von

HERMANN KOLBE.

BAND 2.

MIT SIEBEN FIGURENTAFELN

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



INHALT

des zweiten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

	Seite
Jakob Volhard: Die Begründung der Chemie durch Lavoisier	1
Dr. E. Fleischer: Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel	48
E. Carstanjen: Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe	51
Dr. F. W. Daube: Ueber den krystallinischen Farbstoff der Curcuma	86

Drittes Heft.

Dr. F. W. Daube: Ueber den krystallinischen Farbstoff der Curcuma. (Schluss)	97
John Stenhouse: Ueber Chlor- und Bromanil	98
R. Hermann: Ueber ein einfaches Verfahren der Trennung der Säuren von Niobium und Ilmenium	108
Derselbe: Ueber die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais	113
Derselbe: Ueber die Zusammensetzung des Ferroilmenits von Haddam	118

	Seite
Derselbe: Ueber die Zusammensetzung des Samarskits	123
Prof. F. Sandberger: Ueber Isoklas und Kollophan, zwei neue Phosphate	125
Prof. Dr. Boettger: Chemische Mittheilungen:	
1) Antracenorange, ein neues Derivat des Antracens	180
2) Verhalten des Anthrachinons zu nascorendem Wasserstoff	183
3) Einfache Reinigungsmethode des metallischen Arsens vom schmutzigen Überzuge	184
4) Verhalten des Kupferchlorürs bei seiner elektrolytischen Zerlegung	185
5) Ein sehr empfindliches Reagens auf unterschwefigsaurer Salze	185
6) Vorlesungsversuch über Farbenwandlung	186
7) Benutzung des staubförmigen Magnesiums als kräftiges Reductionsmittel	187
8) Einfache Darstellung von Naphylaminsalzen	187
9) Ueber Bereitung farbiger, in kurzer Zeit sehr fest werden- der Kitte	188
v. Wittich: Über diastatische Fermente	189
R. Schneider: Ueber neue Schwefelsalze	141

Viertes Heft.

R. Schneider: Ueber neue Schwefelsalze (Fortsetzung)	145
H. Kolbe: Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich	173
C. Graebe und H. Caro: Ueber Acridin	183
C. Graebe: Ueber Pyren	186
Dr. P. Groth: Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen	191

Fünftes Heft.

Dr. P. Groth: Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen (Fortsetzung.)	193
August Frenzel: Lithiophorit, ein lithionhaltiges Manganerz..	203
Gustav Wunder: Ueber den Isotrimorphismus des Zinnoxyds und der Titansäure, und über die Krystallformen der Zirkonerde.	206
A. Cahours und H. Gal: Ueber neue Platinderivate der Phos- phorbasen	213
W. Kolbe: Ueber die chemische Constitution obiger Phosphor- platinverbindungen	217
Max Kind: Ueber Isotaurin. (Vorläufige Notiz.)	222
L. Glutz und L. Schrank: Ueber Amidosulfophenol. (Vorläu- fige Notiz.)	228

	Seite
F. G. Fricke: Ueber Bromnitrobenzolsulfosäure und einige Derivate derselben. (Vorläufige Mittheilung.)	225
Fr. von Kobell: Ueber Krystallwasser	228
Dr. C. Tuchschmid: Ueber den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen einiger circular polarisirender Substanzen	235

Sechstes Heft.

Dr. C. Tuchschmid: Ueber den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen einiger circular polarisirender Substanzen (Schluss)	241
W. Stein: Ueber die Zersetzbarkheit des Schwefelkohlenstoffes in der Hitze	255
Prof. Dr. Gustav Tschermak: Ueber dem Trinkerit, ein neues fossiles Harz von Carpano in Istrien	258
L. Carius: Ueber die Aether der Sulfonsäuren	262
F. A. Falk: Ueber Oxamylsulfosäure (Amylisäthionsäure)	272
L. Carius: Ueber Isäthionsäure und ihre Homologen.....	278
Derselbe: Specifiches Gewicht und Ausdehnung des äthylsulfosauren Aethyls	279

Siebentes Heft.

L. Carius: Specifiches Gewicht und Ausdehnung des äthylsulfosauren Aethyls (Schluss)	279
O. Loew: Ueber die Oxydation der Albuminate zu Harnstoff	289
Dr. Hermann Credner: Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalkes	292
Dr. Gideon E. Moore: Ueber das Vorkommen des amorphen Quecksilbersulfids in der Natur	319
Derselbe: Berichtigung	329
Dr. Hermann Vohl: Ueber zwei neue Verbindungen des Nicotins mit Zink- und Cadminmchlorid	381
H. Ritthausen und U. Kreusler: Ueber Vorkommen von Amygdalin und eine neue dem Asparagin ähnliche Substanz im Wickensamen (<i>Vicia sativa</i>)	388

Achtes Heft.

H. Ritthausen und U. Kreusler: Ueber Vorkommen von Amygdalin und eine neue dem Asparagin ähnliche Substanz im Wickensamen (<i>Vicia sativa</i>) (Schluss)	387
H. Ritthausen; Ueber die Säuren der Samen der gelben Lupinen (<i>Lupinus luteus</i>)	399

	Seite
Dr. S. M. Jörgensen: Ueber einige anorganische Superjodide ..	347
August Frenzel: Ueber die Zusammensetzung des Plumbostib und Embrithit	360
F. Kessler: Ueber die Bestimmung des Phosphors im Roheisen, Stahl'und Stabeisen	364
Carl Schultz-Sellack: Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrids	376
Jacob Volhard: Berichtigung	381

Neuntes und zehntes Heft.

J. Annaheim: Ueber einige weitere Derivate von Oxsulfobenzid	385
H. Kolbe: Ueber die chemische Constitution der Diglycolsäure und verwandter Verbindungen	396
A. C. Oudemans jr.: Ueber die Zusammensetzung des Palmkernfettes	398
W. Müller: Ueber das Leuchten des Phosphors	403
Dr. O. Paszschke: Ueber Benzoldisulfosäurechlorid und Thioresorcin	418
W. Wernicke: Ueber die durch Electrolyse darstellbaren Superoxyde	419
Dr. S. M. Jörgensen: Ueber die Superjodide der Alkalioide	433
C. Schultz-Sellack: Wasserfreies normales und saures Natron-sulphit	459
A. Cahours und H. Gal: Ueber die Einwirkung der Phosphine und Arsine auf die Chloride von Platin, Palladium und Gold	460
Th. Bolas und C. E. Groves: Ueber vierfach - Bromkohlenstoff	463
Dieselben: Ueber Brompikrin	468
S. A. Norton: Ueber ein neues Chlorplatin	469

Die Begründung der Chemie durch Lavoisier;

von
Jakob Volhard.

Wäre Lavoisier ein Deutscher gewesen, die deutsche Kritik hätte sicherlich schon längst für eine nüchterne Würdigung seiner Verdienste um die Entwicklung der Chemie Sorge getragen. Aber Lavoisier gehörte einer Nation an, welche kein Vergnügen findet in der Verkleinerung ihrer grossen Männer, sondern deren Ruhm als nationales Eigenthum hochhält und vielleicht in deren Verherrlichung um ebensoviel zu weit geht, als wir Deutsche darin hinter dem gerechten Maasse zurückbleiben. Lavoisier hatte überdies das Glück, einen Herold seines Ruhmes zu finden, welcher an Macht der Rede und poetischem Schwung selbst von dem Verkünder der Heldenthaten des Peliden kaum übertroffen wird. Wer ist nicht hingerissen in Bewunderung des genialsten aller Naturforscher, des edelsten Charakters, wenn er Dumas' begeisterte Schilderung Lavoisier's liest. Umsonst kämpfst Du gegen die Thränen der Rührung bei dem blutigen Schicksal, das diesen Mann in der Blüthe der Jahre, mitten in der fruchtbarsten wissenschaftlichen Thätigkeit, in aufopfernden Bemühungen um das Wohl seiner Mitmenschen ereilt. Und welchen Eindruck müssen Dumas' Worte erst auf das Gemüth des in athemloser Spannung lauschenden Hörers hervorgebracht haben!

Seitdem Dumas Lavoisier zum Helden einer hochpoetischen Lebens- und Charaktersskizze gemacht hat, ent-

2 Volhard: Die Begründung der Chemie

wickelte sich denn auch eine Art von Lavoisierkultus, der namentlich bei den deutschen Chemikern Verbreitung fand. In deutschen Lehrbüchern wird Lavoisier der Begründer der wissenschaftlichen Chemie genannt, die eigentliche Begründung der Radicaltheorie wird Lavoisier zugeschrieben, der Radicaltheorie, von welcher man vor Liebig und Wöhler's Arbeit über das Radical der Benzoësäure zwar einen Namen aber keine Vorstellung hatte.

So ist es weder neu noch überraschend, wenn Herr Adolph Wurtz seine *Histoire des doctrines chimiques* mit den Worten beginnt:

La chimie est une science française: elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire.

Herr Wurtz stellt diesen Satz gleichsam als Motto an den Beginn seines Werkes; dem entsprechend wird in dieser Geschichte der chemischen Theorien der Name Liebig kaum erwähnt, während von dem Einfluss Franklin's, Kolbe's, Hofmann's auf die Entwicklung unserer theoretischen Vorstellungen gar nicht die Rede ist. Dies sei nur beiläufig bemerkt; wir wollen hier keine Kritik der Wurtz'schen Schrift geben, sondern die Frage untersuchen: Ist man berechtigt, Lavoisier als den Begründer der Chemie zu betrachten?

Um über die Leistungen eines Naturforschers aus vergangener Zeit ein richtiges Urtheil zu gewinnen, müssen wir denselben vergleichen mit seinen Zeitgenossen. Die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts war überaus reich an bedeutenden Chemikern, aber einer der Chemiker damaliger Zeit fordert gleichsam heraus zu einem Vergleich mit Lavoisier durch die auffallende Verschiedenheit in der Art der Arbeiten und Leistungen, der Denk- und Anschauungsweise, des Charakters und Bildungsgangs. Die Geschichte der Chemie hat kein zweites Beispiel eines so diametralen Gegensatzes zwischen zwei gleichaltrigen und gleich ausgezeichneten Zeitgenossen, wie zwischen Lavoisier und Scheele.

Karl Wilhelm Scheele, geboren zu Stralsund am 9. Decbr. 1742, wurde in ärmlichen Verhältnissen erzogen,

als Apothekerlehrling und -Gehülfe bildet er sich autodidactisch in der Chemie aus und erwirbt sich in chemischen Arbeiten eine solche Meisterschaft, wie vor ihm keiner, nach ihm wenige. Was er anfasst gelingt ihm, was er ergreift wird in seinen Händen die Fundgrube für zahlreiche Entdeckungen. Er untersucht die schwedischen Braunsteine und entdeckt dabei das Mangan, das Chlor, die Baryerde. Ihm verdankt man die Kenntniss der wichtigsten Pflanzensäuren: der Weinsäure, Citronensäure, Klessäure, Aepfelsäure, Gerbsäure; die Methoden, welche er für Darstellung und Isolirung dieser Säuren angibt, sind grossentheils noch heute in Anwendung. Er entdeckt die Harnsäure, Milchsäure, die Säuren des Wolframs und Molybdäns. — Seit der Entdeckung des Berlinerblaus hatten sich die geschicktesten Chemiker vergeblich bemüht, das fürbende Princip dieses prachtvollen Farbstoffs zu ermitteln, bis Scheele dasselbe in der Blausäure entdeckte, deren Zusammensetzung er richtig erkannt hat.

Gleichzeitig mit Priestley und unabhängig von diesem entdeckte Scheele den Sauerstoff oder die Feuerluft und lehrte dessen Darstellung aus Salpetersäure, Salpeter, Braunstein, Arsensäure, den Oxyden der edlen Metalle. Er ermittelte die Zusammensetzung der Luft aus Feuerluft und einem die Verbrennung und das Athmen nicht unterhaltenden Gas, welches leichter ist als gewöhnliche Luft. Er erkennt die Zusammensetzung des Ammoniakgases, des Schwefelwasserstoffs — kurz seine zahllosen Entdeckungen umfassen das ganze Gebiet der Chemie.

Und alle diese classischen Untersuchungen führt er allein, ohne Rath und Beihilfe befreundeter Forscher mit den einfachsten Mitteln aus. Anspruchslos lebt er in den bescheidensten Verhältnissen auf einer abgelegenen Landapotheke, von wenigen bekannt; unbekümmert um den Beifall der Welt lässt er Schätze neuer Entdeckungen Jahr lang unveröffentlicht, seinem wahrhaft philosophischen Geist ist die erweiterte Erkenntniss der höchste Lohn ausdauernder und gewissenhafter Arbeit. Mit staunender Bewunderung vergleichen wir die Ausdehnung des von ihm so erfolg-

4 Volhard: Die Begründung der Chemie

reich bearbeiteten Gebietes mit der kurzen Zeit, die ihm für diese Arbeit gegönnt war: sein entdeckungsreiches Leben beschloss er schon im Alter von 43 Jahren.

Fragen wir aber nach dem geistigen Einfluss, den Scheele auf die Wissenschaft seiner Zeit ausübte — so ist nicht zu leugnen, dieser ist trotz aller Entdeckungen Scheele's ein äusserst geringer. Nicht als ob die Resultate seiner Arbeiten für die Wissenschaft ohne Bedeutung gewesen wären — sicherlich nicht, aber Scheele selbst weiss dieselben nicht zu unmittelbarem Eingreifen in die sich rasch entwickelnde Wissenschaft zu führen, da sein Geist in den Fesseln einer veralteten Theorie gefangen ist.

Stellen wir neben Scheele den nur 9 Monate jüngeren Antoine Laurent Lavoisier. In glänzenden Verhältnissen geboren wird ihm eine in jeder Hinsicht ausgezeichnete Erziehung zu Theil, namentlich die gründlichste mathematisch-physikalische Bildung. Von früher Jugend auf ist er in stetem Verkehr mit Allen, die in Paris damals wissenschaftliche Bedeutung hatten; schon im Alter von 25 Jahren wird er Mitglied der Akademie der Wissenschaften. Für seine Forschungen stehen ihm fast unbegrenzte Mittel zu Gebot, die er denn auch, getrieben von verzehrendem Ehrgeiz, mit unermüdlichem Fleiss, durchdringendem Scharfsinn, unvergleichlicher Klarheit der Gedanken, zur Lösung der wichtigsten Probleme verwendet: aber er hat bei allen seinen zahlreichen Arbeiten keinen neuen Körper entdeckt, selbst nicht den Sauerstoff, das Fundament des ganzen Systems, das er aufstellte. Keine neue Darstellungsweise irgend eines chemischen Präparats, keine charakteristische Reaction, an welcher irgend ein chemisches Individuum zu erkennen wäre, erinnern an seinen Namen — und doch ist sein Einfluss auf die Entwicklung unserer Wissenschaft ein unermesslicher, eine vollständige Revolution der Chemie, die fruchtbarste Umwälzung, welche diese Wissenschaft je erlebte.

Wie erklärt sich dieses sonderbare Räthsel?

Schon die erste Untersuchung Lavoisier's im Gebiete der Chemie giebt uns den richtigen Fingerzeig zum Verständniß dieses scheinbaren Widerspruchs.

Diese Untersuchung hat zum Gegenstand die Umwandlung von Wasser in Erde.

Es ist bekannt, dass Wasser, selbst völlig reines destillirtes Wasser, wenn es längere Zeit in Glasgefassen gekocht wird, einen Absatz bildet und beim Verdampfen einen erdigen Rückstand hinterlässt. Man hielt diese Erscheinung im 17. Jahrhundert allgemein für eine Verwandlung von Wasser in Erde, während im 18. Jahrhundert die Möglichkeit einer solchen Umwandlung von einzelnen Autoritäten bezweifelt und so der erwähnte Vorgang zum Gegenstand vielfacher Discussionen wurde. Fast gleichzeitig und von einander unabhängig machten sich Lavoisier und Scheele in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts daran, diese Frage experimentell zu entscheiden.

Die beiden Naturforscher kommen durch ihre Untersuchung zu dem gleichen Resultat, dass nämlich die bei längerem Kochen von Wasser in Glassgefassen beobachtete Erdbildung nicht auf einer Umwandlung von Wasser in Erde, sondern auf einer Zersetzung des Glases durch das siedende Wasser beruhe. Aber sie kommen zu diesem Resultate auf sehr verschiedenen Wegen.

Lavoisier hält eine gewogene Menge Wasser in einem luftdicht verschlossenen und ebenfalls genau gewogenen Glasgefäß während 101 Tagen im Sieden. Das Glassgefäß nahm an Gewicht nahezu ebensoviel ab, als der erdige Abdampfrückstand des Wassers betrug. Er zieht daraus die Schlussfolgerung: die erdige Substanz sei vorher Bestandtheil des Glases gewesen.

„Was die Natur der aus dem Wasser erhaltenen Erde betrifft,“ sagt er¹⁾, „so bin ich genöthigt zu gestehen, dass meine Versuche in dieser Beziehung sehr unvollständig geblieben sind. Die kleine Menge²⁾ von Erde, die

¹⁾ Lavoisier Oeuvres, Paris 1864, 2, 26.

²⁾ 88 Grains.

6 Volhard: Die Begründung der Chemie

ich gesammelt habe, ungeachtet der erwähnten zahlreichen Destillationen, hat mir nicht erlaubt, meine Versuche soweit auszudehnen wie ich gewünscht hätte. Ich bemerke nur, dass eine Prise der Erde, die man in eine saure Flüssigkeit wirft, ein leichtes rasch vorübergehendes Aufbrausen erregt; die Erde sinkt zu Boden und scheint keine merkliche Veränderung zu erleiden. Sie ist unschmelzbar oder wenigstens sehr schwer schmelzbar, denn sie erweicht nicht einmal in einem Feuer, welches mehr als hinreichend wäre das härteste Glas zu schmelzen. Ich gestehe, dieser Umstand würde einen ziemlich starken Einwurf gegen meine oben ausgesprochene Meinung abgeben, wenn es möglich wäre gegen That-sachen zu streiten; man könnte in der That einwenden, dass die Erde, wenn sie nur eine Portion aufgelösten Glases ist, die wesentliche Eigenschaft, welche das Glas kennzeichnet, nämlich die Schmelzbarkeit behalten müsste. Ich habe bis jetzt den Grund dieser Erscheinung nicht ermitteln können.“

Scheele fasst die Sache von anderer Seite an. Hören wir ihn selbst¹⁾:

„Ich nahm $\frac{1}{2}$ Loth destillirtes Schneewasser, goss solches in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher wie ein Ei gestaltet, auch selbige Grösse hatte und mit einem schmalen einer Elle langen Halse versehen war, liess das Wasser darinnen aufkochen und vermachte ihm sogleich mit einem genau schliessenden Kork; darauf hing ich den Kolben über eine brennende Lampe auf und unterhielt das Wasser zwölf Tage und Nächte in beständigem Kochen. Wie es zwei Tage gekocht, hatte es ein etwas weissliches Ansehen erhalten, nach sechs Tagen war das Wasser wie Milch und am zwölften Tage schien es schon dick zu sein. Wie nun Alles kalt geworden, liess ich den Kolben stille stehen damit sich das weisse Pulver setzen konnte, welches erstlich in Zeit von zwei Tagen geschah, darauf goss

¹⁾ Scheele, von der Luft und dem Feuer, Upsala u. Leipzig 1777, am Schluss der Vorrede.

das Wasser klar ab, welches folgende Eigenschaften hatte: Mit Salmiak gemischet machte es das flüchtige Alkali los; wurde vom acido vitrioli coaguliret; präcipitirte die metallischen Auflösungen; machte den Viol-Syrup grün und an freier Luft gelatinirte dieses Wasser. Die sehr zarte und weisse Erde verhielt sich wie Kiesel mit sehr wenig Kalk gemischet. Den Kolben zerschlug ich und fand die inwendige Fläche, soweit als das kochende Wasser gestanden, matt und ohne Glanz, welches aber nur alsdann sichtbar, wenn das Glas trocken war. — Konnte ich wohl noch länger zweifeln, dass das Wasser durch beständige Kochung das Glas descomponiren kann? Habe ich nicht hier einen rechten liquor Silicum?"

Scheele, dies ist klar, entscheidet die Frage vom chemischen Standpunkt aus.

Lavoisier tritt der zu erklärenden Erscheinung gar nicht als Chemiker gegenüber, im Sinn der Lavoisier'schen Untersuchung hätte die Frage nach dem Ursprung der beim Kochen des Wassers erscheinenden Erde ebenso gut gestellt und gelöst werden können ohne alle und jede chemische Kenntniss, sie setzt keinerlei Denken mit chemischen Begriffen voraus. Sowie der chemische Theil der Aufgabe beginnt, hört Lavoisier's Fähigkeit auf, er weiss seine 33 Grains Erde nicht zum Sprechen zu bringen, er weiss keine Frage an sie zu stellen.

Wir haben hier Lavoisier verglichen mit dem erfahrensten und gewandtesten Chemiker seiner Zeit.

Priestley war gewiss nicht ausgezeichnet durch besondere Klarheit der Gedanken und Tiefe des chemischen Wissens, aber wenn er sagt¹⁾: Ich habe mir immer gedacht, dass das, was man Verzehrung der Luft durch die Flamme nennt, und Respiration von gleicher Natur seien, wenn er nachweist, dass die Luft durch das Athmen der Thiere in ganz der gleichen Weise verdorben wird wie durch brennende Kerzen oder Kohlen, wenn er zeigt, wie die so ver-

¹⁾ Phil. Transact. 1772, 62, 165.

8 Volhard: Die Begründung der Chemie

dorbene Luft durch die Lebenstätigkeit der Pflanzen wieder in athembaren Zustand versetzt wird, so betätigter damit eine Fähigkeit, chemisch zu denken, der wir unsere Bewunderung nicht versagen können.

Das Gegentheil geht aufs Evidenterste hervor aus der Vorstellung, die sich Lavoisier, dem diese Priestley'schen Arbeiten bekannt waren, vor der Entdeckung des Sauerstoffs von der Ursache der tödtlichen Wirkung der Kohlensäure gemacht hatte.

„Ohne genau den Zweck der Respiration zu kennen,“ sagt er¹⁾, „wissen wir zum wenigsten, dass diese Function für das Leben so nothwendig ist, dass die Thiere baldigst zu Grunde gehen, wenn ihre Lungen nicht durch das elastische Fluidum unserer Atmosphäre fast allaugenblicklich aufgeblasen werden. Es ist demnach leicht begreiflich, dass die fixirbare Luft keineswegs geeignet ist, diese Verrichtung der thierischen Oeconomie zu erfüllen, dass sie nicht die Lunge der Thiere aufblasen kann, wie die Luft die wir athmen. Man hat in der That oben gesehen, dass dieses Fluidum mit sehr grosser Leichtigkeit von Wasser und den meisten Flüssigkeiten absorbit wird, dass es sich mit diesen fixirt und plötzlich seine Elasticität verliert. Daraus folgt mit Nothwendigkeit, dass das fixirbare elastische Fluidum, da das Innere der Lunge aus feuchten Membranen und Gefässen besteht, durch welche unaufhörlich Wasserdünste durchschwitzen, dahin nicht gelangen kann, ohne plötzlich seine Elasticität zu verlieren; es ist sogar wahrscheinlich, dass dasselbe gar nicht bis zu den letzten Verzweigungen der Lunge dringt, vielmehr fixirt wird, bevor es dahin kommt. Das Spiel der Lunge muss also aufhören aus Mangel an elastischem Fluidum; sie muss zusammenfallen und schlaff werden, und das ist in der That was man beobachtet bei der Section der Thiere, die auf diese Weise umkamen. Man würde fast einen gleichen Effect erzielen mit einem Blasbalg, dessen Inneres mit Wasser befeuchtet ist und

¹⁾ Oeuvres 1, 626.

dessen Spiel man mit einem fixablen elastischen Fluidum unterhalten wollte.“

Was den Chemiker von andern Naturforschern wesentlich unterscheidet und ihn zu neuen Entdeckungen im Gebiete der Chemie befähigt, ist das Vermögen, mit chemischen Begriffen, d. i. mit Eigenschaften und Reactionen zu denken und diese Begriffe zu combiniren zu neuen chemischen Begriffen, die sich wiederum in Eigenschaften und Reactionen aussprechen. Dies inductive Vermögen, welches im höchsten Grade entwickelt ist bei Scheele und Priestley, fehlt Lavoisier vollständig. Alle seine Arbeiten geben davon Zeugniss. Seine Gedanken sind nie chemische, sondern physikalische, die chemischen Eigenchaften kann Lavoisier nicht in den Kreis seiner Gedanken ziehen.

Deshalb vermag er den Sauerstoff nicht aufzufinden, auf dessen Entdeckung schon seine frühesten Versuche wie mit Gewalt hinzudrängen scheinen, und der allein fehlte, um seine Vorstellung von den Verbrennungerscheinungen zu vollenden; deshalb ist Lavoisier unfähig die Zusammensetzung der Luft und des Wassers selbstständig zu ermitteln, deren Erkenntniss seine Ideen erst zu einem System der Chemie gestalten konnte; deshalb ist jeder Fortschritt, den Lavoisier in der Entwicklung seines Systems macht, abhängig von den Entdeckungen der als Chemiker ihn weit überragenden Priestley, Cavendish, Scheele, Bergmann; deshalb sind seine Untersuchungen im chemischen Theil nur Wiederholungen der Versuche Anderer, häufig nicht einmal verbesserte Auflagen, sondern mit ungenauerer Resultaten und geringem Verständniss ausgeführt.

Die Anerkennung der wissenschaftlichen Verdienste Lavoisier's wäre sicherlich nicht geschmälerlert worden, wenn Lavoisier damit zufrieden gewesen wäre, den rechtmässigen Ruhm des scharfsinnigsten und genialsten Interpreten der Versuche Anderer zu erwerben; aber er wollte damit den Kranz des erfindungsreichen Entdeckers

10 Volhard: Die Begründung der Chemie

verbinden, und diesen konnte er nicht erlangen, ohne den Verdiensten seiner Vorgänger zu nahe zu treten.

Jeder der sich mit der Geschichte unserer Wissenschaft zu befassen anfängt, wird aufs Peinlichste überrascht, wenn er in Kopp's Geschichte der Chemie den Nachweis geliefert findet, dass Lavoisier — für den wir ja mit dem ersten Unterricht in der Chemie eine fast unbegrenzte Verehrung einsaugen — sich eine ganze Reihe von Entdeckungen angeeignet hat, welche Andern angehören.

So beschreibt Lavoisier in seinem Memoire über die Natur des Elementes, welches sich bei der Calcination mit den Metallen verbindet, die Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd und die Eigenschaft dieses Gases Verbrennungen auf das Lebhafteste anzufachen, ohne mit einer Silbe zu erwähnen, dass ihm Priestley selbst zuvor mitgetheilt hatte, wie man aus Quecksilberoxyd und Mennige eine Luftart erhalte, in welcher Kerzen viel besser brennen als in gewöhnlicher Luft^{1).}

In dem Bericht über seine Analyse des Gypses aus dem Jahre 1768 führt Lavoisier alle Chemiker auf, welche früher über den Gyps gearbeitet hatten, mit Ausnahme Marggraff's, der allein schon 1750 die gleichen Resultate erhalten hatte wie Lavoisier; und Marggraff's Schriften konnten Lavoisier nicht wohl unbekannt geblieben sein, da sie damals allgemein zu den bedeutensten chemischen Werken gezählt wurden und durch eine Uebersetzung in Frankreich Verbreitung gefunden hatten^{2).}

Die historische Einleitung, welche Lavoisier dem experimentellen Theil seiner Opuscules physiques et chimiques vorausschickt, bringt mit Ausführlichkeit Alles vor, was von Van Helmont bis zu Lavoisier's Zeit über die luftförmigen Körper bekannt geworden war, nur die Arbeiten von Black und Cavendish über die fixe Luft

¹⁾ Kopp, Gesch. d. Chem. 8, 205.
²⁾ ibid. 1, 303.

und die Causticität werden mit möglichster Kürze und Unvollständigkeit erwähnt; alle Einwürfe aber gegen Black's Theorie der Causticität werden aufs Eingehendste besprochen und hervorgehoben, so dass die Resultate der Untersuchungen Lavoisier's, welche mit denen von Black und Cavendish zusammenfallen,⁴⁾ nicht als Bestätigung der letzteren, sondern als neue Entdeckungen erscheinen^{5).}

In der Schilderung der Versuche über die Zusammensetzung des Wassers verschweigt Lavoisier, dass er vor Ausführung dieser Versuche Kunde erhalten hatte von den Resultaten der Arbeit Cavendish's über die Bildung von Wasser aus brennbärer und dephlogistisirter Luft; und doch war ihm nicht allein mitgetheilt worden, dass Cavendish die Bildung von Wasser durch Verbrennung von Wasserstoffgas mit Sauerstoff beobachtet hatte, sondern auch der Umstand war ihm bekannt geworden, dass der englische Chemiker das Gewicht des so gebildeten Wassers der Summe der Gewichte der in Verbindung tretenden Gase gleich gefunden hatte^{6).}

Sind diese Eingriffe in fremdes Eigenthum nicht ebensoviiele Belege für einen Mangel in der eigenen Leistungsfähigkeit? Führen sie nicht unwillkürlich zu der Vermuthung, Lavoisier müsse sich selbst dessen bewusst gewesen sein, dass ihm die Fähigkeit, chemische That-sachen in selbstständiger Originalität zu entdecken, abgehe? Es pflegt nicht das Gefühl von Reichthum und Ueberfluss zu sein, welches zu Eingriffen in fremdes Eigenthum Veranlassung giebt.

Ebensowenig wie hinsichtlich der Prioritätsrechte derer, die mit ihm das gleiche Feld der Wissenschaft bearbeiteten, wusste Lavoisier in rein thatsächlicher Beziehung bei seinen Berichten immer den objectiven Standpunkt zu wahren, welcher Schlussfolgerungen und Ideen von that-sächlichen Beobachtungen streng unterscheidet.

⁴⁾ Kopp, Gesch. d. Chem. 8, 41.

⁵⁾ Ibid. 8, 270.

12 Volhard: Die Begründung der Chemie

Schon in seiner ersten Kundgebung über den Verbrennungsprocess behauptet Lavoisier eine Entdeckung gemacht zu haben, welche er, wie aus seinen späteren Schriften ersichtlich ist, nicht wohl gemacht haben kann.

Das erste Schriftstück Lavoisier's über die Verbrennung ist eine Note¹⁾), welche er am 1. Novbr. 1772 bei der Akademie der Wissenschaften deponirte. Sie wurde am 5. Mai des nächsten Jahres eröffnet und lautet in wortgetreuer Uebersetzung:

„Vor 8 Tagen etwa habe ich entdeckt, dass der Schwefel, beim Verbrennen, weit entfernt an Gewicht zu verlieren, vielmehr an Gewicht zunimmt; d. h. dass man aus 1 Pfd. Schwefel viel mehr als 1 Pfd. Schwefelsäure erhält — die Feuchtigkeit der Luft abgerechnet; ebenso ist es beim Phosphor. Diese Gewichtszunahme röhrt von einer sehr beträchtlichen Menge Luft her, die sich während der Verbrennung fixirt und mit den Dämpfen verbindet.

„Ich schloss aus diesen Thatsachen, welche ich durch mir entscheidend scheinende Experimente constatirt habe, dass das, was man bei der Verbrennung des Schwefels und Phosphors beobachtet, wohl bei allen den Körpern, die bei Verbrennung oder Calcination an Gewicht zunehmen, statthaben könnte; und ich habe mich überzeugt, dass die Vermehrung des Gewichts bei Verkalkung der Metalle auf der gleichen Ursache beruht. Das Experiment hat meine Vermuthungen vollkommen bestätigt: ich habe die Reduction von Bleiglätte in geschlossenen Gefüssen vorgenommen und beobachtet, dass sich in dem Moment, in welchem der Kalk in Metall übergeht, eine beträchtliche Menge von Luft — das 1000fache Volumen der angewendeten Glätte entwickelt. Dieser Entdeckung scheint mir eine der interessantesten seit Stahl; ich glaube daher mir die Priorität derselben sichern zu sollen, indem ich dieses in die Hände des Secretärs der Academie niederlege, wo es

¹⁾ Oeuvres 2, 103.

geheim bleiben soll, bis ich meine Experimente veröffentlichten werde.“

Die Experimente, auf welche Lavoisier hier verweist, sind geschildert in den Opuscules physiques et chymiques, welche Ende des Jahres 1773 der Akademie vorgelegt und Anfang 1774 veröffentlicht wurden.

Von der Verbrennung des Schwefels ist in den Opuscules nicht die Rede.

Eine spätere Abhandlung¹⁾) aus dem Jahre 1777 über die Verbrennung des Phosphors enthält Lavoisier's Erfahrungen über diesen Gegenstand. Hier sagt Lavoisier, nachdem er die Umwandlung des Phosphors in Phosphorsäure durch Verbrennung, für Verbindung des Phosphors mit reiner Luft (Sauerstoff) erklärt hat — diese ganze Theorie der Verbrennung des Phosphors lässt sich in gleicher Weise anwenden auf die Verbrennung des Schwefels und die Bildung der Schwefelsäure. Da jedoch der Schwefel viel schwieriger verbrennt als der Phosphor, so hält es sehr schwer, einer gegebenen Menge Luft durch Schwefel vollständig die in ihr enthaltene Menge ausgezeichnet respirabler Luft (Sauerstoff) zu entzischen. „Diese Schwierigkeit, die Verbrennung des Schwefels zu unterhalten,“ fährt er fort, „hat mich verhindert, mit diesem Stoff ebenso präzise Resultate zu erzielen wie mit dem Phosphor, und das ist der Grund, warum ich in diesem Augenblicke die Details meiner Versuche nicht mittheile; aber das kann ich versichern, dass wenn man Schwefel unter einer mit Quecksilber abgesperrten Glasglocke verbrennt, das Volumen der Luft eine Verminderung erfährt, welche der Menge des consumirten Schwefels proportional ist, dass sich zugleich eine sehr concentrirte Schwefelsäure²⁾) bildet, und endlich dass diese Säure das Doppelte oder Dreifache wiegt von der zu ihrer Bildung verwendeten Menge Schwefel.“

¹⁾ Oeuvres 2, 148.

²⁾ Acide vitriolique très-concentré.

14 Volhard: Die Begründung der Chemie

Was soll man nun davon halten, wenn Lavoisier in jener Note vom 1. Novbr. 1772 behauptet: er habe entdeckt, dass der Schwefel beim Verbrennen an Gewicht zunehme; offenbar stellt er eine Schlussfolgerung, eine Idee als beobachtete Thatsache hin. Darauf weisen schon die ersten Worte jener Note: „Vor acht Tagen habe ich entdeckt.“ Man kann vor acht Tagen eine Idee gefasst oder eine Reihe von Versuchen beendigt haben, aber noch nie hat Jemand eine solche Entdeckung „vor acht Tagen“ gemacht. Darauf weisst auch eine anscheinend ganz unbedeutende Bemerkung in jener Note. Lavoisier sagt, dass man aus 1 Pfd. Schwefel viel mehr als 1 Pfd. Schwefelsäure erhalte, *abstraction faite de l'humidité de l'air.*

Da Lavoisier damals noch nicht wusste, welcher Theil der Luft sich bei der Verbrennung mit dem verbrennenden Körper vereinigt, und später sogar besondere Versuche anstellte um zu entscheiden, dass der Wasserdampf der Luft nicht der Verbrenner sei, so kann diese Bemerkung kaum einen andern Sinn haben als den, die Gewichtsvermehrung bei der Säuerung des Schwefels röhre nicht her von Wasserdampf, welcher ja bekanntlich von Vitriolöl begierig angezogen wird.

Mit dieser Entdeckung verhält es sich offenbar so:

Aus der Angabe Priestley's, dass beim Verbrennen von Schwefel in einem über Wasser abgesperrten Luftvolum eine beträchtliche Luftverminderung eintritt, schliesst Lavoisier, dass hier eine Gewichtsvermehrung des Schwefels statthaben müsse; sofort sichert er sich seine Prioritätsrechte auf diese Entdeckung in der Ueberzeugung, dass es ihm nicht schwer fallen könne den thatsächlichen Beweis beizubringen.

Diesen Beweis zu führen gelingt ihm jedoch nicht.

Für den Phosphor ist er im Stande, den Beweis einer Gewichtsvermehrung beim Uebergang in Phosphorsäure zu liefern, denn dieser Nachweis¹⁾) war mit viel weniger Schwie-

¹⁾ Marggraf hatte übrigens schon früher aus 1 Unze Phosphor 1 Unze $3\frac{1}{2}$ Quentchen Phosphorsäure erhalten. Dessen chymische Schriften 2. Aufl., Berl. 1768, 1, 49.

rigkeiten verknüpft als bei dem Schwefel, da die Phosphorsäure ein fester Körper ist, und mit Wasser eine Lösung giebt, welche im Verhältniss ihres Phosphorsäure-Gehaltes specifisch schwerer ist als reines Wasser.

Um die Gewichtszunahme beim Verbrennen des Phosphors zu constatiren und zugleich zu beweisen, dass der Wasserdampf der Luft nicht die Ursache dieser Gewichtszunahme sein könne, verbrennt Lavoisier unter einer Glasglocke allmählich eine grössere gewogene Menge von Phosphor; die gebildete Phosphorsäure löst er in Wasser auf; das Gewicht dieser Lösung, verglichen mit dem Gewicht eines gleichen Volums destillirten Wassers, ergab einen Ueberschuss, welcher das Gewicht des angewendeten Phosphors um ein Beträchtliches überstieg.

Die gleiche Methode wird wohl Lavoisier auch auf den Schwefel anzuwenden versucht haben; sie konnte aber da nicht zum Ziele führen, da die bei Auflösung von schwefliger Säure in Wasser entstehende Lösung das Gewicht eines gleichen Volums Wasser nicht einmal um so viel übersteigt, als der in der Lösung enthaltene Schwefel wiegt.

Nach Fourcroy und Vauquelin¹⁾ nimmt Wasser bei 5° 1/4 seines Gewichtes schwefligsaures Gas auf, und die gebildete Lösung hat ein specifisches Gewicht von 1,020. 1000 Cc. Wasser absorbiren darnach 143 Grm. schweflige Säure und bilden damit 1120 Cc. Lösung, welche 71 Grm. Schwefel enthält, aber nur 28 Grm. mehr wiegt als das gleiche Volum Wasser.

Auch die letzte Arbeit Lavoisier's über die Verbrennung des Schwefels ist nicht ganz frei von dem erwähnten Mangel an Objectivität.

In seinem Mémoire über die Zersetzung der Luft durch Schwefel²⁾ führt Lavoisier an, dass sich bei der Verbrennung des Schwefels je nach den Umständen zwei verschiedene Säuren bilden; bei langsamem Ver-

¹⁾ Gmelin, Handbuch, 1843, 1, 612.

²⁾ Oeuvres 2, 716.

16 Volhard: Die Begründung der Chemie

brennung entsteht schweflighaures Gas; „bei rascherer Verbrennung sättigt sich der Schwefel vollständig mit Sauerstoff; daraus resultirt eine Säure, welche nur bei einer den Siedepunct des Wassers weit übersteigenden Temperatur in gasförmigen Zustand erhalten werden kann und durch bloße Abkühlung bei gewöhnlichem Luftdruck flüssigen Zustand annimmt. Diese Säure, bekannt in der alten Nomenclatur unter dem Namen acide vitriolique, wird in der neuen acide sulfurique genannt.“

Wenn man Lavoisier's Berichte über die Verbrennung des Schwefels mit dem zusammen hält, was Stahl funfzig Jahre vor der „Begründung der Chemie“ über den gleichen Gegenstand üusserte, so kann man darin einen Fortschritt nicht wohl erkennen. Stahl sagt¹⁾:

„Es entstehen dabei (bei der Verbrennung von Schwefel) zwei Spiritus, der eine flüchtige in grösserer Menge, der andere weniger flüchtige in sehr geringer Menge; jener bleicht die Blumen, dieser macht sie roth.“

Hören wir noch, was Scheele über die Verbrennung des Schwefels berichtet:

„Nachdem der Schwefel erloschen, und alles kalt geworden, fand ich, dass 2 Theile Luft von 160 Theilen durch die Hitze der Flamme aus dem Kolben getrieben waren. Hierauf goss ich 6 Unzen klares Kalkwasser in diesen Kolben und verfuhr damit durch Schütteln wie bereits gemeldet, und sahe, dass der sechste Theil von der ganzen Luft durch's Brennen verloren gegangen war. Das Kalkwasser wurde hier gar nicht präcipitiret, zum Zeichen, dass der Schwefel während seines Brennens keine Luftsäure, sondern ein andres der Luft einigermassen ähnliches Wesen von sich giebt, dies ist die flüchtige Schwefel-Säure, welche den durch die Verbindung des Brennbaren mit der Luft entstandenen leeren Raum wieder einnimmt.“²⁾

¹⁾ Fundamenta Chymiae dogmatico rationalis, Nürnb. 1792, II, 145.

²⁾ Scheele, chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, Upsala u. Leipzig 1777, S. 20.

Zur Constatirung der Gewichtszunahme beim Verbrennen des Schwefels gehörte ein Maass von chemischen Kenntnissen und Erfahrungen, wie es Lavoisier nicht besass, und chemisches Denken, das ihm fremd war. Er war nicht im Stande, schweflige Säure von Vitriolöl zu unterscheiden, was Stahl schon ein halbes Jahrhundert vorher so präcis gelehrt hatte. Hierin liegt die Schwierigkeit, die ihn damals verhinderte, die Details seiner Versuche mitzutheilen.

Wenn uns Dumas erzählt¹⁾), Lavoisier sei durchdrungen gewesen von dem Bewusstsein, er habe die hohe Lebensaufgabe eine neue Wissenschaft zu gründen oder eine Wissenschaft, die doch nur dem Namen nach existirte, nämlich die Chemie; er habe sich deshalb um die einträgliche Stelle eines Generalpächters beworben, um sich die Mittel zur Erfüllung dieser Lebensaufgabe zu verschaffen, so ist das einer der poetischen Züge, an denen die *Leçons de philosophie chimique* nicht grade Mangel leiden. Lavoisier war ein Generalpächter, der in seinen Mussestunden sich mit physikalischen und chemischen Untersuchungen beschäftigte. In deren Erfolg fand sein Ehrgeiz die glänzendste Befriedigung und diesen Erfolg verdankte er neben seiner ungemeinen Verstandesklarheit und seiner physikalischen Bildung grade seinem dilettantischen Standpunkt, der ihn frei hielt von dem die Geister aller Chemiker damaliger Zeit vollkommen erfüllenden zünftigen Vorurtheil, von dem Glauben an das Phlogiston.

Aber wenn man auch Lavoisier als Chemiker hervorragende Begabung und Kenntniss nicht zuschreiben kann, so hat er vielleicht Ideen in die Wissenschaft eingeführt von so fundamentaler Wichtigkeit und Neuheit, dass man deshalb berechtigt wäre, ihn den Gründer der Chemie zu nennen?

Die phlogistische Hypothese umfasste nur die eigenschaftliche Seite des Verbrennungsprocesses, den Um-

¹⁾ *Leçons* S. 187.

Journ. f. prakt. Chemie [3] Bd. 2.

18 Volhard: Die Begründung der Chemie

stand, dass die Metalle beim Calciniren an Gewicht zunehmen, liess dieselbe bei Seite liegen. Stahl versuchte keine Erklärung dieser Gewichtszunahme.

Man hat hieraus ableiten wollen, dass das Gewicht zu jener Zeit überhaupt als eine unwesentliche veränderliche Eigenschaft der Materie angesehen worden sei, und Dumas bezeichnet es als ein Hauptverdienst Lavoisier's, dass er den Grundsatz der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Materie und damit den steten Gebrauch der Waage als Hilfsmittel bei chemischen Untersuchungen in die Wissenschaft eingeführt habe. „Die Anwendung der Waage,“ sagt er¹⁾ „auf das Studium der Naturerscheinungen musste und konnte allein eine Revolution in der Chemie hervorrufen.“

Aus den Dumas'schen Leçons hat sich diese Ansicht, Lavoisier habe den Gebrauch der Waage eingeführt, in die historischen Abrisse der Entwicklungsgeschichte der Chemie, wie man sie in den Einleitungen der Lehrbücher zu geben pflegt, übertragen, ohne jedoch durch häufige Wiederholung an Irrigkeit zu verlieren.

Der Grundsatz, dass wiegende Materie weder geschaffen noch vernichtet werden könne, ist so alt als die Geschichte des menschlichen Denkens. Von des Lucretius

E nilo nil gigni in nilum nil posse reverti

(Nichts kann werden von Nichts und in Nichts
kannst Nichts du verwandeln)

bis auf unsere Tage ist derselbe niemals ernstlich in Zweifel gezogen worden, am allerwenigsten von den Chemikern.²⁾

Seitdem wir überhaupt Nachricht von chemischen Arbeiten haben, war die Waage der unzertrennliche Begleiter des Chemikers und namentlich in der phlogistischen Zeit wird durchweg bei der Beschreibung eines jeden Experiments das Gewicht der in Arbeit genommenen

¹⁾ Leçons p. 190.

²⁾ Whewell, philosophy of the inductive Sciences, Lond. 1847,
1, 404.

Ingredienzien und der erhaltenen Producte angegeben. Stahl versäumt dies fast niemals. Zahlreiche Stellen aus dessen Schriften belegen, dass er an die Möglichkeit eines Neuschaffens oder Zerstörens von Materie so wenig glaubt wie Lavoisier. Z. B.:

„Es ist die alte billige Regul,“ sagt er¹⁾ „woraus etwas zusammengefüg't und darein es wieder zerlegt werden kann, daraus besteht es.“

„Hat mich nicht anders als befremden können, wo dann das übrige Gewicht eines ganzen Pfundes Salpeter geblieben und was daraus geworden sein möchte,“ sagt Stahl an einer andern Stelle²⁾, wo er Kunkel's Ansichten von den Bestandtheilen der Salze bespricht. Kunkel hatte nämlich aus einem Pfund Salpeter ein Pfund Spiritus nitri abdestillirt und daher, wie es scheint, nicht beobachtet, dass der grösste Theil vom ganzen Gewicht des Salpeters ein „eigentlich alkalisches fixes Wesen“ sei. Stahl macht nun darauf aufmerksam, dass in dem ganzen Pfund Spiritus nitri doch nur sehr wenig „eigentlich nitrosisches saures Salzwesen“ stecke, wie sich durch die Menge der damit erzeugbaren „Silberkristallen“ erweise; was an dem Gewicht des Salpeters fehle, sei eben das fixe Alkali.

Wenn Stahl für den ihm wohlbekannten Umstand, dass die Metallkalke mehr wiegen als das Metall, aus dem sie entstanden, keine Erklärung giebt, so ist damit keineswegs gesagt, dass er das Gewicht der Materie überhaupt für unwesentlich oder veränderlich gehalten habe. Er konnte und musste die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung als unwesentlich für den Chemismus der Verbrennung betrachten, da er bei vielen, ja den meisten übrigen Verbrennungerscheinungen das Gewicht des verbrennenden Körpers abnehmen sah. Der Erkenntniss, dass allen den scheinbar so heterogenen Verbrennungerscheinungen der gleiche chemische Vorgang zu Grunde liege, hätte eine Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse

¹⁾ Ausführliche Betrachtung etc. von den Salzen. Halle 1792. 61.

²⁾ Ibid. S. 37.

20 Volhard: Die Begründung der Chemie

nur hinderlich sein können. Es ist gerade ein Zeichen des genialen Geistes, dass er die Nebensache zu scheiden weiss von der Hauptsache, und nur dieser seine ganze Kraft zuwendet. Die Hauptsache aber war die Erkenntniss des gemeinsamen Chemismus in allen Verbrennungserscheinungen, diese musste nothwendig einer Erklärung des chemischen Vorgangs voraus gehen.

Wenn man die Periode der Chemie seit Lavoisier als das Zeitalter der quantitativen Forschung unterscheidet, so ist dem eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen, immerhin ist es jedoch eine mehr äusserliche als auf den Grund der Sache gehende Bezeichnung, denn der Unterschied der neuen Chemie von der alten liegt nicht darin, dass man erst in dieser Zeit angefangen hätte zu wiegen oder die Waage bei Entscheidung chemischer Fragen als Hülsmittel zu benutzen, — dies haben die Chemiker aller Zeiten gethan, — sondern darin, dass in früherer Zeit die chemischen Kenntnisse für eine Gewichtsbestimmung der Bestandtheile bei den meisten zusammengesetzten Körpern nicht ausreichten.

Da wo Stahl's Kenntnisse ausreichten zu einer Gewichtsbestimmung der isolirten Bestandtheile chemischer Verbindungen, bei solchen Körpern also, deren Bestandtheile man sehen, fühlen, greifen konnte, geht er auf die Gewichtsverhältnisse ausführlich ein und benutzt eben seine Kenntniss der Gewichtsverhältnisse mit grossem Verständniss zur Erklärung mancher Erscheinungen, welche seinen Vorgängern unverständlich waren.

Man betrachte z. B. was er über die Darstellung der sogenannten Antimonialzinnobers sagt:¹⁾)

„Gemeiniglich steht dazu verschrieben 2 Theile Sublimat und 1 Theil Antimonii. Nach dieser Vorschrift erhält man bei Destillation in mässiger Hitze das butyrum Antimonii richtig herüber. Mit dem Uebrigen aber gehe man um, wie man will, so bekommt man nur wenigen

¹⁾ G. E. Stahl's zufällige Gedanken und nützliche Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure. Halle 1747. S. 346 ff.

und schwärzlichen Zinnober. Wenn man aber das Uebrige wieder mit 2 Theilen Mercurii Sublimati destilliret, so bekommt man wieder Butyrum; der Rückstand, herausgenommen und in einem kleinen Kölbchen oder Retorte scharf aufgetrieben, ist lauter Zinnober.“

„Der ganze Irrthum kommt daher, dass man nicht betrachtet, wie viel Schwefel zu einem reinen Zinnober gehört (nämlich kaum der siebente gegen achte Theil am Gewicht) und wie viel Schwefel (ohngefähr die Hälfte) im Antimonio stecket.“

„Denn auf solche Weise klar werden wird, dass im Spiessglas nichts als Regulus und Schwefel vorhanden; deren erster mit dem corrosiven Wesen des Sublimats im Butyro übersteigt, der Schwefel aber mit dem losgewordenen Quecksilber zum Zinnober wird: und also das ganze Spiessglas zu lauter Butyro und wonigstens 3 mal soviel Zinnober gedeheyhet als durch die gemeine Schmiererei erhalten wird“.

Ebenso geben Marggraf, Cavendish, Scheele Bergmann genau die Gewichtsverhältnisse an bei fast jedem Versuche den sie berichten.

Auch Priestley, obwohl er den Gewichtsverhältnissen nicht die gleiche Beachtung schenkt wie Scheele oder Cavendish, controllirt doch hin und wieder seine Versuche mit der Waage.

So versäumt er nicht das Gewicht vor und nach dem Versuche zu bestimmen, als er Kohle in einem abgesperrten und gemessenen Luftvolum verbrannte und die Verwandlung eines Theiles der Luft in fixe Luft beobachtete. Aber diese Gewichtsbestimmung weit entfernt, ihn auf den rechten Weg zu führen, bestärkt ihn vielmehr in seiner vorgefassten Meinung, dass die fixe Luft schon in der Luft vorhanden sei und nur durch das Phlogiston der Kohle niedergeschlagen werde; denn er nahm keine Veränderung im Gewicht der Kohle wahr. Er konnte auch eine Gewichtsveränderung in diesem Falle nicht bemerken, denn diese war so gering, dass sie unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze auch der besseren damals

22 Volhard: Die Begründung der Chemie

verfertigten Waagen lag. (Die Menge der Luft betrug 4 ounce measures = 125 Cubikecentimeter, das Stück Kohle wog 2 Grains.¹⁾ Da die Luft um $\frac{1}{6}$ bei dem Versuch vermindert wurde, so entstanden beiläufig 25 Co. Kohlensäure, und die Gewichtsabnahme der Kohle betrug mithin $\frac{1}{6}$ Grain oder 18 Milligramme, eine Differenz, welche Priestley's Waage wahrscheinlich nicht anzeigt.)

Aber nichts erweist deutlicher, wie wenig die phlogistischen Chemiker daran dachten, das Gewicht der Materie als unwesentliche Eigenschaft aufzufassen, als der Umstand, dass sie den Begriff der chemischen Aequivalenz — der chemischen Gleichwerthigkeit verschiedener Gewichtsmengen von verschiedenen Substanzen zu fassen im Stande waren, und dieser Begriff setzt denn doch nothwendig voraus, dass das Gewicht als etwas Unveränderliches und Constantes betrachtet wird. Diesen Begriff hatte aber Cavendish gefasst, bevor die Welt mit einer Zeile von Lavoisier bekannt geworden war. Die Arbeit, in welcher meines Wissens zum ersten Male von der Bezeichnung „Äquivalent“ in chemischem Sinne Gebrauch gemacht wird, ist eine sehr interessante nur wenig bekannte Wasseranalyse — betitelt „Experiments on Rathbone-place Water: by the Hon. Henry Cavendish“,²⁾ aus dem Jahre 1786.

Cavendish findet, dass dieses Wasser eine sehr beträchtliche Menge nicht neutralisirter d. h. beim Kochen fällbarer Erde enthält, die er als Kalkerde mit wenig Magnesia erkennt. Er weist nach, dass dieses Wasser $2\frac{1}{2}$ mal soviel fixe Luft enthält, als die durch Kochen gefallte Erdmenge zur Sättigung bedarf, und schliesst, dass dieser Ueberschuss von Kohlensäure das Agens sei, welches die Lösung der Kalkerde in dem Wasser bewirkt.

Er schliesst dies darauz, dass der Niederschlag beim Kochen unter Entwicklung von fixer Luft gebildet wird, dass die Erde auch durch Kalkwasser sich austüllen lässt

¹⁾ Priestley experiments and observations on different kinds of air II. edit. Lond. 1775, S. 132.

²⁾ Phil. Transact. 57, 92.

gleichzeitig mit dem in dem Kalkwasser enthaltenen Kalk, was er quantitativ nachweist, dass endlich nach der Ausfällung mittelst Kalkwasser beim Sieden kein weiterer Niederschlag erzeugt wird.

Um jedoch seiner Sache sicher zu sein, prüfte er, ob wirklich Kalkerde durch fixe Luft in Lösung erhalten werden könne; er beschreibt sein Experiment in folgenden Worten:

„Um zu sehen, ob ich Kalkerde dadurch im Wasser lösen könnte, dass ich derselben mehr als ihr natürliches Verhältniss von fixer Luft zuführe, nahm ich 30 Unzen Regenwasser, theilte diese in 2 Theile. Zu dem einen Theil setzte ich soviel Salzgeist, als nöthig, um 30,3 Grains Kalkerde aufzulösen, und soviel einer neutralen Lösung von Kalkerde im Salzgeist, als 20 Grains Kalkerde enthält. Zu dem andern Thl. fügte ich soviel fixes Alkali, wie äquivalent ist 46,8 Grains Kalkerde, i. e. welches eben so viel Säure sättigen würde. Diese Menge Alkali enthält, wie ich weiss, soviel fixe Luft, wie 39 Grains Kalkerde. Das Ganze wurde dann zusammengemischt und unmittelbar verstopft, das Alkali war wie erwähnt äquivalent 46,8 Grains Kalkerde und genügte deshalb sowohl die ganze Menge des Salzgeistes zu sättigen, als auch von der Kalklösung eine Menge zu zersetzen, welche $16\frac{1}{2}$ Grains Kakerde enthält. Die Mischung enthält also, wenn ich in meiner Berechnung nicht geirrt habe, 16,5 Grains nicht neutralisierte Erde mit soviel fixer Luft als in 39 Grains Kakerde enthalten ist — beiläufig die gleichen Verhältnisse, wie in dem Rathbone-place Wasser. Die Mischung, anfänglich etwas trüb, wurde bald ganz klar, trübte sich aber beim Erhitzen noch vor dem Sieden, entwickelte beträchtliche Mengen von Luft und gab beim Kochen einen Niederschlag, der nach dem Trocknen 18 Grains wog.“

„Wurde in gleichem Gewichtsverhältniss zuerst das fixe Alkali mit dem Salzgeist vermischt und nach beendigter Gasentwickelung die Kalklösung zugesetzt, so entstand sofort ein Niederschlag, der sich beim Schütteln nicht auflöste“.

24 Volhard: Die Begründung der Chemie

Auch durch directes Vermischen von kohlensaurem Wasser und Kalkwasser überzeugte sich Cavendish, dass die Kalkerde durch Vermittlung der Kohlensäure in wässrige Lösung übergehe; gelegentlich dieses Versuchs bemerkte er:

„Diese Mischung enthält 7 Grains Kalkerde und von einem folgenden Experiment vermuthe ich, dass in ihr soviel fixe Luft wie in 14 Grains Kalkerde enthalten ist“.

Solche Arbeiten konnten nicht geschaffen, solche Ideen nicht gefasst werden von Leuten, welche das Gewicht der Materie für veränderlich hielten, die annahmen, dass ihnen unter der Hand neu Geschaffenes zuwachsen oder Vorhandenes verschwinden könnte. Die Bemühungen eines Bergmann in der chemischen Analyse wären ja gänzlich unverständlich, ohne die Ueberzeugung bei ihm vorauszu setzen, dass sich zwar Form und Verbindungsweise aber nicht das Gewicht verändern könne.

Die Anwendung der Waage hat denn auch nur einen kleinen Theil beigetragen zum Sturz der Phlogistontheorie, und die Phrase, der man so häufig begegnet: die phlogistische Theorie musste fallen, sobald man die Gewichtszunahme bei der Verbrennung berücksichtigte, ist gänzlich irrig. Die Geschichte zeigt vielmehr, dass die Hypothese des genialen Hallenser Professor ganz und gar nicht abhing von der Berücksichtigung dieses Umstandes; denn schon vor Stahl hatte Boyle die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle beobachtet, berücksichtigt und zu erklären versucht, und viele der Nachfolger Stahl's geben sich alle erdenkliche Mühe, für diese Gewichtsvermehrung eine Erklärung zu finden. Aber trotz aller dieser Berücksichtigung blieb die phlogistische Theorie allgemein anerkannt, und zwar genau so lange, bis man für jene Gewichtszunahme eine befriedigende Erklärung zu geben im Stande war; und sonderbarer Weise war die Auffindung dieser Erklärung viel weniger beeinflusst durch die Ueberzeugung von dem constanten Gewicht der Materie, als vielmehr durch die Ueberzeugung, dass es eine Materie gebe, welche kein Gewicht besitzt.

Nicht allein mit der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung sondern auch mit der Nothwendigkeit des Luftzutritts bei jeder Verbrennung war Stahl wohl vertraut; er wusste, dass selbst Kohle oder Russ, die phlogistonreichsten Körper, in verschlossenen Gefässen durch die stärkste Hitze keine Veränderung erleiden, dass die verbrennlichen, thierischen oder pflanzlichen Stoffe bei abgehaltener Luft nicht verbrennen, sondern verkohlen; er benutzt eben dieses Verhalten, um das brennbare Princip der thierischen und pflanzlichen Gebilde in der sich abscheidenden Kohle zu zeigen. Dass Kiese und Blenden sich nicht rösten, Metalle sich nicht calciniren lassen ohne Luftzutritt, war ihm vollkommen bekannt. Wiederholt und wiederholt macht er die Metallurgen auf ihren Unverstand in dieser Beziehung aufmerksam. Wie überhaupt, so sind namentlich in diesen Dingen sein Scharfblick, sein Verständniss, seine Kenntniß überraschend, viel grösser, als diejenigen vermuthen, welche Stahl nur aus Geschichtswerken, nicht aus seinen eignen Schriften kennen gelernt haben. Z. B. Glauber¹⁾) hatte aus der eigenthümlichen Erscheinung, dass eine Mischung von Zinn mit Blei sich rascher und heftiger verkalkt wie reines Zinn, geschlossen, in dem Blei müsse ein verborgener Salpeter enthalten sein, der die Entzündung und rasche Verbrennung beim Erhitzen bewirke. Stahl, diese Meinung Glauber's erwähnend, sagt:

„Nun ist aber bei dem Experiment zu beobachten, dass diese Entzündung gar nicht geschehe, wenn diese vermischten Metalle ganz verdeckt oder verschlossen tractiret werden, sondern nothwendig Luft mit beystreichen müsse“. Er zeigt dann, dass bei geringem Luftzutritt eine langsame und allmähliche Verkalkung, bei reichlichem Luftzutritt aber eine raschere Verbrennung eintrete, die „bei gelindem Zublasen mit dem Munde“ zum heftigen Erglühen gesteigert wird; diesen Erscheinungen stellt er das Verhalten des Salpeters gegenüber:

¹⁾ Zufällige Gedanken und nützliche Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure. Halle 1747, S. 221.

26 Volhard: Die Begründung der Chemie

„Nun ist aber genugsam bekannt, dass der Salpeter in seiner Entzündung mit verbrennlichen Dingen sich ganz anders aufführt, da nämlich Nichts so verschlossenes sein kann, da er nicht mit verbrennlichen Materien sich gewaltsam entzünde, weil er, wie oben erinnert, das blasende Wesen in seiner Salzmischung schon bei sich hat.“

Bei alledem giebt Stahl für die Nothwendigkeit des Luftzutritts bei der Verbrennung eben so wenig eine Erklärung, wie für die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung.

Die Auffassung des Verbrennungsprocesses als Verbindung des verbrennlichen Körpers mit Luft oder einem Theil der Luft setzte eine Reihe von Vorstellungen voraus, die sich erst im Laufe des 18. Jahrhunderts entwickelten.

Um sich vorstellen zu können, dass ein gasförmiger Körper von einem festen oder flüssigen Körper chemisch gebunden und durch diese Verbindung in feste oder flüssige Form gebracht wird, musste man einen solchen Vorgang wirklich beobachtet haben. Man musste sehen, wie eine Luftart absorbirt, zum Verschwinden gebracht wird, man musste sich überzeugen, dass der feste oder flüssige Stoff durch seine Verbindung mit dem luftförmigen in seinen Eigenschaften verändert wird und an Gewicht zunimmt; die Existenz des vorher luftförmigen Körpers in der festen oder flüssigen Verbindung musste überzeugend nachgewiesen sein, dadurch dass sich die Luftart und mit ihr gewisse Eigenschaften aus einer Verbindung in andre übertragen und aus allen ihren Verbindungen durch einfache chemische Mittel in ihrer ursprünglichen Luftgestalt wieder zum Vorschein bringen liess.

Solche Vorgänge — die Basis für die ganze weitere Entwicklung der Chemie — lehrte zuerst Black kennen, 1755 durch seine berühmte Arbeit über die Causticität.

Es ist sicherlich kein Zufall, dass der nämliche Black, welcher in der fixen Luft das erste Beispiel einer Luftart, die feste krystallinische Gestalt anzunehmen vermag, kennen gelehrt hatte, auch die latente Wärme entdeckte.

Denn das Verständniss der Fixation einer Luft und der Fortexistenz dieser Luft in der starren Form hängt aufs Innigste zusammen mit der Vorstellung, dass die feste, flüssige oder gasförmige Gestalt nicht wesentliche Eigenschaft eines bestimmten Körpers ist, dass vielmehr der jeweilige Aggregatzustand von einem grösseren oder geringeren Wärmegehalt abhängt. Indem so die gasförmigen Stoffe als Verbindungen an sich fester Körper mit Wärme erschienen, verlor der wunderbare Vorgang der Fixation einer Luftart und deren Fortexistenz in starrer Verbindung das Wunderbare und Unbegreifliche, ward verständlich, und mit andern chemischen Verbindungen, der Vereinigung von Schwefel mit Metallen z. B. vergleichbar.

Aber noch in anderer Art trug die Entdeckung der latenten Wärme ganz wesentlich dazu bei, die richtigere Auffassung des Verbrennungsprocesses zu veranlassen und zu ermöglichen.

Alle Versuche, die Gewichtszunahme der Metalle bei der Calcination aus einer Aufnahme wiegenden Wärmetoffs zu erklären, fielen in Nichts zusammen, sobald man die Einsicht gewonnen hatte, dass die Wärme imponderabel ist. Hatte nun schon Boerhave in dieser Beziehung einen höchst werthvollen Anfang gemacht, indem er durch Experimente die Unwiegbarkeit der Wärme darzuthun suchte, so konnte für denjenigen, der, mit der latenten Wärme bekannt, ein bestimmtes Gewicht Wasser unter Abgabe einer enormen Menge von Wärme gefrieren sah, ohne Änderung des Gewichts, nicht der mindeste Zweifel mehr bleiben darüber, dass die Wärme nicht wägbar sei, oder dass wenigstens eine Gewichtsveränderung der Körper durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme mittelst der vorhandenen Instrumente sich nicht nachweisen lasse.

Diese Ueberzeugung von der Imponderabilität der Wärme war für die Erkenntniss des Verbrennungsprocesses von der allerhöchsten Bedeutung.

Wenn Scheele trotz seiner eminenten Beobachtungsgabe, seiner reichen Erfahrung, seiner unvergleichlichen

Geschicklichkeit, den Chemismus der Verbrennungserscheinungen nicht zu ergründen vermochte, so ist daran fast ausschliesslich seine Vorstellung von dem Wesen der Wärme schuld, die er sich wiegend und aus wiegenden Stoffen zusammengesetzt dachte.

Scheele erkannte, dass bei allen Verbrennungen, auch bei denjenigen, welche ohne Feuer- und Lichtentwicklung vor sich gehen, Luft verbraucht und Wärme entwickelt wird. Er schliesst daraus, die Wärme ist eine Verbindung des bei der Verbrennung verbrauchten Theils der Luft mit dem Brennbaren oder Phlogiston. Wenn ich nun, rasonnirt er, Wärme einwirken lasse auf solche Körper, die eine sehr grosse Verwandtschaft haben zum Phlogiston, so werden diese der Wärme das Brennbare oder Phlogiston entziehen, und jener Bestandtheil der Luft muss in seiner ursprünglichen Gestalt wieder zum Vorschein kommen. Die Stoffe, welche sehr grosse Verwandtschaft haben zum Brennbaren, sind eben die sehr sauerstoffreichen Körper, die ihren Sauerstoff leicht abgeben. So erhielt Scheele durch Erhitzen der leicht zersetzbaren Oxyde die Feuerluft; diese stammt aber nach Scheele nicht aus jenen Oxyden, sondern aus der Hitze: „diese¹⁾ (die Hitze) hat ihr Dasein von dem Feuer erhalten, womit die Destillation unterhalten wird, sie wird von der Luft und dem Phlogiston der Kohlen erstlich zusammengesetzt, sie dringt alsdann durch die Capelle, Sand und Retorte, trifft hier eine Materie an, welche das Brennbare stärker als die mit ihm verbundene Luft anzieht, folglich wird die Hitze decomponiret.“

Berzelius²⁾ sagt gelegentlich der Besprechung von Scheele's Ansichten über Verbrennung: „Aber bei allen Versuchen hatte Scheele den verbrannten Körper zu wiegen vernachlässigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewiss der Urheber der Oxydationstheorie geworden.“

¹⁾ Scheele über Luft und Feuer, Upsala u. Leipzig, 1777, S. 27.

²⁾ Berzelius Lehrbuch, Dresden 1826, 1, 683.

Scheele war allerdings der Entdeckung der Oxydation sehr nahe, aber dass es nicht die Unbekannschaft mit den Gewichtsverhältnissen beim Verbrennungsvorgang war, welche ihn verhinderte das Wahre zu erkennen, sondern hauptsächlich seine mangelhaften Vorstellungen von der Natur der Wärme, geht noch deutlicher als aus dem oben angeführten Beispiel aus einer andern Stelle des gleichen Werkes¹⁾ hervor:

„Die metallischen Erden, obgleich sie sich nicht im Wasser auflösen, müssen eine nicht geringe Menge Hitze an sich ziehen. Dies erhellt aus der so sehr vermehrten Schwere, welche sie, nachdem sie calciniret worden, angenommen. Entweder haben sie nun die Feuerluft während der Calcination vermittelst ihres Phlogistons an sich gezogen, daraus alsdann die Hitze zusammengesetzt worden, oder haben sie ihr Phlogiston der Luft übergeben und die Hitze vom Feuer angezogen, genug, es ist Feuerluft bei diesen Kalken zugegen, welche den Ueberschuss der Schwere verursachen muss.“

Wie konnte Scheele durch Beobachtung des Gewichtes auf die Erkenntniss der Oxydation geführt werden, da ihm eine Gewichtsvermehrung aus der Aufnahme, eine Gewichtsabnahme aus der Abgabe von Wärme immer leicht erklärliech war.

Lavoisier's Scharfsinn erkannte sofort den Angel-punct, um den sich Scheele's Ansichten drehten: Es handelt sich also zwischen uns, schreibt er²⁾ gegen Bergmann, welcher Scheele's Ansicht adoptirt hatte, nicht mehr um die Frage, ob sich die Lebensluft in den Oxyden fixirt hat während der Verbrennung, denn darüber sind wir einig, da ja nach den Ansichten der schwedischen Chemiker die Lebensluft Bestandtheil der Wärme ist, sondern lediglich darum handelt es sich, ob die Lebensluft sich zuvor mit Phlogiston vereinigt, um in Wärme überzugehen.

¹⁾ Ibid. S. 188.

²⁾ Oeuvres 2, 617.

30 Volhard: Die Begründung der Chemie

Lavoisier bekämpft darum auch diese Auffassung nur durch Experimente, welche darthun, dass Aufnahme oder Abgabe von Wärme keine merkliche Gewichtsveränderung der Körper verursacht.

Die Kenntniss der latenten Wärme ermöglichte endlich eine neue Vorstellung zu gewinnen von der Ursache der bei jeder Verbrennung entwickelten Wärme, von dem Entstehen des Feuers. Und das war für eine neue Theorie des Verbrennungsprocesses conditio sine qua non.

Die phlogistische Hypothese war ja im Grunde nichts anderes als ein Versuch, das Feuer, welches die Verbrennungserscheinungen begleitet, zu erklären. In den brennbaren Körpern ist das Feuer schon vorhanden, es ist eben das Phlogiston; beim Brennen gerathen die Theilchen der Körper in solche Bewegung, dass das Phlogiston, das zwischen ihnen eingeschlossen ist, hervorbrechen kann als Wärme, Feuer, Licht.

Die Frage nach dem Ursprung und der Natur des Feuers ist es, welche die Chemiker vor Lavoisier lösen wollen, wenn sie sich mit den Verbrennungserscheinungen befassen. Wir sehen dies wieder am Evidentesten bei Scheele: „Es sind deutliche Versuche, welche vor mir reden,“ ruft Scheele in der Einleitung seiner Abhandlung über Luft und Feuer, „Versuche, welche ich mehr als nur einmal angestellt und in welchen ich meine Absicht, das Feuer so deutlich als nur möglich kennen zu lernen, wo ich nicht fehle, nahe genug erreicht habe, und dieses ist der Lohn so ich für meine Arbeit erhalten und welche mir ein rechtes Vergnügen verursacht, so ich unmöglich vor mir allein behalten kann.“ — Es ist auch in der That ein Vergnügen diese Abhandlung zu lesen, da tritt uns eine Einfachheit und Wahrheit der Schilderung, eine Klarheit und Sorgfalt der Beobachtung, ein Reichthum in der Wahl der chemischen Mittel, eine Sicherheit des Erfolgs entgegen, wie wir sie bei Lavoisier vergeblich suchen. Lavoisier's Opuscules, vom chemischen Standpunkt aus beurtheilt, verhalten sich

zu Scheele's Abhandlung über Luft und Feuer wie Dilettantenarbeit zu Meisterwerk. Unwillkürlich bedauert man, dass dem armen schwedischen Apotheker die nöthige Klarheit der physikalischen Begriffe mangelt, die wir in so vollem Maasse bei Lavoisier finden, dem noch überdies der erste Mathematiker und Physiker seiner Zeit, der Verfasser der *Mécanique céleste*, als Freund und Mitarbeiter zur Seite steht.

Für Lavoisier ist ein Gas oder eine elastische Flüssigkeit die Combination irgend eines festen Körpers mit Wärme (*matière de feu* oder *calorique*); von dieser Combination hängt der elastisch flüssige Zustand ab. Wenn ein gasförmiger Körper fixirt wird, d. h. als Bestandtheil in eine feste oder flüssige Verbindung eingeht, so tritt eigentlich nicht das Gas in Verbindung, sondern der in dem Gas mit Wärme verbunden gewesene feste Körper, während die Wärme, die diesen früher im Gaszustand erhalten hatte, frei wird. Die latente Wärme der Luft ist die Quelle der Verbrennungswärme.

In allen den angedeuteten Beziehungen ist Black der Vorgänger Lavoisier's.

Die gleichen Principien, welche in der Arbeit Black's über die Causticität sich aussprechen, auf die Verbrennungserscheinungen angewendet, führten zur Oxydationstheorie; diese ist nichts anderes als eine Entwicklung der Black'schen Lehre von der latenten Wärme, obwohl Lavoisier in seinen Abhandlungen über die Wärme, wo er die Black'sche Lehre von der latenten Wärme als die Frucht seines eignen Geistes auseinandersetzt, den Namen des Schöpfers dieser Lehre gar nicht erwähnt und die passende Bezeichnung, welche Black für die den Aggregatzustand bedingende Wärme gewählt hatte, gesäusstlich vermeidet.

Aus und in der phlogistischen Chemie haben sich die physikalischen Principien entwickelt, welche für die Oxydationstheorie die wesentliche Grundlage bilden, Lavoisier's Verdienst ist es, diese Principien in der Chemie zur vollen Geltung gebracht zu haben, aber neue hat er ihnen nicht beigefügt.

32 Volhard: Die Begründung der Chemie

Die phlogistische Chemie lieferte aber auch das gesammte chemische Material, aus dem sich die neue Theorie aufbaute.

Den Anlass zu Lavoisier's Arbeiten über den Verbrennungsprocess gaben die Untersuchungen Priestley's, welche in den Jahren 1771 und 1772 veröffentlicht wurden.

Schon seit Anfang des 18. Jahrhunderts wusste man, dass in abgeschlossenen Luftmengen Kerzen nur eine gewisse Zeit brennen und dann verlöschen, dass ebenso Thiere darin nach einiger Zeit erstickten; man hatte weiter beobachtet, dass bei diesen Vorgängen, wenn die Luft durch Wasser abgesperrt war, eine beträchtliche Luftverminderung eintrat.

Priestley geht von dem Gedanken aus, bei der unangesezten Thätigkeit der Ursachen zur Verschlechterung der Luft, wie Athmen der Thiere und Verbrennungsprocesse, müsse in der Natur die verdorbene Luft durch irgend welche Mittel ebenso unaufhörlich wieder zur Unterhaltung des Athmens und Verbrennens tauglich gemacht werden, da nichts darauf hinweise, dass die Luft jetzt weniger geeignet sei zur Respiration als früher; er stellt sich die Aufgabe, diese Mittel zu erkennen.

Zu dem Ende untersuchte er, durch welche Mittel sonst noch eine solche Verminderung der Luft bewirkt wird; er findet deren eine grosse Zahl: brennender Schwefel, faulende pflanzliche oder thierische Stoffe, eine feuchte Mischung von Eisenfeile und Schwefelpulver, brennende Kohlen und Stickoxydgas; in dem letzteren entdeckt er ein Mittel, die Tauglichkeit der Luft zur Respiration oder den Grad ihrer Verschlechterung zu messen, aus der bei Mischung mit diesem Gas eintretenden Volumverminderung.

Er erkennt weiter, dass durch hinlängliche Einwirkung aller der genannten Mittel, wenn man durch Wasser oder Kalkwasser den fixirbar gewordenen Theil der Luft wegnimmt, die gleiche Verminderung der Luft, etwa $\frac{1}{4}$, hervorgerufen wird, und dass die dann zurückbleibende Luft

in allen Fällen die gleichen Eigenschaften hat; dass sie die Flammen auslöscht, den Thieren im höchsten Grade schädlich ist, keine Reaction mit Stickoxyd giebt und unfähig ist, durch glühende Kohlen, durch Eisen und Schwefel oder irgend eine der bekannten Ursachen der Luftverminderung eine weitere Verminderung zu erfahren.

Priestley schliesst daraus, dass in allen Fällen der Luftverminderung die gleiche Ursache wirksam sein müsse, und da alle die genannten Stoffe brennbar, die rückständige Luft aber unfähig ist, die Verbrennung zu unterhalten, so vermuthet er, dass die Luftverminderung auf einer Beladung der Luft mit Phlogiston beruhen müsse.

Für diese Vermuthung, schliesst Priestley weiter, muss das Verhalten der Luft beim Calciniren der Metalle ein experimentum crucis abgeben, denn die Metalle bestehen ja bekanntlich aus Metalkalk und Phlogiston und lassen ihr Phlogiston leicht fahren.

Er erhitzt also vermittelst eines Brennglases Blei oder Zinn in Luft, die über Wasser oder Quecksilber abgesperrt war. Richtig — die Luft wurde um $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ ihres Volums vermindert, während die Metalle verkalkten. In der rückständigen Luft, gleichgültig ob Blei oder Zinn darin calcinirt worden, liess sich Blei nicht mehr verkalken, sie wurde nicht weiter vermindert bei Zusatz von Salpetergas, zeigte überhaupt alle Eigenschaften der durch irgend andere Mittel verringerten Luft, in welcher auch, einerlei welches Mittel die Verminderung herbeigeführt hatte, Blei und Zinn beim Erhitzen blank blieben.

Dies sind die Versuche, aus denen Lavoisier die Schlüsse zog, welche er in der oben erwähnten Note vom 1. Novbr. 1772 als seine Entdeckungen hinstellt.

Die Gewichtsvermehrung, welche die Metalle beim Calciniren erfahren, war damals ein häufig besprochener Gegenstand; sie war namentlich von einigen französischen Chemikern in den letzten Jahrzehnten wiederholt constatirt worden, so noch 1763 von Tillet. Der Berichterstatter der Akademie hebt bei Besprechung der Resultate Tillet's hervor, dass eine Lösung der Schwierig-

84 Volhard: Die Begründung der Chemie

keiten, welche der Erklärung dieser über allen Zweifel festgestellten Thatsache entgegenstehen, erst mit der Zeit zu erwarten sei, die derzeitigen Kenntnisse seien hierzu nicht ausreichend.¹⁾

In den Priestley'schen Entdeckungen findet nun Lavoisier den Schlüssel zur Lösung dieses Räthsels.

Bei der Verbrennung von Schwefel und Kohle, bei der Calcination der Metalle war Verminderung der Luft nachgewiesen worden. Lavoisier, für den Luft nur die Verbindung eines festen Körpers mit Wärme ist, erkennt sofort, dass die Verminderung der Luft von einer Fixirung des in der Luft mit Wärme verbundenen Theils der Luft herrühren, und da die Luft wiegt, die Wärme aber nicht, dass diese Fixirung mit einer Gewichtsvermehrung des fixirenden Agens verbunden sein muss; der Metallkalk ist deshalb schwerer als das Metall, aus dem er entstand, weil sich der feste und wiegende Bestandtheil der Luft an das Metall fixirt hat; da die Verbrennung ganz der gleiche Vorgang ist wie die Calcination der Metalle, und auch bei der Verbrennung ausnahmslos Luftverminderung beobachtet wird, so muss auch die Verbrennung mit einer Gewichtsvermehrung des verbrennenden Körpers verbunden sein, Schwefelsäure und Phosphorsäure müssen mehr wiegen, als der Schwefel oder Phosphor, aus dem sie entstanden sind; endlich muss die Gewichtszunahme gleich sein dem Gewicht der absorbierten Luft.

Diese Schlüsse sucht Lavoisier experimentell zu bestätigen; die Schilderung der Versuche bildet den Inhalt des zweiten Theiles der Opuscules physiques et chimiques.

Wenn auch die hier besprochenen Versuche nicht neu waren, so gaben sie doch höchst werthvolle Bestätigungen früherer Beobachtungen; besonders bedeutungsvoll für die Befestigung der Ansichten Lavoisier's war namentlich die Beobachtung, dass bei der Reduction von Mennige mit Kohle eine enorme Menge von Luft entwickelt wird, eine Menge, die mehr als das Tausendfache des Volums der an-

¹⁾ Kopp, Gesch. d. Chem. 8, 129.

gewendeten Mennige betrug. Daraus ging zur Evidenz hervor, dass in einem Metallkalk ein Bestandtheil in sehr beträchtlicher Menge enthalten ist, welcher Luftform anzunehmen vermag.

Auch die Gewichtsvermehrung der Metalle beim Uebergang in Kalke constatirte Lavoisier wiederholt, und zwar auf nassen Wege, durch Auflösen von Eisen oder Quecksilber in Scheidewasser und Ausfällen der Oxyde mittelst gelöschten Kalkes oder Kreide.

Weniger glücklich waren seine Versuche, die Luftabsorption und eine dieser Luftabsorption entsprechende Gewichtsvermehrung bei der Verkalkung der Metalle auf trocknem Wege nachzuweisen.

Er verfuhr dabei genau wie Priestley, er erhitzte Metalle — aber abgewogene Mengen — in einem über Wasser abgespernten und gemessenen Luftvolum mit einer Brennlinsse. Er erhielt folgende Resultate:

Menge des Metalls.	Absorbirte Luft.	Gewichtsänderung des Metalls.
1) 216 Gran Blei	7 Cub.-Zoll	$\frac{1}{8}$ Gran Abnahme
2) 144 „ Zinn	0 „	etwa $\frac{1}{8}$ „ Zunahme
3) 72 „ Blei Legirung	5—6 „	4 „ Abnahme
72 „ Zinn Legirung	5—6 „	4 „ Abnahme
4) 216 „ Blei	$\frac{8}{4}$ „	$\frac{1}{4}$ „ Zunahme

im letzten Versuch schätzt er die Menge von Kalk, welche als Beschlag auf der Gefässwand abgelagert war, auf $\frac{3}{4}$ Gran.

Das Volum der Luft, in welchem die Calcination vorgenommen wurde, betrug bei allen Versuchen 75 Cub.-Zoll.

In der nach der Calcination zurückbleibenden Luft konnte eine Kerze eine Minute lang brennen.

Aus diesen Versuchen zieht Lavoisier die Schlussfolgerungen¹⁾:

die Calcination hat ihre Grenzen, d. h. wenn eine gewisse Quantität Metall in einer gegebenen Menge Luft zu Kalk umgewandelt wird, so ist es nicht mehr möglich, die Calcination in derselben Luft weiter zu führen;

¹⁾ Oeuvres 1, 620.

36 Volhard: Die Begründung der Chemie

in dem Maass als sich die Calcination vollzieht, wird das Volum der Luft vermindert, und diese Verminde-
rung ist beiäufig entsprechend der Gewichtszunahme des Metalls;

mit diesen und den vorhergehenden Versuchen (Ent-
wicklung von Luft bei Reduction der Mennige) scheint es
bewiesen, dass sich während der Calcination ein elastisches
Fluidum mit den Metallen verbindet, indem es sich fixirt,
und dass diese Fixirung die Ursache der Gewichtsvermeh-
rung ist;

nicht alle Luft, die wir athmen, ist geschickt sich zu
fixiren, und in die Combination der Metallkalke einzugehen,
es scheint vielmehr, dass in der atmosphärischen Luft ein
besonderes Fluidum mit der Luft gemischt ist, und dass
in dem Augenblick, wo dieses Fluidum erschöpft ist, die
Calcination nicht mehr statthaben kann.

Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche mit den
angeblich daraus gezogenen Schlüssen, so springt in die
Augen, diese Schlüsse sind nicht aus diesen Ver-
suchen abgeleitet. Es sind eben die Schlussfolgerungen
aus den Priestley'schen Versuchen, deshalb hält es
Lavoisier für angezeigt, in einer Note ausdrücklich zu
bemerkern, dass er bei Anstellung der erwähnten Versuche
mit den Arbeiten des Herrn Priestley noch nicht bekannt
gewesen sei.

Eine neue Erklärung, eine neue Theorie wird nicht
durch Beobachtung gefunden, sondern durch Nachdenken.
Eine einzige annähernde Uebereinstimmung der Versuchs-
resultate mit den Resultaten des Nachdenkens in einer
Reihe von widersprechenden Versuchen ist für Lavoisier
vollwichtige Bestätigung seiner Ideen. Priestley hätte
aus den gleichen Versuchen höchstens geschlossen, dass die
Gewichtszunahme der Metalle mit der Verkalkung nicht in
unmittelbarem Zusammenhang stehe, sondern durch andere
unbekannte und nebensächliche Umstände bedingt sei.

Deutlicher trat Gewichtszunahme und Absorption von
Luft hervor bei der Verbrennung des Phosphors, dem
letzten der in den Opuscules geschilderten Versuche.

Kurze Zeit später, noch im Jahre 1774, gelang es Lavoisier auch nachzuweisen, dass die Gewichtszunahme eines Metalls bei der Verkalkung gleich ist dem Gewicht der absorbirten Luft. Der Versuch, durch welchen dies erwiesen wurde, ist wohl von allen Experimenten Lavoisier's das Wichtigste.

Merkwürdiger Weise war der nämliche Versuch schon hundert Jahre vorher angestellt worden von Boyle, der jedoch sehr verschiedene Schlussfolgerungen daraus gezogen hatte.

Boyle¹⁾ brachte eine Unze Blei in eine Retorte, verschloss dieselbe luftdicht durch Zusammelzen des Halses und erhitzte sodann längere Zeit über der Spirituslampe. Ein Theil des Blei's verkalkte. Als nach dem Erkalten die Spitze abgebrochen wurde, strömte die Luft mit Geräusch in die Retorte ein; das Blei mit Bleikalk wurde um 6 Gran schwerer befunden als vor der Verkalkung. In dem Einströmen der Luft erkannte jedoch Boyle keine Absorption von Luft, sondern betrachtete dasselbe nur als Zeichen, dass die Retorte luftdicht verschlossen gewesen war. Die Gewichtszunahme des Metalls leitete er ab von einer Verbindung der Feuermaterie mit dem Metall.

Lavoisier²⁾ bemerkte zu den Versuchen Boyle's sehr richtig:

Wenn, wie Boyle meint, die Gewichtsvermehrung des Metalls bei der Verkalkung in verschlossenen Gefässen veranlasst wird durch die Materie des Feuers, welche durch die Poren des Gefäßes dringt und sich mit dem Metall vereinigt, so muss das uneröffnete Gefäß nothwendig nach dem Erhitzen mehr wiegen als vorher. Beruht aber die Gewichtszunahme des Metalls nicht auf einer Verbindung mit Feuermaterie oder irgend einer von ausserhalb des Gefäßes kommenden Materie, sondern auf der Fixation eines Theiles der Luft, die in dem Gefäß enthalten war, so muss das Gefäß mit Inhalt nach der Calcination genau so viel

¹⁾ Kopp, Gesch. d. Chem. 3, 186.

²⁾ Oeuvres 2, 106.

wiegen wie vorher, es muss theilweise luftleer geworden sein, und eine Vermehrung seines Gewichts kann erst eintreten, wenn durch das Oeffnen desselben der fehlende Theil der Luft wieder ersetzt ist.

Lavoisier führt den Versuch genau in der nämlichen Weise aus wie Boyle, nur mit dem Unterschied, dass er die mit dem Metall beschickte und zugeschmolzene Retorte vor und nach dem Erhitzen auf's Genaueste wägt.

Das Gewicht war vollkommen gleich geblieben, also wägbare Materie war von aussen in die Retorte nicht eingedrungen.

Die Retorte wurde nun geöffnet und von Neuem gewogen, sie hatte um 10 Grains an Gewicht zugenommen, die gleiche Gewichtszunahme hatte das Metall durch die Verkalkung erfahren.

So war Lavoisier's Vorstellung von der Verbrennung in ihren Grundzügen bewiesen: Die Verbrennung oder Verkalkung ist eine Vereinigung des verbrennenden oder verkalkenden Körpers mit Luft, und diese Verbindung mit Luft ist die Ursache der Gewichtszunahme bei der Verbrennung oder Verkalkung.

Aber welche Luft, welcher Theil der Luft, die wir athmen, welche Art von Luft ist es, die sich mit den Metallen, mit dem Phosphor, dem Schwefel verbindet.

Lavoisier's Ansicht über diese Frage zeigt recht deutlich, wie wenig Beachtung er den chemischen Eigenschaften schenkte, wie wenig er chemisch zu denken verstand.

Schon Black hatte beobachtet, dass die fixe Luft (Kohlensäure) das Athmen und die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, Cavendish hatte dies darnach auf's Bestimmteste bestätigt und nachgewiesen, dass schon eine kleine Menge fixer Luft das Vermögen der gemeinen Luft, die Verbrennung zu unterhalten, ganz wesentlich vermindere, er hatte gezeigt, dass eine Wachskerze in gewöhnlicher Luft, der man $\frac{1}{5}$ ihres Volums fixe Luft beigemischt hat, sofort verlischt.

Das Alles verhinderte Lavoisier nicht, die fixe Luft als den Verbrenner zu betrachten; er spricht gradezu aus, er habe Veranlassung zu glauben, dass es die fixe Luft sei, welche den Metallen ihren Metallglanz nimmt und sie in Kalke verwandelt¹⁾.

Die im Licht geläuterter und klarer physikalischer Begriffe betrachteten Resultate der Priestley'schen Versuche führen Lavoisier zu dem Schluss, dass sich ein Theil der Luft bei der Verbrennung mit dem verbrennenden Körper oder bei der Calcination mit dem Metall verbindet und durch diese Verbindung in feste oder flüssige Form übergeht; da man aber damals nur ein einziges fixirbares Gas kannte, welches eben deshalb fixe Luft genannt wurde, so musste es wohl dieses Gas sein, was bei der Verbrennung oder Calcination der Metalle fixirt wird. Die Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften dieses Gases würde eine solche Vermuthung unmöglich gemacht haben, aber die chemischen Eigenschaften finden keine Stelle in Lavoisier's Gedankengang.

Man sieht, die Unfähigkeit mit chemischen Begriffen zu operiren, hilft Lavoisier über eine wesentliche Schwierigkeit im Beginn seiner Untersuchung des Verbrennungsprocesses mit der grössten Leichtigkeit hinweg.

Bis dahin ist die Entwicklung der Vorstellung Lavoisier's von dem Verbrennungsprocess völlig frei und unabhängig von chemischen Gedanken. Sollte aber das Wesen des Verbrennungsprocesses wirklich erkannt werden, sollte sich Lavoisier's Vorstellung von einer ephemeren Ansicht zu einer die Chemie befriedigenden Theorie entwickeln, so musste nothwendig diejenige Luftart ermittelt werden, welche sich bei der Verbrennung mit dem verbrennenden Körper verbindet. Das sonnenähnliche Licht, welches von dem Lichtträger ausstrahlt, wenn er in reiner Feuerluft brennt, musste die Gedanken erleuchten, damit sie den Chemismus des Verbrennungsprocesses zu fassen im Stande waren.

¹⁾ Oeuvres 1, 598.

Und hier beginnt die chemische Aufgabe.

Man nimmt allgemein an, Priestley, der Entdecker des Sauerstoffs, verdanke diesen folgereichen Fund einem glücklichen Zufall. So sagt noch neuerdings Herr Ladenburg in seiner Entwicklungsgeschichte der Chemie: „Wenn Priestley zugiebt, dass er die Entdeckung des Sauerstoffs nur zufällig gemacht habe, so müssen wir behaupten, dass Lavoisier sie im Laufe seiner Untersuchungen notwendig hätte machen müssen.“¹⁾

Der Gedankengang des Herrn Ladenburg ist schwer zu fassen. Lavoisier, der nicht einen einzigen vor ihm unbekannten Körper, ja nicht eine neue Eigenschaft irgend eines bekannten Körpers entdeckt hat, der hätte notwendig die Entdeckung des Sauerstoffs machen müssen! Priestley, dem man die Kenntniß der meisten Gase verdankt, (vor ihm hatte man als besondere Luftarten nur die fixe und die entzündliche Luft unterschieden) Priestley, dessen ganze wissenschaftliche Thätigkeit ein Entdecker-genie ohne Gleichen bekundet, der soll seine Entdeckung dem Zufall verdanken.

Schon Dumas weist in seinen *Leçons*²⁾ auf den inneren Zusammenhang in den Priestley'schen Untersuchungen hin und macht darauf aufmerksam, dass es als Affection anzusehen ist, wenn Priestley seine Entdeckungen dem Zufall zuschreibt. Aber Priestley zeigt uns in seinem Bericht „über die dephlogistisierte Luft und die Zusammensetzung der Atmosphäre“, in deren Eingang er gerade den blinden Zufall gepriesen hat, mit den unzweideutigsten Worten, was wir von seinem Gerede über den Zufall zu halten haben.

„Diese Beobachtungen“ sagt er,³⁾ „halfen mir eine grosse Aufgabe lösen, auf die ich, wie meinen Lesern bekannt sein wird, schon so lange mein Augenmerk ge-

¹⁾ Ladenburg Entwicklungsgeschichte. Braunschw. 1869. S. 25.

²⁾ Leçons S. 108.

³⁾ Priestley Versuche und Beobachtungen über verschiedene Gattungen der Luft. Deutsche Uebersetzung. Wien und Leipzig. 1779. 2, 40.

richtet, als ich entdeckt hatte, dass die atmosphärische Luft wesentlichen Veränderungen unterworfen sei, und daher keine elementarische Substanz, sondern ein Gemisch sein müsse. Diese Aufgabe aber ist: Worinne besteht dieses Gemisch, oder was ist das, was wir athmen, und wie ist es aus seinen Bestandtheilen entstanden?"

Und dies ist nur ein Theil der grossen Aufgabe die sich Priestley gestellt hat; er will die Beziehungen ermitteln zwischen der stets gleich bleibenden Güte der Luft und dem steten Fortgang der die Luft verderbenden phlogistischen Processe, wie Verbrennung, Athmung, Fäulniss, die Beziehungen zwischen Luft und Lunge und Blut, kurz die Oekonomie der Natur in Betreff der Luft. Die Art und Weise freilich, wie er seiner Aufgabe nachgeht, ist sehr verschieden von der Art wie wir eine zu untersuchende Naturerscheinung verfolgen. Priestley beobachtet, dass verschiedene Gase in verschiedenem Grade tauglich sind, Verbrennung und Respiration zu unterhalten; nun untersucht er alles, was ihm von luftartigen Körpern unter die Hand kommt, auf die Tauglichkeit in dieser Hinsicht. Seine Hauptfreude, als er in dem Salpetergas ein Mittel entdeckte den Grad der respiratorischen Brauchbarkeit einer Luft zu bestimmen, besteht darin, dass ihn diese Reaction der Nothwendigkeit überhebt, so viele Mäuse zu fangen und überdem zuverlässiger ist, als der Versuch mit Mäusen. Da er gefunden, dass viele feste Stoffe beim Erhitzen Luft entwickeln, so untersucht er alle Stoffe die in seinen Bereich kommen auf Gasentwicklung beim Erhitzen, und die erste Frage die er an eine so erhaltene Luftart richtet ist die: Bist du tauglich und in welchem Grade Verbrennung und Athmen zu unterhalten. Es ist klar, Priestley musste mit Nothwendigkeit auf die Entdeckung des Sauerstoffs geführt werden, da der Sauerstoff sich gerade durch die Antwort auf jene Hauptfragen von allen andern Gasen wesentlich unterscheidet.

Hales verfuhr ganz ähnlich wie Priestley, aber alles was er von den Eigenschaften der Luftarten untersuchte war, ob sie brennbar seien oder nicht, und wenn

42 Volhard: Die Begründung der Chemie

ein Gas nicht brennbar war, so interessirte es ihn nicht weiter; so entging der Sauerstoff, den er schon unter den Händen gehabt hatte, seiner Beobachtung.

Aber Lavoisier stellt bezüglich der chemischen Eigenschaften überhaupt keine Fragen an die Stoffe, mit welchen er sich beschäftigte, es fehlt ihm die Gabe der Beobachtung für das Eigenschaftliche, das chemische Denken.

Durch Bestimmung von Maass und Gewicht kann man wohl darauf geführt werden, die Existenz irgend eines Stoffes in einer Verbindung vorauszusetzen, aber nur die Beobachtung des Eigenschaftlichen kann zur Entdeckung dieses Stoffs führen. Mit Waage und Aräometer kann man keinen neuen Körper entdecken. Lavoisier, der die Kohlensäure für den Verbrenner halten konnte, dem die Lunge nur ein zweckloser Blasbalg war, hätte den Sauerstoff niemals entdeckt.

Durch Erhitzen des rothen Quecksilberkalkes erhielt Priestley eine Luft, die etwa fünfmal soviel Salpetergas zur Sättigung verbrauchte als gewöhnliche Luft; eine Kerze brannte darin mit stark vergrösserter und erstaunlich heller Flamme; ein Stück rothglühendes Holz, in diese Luft gebracht, knackerte und brannte mit wunderbarer Schnelligkeit, dem weissglühenden Eisen gleich anzusehen, das nach allen Seiten hin Funken auswirft; eine Maus lebte in einer Menge dieser Luft, in der sie, wenn es gemeine Luft gewesen, nach $\frac{1}{4}$ Stunde nothwendig gestorben wäre, eine Stunde lang, kam vollkommen gesund und kräftig heraus und die rückständige Luft erwies sich durch die Probe mit Salpetergas noch ebenso gut wie gewöhnliche Luft. Kurz die Luft aus dem Quecksilberkalke zeigte sich zu allen Zwecken fünf bis sechs Mal besser als gewöhnliche Luft. Da nach Priestley's Ansicht die Tauglichkeit der Luft für Verbrennung und Respiration darauf beruht, dass die Luft das Phlogiston der verbrennlichen Körper aufzunehmen im Stande ist, so nannte Priestley die

neue Luftart dephlogistisirte Luft, im Gegensatz zu der durch Verkalkung der Metalle oder Verbrennung von Schwefel oder Kohle möglichst verminderen Luft, welche das Verbrennen und Athmen nicht mehr zu unterhalten oder kein Phlogiston mehr aufzunehmen vermag, die also mit Phlogiston gesättigt erscheint und daher phlogistisirte Luft genannt wurde. Es ist offenbar, meint er, eine regelmässige Abstufung im Phlogistongehalt von der reinen oder dephlogistisirten Luft, durch gewöhnliche Luft, ver- ringerte Luft, bis zu dem Salpetergas; die erste enthält am wenigsten Phlogiston, die letzte am meisten — soviel, dass sie verbrennlich ist, respective Phlogiston an gemeine oder reine Luft abgibt, denn sie verringert ja die Luft wie alle phlogistonhaltigen Körper.

Lavoisier war besser vorbereitet auf die Würdigung der neuen Entdeckung, als der Entdecker selbst. Die Kenntniß der Eigenschaften der reinen oder dephlogistisirten Luft machte ihm mit einem Mal Alles klar — hier war der Verbrenner gefunden — hier ist das Princip, das sich mit den Metallen verbindet bei der Calcination, das ihr Gewicht vermehrt, indem es aus dem luftförmgen in den festen Zustand übergeht, das Princip, welches die Metalle zu Kalken macht, das sich mit den verbrennlichen Körpern verbindet in der Verbrennung. Jetzt verstand Lavoisier, warum er durch Reduction der Kalke mit Kohle fixe Luft erhielt, die Kohle verschwand ja bei der Reduction, die fixe Luft muss eine Verbindung der Kohle mit dem gleichen Princip sein, das in den Metallkalken fixirt ist, dieses Princip muss auch enthalten sein in dem Salpeter und ihm seine mächtige verbrennende Kraft verleihen, denn man erhält ja durch Abbrennen von Salpeter mit Kohle die gleiche fixe Luft wie bei Reduction der Kalke.

Hiermit ist die Oxydationstheorie Lavoisier's oder das antiphlogistische System, wie man diese später nannte, in den Hauptzügen fertig. Verbrennung ist von da ab für Lavoisier Verbindung mit dem eminent reinen Theil der Luft, mit der Luft, „welche Herr Priestley dephlogi-

44 Volhard: Die Begründung der Chemie

stisirte Luft genannt hat.“ Das Phlogiston existirt für Lavoisier nicht mehr. Die weiteren Arbeiten zur Consolidation der neuen Anschauung vom Verbrennungsprocess sind nur Uebersetzungen der Untersuchungen Anderer, namentlich Priestley's, aus der Sprache des Phlogiston in die Sprache der Oxydation.

Man muss die Klarheit und Folgerichtigkeit des Denkens anstaunen, welche Lavoisier in diesen Arbeiten „über die Existenz von Luft in der Salpetersäure“, „über die Auflösung von Quecksilber in Schwefelsäure“ an den Tag legt; man kann nicht umhin, in Lavoisier einen der geistvollsten und genialsten Forscher zu bewundern, aber nirgends erweist sich Lavoisier als Chemiker productiv; wir finden da keine neuen chemischen Gedanken, keine neuen Methoden; es sind die Methoden Priestley's zur Darstellung von schwefliger Säure und Salpetergas, welche Lavoisier zum Nachweis des Sauerstoffgehaltes der Schwefelsäure und Salpetersäure anwendet. Es erforderte sicherlich ein ungleich grösseres Verständniss für das chemische Verhalten, um die schweflige Säure als phlogistisirte Schwefelsäure aufzufassen, oder um in dem Salpetergas eine mit Phlogiston verbundene Salpetersäure zu erkennen, als zur Uebertragung des Begriffs „phlogistisirt“ in „sauerstoffärmer“ nothwendig war.

Am glänzendsten offenbart sich Lavoisier's Genie durch die Entzifferung der verworrenen Resultate von Priestley's Untersuchung über die Respiration. Aus den nämlichen Thatsachen, welche in der Hand Priestley's, ihres Entdeckers, bedeutungslos geblieben waren, verstand Lavoisier das Geheimniss der Respiration zu enthüllen. Lavoisier, der nur wenige Jahre früher von dem Chemismus der Atmung keine Ahnung gehabt hatte, entwickelt hier die nämliche Vorstellung von dem Wesen des Respirationsprocesses, die wir noch heute als richtig betrachten. Lavoisier war eben mittlerweile mit den Eigenschaften des Sauerstoffs bekannt geworden.

Die Kenntniss der Eigenschaften des Sauerstoffs ist die chemische Grundlage der Oxydationstheorie. Ohne

diese wären Lavoisier's Vorstellungen vom Verbrennungsprocess ebenso spurlos der Vergessenheit anheimgefallen, wie die von Rey, Hooke und Mayow.

Nach Prinzip und Material ist somit die antiphlogistische Theorie die Frucht der phlogistischen.

Geleitet und getragen von der Idee der phlogistischen Theorie — der Erkenntniß der Gemeinsamkeit des chemischen Vorgangs in den verschiedenartigen Verbrennungserscheinungen — hat die Chemie des 18. Jahrhunderts die Summe von chemischen und physikalischen Erfahrungen angehäuft, welche das Verständniß des Verbrennungsprocesses bedingten, und sich soweit entwickelt, dass, um den Zusammenhang der Erscheinungen im Verbrennungsprocess zu durchschauen, weder hervorragendes schöpferisches Genie noch besondere Gabe der Beobachtung erforderlich waren, sondern ein von dem zünftigen Vorurtheil der veralteten und überlebten Hypothese unbefangener und klarer Geist. So konnte sich, was den Meistern der Wissenschaft verborgen blieb, deren ganzes Denken von der Idee des Phlogiston beherrscht war, dem unbefangenen Auge des Dilettanten enthüllen.

Die antiphlogistische Theorie ist nichts weniger als der Anfang einer neuen Wissenschaft, ja nicht einmal ein Sprung aus der alten Chemie in die Chemie der Neuzeit, sondern ein Stadium einer sich allmählich und stetig vollziehenden Entwicklung, das Glied einer Kette mit Vorhergehendem und Nachfolgendem eng und unlöslich verbunden. Was Black für eine kleine Gruppe von Verbindungen gezeigt hatte, das wies Lavoisier mit Black's Prinzipien und Methoden und mit dem von Priestley gelieferten Material an einer grossen Gruppe von Verbindungen nach. Dass dem eine Umwälzung der Chemie folgte, ist nicht Lavoisier's Verdienst, sondern das Verdienst derer, welche die Gemeinsamkeit des chemischen Vorgangs in der Verbrennung der Oele und des Wein-geists, in der Säuerung des Schwefels und Phosphors, in der Calcination der Metalle, in dem Rösten der Kiese und Blenden erkannt hatten. Diese Erkenntniß, welche den

46 Volhard: Die Begründung der Chemie

wesentlichen Inhalt des phlogistischen Systems ausmacht, ist die nothwendige Vorbedingung für die Erkenntniss der Oxydation. Lavoisier's antiphlogistische Theorie ist nicht der Umsturz der phlogistischen, sondern die reife Frucht, die sich aus der Blüthe des Stahl'schen Geistes entwickelt hatte. Und durch Nichts hat sich Lavoisier so als Dilettant gekennzeichnet, als durch das Autodafe über Stahl's fundamenta chymiae. Es ist das Kind, das seinen Erzeuger verhöhnt.

Lavoisier und seinen Zeitgenossen schien der hypothetische Theil der Phlogistontheorie, also das Phlogiston selbst, gänzlich unvereinbar mit der Oxydationstheorie, und doch hätten sich beide so leicht vereinigen lassen.

Stahl hatte seine Ideen auch nicht aus den Wolken gegriffen, sie stehen in eben dem bedingenden Zusammenhang mit den Ansichten seiner Vorgänger, wie Lavoisier's Anschauungen mit denen Stahl's. Dass die Verkalkung der Metalle ein der Verbrennung ähnlicher Vorgang sein müsse, ahnte man schon im grauen Alterthum, der Name *cineres* für Kalke ist dafür Beweis genug, und das Phlogiston ist zuletzt nichts weiter als ein etwas verfeinerter Sulphur der Alchemisten. Man hatte diesen verfeinerten Sulphur nur in ähnlicher Weise nochmals zu raffiniren, nämlich unter die Imponderabilia zu versetzen, so war die Phlogistontheorie eine höchst werthvolle Ergänzung der Oxydationstheorie. Das Phlogiston hat denn auch auf jenem Scheiterhaufen keineswegs sein Leben ausgehaucht, sondern nur sein Gewicht verloren.

Als man durch genauere Bestimmung der Wärme-capacitäten erkannt hatte, dass aus der latenten Wärme des Sauerstoffs die Verbrennungswärme nicht erklärt werden kann, erhub sich wieder die Frage: Was ist die Quelle des Feuers? Und da tauchte das verhöhte todteglaubte und imponderabel gewordene Phlogiston wieder auf und erfreute sich längere Zeit unter verändertem Namen — man hiess es damals elektrische Polarität — einer sehr geachteten Stellung, bis es wiederum durch

französische Chemiker auch aus dieser Position vertrieben wurde.

Die Chemie hat sich, seitdem sie aus der Alchemie als selbstständige Wissenschaft hervorging, an dem Studium des Feuers entwickelt — sie entwickelt sich noch an demselben. Ihre Fortschritte waren und sind deshalb selbstverständlich abhängig von den Fortschritten der Physik. — Physik und Chemie bildeten im vorigen Jahrhundert eine einzige Wissenschaft. Sie haben sich später als besondere Wissenschaften von einander getrennt, aber häufig machte die Physik fruchtbare Invasionen in unsere Wissenschaft, und in unseren Tagen endlich scheint sich die letzte und entscheidendste Invasion der Physik in die Chemie zu vollziehen, durch welche die beiden unnatürlich geschiedenen Wissenschaften, wie die durch den Neid der Götter lange von einander getrennten Doppelmenschen des Aristophanes, sich wieder finden zu fruchtbarer Vereinigung. Damit haben sich auch Phlogiston und latente Wärme oder der chemische und der physikalische Wärmebegriff, die sich früher in so heftigem Kampf gegenüberstanden, friedlich vereinigt, und um jede Erinnerung an den früheren Zwist zu bannen, den neuen gemeinschaftlichen Namen Energie angenommen.

Die grosse Umwälzung der Chemie am Ende des vorigen Jahrhunderts ging von der Erkenntniss aus, dass die Wärme unwägbar sei. Die nächste ähnliche Reformation der Chemie wird wohl hervorgehen aus der Erkenntniss, dass die Wärme nur eine Art von Bewegung ist.

Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel;

von

Dr. E. Fleischer aus Dresden.

Auf die vollständige Ausfällbarkeit von Kobalt und Nickel als Sesquioxide, so wie auf das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak habe ich folgende Bestimmungs- und Trennungs-Methode beider Metalle basirt.

Die saure Lösung, welche beide Metalle enthält, wird mit Bleichnatron und Aetzkali im Ueberschuss versetzt, hierauf noch etwas Bleichnatron zugefügt, und dann zum Sieden erhitzt. Sobald der Niederschlag vollständig schwarz geworden ist, hört man auf zu kochen, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt. Auf diese Weise werden Kobalt und Nickel so vollständig als Sesquioxide abgeschieden, dass im Filtrat durch Schwefelammonium keine Spur derselben nachweisbar ist. Diese Abscheidung geht um so besser von Statten, je alkalischer die Lösung ist; man spare daher weder Kali noch Bleichnatron. Bemerkenswerth ist auch, dass ätzende Alkalien hierbei besser wirken, als kohlensaure.

Die unter diesen Umständen gefällten Sesquioxide haben stets die allgemeine Formel R_2O_3 ; nur wenn die Fällung in Folge von ungenügendem Zusatz von Bleichnatron unvollständig war, und deshalb der Niederschlag nicht braunschwarz ist, können auch die Oxyde (NiO und CoO) mitgefällt worden sein; wenn aber die Flüssigkeit nach der Fällung deutlich nach Chlor riecht und der Niederschlag körnig braunschwarz geworden ist, so hat man dies nicht zu befürchten.

Das Kobaltsesquioxyd hat im Allgemeinen mit dem Nickelsesquioxyd sehr viel Ähnliches; jedoch ist letzteres etwas leichter reducirbar. So lässt sich die Lösung des Kobaltsesquioxys in Essigsäure zum Sieden erhitzen, ohne

bemerkenswerth (bei Lichtabschluss) zersetzt zu werden; wogegen auch die schwächste Säure eine energische Reduction auf Nickelsesquioxyd ausübt. Noch viel auffallender unterscheiden sich aber die beiden Sesquioxide hinsichtlich ihres Verhaltens zu Aetzammoniak. Das Nickelsesquioxyd wird hiervon schon in der Kälte in einigen Minuten vollständig reducirt, die Kobaltverbindung hingegen kann damit anhaltend gekocht werden, ohne sich zu verändern, so dass im Filtrat keine Spur Kobalt durch Schwefelammonium oder Ferrideyankalium zu finden ist.

Bei der Einwirkung von warmem Ammoniak auf Nickelsesquioxyd entsteht Stickgas und NiO, welches letztere zum Theil sich in dem überschüssigen Ammoniak mit grüner Farbe löst. Wenn man nun Kobalt- und Nickelsesquioxyd mit verdünnter Ammoniaklösung zum Sieden erhitzt und filtrirt, so enthält der Rückstand alles Kobalt als Co_2O_3 , mit mehr oder weniger Nickeloxyd, aber keiner Spur von Ni_2O_3 gemengt. Die Trennung mit Ammoniak ist also durchaus unvollständig, die Reduction des Nickelsesquioxys aber total. Der erste Umstand ist für die weitere Bestimmung gleichgültig; übrigens werde ich zeigen, wie das Princip auch zur factischen Trennung sich benutzen lässt. Die Hauptsache ist, dass der mit Ammoniak behandelte Niederschlag der beiden Sesquioxide keine Spur Ni_2O_3 mehr enthält. In Folge dessen lässt sich darin das Kobalt mittels gemessenem Eisenvitriol oder Eisen-doppelsalz und Rückmessung des Ueberschusses mit Chamäleon genau bestimmen.

Fällt man nun in einer zweiten gleichen Portion der sauren Lösung von Kobalt und Nickel beide wiederum als Sesquioxide, bringt diese, ohne mit Ammoniak zu kochen, in gemessene Eisensalzlösung und titrirt mit Chamäleon, so erfährt man, wie leicht zu begreifen, aus der Differenz auch die Menge des Nickels.

Die in dieser Weise von mir ausgeführten Analysen geben, wie vorauszusehen war, gut übereinstimmende Zahlen, da die Methode keine Fehlerquellen enthält. Der Schwerpunkt derselben liegt in der vollständigen Fällung

50 Fleischer: Trennung und Bestimmung etc.

und richtigen Behandlung mit Ammoniak. Hierzu wende ich reines (von Empyreuma freies) Ammoniak von 0,960, mit 3 Theilen dest. Wasser verdünnt, zu 30—50 Ce. an und erwärme zum Sieden, worauf gleich filtrirt wird. Das Auswaschen sowohl der Sesquioxyde als des mit Ammoniak behandelten Niederschläge geschieht mit heissem Wasser. Die übrige Bestimmung mit Eisendoppelsalz und Chamäleon setze ich als bekannt voraus.

Es versteht sich von selbst, dass man nicht unnöthig viel Eisensalz anwende, so wie auch, dass man die Sesquioxyde, nachdem sie vom Filter gespült, nicht eher mit Schwefelsäure versetze, als bis das Eisensalz zugesetzt worden.

Die Methode ist bei Gegenwart vieler anderer Metalloxyde anwendbar, insbesondere bei Anwesenheit von Zink, Eisen, Chrom, Cadmium, Zinn, Aluminium und den Erdalkalien. Die übrigen Metalle geben in alkalischer Lösung mit Bleichnatron entweder höhere Oxyde, oder sind, wie Kupfer, der Oxydation von Kobalt und Nickel mehr oder weniger hinderlich, weshalb diese vorher zu trennen sind. Mangan lässt sich nach der bekannten Methode durch Fällung mit Bleichnatron aus essigsaurer Lösung vorher entfernen.

Endlich will ich noch beschreiben, wie sich nach dem Verfahren auch Kobalt und Nickel ganz direct bestimmen lassen.

Man übersättigt mit Aetzkali und fügt zur Lösung der gefällten Oxyde Cyankalium hinzu. Hierauf kocht man mit Bleichnatron, wodurch wie bekannt nur Ni_2O_3 und zwar ganz vollständig und kobaltfrei gefällt wird, welches man, wie beschrieben, mit Eisenvitriol und Chamäleon bestimmt.

Füllt man dann in einer zweiten Portion beide Sesquioxyde (also ohne Zusatz von Cyankalium) und zersetzt das Ni_2O_3 mit Ammoniak, so lässt sich dadurch auch das Kobalt direct bestimmen.

Ueber die Einwirkung von Chromsäurechlorid
auf aromatische Kohlenwasserstoffe;
von
E. Carstanjen.

Die eigenthümliche Verbindung des Chroms mit Chlor und Sauerstoff, welche zur Zeit ihrer Entdeckung im Jahre 1825 das lebhafteste Interesse der Chemiker erregte, und mit der sich die hervorragendsten Kräfte eine Zeit lang beschäftigten, hat lange Zeit hindurch äusserst wenig Bearbeiter gefunden, wenigstens waren es nur die physikalischen Eigenschaften derselben, die hier und da zu Untersuchungen angeregt haben.

Die Geschichte der Entdeckung selbst ist nicht so klar, wie man nach den bestimmten Angaben in den grössern chemischen Lehrbüchern erwarten dürfte. Allgemein wird hier Berzelius als Entdecker der Verbindung aufgestellt, und allerdings finden wir die erste Notiz über dieselbe in Berzelius' Jahresbericht 6, 181. Berzelius giebt an, bei Gelegenheit der Revision einer grössern Arbeit von Unverdorben über die Verbindungen des Fluor mit mineralischen Säuren, worin Letzterer das höchst interessante flüchtige Chromfluorid zum ersten Male beschreibt, eine diesem analog zusammengesetzte Verbindung des Chroms mit dem Chlor aufgefunden zu haben, welche sowohl durch directes Ueberleiten von Chlor über metallisches Chrom oder Chlorchrom, als auch durch Destillation eines Gemenges von chromsaurem Kali und Kochsalz mit Nordhäuser Schwefelsäure entstehe. Dieselbe stelle ein dunkelrothes Gas dar, welches er für eine höhere Chlorungsstufe des Chroms und für sauerstofffrei hielt. Diese ersten Angaben von Berzelius wurden am 31. März 1826 der schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt.

Dumas schreibt unter dem 6. Mai desselben Jahres in einem Briefe an Arago (Ann. ch. phys. 31, 436) über

den nämlichen Körper und giebt an, dass derselbe von Unverdorben bereits entdeckt, und dass es ihm gelungen sei, ihn in Gestalt einer blutrothen Flüssigkeit zu verdichten.

Es hat mir einige Schwierigkeiten gemacht, zum Zwecke der Prioritätsaufklärung die Unverdorben'sche Originalabhandlung zu erlangen. Dieselbe findet sich in Trommsdorff's neuem Journal der Pharmacie vom Jahre 1824. 9, 22 veröffentlicht. In dieser Abhandlung lässt sich aber nichts auffinden, was dafür sprüche, dass die fragliche Verbindung Unverdorben schon bekannt gewesen wäre, und so muss wohl die Dumas'sche Angabe auf einem Irrthum beruhen. Mehr Ansprüche auf Priorität, Berzelius gegenüber, hat Thomson, welcher in den Phil. trans. für 1827 S. 159 eine grosse Arbeit über Chromverbindungen überhaupt veröffentlicht, die er gleichsam zu Ehren unserer, wie er schreibt, von ihm anderthalb Jahre früher aufgefundenen Verbindung unternommen haben will.

In der Mitte des Jahres 1825 konnte Thomson aber die Berzelius'sche Abhandlung noch nicht bekannt sein. Ausserdem erklärt derselbe den fraglichen Körper entschieden für eine Verbindung von Chrom mit Chlor und Sauerstoff. Wenn auch seine Analysen wegen der dabei angewandten mangelhaften Methoden unsren jetzigen Ansprüchen nicht genügen würden, so ging doch aus denselben mit Bestimmtheit hervor, dass die Verbindung wirklich Sauerstoff enthalte, und so müssen wir in jedem Falle, wenigstens was die Erkenntniss der qualitativen Zusammensetzung unsres Körpers betrifft, Thomson die Priorität zusprechen.

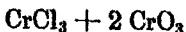
Dadurch wird eine zweite Angabe der grössern chemischen Lehrbücher entschieden unhaltbar, die nämlich, dass H. Rose erst im Jahre 1831 Sauerstoff im Chromsäure-Chlorid nachgewiesen habe.

Seit 1831 haben nur wenige Chemiker sich eingehender mit der interessanten Verbindung beschäftigt, mit Ausnahme von Walter auf der einen, und Dumas auf der andern Seite, welche die Dampfdichte bestimmten, und

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 53

endlich in neuester Zeit Thorpe, der die Bestimmung des Siedepunkts und des specifischen Gewichts einer Revision unterzog.

Prüfen wir das Molekulargewicht des Chromsäure-Chlorids, im Sinne der neueren Auffassung, nach welcher dasselbe zwei Volumen seines Dampfes entspricht, so ergiebt sich daraus, dass dasselbe nach der von Walter und Dumas ziemlich übereinstimmend bestimmten Dampfdichte, keineswegs nach der Formel



zusammengesetzt sein kann; letztere würde eine mehr als anderthalbfach höhere Dampfdichte verlangen, als von Walter und Dumas gefunden wurde.

Walter hat die Dampfdichte bei 143,7° bestimmt, und fand sie = 5,9, Dumas bei 147° und bei 127°, und fand die Dichte im ersten Falle = 5,69, im zweiten Falle = 5,35; im Mittel also 5,5; während die nach der alten Formel berechnete Dichte 8,007 betragen müsste.

Da die erwähnten Dampfdichtebestimmungen schon vor längerer Zeit angestellt waren, so habe ich es zweckmässig gefunden, selbst einen Versuch auszuführen und namentlich die Dichte des Dampfes bei grösserer Entfernung vom Siedepunkte der Verbindung zu bestimmen.

Es musste die Dumas'sche Methode angewendet werden, da die Verbindung auf metallisches Quecksilber zu heftig einwirkt, um das Gay-Lussac'sche Verfahren anwenden zu können. Schon Walter hat bei Beschreibung seiner Bestimmung über die Schwierigkeit geklagt, welche das Zusammelzen des ausgezogenen Ballonhalses ihm machte; er schrieb diese Schwierigkeit dem Einflusse des Chromsäure-Chloriddampfes auf das Glas zu, welches dadurch unschmelzbar gemacht würde. Ich habe mit derselben Unannehmlichkeit zu kämpfen gehabt, glaube aber nicht, dass der Grund davon in einer wirklichen Veränderung des Glases durch den Dampf liegt, sondern darin, dass an der Zusammelzstelle durch die reducirende Wirkung der mit einem Theile des Dampfes in Berührung

kommenden Flamme, unschmelzbares Chromoxyd gebildet wird, welches das Zusammenlaufen des Glases verhindert. Man kann diese Schwierigkeit leicht und ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit vermeiden, wenn man die Löthrohrflamme etwas unterhalb der Oeffnung des sehr fein ausgezogenen Halses auf denselben richtet.

Da Quecksilber aus dem oben angeführten Grunde zur Ausmessung der Capacität des Ballons nicht anzuwenden war, so wurde derselbe unter ausgekochtem, destillirten Wasser geöffnet, und dann bei einer bestimmten Temperatur mit dem Wasser gewogen.

Die näheren Daten des Versuchs sind folgende:

Barometerstand 748 Mill.; Temperatur 18,2 C.; Gewicht des Ballons mit trockner Luft 52,375; Temperatur beim Zusammeln 200°; Gewicht des Ballons mit Dampf 58,0895; Gewicht des Ballons mit eingedrungenem Wasser von 22° 307,7; Capacität des Ballons 311,5; zurückgebliebene Luft 3,8.

Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Dampfes = 5,89.

Diese Zahl stimmt ziemlich genau mit den Dumas'schen Bestimmungen überein.

Ich will dabei als Curiosum bemerken, dass überall, wo die früher erwähnten Bestimmungen angeführt sind, dieselben Bineau zugeschrieben werden. Bineau hat dieselben allerdings veröffentlicht und zwar zusammen mit mehreren eigenen Dampfdichtebestimmungen in den Annales de chimie et de physique 68, 420, bemerkt aber dabei ausdrücklich, dass die Dampfdichtebestimmung des Chromsäurechlorides von Dumas ausgeführt und ihm nur zur Veröffentlichung übergeben worden sei.

Legen wir die Atomgewichte für Chrom = 52, Sauerstoff = 16, und Chlor = 35,5 zu Grunde, so folgt für die Dampfdichte von CrO_2Cl_2 = 2 Volumen 5,48; eine Zahl, welche mit dem erhaltenen Resultat hinlänglich übereinstimmt.

Thomson hat bereits die Einwirkung des neuen Körpers auf einige organische Substanzen studirt; er giebt an, er entzünde Terpentinöl und Alkohol, wirke heftig

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 55

auf Olivenöl; auf Phosphor wirke er gar nicht, ebenso wenig auf Indigo; Kampfer schwelle in der Flüssigkeit auf, verliere den Geruch und werde braun; auf Naphta wirke er heftig ein, aber ohne sie zu entzünden u. s. w. Thomson führt an, es sei nach diesen Reactionen einleuchtend, dass die lebhaft entzündende Wirkung nicht allein von dem Chlor herrühren könne, sondern mindestens eben so sehr auf dem Sauerstoff beruhe, welchen die Verbindung in so reichem Masse enthalte. Er nannte, den Körper chlorochromic acid, und betrachtete ihn als eine Art Additionsproduct von Chromsäure und Chlor.

Die äusserst heftige Einwirkung, welche nach Thomson's Untersuchung das Chromsäure-Chlorid auf fast alle organische Verbindungen ausübt, lassen dasselbe als ein willkommenes Mittel in allen Fällen erscheinen, wo man gleichzeitig chlorirende und oxydirende Wirkungen beabsichtigt, oder in denen man die Veränderungen sonst äusserst schwer angreifbarer Körper studiren will. Für sich wirkt das Chromsäure-Chlorid viel zu heftig, entweder unter directer Entflammung oder unter Bildung harzartiger Producte auf die meisten organischen Verbindungen ein. Ich suchte daher einen Körper aufzufinden, welcher selbst von dem Reactiv nicht angegriffen wird und sich ausserdem indifferent gegen die meisten organischen Verbindungen verhält. Diesen Bedingungen entspricht der Eisessig, der ausserdem noch den Vortheil besitzt, viele organische Körper zu lösen.

Wird Chromsäure-Chlorid mit Eisessig gemischt, so tritt nicht die geringste Reaction ein; ein Thermometer, im Augenblicke der Mischung in die Flüssigkeiten gebracht, zeigt gar keine Temperaturerhöhung an, auch nicht bei 100°, und selbst bei 119°, dem Siedepunkte der Essigsäure, habe ich durchaus keine Einwirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander constatiren können. Beim Erhitzen des Gemisches in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150—160° tritt eine solche allerdings ein. Welcher Art dieselbe ist, beabsichtige ich später eingehender zu untersuchen.

Das Chromsäure-Chlorid, dessen ich mich zu den nachfolgenden Versuchen bedient habe, wurde stets durch mehrmalige Destillation vollständig gereinigt. Ich kann zur Kenntniß der physikalischen Eigenschaften der prächtig purpurrothen Flüssigkeit nur hinzufügen, dass ich bei einer Siedepunktsbestimmung die Siedetemperatur 117,8 bei 758 Min. Barometerstand beobachtet habe, und dass das ganz reine, 4—5 Mal destillirte Product sich in Flaschen mit eingeriebenem Glasstopfen monatelang unverändert hält.

Ich habe zum Ausgangspunkt des Studiums der Einwirkung des Chromsäure-Chlorids auf organische Substanzen zunächst die sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffe gewählt, weil gleich das erste Glied dieser Reihe, das Benzol, interessante Resultate versprach.

Die Ergebnisse dieses Theils der Untersuchung sind bereits in diesem Journal Bd. 107, S. 331 ff. veröffentlicht.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Naphtalin.

Käufliches Naphtalin wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und durch Sublimation vollständig gereinigt. Das reine Naphtalin wurde in Eisessig suspendirt, und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt. Die Reaction ist zuerst äusserst stürmisch, doch entweichen keine Gase, allmählich lässt dieselbe nach, und wenn sich, beim jedesmaligen Zusatz der Lösung, die Flüssigkeit nur noch wenig erwärmt, so tritt deutlich der Geruch nach freiem Chlor auf. Der ganze Inhalt des Kolbens erstarrt unter dem Erkalten zu einer gelblich-grünen Masse. Beim Behandeln mit Wasser bildet sich eine dunkelgrüne Lösung und ein reichlicher schwefelgelber küsiger Niederschlag. Letzterer wurde auf einem Filter gesammelt und zuerst mit heissem Wasser, dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen. In kaltem Alkohol löste sich ein grosser Theil desselben mit dunkel gelbbrauner Farbe auf, die Lösung hinterliess beim Verdunsten schlecht charakterisierte ölige und harzige Materien von wechselndem Chlorgehalt, wohl verschieden gechlort Naphtaline. Auf dem Filter blieb

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 57

ein schön gelbes, entschieden krystallinisches Pulver zurück, welches in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich war, von kochendem Alkohol wurde dasselbe ziemlich leicht aufgenommen und krystallisierte aus der Lösung in prachtvoll gelben Nadeln. Die Krystallnadeln zeigen unter nicht näher zu beobachtenden Umständen Neigung zu stärkerer Ausbildung der prismatischen Flächen, und erscheinen dann unter dem Mikroskop als breite Blättchen, welche ein Aggregat der ursprünglichen nadelförmigen Krystalle darstellen. Der Körper sublimirt ziemlich leicht in schönen irisirenden Krystallen.

In Capillarröhrchen geschmolzen, zeigt er den Schmelzpunkt 188°.

In Kalilauge löst sich die Verbindung mit schön scharlachrother Farbe auf. Säuren scheiden aus der Auflösung Krystalle von hellgelber Farbe aus. Die Analyse der ursprünglichen Substanz ergab folgende Zahlen:

0,688 Grm. Substanz gaben 1,224 CO₂ und 1,020 H₂O entsprechend 52,7 p.C. C und 1,8 H.

0,2886 Grm. Substanz gaben 0,5561 CO₂ und 0,0804 H₂O entsprechend 52,5 p.C. C und 2,03 p.C. H.

0,327 Grm. Substanz gaben 0,412 AgCl entsprechend 31,2 p.C. Cl.

0,501 Grm. Substanz gaben 0,634 AgCl entsprechend 31,4 p.C. Cl.

Die Formel C₁₀H₄Cl₂O₂

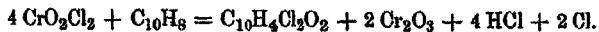
verlangt

52,8 C;

1,78 H;

31,8 Cl.

Nach Analyse und sonstigen Eigenschaften ist also die Verbindung Bichlornaphtochinon, sie entsteht nach der Gleichung



Das Bichlornaphtochinon ist bisher noch nicht aus dem Naphtalin direct erhalten worden. Laurent, der diese Verbindung entdeckte und *oxide de chloroxénaphthoïse* nannte, erhielt sie durch Oxydation von C₁₀H₈Cl₄ mit Salpetersäure. Ihre Eigenschaften hat er ziemlich unvollkommen beschrieben.

E. Depouilly stellte die Verbindung später in grösseren Mengen dar (Ann. Chem. Pharm. 137, 378). Er gewann dieselbe auf ähnliche Weise, wie Laurent, nur führte er die Chlorirung des Naphtalins durch Salzsäure und chlorsaures Kali aus, während Laurent dazu reines Chlor benutzt hatte. Er nennt den Körper Chloroxynaphthalinchlorür und die daraus beim Auflösen in Alkalien und Fällen mit Salzsäure entstehende Säure: Chloroxynaphthalinsäure; die Eigenschaften dieser letzteren, sowie die ihrer Salze, werden hierbei gut beschrieben.

Der letzte Bearbeiter des genannten Chloroxynaphthalinchlorürs war Gräbe; (siehe dessen Habilitationschrift über Naphtalin, Berlin, L. Schade 1869).

Er verwarf die früheren Darstellungsweisen als ungeeignet, und gewann die Verbindung aus Binitronaphthylalkohol, dessen Salze, von Martius in die Technik eingeführt, als Naphtalingelb in den Handel kommen.

Aus diesem Körper entsteht das Chloroxynaphthalinchlorür in derselben Weise, wie Chloranil aus Phenol, durch Behandlung mit dem 3—4 fachen Gewicht chlorsauren Kalis und roher Salzsäure.

Gräbe weist nach, dass das Chloroxynaphthalinchlorür sich vollständig analog den gechlorten Chinonen aus Benzol verhält. Er stellte das entsprechende Hydrochinon und aus diesem den Acetyläther dar; auch das Verhalten gegen schweflige Säure Salze wurde von ihm studirt und Analogien der entstehenden Verbindungen mit den thiochronsäuren und euthiochronsäuren Salzen nachgewiesen. Gräbe schlug für die Verbindung den Namen Bichlornaphtochinon vor und beobachtete den Schmelzpunkt 189°.

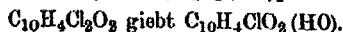
Das aus Naphtalin direct mit Chromsäurechlorid dargestellte Bichlornaphtochinon schmolz, wie schon erwähnt, bei 188°.

Das aus der scharlachrothen Lösung in Alkalien durch Zusatz von verdünnten Säuren gefällte, hellgelbe, kry stallinische Pulver war in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich.

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 59

Concentrirté Schwefelsäure löst die neue Verbindung auf, und aus der Lösung wird dieselbe durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Die mit Alkalien gebildeten Salze sind in Wasser leicht löslich; das Kalksalz und das Barytsalz bilden schöne orangefarbene schwer lösliche Niederschläge; durch Silber-, Kupfer- und Bleilösungen entstehen dunkel gefärbte fast unlösliche Niederschläge. Die Säure selbst sublimirt in hellgelben glänzenden Prismen.

Die Chloroxynaphthalinsäure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_5ClO_3$; sie entspricht also der Chloranilsäure aus Tetrachlorchinon, in dem bei beiden Reactionen die Hälfte des Chlors durch Hydroxyl ersetzt wird.



Die Chloroxynaphthalinsäure wurde außerdem durch eine Chlorbestimmung mit der auf anderm Wege dargestellten identifiziert; es gaben 0,403 Substanz 0,275 AgCl, entsprechend 16,8 p.C. Cl; die Formel verlangt 17,0.

Chloroxynaphthalinsaures Kali lieferte beim Erhitzen ein Sublimat von langen schneeweißen Nadeln; dieselben zeigten den Schmelzpunkt 129°, lösten sich beim Kochen mit Wasser langsam auf, und die entstehende Säure schmolz bei 179°, die weißen Krystalle waren also Phtalsäureanhydrid, entstanden nach der Gleichung



eine Reaction, welche ebenfalls bei der auf anderm Wege dargestellten Chloroxynaphthalinsäure bereits beobachtet worden ist.

Ich halte die vorhin beschriebene Darstellungweise des Bichlornaphtochinon für die entschieden einfachste und bequemste.

Es ist mir so gelungen, das Gewicht des angewendeten Naphtalin an Bichlornaphtochinon als Ausbeute zu erhalten, und die so erleichterte Darstellungsweise dieses interessanten Körpers hat mich veranlasst, einige weitere Untersuchungen mit demselben vorzunehmen. Wenn auch

dieselben noch nicht vollständig abgeschlossen sind und ihre Resultate der vorliegenden Abhandlung ferner liegen, so will ich doch bemerken, dass das Bichlornaphthochinon mit Cyankalium und mit Rhodankalium wohl charakterisierte neue Substanzen bildet, deren weitere Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Anthracen.

Das Anthracen wurde von Dumas und Laurent entdeckt und zuerst unter dem Namen Paranaphtalin beschrieben, später hat Laurent dasselbe allein weiter untersucht, ebenso Andersen, der das Oxanthracen $C_{14}H_8O_2$ entdeckte.

Nachdem vor Kurzem Gräbe und Liebermann aus dem Alizarin durch Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen gewannen, dieses als die Stammsubstanz des Alizarins erkannten, und es ihnen sogar gelungen ist, aus Anthracen künstlich Alizarin darzustellen, hat sich eine Reihe von Chemikern der Untersuchung des Anthracens und seiner Derivate von Neuem zugewendet. Das von mir benutzte Material verdanke ich der Güte der Herren Behrend und Schrader, Besitzer der chemischen Fabrik in Altschönefeld bei Leipzig; es ist durch Destillation von schwerem, über 360° siedendem Steinkohlentheeröl gewonnen und nahezu vollkommen rein; es zeigte den Schmelzpunkt 208,5, während reines Anthracen bei 210° schmelzen soll.

Anthracen wurde mit Eisessig zu einem Brei angerieben und die Chromsäurechloridlösung allmählich zugefügt. Die Einwirkung ist bei Weitem nicht so heftig wie beim Benzol und Naphtalin, sie musste vielmehr erst durch schwaches Erwärmen des Gemisches eingeleitet werden; dann aber erhitzt sich der Inhalt des Kolbens rasch bis zum Siedepunkt des Eisessigs und die Flüssigkeit färbt sich grün. Während der Reaction selbst, und so lange überschüssiges Anthracen vorhanden ist, tritt kein freies Chlor auf, am Schluss derselben jedoch, und namentlich

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 61

beim Eingiessen der Masse in Wasser liess sich Chlor durch den Geruch und seine bleichenden Eigenschaften wahrnehmen.

Das Product der Reaction wurde, wie erwähnt, in kaltes Wasser gegossen und schied sich aus der dunkelgrünen Lösung in hellgelben flockigen Massen aus. Dieselben wurden auf ein Filter gebracht, zuerst wiederholt mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand war schwer aus Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten, er löste sich fast gar nicht, selbst nicht in kochendem Alkohol oder Aether. Nur Benzol und namentlich dessen Homologe von höheren Siedepunkten nahmen beim Kochen einen geringen Theil der Substanz auf, welcher bei der Abkühlung in hellgelb gefärbten schönen Nadeln auskrystallisierte. Da zur Gewinnung eines für die Analyse hinreichenden Quantumums der Substanz sehr bedeutende Quantitäten der Lösungsmittel erforderlich gewesen wären, so versuchte ich eine Reinigung der Verbindung durch Sublimation. Am besten sublimirt man derartige hoch schmelzende Körper vom Boden eines grossen Porzellantiegels aus, in dessen mittlerer Höhe man ein kreisrundes Stück Filtrirpapier einspannt, und dessen obere Oeffnung durch eine zweite Scheibe von geleimten Papier mit darauf gelegtem Tiegeldeckel verschlossen wird. Die Substanzen sublimiren dann durch das Filtrirpapier hindurch und füllen den oberen Theil des Tiegels zwischen den beiden Papierschichten aus; durch die Filtrirpapierscheibe sind sie vor Verunreinigung mit den stets am Boden des Tiegels zurückbleibenden kohligen Materien geschützt. Bei der Sublimation des Reactionsproducts von Chromsäure-Chlorid auf Anthracen füllte sich der obere Theil des Tiegels mit prachtvoll glänzenden zolllangen gelben Nadeln, während unmittelbar auf der mittlern Papierscheibe etwas hellere weissgelbe zartwollige Krystallmassen sich abgesetzt hatten, hier und da noch durchschossen von langen gelben Nadeln. Es gelang mir, das erstgenannte Product mechanisch von den minder vollkommen krystallisierten Substanzen zu trennen und in einem für die Analyse hinreichend reinen

Zustände zu erhalten. Diese Verbindung ist chlorkfrei. Die heller gefärbte und weniger schön sublimirende Verbindung zeigte bei der Vorprüfung einen bedeutenden Chlorgehalt. Leider ist es mir auf keine Weise gelungen, diesen letzteren Körper vollständig von den oben erwähnten gelben Nadeln zu trennen. In allen von mir versuchten Lösungsmitteln wie Eisessig, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroine, Benzol und höher siedenden Oelen, sind beide Verbindungen fast ganz unlöslich und auch durch mehrfach wiederholte Sublimation gelang es nicht, den chlorhaltigen Körper so von dem andern zu befreien, dass übereinstimmende Chlorgehalte bei den Analysen, oder selbst eine Homogenität für das bewaffnete Auge zu erzielen gewesen wären. Gleichwohl habe ich diesen Körper durch seine Reactionen mit grosser Wahrscheinlichkeit wenigstens zu fixiren vermocht.

Wenden wir uns zunächst zu der wohl charakterisierten gelben nadelförmigen Verbindung; ich habe mit derselben eine Verbrennung ausgeführt und folgende Zahlen erhalten:

0,281 Grm. Substanz gaben 0,682 CO₂ und 0,085 H₂O entsprechend
0,186 C und 0,0094 H

oder

80,51 p.C. C und 4,06 p.C. H

Die Berechnung nach der Formel C₁₄H₈O₂

verlangt

80,8 C

3,84 H.

Analyse wie Eigenschaften der Verbindung stimmen mit dem von Andersen durch Behandeln des Anthracens mit Salpetersäure erhaltenen und Oxanthracen genannten Körper überein.

Nach Gräbe und Liebermann, welche diese Verbindungen kürzlich beschrieben haben¹⁾, ist dieses sogenannte Oxanthracen nichts anderes als Anthrachinon, eine Verbindung, die zum Anthracen genau in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zum Benzol. Ich vermuthe

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 284.

nun gleich, dass der chlorhaltige, weniger gut krystallirende Körper, welchen ich bei der Sublimation erhielt, ein gechlortes Anthrachinon sein möge, und untersuchte das Verhalten desselben gegen schmelzendes Kali, wobei, wenn Bichloranthrachinon oder Trichloranthrachinon vorhanden war, sich Alizarin oder Purpurin musste nachweisen lassen. Alizarin ist nämlich nach den Untersuchungen Gräbe's und Liebermann's das dem Bichlor- oder Bibromanthrachinon entsprechende Hydroxylderivat, Purpurin die dreifach hydroxylirte Verbindung. Der Erfolg des Versuchs hat meinen Erwartungen entsprochen.

Als ich im Oelbade einige Centigramme der möglichst gereinigten chlorhaltigen Verbindung mit überschüssigem Kalihydrat und einigen Tropfen concentrirter Kalilauge auf 260—270° erhitzte, färbte sich die Masse tief indigo-blau; beim Verdünnen mit Wasser löste sie sich zu einer prachtvoll purpurnioletten Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure braunrothe Flocken abschied. Letztere vorsichtig zwischen Uhrgläsern sublimirt, lieferten ein schön orange- bis scharlachroth gefärbtes Sublimat. Es stand mir nicht hinreichend Material von Anthracen zur Disposition, um genügende Mengen Alizarin zur Analyse zu erhalten, zumal da im Kleinen das Schmelzen von gechlortem Anthrachinon mit Kali nichts weniger als quantitativ verläuft, vielleicht hat auch der stets noch vorhandene Gehalt an nicht gechlortem Anthrachinon die Ausbeute verringert. Ich konnte daher das künstliche Alizarin mit dem natürlichen zweckmässig nur in seinen Metallsalz-Verbindungen mit einander vergleichen. Dieser Vergleich lässt sich aber am besten bei den auf der Faser selbst entstandenen Metallverbindungen ausführen. Die Vergleichung der Farben-Nuancen auf beiden Streifen liess keinen Zweifel an der Identität des künstlichen Alizarins mit dem natürlichen.

Beim Versuche, den Chlorgehalt des chlorhaltigen Reactionsproductes festzustellen, habe ich nie übereinstimmende Zahlen erhalten können; dieselben blieben in den meisten Fällen unterhalb der Menge, welche die

Formel von Bichloranthrachinon verlangt. In einem Falle jedoch ergab die Analyse einen Chlorgehalt, welcher höher war, als der nach der Formel $C_{14}H_6Cl_2O_2$ berechnete.

Ich vermuthe daher, ein Gemenge verschieden hoch gechlorter Anthrachinone unter den Händen gehabt zu haben, eine Annahme, die bei einzelnen Schmelzversuchen mit Kali durch die vom Alizarin abweichende Farbe des Products, welche mehr purpurroth ohne Stich ins Blaue war, gestützt wird. Es konnte sich aus Trichloranthrachinon Purpurin bilden, indem alle drei Chloratome durch Hydroxyl ersetzt wurden.

Ich zweifle übrigens nicht daran, dass sich durch die Wahl eines andern Verdünnungsmittels für das Chromsäurechlorid, als Eisessig, ein stets constant gechlortes Chinon werde erhalten lassen, ein Verfahren, welches dann vielleicht für die Technik Bedeutung gewinnen könnte. Es versteht sich, dass man dann die directe Darstellung des Chromsäurechlorids, welche im Grossen erhebliche Misstände mit sich führen würde, vermeiden müsste.

Bichloranthrachinon wird durch Chromsäurechlorid aus dem Anthracen vollständig analog der Gewinnung von Bichlornaphtochinon aus Naphtalin erhalten.



Es ist schwer einzusehen, weshalb beim Anthracen ein Theil der Reaction anders verläuft, weshalb eine nicht unerhebliche Menge chlorfreies Anthrachinon und nicht wie beim Benzol und Naphtalin ausschliesslich ein Chlor-substitutionsproduct desselben entsteht. Vielleicht haben wir hier einen Fall vor uns, in welchem die beiden verschiedenen Einflüsse, die das Chromsäure-Chlorid auf organische Substanzen ausübt, bei einer bestimmten Temperatur nicht gleichzeitig, sondern nach einander vor sich gehen, in diesem Falle also zuerst eine Chlorung und dann die Oxydation. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass im Anfange der Reaction die Farbe des Gemisches

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 65

noch nicht in die grüne übergeht und dass ein Geruch nach Chlor in dieser Phase durchaus nicht wahrzunehmen ist. Später, wenn sich die Flüssigkeit stark erwärmt, tritt der letztere deutlich hervor und die Farbe geht rasch in die grüne über. Alle diese Beobachtungen sprechen für folgende Erklärung der Reaction.

Im Anfange der Einwirkung wird zweifach und zum Theil auch vierfach gechlortes Anthracen gebildet; ersteres liefert, wie Gräbe und Liebermann bei den Bromderivaten nachwiesen, bei der Oxydation chlorfreies Anthrachinon, während aus letzterem Bichloranthrachinon oder ähnliche Derivate gebildet werden konnten.

Gegen diese Auffassung spräche allerdings das beobachtete Verhalten des Chromsäurechlorids gegen Benzol und Naphtalin.

Hier ist die chlorirende und oxydirende Wirkung des Reactionsgemisches stets eine gleichzeitige. Vielleicht trägt die bedeutend höhere, durch die Reaction entwickelte Temperatur bei diesen Körpern dazu bei, die Verbindung dem Chlor und Sauerstoff gleichzeitig zugängig zu machen.

Eine andere Schwierigkeit der Erklärung der Reaction von Chromsäure-Chlorid auf Anthracen liegt, wenn man annimmt, dass zunächst nur Chlor einwirke, in der Frage, was dann aus dem Chromsäurerest CrO_2 wird, bis er seine oxydirende Thätigkeit ausüben kann? Man könnte hier die Vermuthung aufstellen, dass er mit der Essigsäure oder mit unzersetzt gebliebenem Anthracen eine Verbindung eingehe, welche später durch die höhere Temperatur zersetzt werde, wobei dann der oxydirende Einfluss nachträglich zur Geltung käme. Ich möchte mich mehr zu der einfachen Ansicht hinneigen, dass wirklich das Chromsäurechloridmolekül zuerst in Cl_2 und CrO_2 zerfällt; letzteres kann bekanntlich für sich bestehen und ist in Eisessig mit gelbbrauner Farbe löslich, und wirklich entspricht die Färbung des Gemisches in der ersten Phase der Reaction diesem Farbenton.

Die essigsäure Chrom-Peroxydlösung wird natürlich in der Hitze unter Reduction zu Cr_2O_3 oxydirende Wirkungen äussern.

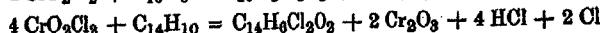
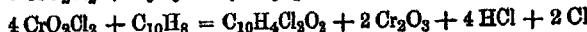
Das Anthracen, Naphtalin und Benzol, welche in ihrer empirischen Formel eine Zusammensetzungsdifferenz von C_4H_2 zeigen:



werden, wie wir gesehen haben, von Chromsäurechlorid in ganz gleicher Weise verändert. Es werden jedesmal vier Moleküle dieses Körpers verbraucht, und bei allen Verbindungen, abgesehen von den eintretenden Chloratomen, treten zwei Wasserstoffe für zwei Sauerstoffe ein.

Diese beiden Sauerstoffe scheinen also zusammen statt vierwerthig nur zweiwerthig aufzutreten, und charakterisiren dadurch jene eigenthümliche Klasse von organischen Verbindungen, welche man in neuerer Zeit mit dem allgemeinen Namen Chinone bezeichnet, da sie in ihrem ganzen Verhalten dem schon lange bekannten Chinon aus Chinasäure sich vollkommen analog zeigen.

Es würde hier zu weit führen, die vielfachen bei allen Körpern dieser Gruppe ganz ähnlich verlaufenden Reactionen neben einander zu stellen. Ich begnüge mich, hier noch einmal die Gleichungen, nach denen sie aus den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen entstehen, anzuführen, um die vollständige Conformität ihrer Bildungsweise darzuthun:



Bei allen diesen Kohlenwasserstoffen sehen wir also das Chromsäurechlorid dieselben unter Bildung gechlorter sogenannter Chinone verändern. Ganz anders verläuft die Reaction bei solchen Kohlenwasserstoffen, welche Substitutionsprodukte des Benzols sind, und durch Ersetzung einzelner Wasserstoffatome desselben durch Alkoholradicale entstanden gedacht werden müssen.

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 67

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Toluol.

Das Toluol des Steinkohlentheers, jetzt allgemein als Methyl-Benzol erkannt und von Fittig synthetisch aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium dargestellt, ist der bei 110—111° siedende Bestandtheil der leichten Theeröle und lässt sich aus diesen durch wiederholt fractionirte Destillationen ziemlich leicht rein darstellen. Das zu meinen Versuchen benutzte Toluol habe ich aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen; es ging bei der Rectification zwischen 110 und 112° bis zum letzten Tropfen über.

Ich hatte erwartet, dass die Einwirkung des Chromsäurechlorids entweder in der Weise verlaufen würde, dass die Seitenkette oxydiert resp. zu Carboxyl verbrannt und Chlor in das Benzolradical eintreten würde, oder dass sich letzteres allein oxydire und chlorire, und die Seitenkette unverändert bleibe. Im erstenen Falle wäre die Bildung einer der isomeren Chlorbenzoësäuren: Chlorbenzoësäure, Chlorsalylsäure oder Chlordracylsäure zu erwarten gewesen, im letzteren hätte die Bildung von mehr oder weniger gechlorten Toluchinonen stattfinden müssen. Die Reaction ist aber, wie wir sehen werden, ganz anders verlaufen.

Toluol wurde in dem gleichen Volumen Eisessig gelöst und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt; die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark, doch war die Reaction nicht so heftig, wie beim Benzol. Mit dem Eintragen der Chromsäurechloridlösung wurde fortgefahrene, bis dieselbe keine neue Erwärmung hervorbrachte und die grüne Farbe der Flüssigkeit in Braun überging. Die Masse wurde dann in viel Wasser gegossen und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung blieb eine reichliche Krystallisation zurück, welche sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löste; beim Erkalten krystallisierte aus der wässerigen Flüssigkeit eine reichliche Menge einer noch ziemlich schmutzig weiss aussehenden Substanz, die durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, worin sie sehr leicht

löslich war, Wiederausfällen durch Salzsäure und zuletzt durch Sublimation gereinigt wurde. Das blendend weisse Sublimat krystallisierte in den bekannten Formen der Benzoësäure. Eine kleine Menge der Substanz in einem Glasröhrenchen mit kaustischem Kalk geeglüht, gab nach dem Auflösen und Ansäuren mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, die Substanz war also frei von Chlor und die Reaction mithin anders verlaufen, wie ich erwartet hatte. Eine Revision des Versuchs gab den verlangten Aufschluss. Als von Neuem Chromsäurechloridlösung vorsichtig mit Toluol gemischt wurde, ging nach Abdestilliren des überschüssig angewendeten Toluols und des Eisessigs unter reichlicher Salzsäureentwicklung zunächst eine stechend riechende und mit Wasser, wenigstens im ersten Moment, nicht mischbare Flüssigkeit über. Nachdem der Siedepunkt über 200° gestiegen war und weitergehende Zersetzung einzutreten schien, wurde der Rückstand in der Retorte mit Aether erschöpft, die ätherische Lösung abgehoben und vorsichtig zur Trockne verdunstet. Der Rückstand bildete ein Aggregat von weichen, concentrisch gruppirten, säulenförmigen Krystallen, welche bei sehr niederer Temperatur schmolzen und in kaltem Wasser unlöslich waren, sich aber beim Kochen mit viel Wasser allmählich lösten. Aus der Lösung krystallisierten glänzende weisse, sehr dünne, biegsame Nadeln und Blätter, sehr ähnlich der Benzoësäure.

Der Schmelzpunkt, der durch Aether aufgenommenen Substanz war, im Capillarröhrenchen bestimmt, 41° ; nach der Behandlung mit Wasser und dem Auskrystallisiren schmolz der Körper bei 120° ; auch diese Substanz erwies sich bei der Vorprüfung im Glasröhrenchen mit Kalk als chlorfrei. Sowohl die zuerst erhaltene als die nach dem letzten Verfahren dargestellten Säuren wurden durch Sublimation gereinigt und der Analyse unterworfen.

0,2122 Grm. Substanz gaben 0,549 CO₂ oder 0,149 C entsprechend

70,2 p.C., und 0,1095 H₂O oder 0,0121 H entsprechend 5,7 p.C. H.

0,374 Grm. Substanz gaben 0,946 CO₂ oder 0,258 C entsprechend

68,9 p.C. C, und 1845 H₂O oder 0,0205 H entsprechend 5,5 p.C. H.

Die Formel C₇H₈O₂ verlangt 68,8 p.C. C und 4,9 p.C. H.

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 69

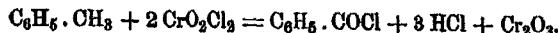
Ich habe zur Constatirung der Identität der Säure noch das Kalksalz untersucht. Reiner kohlensaurer Kalk löste sich unter Aufbrausen ziemlich leicht in einer heiss gesättigten Lösung der Säure auf; beim Abdampfen kristallisierte die vom überschüssigen kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung in seideglänzenden Prismen.

0,501 Grm. derselben wurden im Platintiegel heftig geglüht, dann nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht. Sie hinterliessen 0,0852 Grm. CaO entsprechend 17,00 p.C.;

die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \quad | \quad \text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$ verlangt 17,1 p.C. CaO.

Die Substanz ist also unzweifelhaft Benzoësäure; auch das Kalksalz stimmt nach Analyse und sonstigen Eigenschaften vollkommen damit überein.

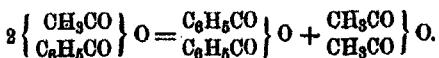
Wohin war also das Chlor des Chromsäurechlorids gekommen? Unter den Zersetzungspredicthen der Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Toluol war keine organische Substanz, welche chlorhaltig gewesen wäre, aufzufinden. Das Product der Reaction enthielt das Chlor nur an Chrom gebunden, und außerdem hatte ich bei der Wiederholung des Versuchs und der directen Destillation des Reactionsproductes massenhaftes Auftreten von Salzsäuredämpfen constatirt. Es ist klar, dass die Einwirkung in mehreren auf einander folgenden Phasen sich vollzogen hat. Die ganze Einwirkung hat ausschliesslich die Seitenkette, aber niemals den ursprünglichen Benzolkern berührt. Im Anfange der Reaction wurde diese Seitenkette so verändert, dass von den drei Wasserstoffatomen des Methyls zwei durch ein Sauerstoffatom und das dritte durch Chlor substituirt wurden.



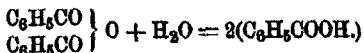
Das entstandene Benzoylchlorid zerlegte sich mit dem vorhandenen Eisessig in Acetyl-Benzoyl-Anhydrid im Sinne folgender Gleichung



Das Gemisch der Säure-Anhydride zerfällt unter dem Einflusse der Wärme in Benzoësäure-Anhydrid und Essig-säure-Anhydrid



Das Benzoësäure-Anhydrid nimmt endlich beim Kochen mit Wasser die Elemente desselben auf und verwandelt sich dadurch in Benzoësäure nach der Gleichung



Eine ganz ähnliche Reaction, wie beim Toluol, beobachteten wir bei allen durch Alkoholradicale substituirten Benzolderivaten; niemals tritt hierbei Chlor in den Benzolkern ein und stets ist das Endprodukt der Reaction eine Verbindung, welche als ein durch Oxydation der Seitenkette entstandenes Derivat, aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff angesehen werden muss. Das eigenthümliche Verhalten des Benzols gegenüber diesen Kohlenwasserstoffen gibt uns ein Mittel an die Hand, selbst kleine Quantitäten des ersten in anderen Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Die bisher gebräuchliche Methode der Benzol-nachweisung durch Nitiren, Reduction und später Behandlung des Amidoderivates mit Chlorkalk oder ähnlichen oxydirenden Agentien konnte jedenfalls nicht dazu dienen, in grösseren Mengen von Toluol oder höhern homologen Kohlenwasserstoffen kleinere Quantitäten von Benzol nachzuweisen, da ja das Toluol in dieser Beziehung ähnliche Reactionen giebt. Ebensowenig gelingt es, durch Auskry-stallisirenlassen in der Kälte das Benzol mit Sicherheit in andern Kohlenwasserstoffen nachzuweisen. Ganz leicht gelingt die Nachweisung des Benzol, selbst in grossen Mengen homologer Kohlenwasserstoffe, nach dem folgenden Verfahren.

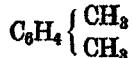
In der früher beschriebenen Weise wird der fragliche Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst und mit Chromsäure-chloridlösung oxydiert; das in Wasser gegossene Reactions-product wird am Besten mit Benzol selbst oder irgend

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 71

einem anderen Steinkohlenöl ausgeschüttelt und die abgehobene Lösung zur Entfernung des Lösungsmittels abdestillirt. Die kleinste Spur von Benzol im ursprünglichen Kohlenwasserstoff verräth sich sofort bei Behandlung des Products mit mässig erwärmer concentrirter Kalilauge, durch die unter dem Mikroskop unverkennbaren langen, schön violett-rothen Nadeln von Chloranilsäure. Die Reaction tritt, wie ich beobachtet habe, noch ganz deutlich ein, wenn nur geringe Mengen Benzol dem höheren Kohlenwasserstoffe beigemengt waren.

Einwirkung von Chromsäurechlorid auf Xylool.

Das Xylool des Steinkohlentheeröls ist, wie die schönen Untersuchungen von Fittig und Anderen nachgewiesen haben, zwar stets Dimethylbenzol



und niemals Aethylbenzol



jedoch darum nichtsdestoweniger kein homogener Körper; es giebt vielmehr feinere Isomeren, welche uns bis jetzt schon drei, vollständig von einander verschiedene Modificationen des Dimethylbenzols kennen gelehrt haben. Wesentlich verschieden verhalten sich diese drei Dimethylbenzole oxydiren Agentien gegenüber.

Von den Oxydationsmitteln wirken Salpetersäure und Chromsäure durchaus verschieden: während die letztere resp. ein Oxydationsgemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure fast immer beide Methyl-Atome des Dimethylbenzols zu Carboxyl verbrennt, gelingt es durch Salpetersäure leicht, nur ein Methylatom zu oxydiren.

Das Xylool des Steinkohlentheers ist ein Gemisch von überwiegend Isoxylool mit Xylool; in neuerer Zeit ist von Fittig noch eine dritte Modification des Dimethylbenzols: das Orthoxylool in demselben aufgefunden worden. — Xylool liefert bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure Toluylsäure von 176° Schmelzpunkt. Isoxylool hat bisher

durch Salpetersäure überhaupt nicht oxydiert werden können, und Orthoxylol, in grössern Mengen durch Destillation der Paraxylylsäure mit Kalk darstellbar, wird durch Salpetersäure zu Orthotoluylsäure von 102° Schmelzpunkt oxydiert. Fittig schliesst aus dem Umstände, dass Ahrend bei der Oxydation des Steinkohlentheerxylols durch Salpetersäure eine der Orthotoluylsäure ähnliche und gegen 102° schmelzende Säure erhielt, dass der Steinkohlentheer auch unter Umständen Orthoxylol enthalte. Durch Oxydation mit Chromsäure ist bisher noch aus keinem Xylol eine der Toluylsäure entsprechende Säure erhalten worden; es werden vielmehr stets beide Methylatome afficirt.

Aus Xylol bildet sich so die unschmelzbare, in Wasser fast ganz unlösliche Terephthalsäure, während das Isoxylol eine dieser sehr ähnliche, über 300° schmelzende und in Wasser etwas leichter lösliche Säure, die Isophtalsäure, liefert. Orthoxylol wird bei der Oxydation wahrscheinlich gänzlich, und unter Auftreten von viel Essigsäure, zerstört. Fittig hat aber nachgewiesen, dass auch die auf andern Wegen dargestellte reine Phtalsäure die Einwirkung eines Oxydationsgemisches von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure nicht erträgt, sondern unter Auftreten von Essigsäure vollständig zerstört wird.

Xylol aus der chemischen Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt, von $137-140^{\circ}$ siedend, wurde in dem gleichen Volumen Eisessig gelöst und vorsichtig mit Chromsäurechloridlösung versetzt. Die Reaction verlief etwas heftiger, als beim Toluol. Als zugefügtes Chromsäurechlorid keine weitere Äenderung hervorbrachte, wurde die Lösung in Wasser gegossen und die grüne wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes, stark riechendes Oel, welches nach einiger Zeit zu weichen, undeutlichen Krystallen erstarrte. Beim anhaltenden Kochen mit sehr viel Wasser lösten sich dieselben auf, und aus der klaren filtrirten Lösung schieden sich schöne weisse, glänzende Nadeln ab. Dieselben wurden mehrmals in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder ausgeschie-

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 73

den; schliesslich noch einmal aus viel kochendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich sind, umkristallisiert. Die Säure schmolz im Capillarröhrchen bei 175° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1485 Grm. Substanz gaben 0,387 CO₂ entsprechend 0,1009 C und 0,082 H₂O oder 0,009 H, entsprechend 70,8 p.C. C und 6,2 p.C. H.

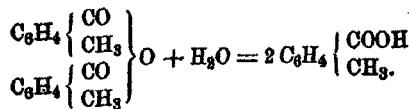
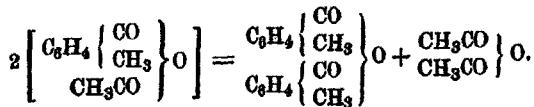
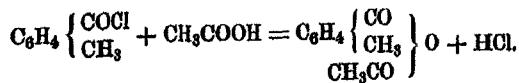
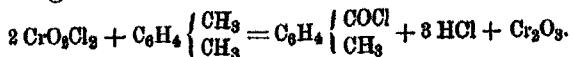
0,411 Grm. Substanz gaben 1,063 CO₂ oder 0,280 C und 0,247 H₂O oder 0,0274 H, entsprechend 70,59 C und 6,6 H.

Die Formel C₆H₅O₂ oder C₆H₄ $\left| \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix} \right.$ verlangt 70,5 C und 5,9 H.

Die Schwerlöslichkeit der Säure im Wasser, der Schmelzpunkt und die Analyse charakterisiren dieselbe als die gewöhnliche Toluylsäure. Ich habe einige ihrer Salze dargestellt und auch hier die Identität der Säuren bestätigt gefunden. Das Kalisalz krystallisierte in mikroskopischen Nadeln, und eine Quantität desselben, über Schwefelsäure getrocknet, verlor beim Trocknen im Luftbade bei 100° nichts am Gewicht, das Salz war also wasserfrei. Das Kalksalz krystallisierte in langen seideglänzenden Prismen, sehr ähnlich dem benzoësauren Kalk.

Schon der Umstand, dass sich durch die Einwirkung des Chromsäurechlorids keine Dicarbonsäure gebildet hat, während doch sonst in allen Modificationen des Dimethylbenzols bei der Oxydation durch Chromsäure beide Seitenketten in Carboxyl verwandelt werden, und die Monocarbonsäuren nur durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten werden können, zeigt, dass hier keine einfache oxydirende Wirkung überhaupt vorliegt. Es ist mir hier nicht gelungen, das muthmasslich zuerst entstehende Säurechlorid und das daraus sich unter Mitwirkung des Eisessigs bildende Säure-Anhydrid zu isoliren. Die aus der ätherischen Lösung zuerst ausgeschiedenen weichen Krystalle erinnern durch ihren sehr niedrigen Schmelzpunkt (unter 100°) an die Eigenschaften des Toluylsäureanhydrids, doch habe ich dieselben, selbst durch wiederholtes Umkristallisiren aus Aether nicht in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten können. Jedenfalls verläuft aber auch hier die Einwirkung

Carstanjen: Einwirkung von
des Chromsäurechlorids nach einander im Sinne folgender
Gleichungen:



Ich habe früher bei Veröffentlichung einer vorläufigen Notiz über diese Arbeit (Ber. Berl. chem. Ges. 2, 685) angegeben, auch Terephthalsäure bei Behandlung des Xylols mit Chromsäurechlorid beobachtet zu haben. Das hat sich hernach als ein Irrthum herausgestellt, welcher durch die ungemeine Schwerlöslichkeit der Toluylsäure in kochendem Wasser veranlasst war.

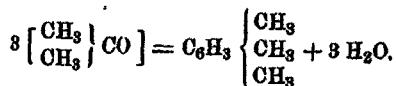
Dass sich bei unserer Reaction nur Toluylsäure gebildet hat, giebt zu der Vermuthung Anlass, dass eine dem Isoxylol entsprechende Toluylsäure überhaupt nicht existirt. Aus reinem Isoxylol erhält man, wie früher erwähnt, durch verdünnte Salpetersäure gar kein Oxydationsproduct, durch Chromsäure, die wohl charakterisirte Isophtalsäure. Bei unserer Reaction war aber das Isoxylol in gleicher Weise, wie das Xylool oxydiert worden, und, da keine Spur von Isophtalsäure oder einer anderen Dicarbonsäure aufgefunden werden konnte, offenbar nur an einem seiner Methylatome. Die entstehende Toluylsäure war aber, trotz allen Suchens nach einer etwaigen isomeren Modification, vollkommen homogen, und wie Analysen, Schmelzpunkt und Eigenschaften der Salze zeigen, von grosser Reinheit und durchaus identisch mit der gewöhnlichen Toluylsäure. Xylool

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 75

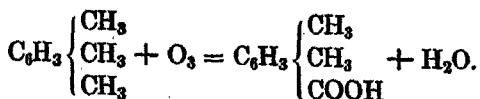
und Isoxylol scheinen also bei gemässigter Oxydation dieselbe Toluylsäure zu geben. Ich werde später versuchen festzustellen, ob Orthoxylol, durch Erhitzen von Paraxylylsäure mit Kalk erhalten, bei Behandlung mit Chromsäurechlorid die von Fittig durch Behandlung mit Salpetersäure aufgefundenen Orthotoluylsäure gibt.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Mesitylen.

Von den vielfachen, bereits benannten Kohlenwasserstoffen C_6H_{12} schien es zunächst zweckmässig, einen zu wählen, welcher drei Seitenketten enthält. Das Pseudocumol aus Steinkohlentheer besteht aus mehreren solchen Trimethylbenzolen, nichtsdestoweniger wurde dasselbe zum Versuche nicht verwendet, weil die verschiedenen Trimethylbenzole in demselben bei der Oxydation auch verschiedene Säuren bilden. Es lag dagegen nahe, die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf das vollkommen rein zu erhaltende Mesitylen zu studiren. Mesitylen entsteht bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton



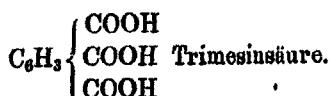
drei Moleküle Aceton geben nach vorstehender Gleichung drei Moleküle Wasser ab und condensiren sich dabei zu jenem höchst interessanten Kohlenwasserstoff, welcher in allen seinen Reactionen sich vollständig wie ein sogenannter aromatischer Kohlenwasserstoff, wie Trimethylbenzol, verhält, und der ja auch in dem Pseudocumol, dem bei 169° siedenden Theile des leichten Steinkohlentheeröls wirklich enthalten ist. Mesitylen liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure Mesitylensäure, indem ein Methylatom desselben zu Carboxyl verbrannt wird.



Bei der Oxydation durch Chromsäure liefert das Mesitylen durch successive weitere Oxydation

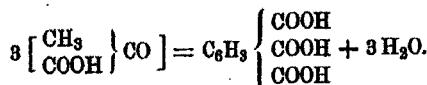


und



Uvitinsäure wurde von Fink und später von Baeyer auch aus Brenztraubensäure $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ durch Behandeln mit Baryhydrat erhalten, und diese Reaction wird als Hauptbeweis für die Constitution der Brenztraubensäure als eines Acetons, in welchem eine Methylgruppe zu Carboxyl oxydiert ist, betrachtet.

Wäre die Umsetzung der Brenztraubensäure in Uvitinsäure der des Aceton in Mesitylen vollständig analog, so hätte aber nicht Uvitinsäure, sondern Trimesinsäure entstehen müssen.



Dass die Reaction anders verläuft und ein Methylatom erhalten bleibt, obgleich sogar direct Sauerstoff bei derselben frei werden muss, ist vollständig unerklärlich und spricht dafür, dass die Benztraubensäure anders aufgefasst werden muss.

Als ich Mesitylen mit dem gleichen Volumen Eisessig mischen wollte, bemerkte ich die auffallende Thatsache, dass dasselbe darin vollkommen unlöslich ist. Ich glaubte hierauf ein Verfahren stützen zu können, das Mesitylen von den andern isomeren Trimethylbenzolen im Pseudoeumol des Steinkohlentheeröls zu trennen, fand aber, dass auch diese, im Gegensatze zu fast allen andern Kohlenwasserstoffen, in Eisessig äusserst schwer löslich sind. Die Chromsäurechloridlösung wirkte in Folge dieses Umstandes mit fast explosionsartiger Heftigkeit auf das Mesitylen ein. Man darf nur einzelne und ganz kleine Tropfen der Chrom-

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 77

säurechloridlösung, am Besten durch einen Capillarröhrchenheber auf das Mesitylen einwirken lassen, jedes Tröpfchen bringt darin ein Zischen, wie glühendes Eisen in Wasser hervor. Das Product der Reaction wurde, wenn Chromsäurechlorid nicht weiter einwirkte, in Wasser gegossen, und die grüne Lösung, wie früher, mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Verdunsten eine grünlich-gelb gefärbte weiche Krystallmasse, im Wasserbade schmelzend und von höchst charakteristischem kampferartig stechenden Geruche. Ich habe diese Substanz auch durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether leider nicht rein erhalten können; sie erwies sich aber bei der qualitativen Prüfung als chlorfrei. Mehrfach damit ausgeführte Verbrennungen ergaben unbrauchbare Resultate, auch der Schmelzpunkt schwankte zwischen 46 und 98°. Dieses muthmassliche Anhydrid der später zu beschreibenden Säure ist selbst bei anhaltendem Kochen mit Wasser äusserst schwer zersetzblich, nur durch längere Behandlung mit verdünnter kochender Natronlauge gelingt es, dasselbe vollständig in Lösung zu bringen. Durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Auswaschen und mehrfaches Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Wasser, erhielt ich eine, in haarfeinen Nadeln krystallisirende Säure. In Alkohol war dieselbe sehr leicht löslich; versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so krystallisiert die Säure in länglichen Blättchen und Nadeln, täuschend ähnlich der Benzoësäure. Der Schmelzpunkt der Säure, im Capillarröhrchen bestimmt, liegt bei 164,5°.

Bei der Analyse ergab dieselbe folgende Zahlen:

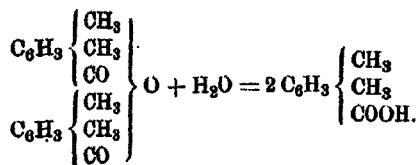
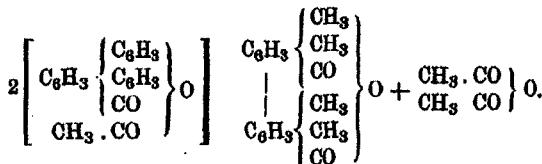
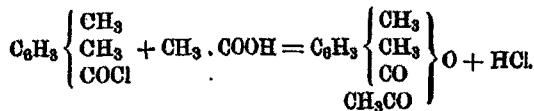
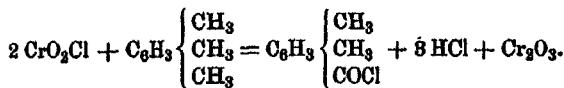
0,205 Grm. Substanz gaben 0,543 CO₂ entsprechend 0,148 C oder 72,2 p.C., und 0,125 H₂O oder 0,014 H entsprechend 6,8 p.C. H.

0,268 Grm. Substanz gaben 0,696 CO₂ oder 0,190 C entsprechend 72,3 p.C., und 0,159 H₂O oder 0,177 H entsprechend 6,7 p.C. H.

Die Formel: C₉H₁₀O₃ oder C₆H₃ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ verlangt 72,0 C und
6,6 p.C. H.

Die Säure ist also Mesitylensäure; auch die von mir untersuchten Salze derselben stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften mit den von Fittig durch Oxydation des Mesitylens mit Salpetersäure erhaltenen, überein. Das Kalksalz war wasserfrei und in Wasser ziemlich löslich, das Silbersalz war sehr schwer löslich und krystallisierte in farblosen feinen Nadeln.

Auch hier ist also die Wirkung des Chromsäurechlorids durchaus von der der Chromsäure verschieden. Letztere oxydiert das Mesitylen nach allen Beobachtungen stets zu Uvitinsäure und demnächst zu Trimesinsäure, während die von mir erhaltene Mesitylensäure aus dem Kohlenwasserstoff bisher nur durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure erhalten worden ist. Diese That-sache, im Vereine mit der Beobachtung des kampferartig stechenden, leicht schmelzenden Zwischenproducts berechtigen zu der Annahme, dass auch hier die Reaction vollständig analog derjenigen beim Toluol und beim Xylool verlaufen ist.



Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 79

Ich beabsichtige später auch die andern Modificationen des Trimethylbenzols der Einwirkung des Chromsäurechlorids zu unterwerfen und bin überzeugt, dass auch bei diesen nur eine Methylgruppe angegriffen werden wird, und aus Trimethylbenzol eine der Mesitylensäure isomere oder damit identische Säure erhalten werden muss.

Es ist sehr interessant, die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch complicirt zusammengesetzte Alkoholradicale vertreten sind. Voraussichtlich wird bei diesen nicht wie durch andere Oxydationsmittel die Seitenkette vollständig bis zu Carboxyl verbraunt werden, sondern sich ebenfalls zuerst durch Vertretung der Gruppe H_3 durch OCl ein Säurechlorid bilden, in welchem dann später das Chlor unter Bildung der Säure durch Hydroxyl vertreten wird. Verläuft die Reaction in diesem Sinne, so ist beispielsweise aus Aethylbenzol die Bildung von Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure) zu erwarten; Cumol aus Cuminsäure würde Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure bilden; Amylbenzol würde zu einer bisher unbekannten Säure oxydiert werden u. s. w. Die Zahl der bisher noch nicht beobachteten, nach diesem Verfahren aber darstellbaren aromatischen Säuren steigt noch bedeutend, wenn man Benzole der Einwirkung des Chromsäurechlorids unterwirft, in denen mehrere Wasserstoffatome durch sogenannte längere Seitenketten vertreten sind. Ich habe bisher leider nicht Gelegenheit gehabt, derartige Versuche auszuführen, da die Kohlenwasserstoffe Aethylbenzol, wirkliches Cumol aus Cuminsäure u. s. w. sehr schwer zu beschaffen sind, und die synthetische Darstellung derselben bei höchst geringen Ausbeuten eine äusserst zeitraubende ist.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Diphenyl.

Um zunächst auch einige anders, als die bisherigen, constituirten, aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen, habe ich zunächst nach dem Fittig'schen Verfahren Diphenyl dargestellt. Dieser

Kohlenwasserstoff entsteht bekanntlich bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf in Aether oder Benzol gelöstes Monobrombenzol. Ich habe zum Zwecke der Darstellung desselben 200 Grm. Monobrombenzol in Benzol gelöst und zu der Lösung 60 Grm. in dünne Scheiben geschnittenes, gut gereinigtes Natrium gefügt. Die Einwirkung war zuerst fast gar nicht bemerklich, und selbst nach 24 Stunden hatte sich nur äusserst wenig Bromnatrium ausgeschieden. Erst nach 40—48 Stunden trat etwas lebhafte Reaction und starke Erwärmung der Flüssigkeit ein, welche durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt wurde. Als keine weitere Einwirkung bemerklich war, wurde die Flüssigkeit von unzersetzt gebliebenem Natrium und dem gebildeten Bromnatrium abgegossen, und für sich der Destillation unterworfen. Der zwischen 280° und 280° übergehende Theil wurde besonders aufgefangen und erstarrte in der Vorlage zu einer schneeweissen, weichen, fettig anzufühlenden Krystallmasse von angenehmem Rosengeruch.

Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde die Masse von etwas anhängendem Oel befreit und aus warmem Alkohol umkristallisiert. Das Diphenyl wurde so in prachtvoll glänzenden Krystallblättern und vollkommen rein erhalten. Ich weiss nicht, ob es schon Andern aufgefallen ist, dass bei der Darstellung von Diphenyl stets eine dem gebildeten Diphenyl wenigstens gleich grosse Menge eines höher siedenden bromfreien Kohlenwasserstoffes gebildet wird. Bei der oben beschriebenen Darstellung stieg das Thermometer in einem Momente von 281° bis zum Siedepunkte des Quecksilbers, und in der Retorte blieb eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur zähe Masse, aus welcher sich über dem Siedepunkte des Quecksilbers ein farbloser, flüssiger Kohlenwasserstoff destilliren liess, den ich später näher untersuchen werde.

Diphenyl wurde in Eisessig gelöst und der Einwirkung der Chromsäurechloridlösung unterworfen. Die Reaction ist ziemlich energisch und die Temperatur steigt bei nicht ganz vorsichtigem Zusatze leicht bis zum Siedepunkte der

Essigsäure. Beim Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser wird kein fester Körper ausgeschieden, wohl aber erscheinen in der Flüssigkeit schwere röthlich-gelbe Oeltröpfchen. Die wässerige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ütherische Lösung für sich verdunstet; sie hinterliess eine weiche krystallinische Masse, welche sich in kochendem Wasser bis auf Spuren nicht allzu schwer löste. Die wässerige Lösung schied beim Erkalten zuerst mikroskopische Oeltropfen, dann undeutliche Krystalle ab. Nach mehrfachem Umkrystallisiren nahmen dieselben immer mehr den Charakter der Benzoësäure an, durch mehrfaches Auflösen in Ammoniak, Wiederausfällen mit Salzsäure und endlich durch Sublimation gereinigt, zeigten sie den Schmelzpunkt 120°, und waren auch sonst in jeder Hinsicht mit Benzoësäure identisch.

Das Kalksalz krystallisiert in den bekannten seideglänzenden Prismen u. s. w. Bei einer noch besonders vorgenommenen Prüfung auf Chlor erwies sich die Substanz chlorfrei. Andere greifbare Producte der Reaction von Chromsäurechlorid auf Diphenyl habe ich auf keine Weise, weder aus der wässerigen Flüssigkeit, noch aus der Aetherlösung erhalten können. Es scheint also bei der Reaction Benzoësäure als einziges Product aufzutreten. Interessant ist die Entstehung derselben deshalb, weil Fittig angiebt, dass er das Diphenyl auf keine Weise habe oxydiren können.

Für einen Versuch, die Reaction des Chromsäurechlorids auf Diphenyl zu interpretiren und durch Formelgleichungen darzustellen, fehlt es an jedem Anhalt.

Diphenyl ist C_6H_5 }. Man kann dasselbe also auffassen als ein Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom durch die einwertige Gruppe C_6H_5 vertreten ist. Ob nun diese aromatische Seitenkette, wie das häufig bei der normalen Oxydation mit complicirten alkoholischen Seitenketten der Fall zu sein pflegt, bis auf ein Kohlenstoffatom vollständig zerstört wird, oder ob das eintretende

Carboxyl unter diesen Umständen seine Entstehung der Anwesenheit der Essigsäure verdankt, welche Körper in den ersten Phasen der Reaction entstehen, lässt sich unmöglich feststellen. Die weitere Untersuchung von, dem Diphenyl ähnlich constituirten, Kohlenwasserstoffen, wie Ditolyl, Dibenzyl, Tolan u. s. w. habe ich vorläufig noch nicht aufnehmen können, da die Beschaffung resp. Darstellung auch dieser Körper eine äusserst zeitraubende ist. Ich habe dagegen die Einwirkung des Chromsäurechlorids noch auf einige andere Monosubstitutionsproducte des Benzols zu untersuchen begonnen, und will die dabei beobachteten Thatsachen hier mittheilen, wenn auch noch keine der hierher gehörigen Untersuchungen zum vollständigen Abschluss gelangt ist.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Phenol.

Auf eine Lösung des Phenols in Eisessig wirkt das Chromsäurechlorid äusserst heftig ein. Selbst wenn man beide Körper in, durch Eisessig, sehr verdünntem Zustande anwendet, ist die Erwärmung sehr beträchtlich und es bilden sich viel harzartige Massen. Das Product der Reaction wurde in Wasser gegossen und schied hier eine grosse Menge eines braungelben, amorphen Körpers ab. Da ich in erster Linie die Bildung von Chloranil oder sonstigen gechlorten Chinonen erwartet hatte, und für diese letzteren Benzol entschieden das geeignetste Lösungsmittel ist, so schüttelte ich direct die wässerige Flüssigkeit, ohne das daraus Ausgeschiedene abzufiltriren, mit Benzol. Die abgehobene, schön goldgelb gefärbte Benzolschicht hinterliess nach dem Abdestilliren eine nicht sehr beträchtliche Menge gelber Krystalle, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, sich als das gewöhnlich bei der chlorenden Oxydation des Phenol entstehende Ge- menge von Tri- und Tetrachlor-Chinon herausstellten. Sie bildeten beim Auflösen in Kalilauge Nadeln von Chloranilsäure u. s. w. Der in Benzol unlösliche Theil des durch Wasser abgeschiedenen Reactionsproducts wurde abfiltrirt und auf verschiedene Arten zu reinigen versucht.

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 83

In Alkohol war dasselbe ziemlich leicht mit dunkelbrauner Farbe löslich. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb jedoch eine durchaus unkrystallinische Masse zurück. Dieselbe wurde von Neuem mit Alkohol aufgenommen und durch Wasser gefällt, wobei sich der Körper in Gestalt eines hellgelben, gleichfalls durchaus amorphen Pulvers abschied; in concentrirter Kalilauge war es zum Theil löslich und wurde aus der dunkelgefärbten Lösung durch Salzsäure in braunen Flocken wieder abgeschieden. Auch aus diesem liess sich durch Umkristallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln keine krystallisirende Substanz gewinnen. Ich versuchte nun das hellgelbe Pulver durch Sublimation zu reinigen; auch dies führte nicht zum Ziele, da die Verbindung in geschlossenen Gefässen zu einer schwarzen theerartigen Masse schmolz, welche stechend riechende Dämpfe entwickelte. Wurde der Körper bei Luftzutritt allmählich erhitzt, so trat plötzlich lebhaftes Verglimmen der ganzen Masse ein, während hellgrün gefärbtes, fein vertheiltes Chromoxyd zurückblieb. Ich habe die schlecht charakterisierte Substanz vorläufig nicht weiter untersucht, zumal da dieselbe grosse Aehnlichkeit mit der stets bei Einwirkung von Chromsäure oder von deren Salzen auf Phenol entstehenden, gelben amorphen Substanz hat, und diese letztere gleichfalls bisher nicht als bestimmte chemische Verbindung hat erkannt werden können.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Nitrobenzol.

Da Benzol in sehr glatter Reaction Trichlorchinon gegeben hatte, so erwartete ich, durch die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Nitrobenzol vielleicht ein geschlortes Chinon, welches noch die Nitrogruppe enthielt, zu erhalten. Bekanntlich haben Nitroderivate von Chinon bisher nicht auf directem Wege erhalten werden können. Die einzige bekannte derartige Nitroverbindung, das Dinitrohydrochinon, entsteht durch Spaltung aus Dinitroarbutin, einem nitritren Glykosid. Chromsäurechlorid in der gewöhnlichen Verdünnung, also mit dem doppelten Volumen

Eisessig gemischt, wirkt auf das in Eisessig gelöste Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100° durchaus nicht ein; auch bei reinem Nitrobenzol ist bei gewöhnlicher Temperatur gar keine, bei 100° nur eine äusserst geringe Einwirkung bemerkbar. Es musste eine Lösung von Chromsäurechlorid in dem gleichen Volumen Eisessig angewendet, und diese mit Nitrobenzol direct in Berührung gebracht werden, um eine, dann allerdings stürmische, Reaction hervorzurufen. Das Product der Einwirkung wurde in Wasser gegossen, und die grüne wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Während dieser ganzen Operation machte sich ein, die Augen unerträglich angreifender, sonst nicht unangenehmer Bittermandelölgeruch bemerkbar. Jeder Tropfen der ätherischen Lösung verursachte auf der Haut, selbst an harten Stellen, die heftigsten brennenden Schmerzen; kurz der Körper erwies sich für die Bearbeitung als so unangenehm und namentlich die Augen auf so weite Entfernung hin gefährdend, dass die Arbeiten mit demselben stets durch Pausen von mehreren Stunden unterbrochen werden mussten. Die fragliche Verbindung scheint im höchsten Grade flüchtig zu sein; selbst wenn die ätherische Lösung sich selbst überlassen und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wurde, war in dem Rückstande keine der höchst prägnanten Eigenschaften mehr zu entdecken, derselbe bestand vielmehr aus einer völlig geruchlosen Krystallmasse, welche sich in viel kochendem Wasser vollständig löste. Nach einiger Zeit schieden sich aus der erkaltenden wässerigen Lösung ziemlich grosse schneeweisse Krystalle aus, welche durch ihre leichte Löslichkeit in Alkalien und unveränderte Ausfällbarkeit durch Säuren aus der alkalischen Lösung den Charakter einer aromatischen Säure bekundeten. Die Substanz erwies sich bei der Vorprüfung als chlorhaltig; das lebhafte Verzischen beim Erhitzen auf Platinblech, sowie die Prüfung mit metallischem Natrium wiesen Stickstoff nach; die erstere Reaction die wahrscheinliche Anwesenheit der Nitrogruppe NO_2 . Die Substanz zeigte im Capillarröhrchen $218-220^{\circ}$ Schmelzpunkt.

Chromsäurechlorid auf arom. Kohlenwasserstoffe. 85

Diese und sonstige bisher beobachtete Eigenschaften der Verbindung kommen der Trichlornitrobenzoësäure zu, analysirt habe ich dieselbe noch nicht, da das unvermeidliche Auftreten der flüchtigen Verbindung bei der Darstellung der Säure mich die Beschaffung von mehr Material zu scheuen zwang. Ich werde jedoch die Untersuchung in kürzester Zeit wieder aufnehmen. Ich bemerke noch, dass es mir auch durch Destillation des Reactionsgemisches für sich und mit Wasserdämpfen, trotz starker Abkühlung der Vorlagen, nicht gelungen ist, des flüchtigen Körpers habhaft zu werden.

Die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Nitrobenzol zu interpretiren kann ich bis jetzt keinen Versuch machen, da augenscheinlich der erwähnte flüchtige Körper, welchen zu bestimmen mir bisher nicht gelungen ist, das Hauptproduct der Reaction ausmacht, wenigstens habe ich die eben andeutungsweise beschriebene Säure nur in sehr geringer Menge erhalten.

Einwirkung des Chromsäurechlorids auf Anilin (Amidobenzol).

Die Einwirkung der gewöhnlichen Chromsäurechloridlösung auf, in Eisessig gelöstes, essigsaurer Anilin ist überaus heftig. Ich habe daher sowohl die Anilinlösung als die Chromsäurechloridlösung mit dem je dreifachen Volumen Eisessig versetzt, und dann letztere tropfenweise der Anilinlösung zugesetzt. Auch bei dieser Verdünnung ist leider die Entstehung weiter gehender Zersetzungspoducte nicht ausgeschlossen, namentlich scheinen die sogenannten Farb-Ammoniake in grösserer Menge aufzutreten. Das Product der Reaction, in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt, gab keine charakteristischen Substanzen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gelang es mir jedoch, aus der ursprünglichen wässerigen Lösung ein goldgelb gefärbtes, anfangs trübes Destillat zu erhalten, in welchem sich nach einiger Zeit schön gelb gefärbte nadelförmige Krystalle abschieden. Auch diese scheinen, wie der aus Nitrobenzol entstehende Körper ziemlich ephemerer Natur zu sein, nach einiger Zeit verschwinden

86 Daube: Ueber den krystallisirten Farbstoff

sie wenigstens wieder, und beim Verdunsten des Destillats im Wasserbade liess sich keine Spur derselben mehr auffinden. Auch durch Ausziehen des Destillats mit Aether, wobei dasselbe farblos wird, während der Aether eine goldgelbe Farbe annimmt, und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung gelang es nicht, die nadelförmigen Kry-stalle zu erhalten. Da dieselben sich jedoch aus dem frischen Destillat in gar nicht unbeträchtlicher Menge ausscheiden, so hoffe ich, sie näher untersuchen und namentlich analysiren zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber den krystallisirten Farbstoff der Curcuma¹⁾;

von

Dr. F. W. Daube.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

Vor drei Jahren theilte Bolley (dies. Journ. 103, 474) Untersuchungen über die Curcumawurzel mit, die in seinem Laboratorium von den Herren Daube und Suida ausgeführt waren. Dabei war man ausser der Entdeckung eines eigenen in der Curcuma enthaltenen Oeles, des Curcumols, zu dem Resultate gelangt, dass der von Vogel jun. (Ann. Chem. Pharm. 44, 297) als reines Curcumagelb, oder Curcumin, beschriebene Körper jedenfalls nicht als der isolirte Farbstoff der Curcumawurzel betrachtet werden darf; und wenn die damaligen Untersuchungen auch nicht so weit fortgesetzt werden konnten, dass sie zu einem Farbstoff von constanten Eigenschaften führten, für dessen Reinheit Garantien vorgelegen hätten, so war doch in der Methode der

¹⁾ Inauguraldissertation, Freiburg i. Br. 1870.

fractionirten Fällung des rohen Farbstoffs mit essigsaurem Blei wenigstens ein wahrscheinlicher Weg vorgeschrieben, der zu dem genannten Ziele führen konnte. — Dr. Daube hat im Anschluss an seine früheren Arbeiten im vergessenen Winter im hissigen Laboratorium die Untersuchungen der Curcumawurzel wieder aufgenommen, und es ist ihm gelungen, das Curcumin nicht nur zu isoliren, sondern auch im krystallisirten Zustand darzustellen.

Das Material, von welchem Dr. Daube bei seiner Untersuchung zunächst ausging, bildete das sogen. rohe Curcumaharz, d. h. der alkoholische Extract, welchen man durch Erschöpfen mit der, durch Destillation mit Wasserdämpfen von Curcumol¹⁾), und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von allen in Wasser löslichen Theilen, befreiten Curcumawurzel mit siedendem, 90 prozentigen Alkohol erhält. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt das Curcumaharz als braunrothe, glänzende Masse von muscheligem Bruch, die beim Zerreiben ein schmutzig gelbes Pulver liefert. — Sie schmilzt bei niedriger, nicht ganz konstanter Temperatur und entlässt beim anhaltenden Erhitzen auf 120°, ohne sich sonst zu verändern, nicht unbeträchtliche Mengen (etwa 8 p.C.) eines gelb gefärbten, schweren Oeles von storaxartigem Geruch. — Beim Verbrennen im Sauerstoffstrom hinterblieben im Platinschiffchen 8 p.C. Asche, nach deren Abzug das Mittel aus zwei Elementaranalysen, 77,9 p.C. C und 7,77 p.C. H ergab. —

Das Curcumaharz ist, wie schon die oben erwähnte, beim Erhitzen erfolgende Ausgabe des ölartigen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Körpers schliessen lässt, keine einfache chemische Substanz, es besteht, wie Dr. Daube nachweisen konnte, abgesehen von diesem Oel,

¹⁾ Bei der Verarbeitung von 40 Pfd. Bengal-Curcuma wurden circa 400 Grm., also etwa 2 p.C. Oel erhalten: diese ausehnliche Quantität Curcumol habe ich durch die Güte des Herrn Dr. Daube in meinen Besitz erhalten, und hoffe in Kürze Näheres darüber mittheilen zu können.

88 Daube: Ueber den krystallisirten Farbstoff

aus wenigstens drei verschiedenen Körpern. Allein die Trennung derselben durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit essigsaurem Blei scheint nicht ausführbar zu sein, wenigstens konnte bei den angestellten Versuchen, trotz unstücklicher Mühe und zahlloser partieller Fällungen kein genügendes Resultat erzielt werden. Ebenso blieben alle Versuche mittelst verdünnter und concentrirter kalter und warmer Lösungen von kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, von Essigsäure, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. die Trennung eines wohlcharakterisierten Körpers zu bewirken, erfolglos: das Gleiche war der Fall beim partiellen Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, beim tagelang fortgesetzten Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure. Immer resultirten dunkle, harz-artige Körper von verschiedenem Schmelzpunkt, welche die bekannten Reactionen mehr oder weniger rein und lebhaft zeigten, und die sich gegenseitig in ihren Löslichkeits-verhältnissen modifizirten. Endlich gelang es durch successives Behandeln des bei 120° geschmolzenen Harzes mit Benzol, Aether und Alkohol die Isolirung von drei scharf getrennten Theilen zu bewirken. Im Benzol löst sich allein der eigentliche Farbstoff, das Curcumin, neben Spuren von immer noch anhaftenden Oelen, in Aether löst sich ein in Benzol unlösliches Harz, in Alkohol endlich ein mit anorganischen Basen verbundenes Harz, von dessen Gegenwart der Aschengehalt des rohen Curcumaharzes herrührt. Die Hauptschwierigkeit der Ausführung dieser Trennungsmethode liegt in der ungemein geringen Löslichkeit des Curcumins im Benzol: kaltes Benzol nimmt nur Spuren auf, und von siedendem Benzol sind 2000 Theile zur Lösung von 1 Theil Curcumin nöthig. Man begreift hiernach leicht, wie Benzol, das sich schliesslich als das einzige, brauchbare Isolirungsmittel für den Farbstoff zu erkennen gegeben hat, von vornherein als unbrauchbar verworfen werden konnte. Aus 100 Grm. Extract erhält man auf diesem Wege etwa 80 Grm. Rohercurcumin, aber zur vollständigen Erschöpfung war ein Zeitraum von mehreren Monaten erforderlich. —

Nachdem die Thatsache einmal feststand, dass vom Benzol wesentlich nur der Farbstoff und gar kein Harz gelöst wird, lag der Gedanke nahe, direct die entölte Wurzel behufs der Gewinnung des Curcumins mit Benzol zu extrahiren. Und in der That hat sich diese Methode als die einfachste und bequemste bewährt, denn während beim Behandeln des Harzextractes mit siedendem Benzol dieser immer schmilzt und damit der Einwirkung des Lösungsmittels Schwierigkeiten bietet, ist dieser Uebelstand bei der directen Benutzung des Wurzelpulvers natürlich umgangen. Die Operation selbst wurde mit etwa 20 Pfd. entölter Wurzel in einem Mohr'schen Extractionsapparate ausgeführt, der im Wasserbad auf einer Temperatur von 70—80° wochenlang ununterbrochen erhalten wurde, während man das verdampfende Benzol durch in geeigneter Weise angebrachte Kühlrohre wieder zur Condensation brachte. — Noch sei erwähnt, dass sich zur Extraction am geeignetsten erwies der zwischen 80 und 90° destillirende Theil eines käuflichen Steinkohlenbenzins, dass dagegen die, unter dem Namen von Petroleumbenzin im Handel vorkommenden, flüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht verwendbar sind. — Die zuerst erhaltenen Auszüge mussten für sich gesammelt und entfernt werden, weil sie ausser dem Farbstoff noch klebrige, schmierige Substanzen enthielten. Aus den später erhaltenen Benzollösungen fielen beim Erkalten orangerothe Krusten von Rohcurcumin heraus. — Zur weiteren Reinigung werden diese Krusten auf Fliesspapier abgepresst und dann in kaltem Weingeist aufgenommen, wobei kleine Mengen eines gelben flockigen Körpers zurückbleiben. Die filtrirte Lösung wird mit einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat gefällt; dabei löst sich aber ein grosser Theil der Bleiverbindung in der freiwerdenden Essigsäure. Zweckmässig setzt man deshalb vorsichtig Bleiessig zu, so aber, dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der ziegelrothe Niederschlag von Bleicurcumin, der sich durch seine feuerige Farbe wesentlich von dem früher erhaltenen schmutzig rothen Niederschlag aus Curcumatinetur unterscheidet, wird mit

90 Daube: Ueber den krystallisirten Farbstoff

Weingeist gewaschen, in Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff zerlegt. Dem Schwefelblei wird dann der Farbstoff durch siedenden Weingeist entzogen und die weingeistige Lösung langsamem Verdunsten überlassen.

In dieser Weise dargestellt, bildet das Curcumin Krystalle von schwach vanilleartigem Geruch, die, soweit sich bei denselben ohne Messung ein Urtheil abgeben lässt, dem orthorhombischen System angehören. Es sind prismatische Formen (einzelne Krystalle zeigten 6 Mm. Hauptaxenlänge und 0,4 Mm. Prismenbreite), an welchen man die Flächen eines Prisma von circa 100° stumpfen Winkel wahrnimmt, dessen spitze Ecken durch die Flächen eines steilen Brachydoma abgestumpft sind. Diese Flächen stellen sich zur Hauptaxe unter einen Winkel von ungefähr 42° , zwei Hemiflächen unter sich neigen sich also unter circa 84° zusammen. An einigen Krystallen, besonders an dünnen, sind diese Domenflächen nur schwach ausgebildet, so dass ein grosser Theil der scharfen Seitenkanten noch erübrig, gegen welche sie sich herunterneigen; an anderen Krystallen sind diese Domenflächen länger ausgebildet, und es scheint der Rest der scharfen Seitenkanten etwas gebogen.

Die Krystalle bieten nun je nach ihrer Lage auf dem Objectträger unter dem Mikroskop ein verschiedenes Anschein, je nachdem man nämlich entweder über die stumpfen Seitenkanten auf sie herabsieht, wo sie dann an beiden Enden spitz auszulaufen scheinen oder über die scharfen Seitenkanten, wobei man deutlich die an Stelle der geraden Endfläche liegende Kante von circa 84° zwischen je zwei Hemidomflächen erkennt.

Die Krystalle haben scharf ausgebildete Kanten, spiegelglatte, perlmutter- bis diamantglänzende Flächen, sind meist zu Büscheln gruppirt, haben einzeln bei durchfallendem Licht eine tief weingelbe bis bernsteingelbe Farbe, die sich jedoch bei auffallendem Licht und dichter gehäuftten Krystallen wie orangegelb ausnimmt. Bei auffallendem Lichte nimmt man unter dem Mikroskop einen schön blauen

Lichtschein wahr, ähnlich dem des Orthoklas, var. Mondstein von Ceylon, oder des Mikroklin von Frederikswärn in Norwegen.

Bei Anwendung der Polarisation zeigt sich während der Kreisdrehung des obfern Nicols ausser der gelben Farbe kein Wechsel (nur wieder — bei nicht abgehaltenem auffallenden Lichte — der blaue Lichtschein), dreht man bei gekreuzten Nicols die Krystalle auf dem Objectträger in ihrer eigenen Ebene, so sieht man, dass sie während einer Kreisdrehung viermal hell und viermal dunkel werden. Daraus geht zur Genüge hervor, dass die auch schon ohne Polarisation ganz rein aussehenden Krystalle mechanisch homogen sind und jeder einzelne derselben wirklich nur je ein Individuum ist, nicht etwa ein Aggregat, da sonst die Erscheinungen sich so ergeben müssten, wie sie von Prof. Fischer¹⁾ beschrieben wurden.

Die bekannten Fluorescenzerscheinungen der Curcumatinetur wurden an einer Lösung von reinen Curcumin-kristallen eingehender beobachtet. Lässt man mittelst einer Convexlinse ein Bündel Sonnenstrahlen gegen die Oberfläche einer Cureuminlösung fallen, so erblickt man einen prachtvoll grünen Lichtkegel.

Bei der Untersuchung der Lösung im prismatischen Spectrum wurde so verfahren, dass die aus dem Prisma horizontal auffallenden Strahlen durch einen Metallspiegel, welcher um 45° gegen die Horizontale geneigt war, vertical nach unten reflectirt wurden, so dass man das Spectrum auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit auffangen konnte. In der Regel beobachtet man das Spectrum auf der vorderen Fläche eines Glasgefäßes mit parallelen Wänden und die obige Anordnung hatte den Zweck, die durch die Unreinheit der Glasfläche bewirkte Diffusion zu vermeiden. Das so erzeugte Spectrum erscheint weit über H hinaus verlängert. Vom rothen Ende des Spectrums bis gegen F hin bleiben die Farben des auffallenden Lichtes unverändert; von da an bildet das durch Curcumin-

¹⁾ Kritische, mikroskop. min. Studien, Freiburg 1869, S. 63.

92 Daube: Ueber den krystallisirten Farbstoff

lösung modifirte Spectrum einen graugrünen Streifen, auf welchem die Linien H und die dem ultra-violetten Theil des Spectrums angehörigen L, M, N u. s. w. mit grosser Deutlichkeit sichtbar sind.

Bei der prismatischen Zerlegung des modifirten Spectrums zeigte sich in der Zusammensetzung des graugrünen Streifens, der an Stelle der blauen, violetten und ultra-violetten Strahlen auftritt, wenig Roth, während das blaue Ende fast ganz verschwindet. Dies secundäre abgeleitete Spectrum entspricht am meisten dem von Uranglas, während bei der Vergleichung mit einer nach Goppelsröder bereiteten Morinlösung die letztere sich dadurch unterscheidet, dass das blaue Ende deutlicher sichtbar ist.

Bei 165° beginnt das Curcumin zu schmelzen.

Das Curcumin ist im kalten Wasser unlöslich, in heissem nur spurenweise löslich. Alkohol nimmt es leicht auf, durch Wasserzusatz entsteht eine schwefelgelbe Fällung. Lässt man weingeistige Lösungen längere Zeit in flachen Gefässen an der Luft stehen, so werden die Lösungen dunkler und roth. Aether löst ebenfalls reichliche Mengen, jedoch weniger als Weingeist. Siedender Schwefelkohlenstoff löst nur sehr wenig, noch weniger siedendes Benzol, 2000 Thl. des letzteren nehmen nur 1 Thl. Curcuminkristalle auf. Der gelben Lösung, die man durch Anwendung siedender Essigsäure erhält, entzieht Aether den Farbstoff vollständig. Durch Schütteln des Curcumin mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser schmutziggelbe Flocken fallen, die aber nicht, wie früher angegeben wurde, unverändertes Curcumin sind. Concentrierte Salzsäure nimmt nur wenig auf zu einer carmoisinrothen Lösung.

Lösungen von Ammoniak und Aetznatron, sowie von Ammoniumcarbonat und Kaliumcarbonat lösen den Farbstoff mit lebhaft rothbrauner Farbe und lassen ihn durch Zusatz von Säuren wieder fallen.

Kalk- und Barytwasser erzeugen rothbraune Fällungen,

Die Bleiverbindung, dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Curcuminlösung mit weingeistigem neutralen Bleiacetat ist ein feuerigrother Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst und durch einen Kohlensäurestrom langsam zersetzt wird.

Die Zinkverbindung ist braunroth, die Zinnverbindung gelblichroth. — Die Kupferverbindung hat eine dunkle, schmutzigbraune Farbe. — Thonerdeverbindungen geben einen lebhaft kirschrothen Niederschlag.

Zu Elementaranalysen des Curcumin wurden gut ausgebildete unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Krystalle benutzt. Die mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

- I. 0,100 Grm. Substanz gaben 0,2490 Grm. Kohlensäure und 0,061 Grm. Wasser.
- II. 0,1360 Grm. Substanz gaben 0,3385 Grm. Kohlensäure und 0,0705 Grm. Wasser.
- III. 0,160 Grm. Substanz gaben 0,3984 Grm. Kohlensäure und 0,0820 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	67,90	67,89	67,92	67,90
Wasserstoff	5,66	5,76	5,70	5,70
Sauerstoff	—	—	—	26,40
				100,000.

Diese Resultate lassen sich in der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ ¹⁾ zusammenfassen, welche erfordert:

C_{10}	67,42
H_{10}	5,62
O_3	26,96
100,000.	

Von der oben beschriebenen Bleicurcuminverbindung wurden mehrere Beibestimmungen nach verschiedenen Me-

¹⁾ $C_{24}H_{24}O_7$ erfordert:

Kohlenstoff	67,92 p.C.
Wasserstoff	5,66 „
Sauerstoff	26,42 „

94 Daube: Ueber den krystallisirten Farbstoff

thoden gemacht, es konnte jedoch nicht mit Sicherheit daraus auf das Molekulargewicht des Curcumin geschlossen werden. Die Bleiverbindung erleidet theilweise schon beim Auswaschen Zersetzung. Einige der Bestimmungen näherten sich der Formel:



Ein Studium der chemischen Metamorphosen des Curcumin ist jedenfalls erforderlich zur Feststellung der Molekularformel:

Trägt man in verdünnte heiße Salpetersäure Curcumin ein, so löst es sich beim Kochen. Die Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle aus, die leicht als Oxalsäure erkannt wurden.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird eine weingeistige Lösung vollständig entfärbt, man muss sorgen, dass das Alkali immer vorsichtig durch verdünnte Säuren abgestumpft bleibt.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub sendet das Curcumin ein gelbes Öl von eigenthümlichem Geruch aus.

Das Curcumin ist nicht sublimirbar; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen findet Zersetzung statt unter Entweichung eines ölichen Körpers. Angezündet verbrennt es mit leuchtender stark russender Flamme unter Zurücklassung von Kohle.

Die mit reinem Curcumin erzeugten Farbereactionen sind, wie zu erwarten stand, reiner und lebhafter, als die der Curcumatinetur. Zur Prüfung der bekannten alkalischen Reaction der Curcuma mit den reinen Krystallen bedient man sich am besten eines damit gefärbten (kalkfreien, schwedischen) Papiers. Lösungen von Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Kalkwasser, phosphorsauren Alkalien, Aetzkali, Kaliumcarbonat erzeugen braunrothe Färbungen, die einen Stich in's Violette beim Trocknen annehmen. Die ersten vier Farbenänderungen verschwinden nach einiger Zeit, während die beiden letzten bleibend sind. Wäscht man die durch Alkali veränderten Papiere mit

verdünnten Säuren, so tritt immer, einerlei durch welches Mittel die alkalische Reaction erzeugt wurde, das ursprüngliche Gelb wieder hervor. Es bleibt nicht, wie früher angegeben wurde, eine schmutzig olivengrüne Färbung zurück; die Beobachtung einer solchen muss daher röhren, dass die Curcumatinetur ausser reinem Curcumin noch die harzigen Körpér enthält, welche eine derartige, durch Säuren nicht entfernbare Färbung erzeugen.

Die vermutlich älteste Angabe der Reaction von Borsäure auf Curcumin findet sich in einer Abhandlung von Vogel¹⁾ aus dem Jahre 1815: „Ueber die Wirkung der boronsauren Salze auf Weinstein.“ Vogel fand, dass Borsäure sich mit Weingeistdämpfen verflüchtigt, was er mit Hülfe von Curcumapapier nachweist. Er sagt: „Man darf das in den Alkohol getauchte Papier nur ein wenig erwärmen, um den Weingeist zu verflüchtigen, so wird es so braun, als wenn es mit Alkali benetzt wäre und das Verhalten der Borsäure zu dem Farbstoff der Curmuma ist dem zu Alkali analog.“ Allein die Farbenänderung des Curcuminpapiers durch Borsäure ist durchaus verschieden von der durch Alkalien bewirkten, mehr noch die sie begleitenden Eigenschaften. Besuchtet man mit reinem Curcumin präparirtes Curcumapapier mit Borsäure, so tritt, und zwar erst nach dem Trocknen, eine lebhafte rein orangerote Färbung auf. Hat man das Curcumapapier vorher schwach angesäuert, so ist die Borsäurefärbung dunkler. Dies röhrt daher, dass verdünnte Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) beim Ein-trocknen auf Curcumapapier eine schwärzliche Färbung geben, nicht aber wie G. Leube²⁾ angiebt, dieselbe Färbung wie mit Borsäure. Wäscht man durch Borsäure verändertes Curcumapapier mit verdünnter Säure, so bleibt die orangerote Färbung, lässt man eine schwach alkalische Flüssigkeit auf das Papier einwirken, so wird eine blaue Färbung, die aber rasch schmutzig grau wird, hervorgerufen.

¹⁾ Schweigger's Joufnal, 18, 212.

²⁾ Vierteljahrsschr. d. Pharm. 9, 395.

96 Daube: Ueber den krystallisierten Farbstoff

Bei den wenig zahlreichen charakteristischen Reactionen auf Borsäure erscheinen diese Unterscheidungen von der alkalischen Reaction nicht unwichtig, beide mögen deshalb vergleichend hier zusammengestellt werden.

Veränderung des Curcuminpapiers durch

Alkalien:

- I. braunrothe Färbung, beim Trocknen violett;
- II. durch verdünnte Säuren verschwindet die Farbänderung, das ursprüngliche Gelb erscheint wieder;
- III. verdünnte Alkalien wie I.

Borsäure:

- I. orangerothe Färbung nur beim Trocknen hervortretend;
- II. durch verdünnte Säure bleibende Färbung, nur dunkler werdend;
- III. verdünnte Alkalien ändern die orangerothe Färbung in Blau.

Die Veränderung der Farbe, welche durch Einwirkung kalter alkalischer Lösungen auf Curcumin hervorgerufen wird, kann durch Säuren wieder aufgehoben werden, dagegen wirkt die Borsäure tieferegrend auf den Farbstoff ein.

Nach H. Ludwig¹⁾) setzt sich aus dem rothbraunen, durch Wasserzusatz gelb werdenden weingeistigen Auszug der Curcumawurzel nach dem Vermischen mit Boraxlösung, Salzsäure und Wasser, über Nacht ein rother, harzartiger (borsäurefreier) Körper ab, der sich mit Ammoniak dunkler und mit einigen concentrirten Säuren intensiver roth färbt. Ludwig glaubt die Erhöhung der Farbe des Curcumagelb (?) die Farbenänderung) durch Säuren und auch durch Borsäure, beruhe eher auf einer Wasserverentziehung, als auf einer chemischen Verbindung mit den Säuren.

Das weitere Studium dieser Borsäurerreaction hat E. Schlumberger²⁾ zur Entdeckung einer Substanz geführt, welche er Rosocyanin nennt, weil sie durch die fuchsinrothe Farbe ihrer Lösungen und durch die blaue Farbe ihrer Metallverbindungen charakterisiert ist.

¹⁾ Arch. Pharm. [2] 106, 169.

²⁾ Bull. soc. chim. [2] 5, 194.

Dr. Daube fand die Angaben Schlumberger's über diese interessante Verbindung vollkommen bestätigt, und, was von besonderem Interesse ist, auch als er von dem reinen, krystallisierten Curcumin zu der Reaction verwendete, erhielt er stets neben den Rosocyanin den zweiten, von Schlumberger „Pseudocureumin“ genannten Körper: so dass hieraus mit aller Sicherheit folgt, dass diese letztere Substanz nicht etwa der Gegenwart der verunreinigenden Curcumaharze bei Schlumberger's Versuchen, wie man auf den ersten Blick vermuthen könnte, seine Entstehung zu verdanken hat, sondern dass sie entweder als Spaltungsproduct des Curcumins direct, oder als secundäres Product der weiteren Zersetzung des Rosocyanins auftritt. Das Letztere allerdings möchte wohl das wahrscheinlichste sein, da Rosocyanin beim anhalten den Kochen seiner alkoholischen Lösung vollkommen in Pseudocurcumin übergeht, und ebenso durch Einwirkung von Natriumamalgam in den nämlichen Körper verwandelt wird. — Dr. Daube hat versucht, durch die Analyse des Rosocyanins seine Zusammensetzung und besonders seine, gewiss ziemlich einfachen, Beziehungen zum Curcumin festzustellen, allein leider ergaben die Elementaranalysen der, aus verschiedenen Darstellungen herrührenden Substanzen so bedeutende Differenzen, dass man daran zweifeln muss, den Körper bis jetzt rein unter den Händen gehabt zu haben. Um reines Rosocyanin zu erzeugen, ist es durchaus erforderlich, mit grossen Mengen von Material zu arbeiten. Nur dann bilden sich grössere Krystalle, die leichter zu isoliren sind; bei der Darstellung im kleineren Maassstabe erhält man immer nur einen flimmernden Krystallbrei, der schon aus dem Grunde schwieriger zu reinigen ist, weil die leichte Zersetzbarkheit Vorsicht erfordert. Vom Umkrystallisiren ist schon deshalb Abstand zu nehmen, weil grössere Mengen kalten Alkohols erforderlich sind, die kaum anders als mit Hülfe der Luftpumpe entfernt werden können, da das Verdampfen in der Wärme sich aus genannten Gründen verbietet. Es treten hier ganz ähnliche Verhältnisse auf,

wie bei der Darstellung von Fuchsin im Grossen und im Kleinen.

Als interessant mag schliesslich noch hervorgehoben werden, dass es Dr. Daube auch gelungen ist, das Pseudocureumin aus dem Curcumin direct, ohne die Vermittelung des Rosocyanins, darzustellen, so dass zu hoffen ist, durch das genauere Studium des Pseudocureumins, mit dem sich Dr. Daube jetzt zunächst beschäftigen wird, am einfachsten Aufschluss über die Beziehungen aller dieser drei Körper zu einander zu erhalten.

Freiburg i. B., Anfang Juni 1870.

Ueber Chlor- und Bromanil¹⁾;

von

John Stenhouse.

(Chem. Soc. J. 1870 [2] 8, 6.)

Chloranil.

Im Anschluss an die schon bekannten Reactionen, mittelst welcher Chloranil erhalten wird, erwähne ich, dass, wenn man Phenol bei Gegenwart von Wasser der lange andauernden Einwirkung von Chlotijod aussetzt, eine braune krystallinische Masse entsteht, aus welcher ziemlich die Hälfte von dem ursprünglich angewandten Gewichte des Phenols Chloranil erhalten werden kann. Ich fand ferner, dass wenn man das rothe Oel²⁾, welches sich bei der gewöhnlichen Bercitungsweise des Chloranils bildet, in verdünnter kochender Sodalösung auflöst, dann mit der genügenden Menge chlorsauren Kalis und Salzsäure versetzt, man ebenfalls eine kleine Menge Kry-stallnadeln erhält, welche aus einem Gemenge von Chloranil und Trichlorchinon bestehen. So interessant immerhin der erste Process in theoretischer Hinsicht ist, so

¹⁾ Vergl. dies. Journ. 104, 978.

²⁾ Chem. Soc. J. 1868 [2] 6, 142.



Stenhouse: Ueber Chlor- und Bromanil.

ist er doch ebensowenig wie der zweite zur Darstellung grösserer Mengen von Chloranil geeignet.

Wenn man das oben erwähnte rothe Oel einige Zeit mit Salpeteräure von 1,86 spec. Gewicht behandelt, so tritt eine ziemlich lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen ein und in die Vorlage destillirt Chlorpikrin über. Chloranil bleibt als hellgelbe Masse in der Retorte zurück.

Chloranilsäure.

Zur Darstellung dieser Säure empfiehlt sich folgende Abänderung des von Graebo¹⁾ beschriebenen Verfahrens. Fünf Theile Chloranil werden mit Alkohol befeuchtet und zu einer kalten Lösung von sechs Theilen Kalihydrat in 150 Theilen Wasser gesetzt; das Ganze wird dann unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen, bis die gelben Blättchen von Chloranil verschwunden sind und ein Theil des neu gebildeten Kalisalzes in dunkelrothen Nadeln sich ausgeschieden hat. Darauf werden zehn bis fünfzehn Theile Kochsalz hinzugefügt, welche das Chloranilsäuresalz, da es ganz unlöslich ist in einer etwa 8—10 p.C. starken Kochsalzlösung, vollständig ausfällen. Nachdem man einige Zeit hat stehen lassen, wird der Niederschlag gesammelt und von der dunkelbraunen Mutterlauge durch gutes Auswaschen mit Kochsalzlösung befreit. Durch ein- oder zweimaliges Auflösen in siedendem Wasser, Ausfüllen mit Kochsalz und schliessliches Umkrystallisiren aus reinem Wasser wird das chloranilsaure Kali vollkommen rein erhalten. Es ist im Allgemeinen rathsam, der Lösung jedesmal eine kleine Menge Soda hinzu zu setzen, um chloranilsaure Magnesia oder Kalk, welche sich aus den Chloriden dieser in der Regel im Kochsalze vorkommenden Metalle gebildet haben können, zu zersetzen.

Das auf diese Weise rein erhaltene chloranilsaure Kali wurde in 100 Theilen siedenden Wassers (ungefähr dem 40fachen Gewicht) gelöst und die Lösung mit 10 Theilen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 31.

100 Stenhouse: Ueber Chlor- und Bromanil.

Chlorwasserstoffsäure versetzt. Beim Erkalten schied sich die ganze Menge der Chloranilsäure vollkommen rein in rothen glänzenden Blättchen ab.

Die Ausbeute an reiner Chloranilsäure betrug bei diesem Processe 65—67 p.C. vom angewandten Chloranil; die theoretische Menge ist 84,96 p.C.

Wenn man bei obiger Reaction das Kali durch Natron ersetzt, so wird viel weniger Säure erhalten; ganz daselbe findet statt, wenn die Lösungen erhitzt oder wenn kohlensaure Salze des Kaliums oder Natriums angewandt werden.

Kalk- und Baryhydrat und ebenso Magnesia zersetzen das Chloranil unter Bildung der entsprechenden chloranilsauren Salze.

Bei weitem die beste Methode zur Darstellung reiner Alkalosalze der Chloranilsäure besteht darin, dass man sich zuerst reine Chloranilsäure bereitet und diese mit der entsprechenden Menge Alkalihydrat oder dem kohlensauren Salze neutralisiert.

Das Natronsalz ergab, bei 100° getrocknet, einen Verlust von 12,6 p.C. Wasser; 2 Moleküle Wasser entsprechen 12,46 p.C.

Eine mit dem bei 100° getrockneten Salze angestellte Analyse gab folgendes Resultat:

- I. 0,884 Grm. Substanz gaben 0,189 Grm. Na_2SO_4 .
 II. 0,879 Grm. Substanz gaben 0,211 Grm. Na_2SO_4 .

			I.	II.	Mittel
C ₆	72	28,45	—	—	—
Cl ₂	71	28,06	—	—	—
Na ₂	48	18,19	18,33	18,04	18,19
O ₄	64	25,30	—	—	—
	258	100,00			

Hiernach hat das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Wenn man neutrale Lösungen von chloranilsaurem Natron zum Sieden erhitzt, so zersetzen sie sich alsbald unter Bildung einer schmutzig braunen Substanz, welche in Lösung bleibt; diese Zersetzung tritt nicht ein, sobald ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron zugegen ist, und in

diesem Falle selbst nicht bei Temperaturen, welche weit über 100° liegen.

Chloranilsäureäther. Ein Theil chloranilsaures Silber wurde mit fünf Theilen Jodäthyl gekocht, bis die ganze Menge des dunkelrothen Silbersalzes in das Jodid übergeführt war. Der Ueberschuss von Jodäthyl wurde darauf abdestillirt und der Chloranilsäureäther durch kochenden Alkohol, in welchem er leidlich löslich ist, ausgezogen. Nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser, und ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war er vollkommen rein. Er ist löslich in Benzol, in leichtem Petroleum, in Schwefelkohlenstoff und Aether, in geringer Menge auch in siedendem Wasser. Er krystallisiert in flachen Prismen von hellrother Farbe, schmilzt bei 107°. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

0,801 Grm. Substanz	gaben	0,500 Grm. CO ₂	und	0,198 Grm. H ₂ O.
C ₁₀	120	45,29	45,81	
Cl ₃	71	26,80	—	
H ₁₀	10	3,76	3,98	
O ₄	64	24,15	—	
	265	100,00		

Der Aether hat hiernach, der Erwartung entsprechend, die Zusammensetzung:



Einwirkung von Salpetersäure auf Chloranilsäure.

Wenn reine Chloranilsäure mit ihrem doppelten Gewichte Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht erwärmt wird, so tritt heftige Reaction ein; als Destillat gewinnt man Chloripikrin, und in der Retorte bleibt eine weisse kry-stallinische Substanz, welche sich durch die Analyse des Kalksalzes als Oxalsäure erwies.

Einwirkung von Chlorjod auf Chloranilsäure.

Wenn man durch in Wasser suspendirte Chloranilsäure einen Strom von Chlorgas leitet, so verschwindet

dieselbe nur langsam und selbst nach einigen Tagen ist der grösste Theil unverändert geblieben. Es wurde deshalb die Einwirkung von Chlorjod auf diesen Körper versucht. Drei Theile reiner Chloranilsäure, ohngefähr ein Theil Jod und sechs Theile Wasser wurden in eine Flasche gebracht, und dann ein langsamer Strom von Chlorgas in die erwärme Mischung so lange geleitet, bis alle Chloranilsäure verschwunden war und eine Oelschicht sich am Boden des Gefäßes abgesetzt hatte. Beim Erkalten krystallisierten grosse durchsichtige Tafeln aus; das unlösliche Kalksalz dieser Säure wurde bei 100° getrocknet und analysirt:

0,540 Grm. Kalksalz gaben 0,501 Grm. schwefelsauren Kalk, was 27,35 p.C. Calcium entspricht.

Die Formel $(\text{C}_2\text{O}_3)_2\text{O}_2\text{Ca}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 27,39 p.C. Calcium.

Die schwere Oelschicht, welche einen dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch besitzt, bin ich im Augenblicke beschäftigt näher zu untersuchen.

Einwirkung von Brom auf Chloranilsäure.

Zwei Theile Chloranilsäure wurden in 20 Theilen Wasser suspendirt und nach und nach drei Theile Brom hinzugefügt, indem man so lange umschüttelte, bis die Chloranilsäure unter Bildung einer blassgelben Lösung vollständig verschwunden war. Als weitere zwei Theile Brom hinzugefügt wurden, erwärmt sich die Flüssigkeit, kam in's Sieden und setzte dann nach 24stündigem Stehen einen weissen krystallinischen Niederschlag ab. Dieser wurde gesammelt, mit kaltem Wasser, in welchem er ganz unlöslich war, gut ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und einige Male aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

Die im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,896 Grm. gaben 0,124 Grm. CO_2 .

II. 0,455 Grm. gaben 0,145 Grm. CO_2 und 0,009 Grm. H_2O .

III. 0,482 Grm. gaben 0,778 Grm. AgBr und 0,221 Grm. AgCl .

IV. 0,361 Grm. gaben 0,646 Grm. AgBr und 0,181 Grm. AgCl .

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C ₆	72,0	8,82	8,54	8,70	—
Br ₃	640,0	76,60	—	—	76,14
Cl ₃	106,5	12,75	—	—	12,96
H	1,0	0,12	—	0,22	—
O	16,0	1,91	—	—	—
	885,5	100,00			

Diese Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel: C₆Br₃Cl₃HO. Ich enthalte mich, der Verbindung einen Namen zu geben, bis dieselbe und auch die vorhin erwähnte ölige Chlorverbindung besser untersucht sein werden.

Diese bromhaltige Substanz ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus welchem sie bei langsamer freiwilliger Verdunstung in sehr grossen farblosen Prismen krystallisiert. Sie löst sich auch in Alkohol, wird aber davon partiell zersetzt; beim Abdampfen der Lösung, selbst bei gewöhnlicher Temperatur tritt Aldehyd auf und ein Oel bleibt zurück. Mit Leichtigkeit löst sie sich in Benzol und Aether, schmilzt bei 79,5° und kann destillirt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Durch kochende Schwefelsäure wird sie nicht verändert.

Bromanil.

Diese Substanz wurde schon im Jahre 1854¹⁾) von mir beschrieben und durch Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure gewonnen, indessen war die Ausbeute immer sehr gering im Verhältniss zu der angewandten Menge von Brom und Pikrinsäure; zudem verlief der Prozess sehr langsam. Nach zahlreichen Versuchen, eine bessere Methode zu entdecken, fand ich, dass folgende bei weitem die beste Ausbeute liefert.

In eine Kochflasche wurde eine bekannte Menge Brom, dazu ein Drittel Jod und die fünffache Menge kalten Wassers gebracht. In den Hals der Flasche wurde ein mit einer langen Kühlrohre verschener guter Kork ein-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 339.

gesetzt, und dann Phenol, ein Zehntel von dem Gewichte des Broms, durch die Röhre langsam eingeführt. Sofort trat heftige Reaction ein und der Inhalt der Flasche erhitzte sich bedeutend. Das an den Seitenwänden der Röhre anhaftende Phenol wurde mittelst fünf weiteren Theilen siedenden Wassers hinuntergespült und das Ganze ein bis zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der halbfeste Inhalt der Flasche gesammelt, mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe so gut als möglich von der anhängenden Mutterlauge befreit, und, um das im Verlauf der Reaction gebildete Tribromphenol zu entfernen, in der Kälte ein- oder zweimal mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Dieser lässt das nunmehr ziemlich reine Bromanil ungelöst zurück als gelbe krystallinische, im Aeußeren einigermassen dem rohen Chloranil ähnliche Plättchen, welche, ein- oder zweimal mit siedendem Alkohol behandelt und schliesslich aus reinem Benzol (16 Theilen) umkrystallisiert, im Zustande vollkommener Reinheit erhalten wurden.

0,601 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,371 Grm. CO₂ und 1,014 Grm. Wasser.

C ₆	72	16,98	16,84
Br ₄	320	75,47	
O ₂	32	7,55	
	424	100,00	

Bromhydranil.

Durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure wird, wie ich schon früher gefunden habe¹⁾, Bromanil in Bromhydranil verwandelt, indessen hat man, weil sich noch andere Producte bilden, beträchtlichen Verlust, und es ist schwer, die braune Farbe der Substanz zu entfernen. Wenn man dagegen, wie beim Chloranil²⁾, das Bromanil mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt, so erhält man die theoretische Ausbeute an farblosem Bromhydranil C₆Br₄O₂H₂.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 310.

²⁾ Chem. Soc. J. 21, 145.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Bromanil.

Tribromhydrochinon.

Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch kochendes Wasser, in welchem Bromanil suspendirt ist, erhält man, wie erwähnt, als Hauptproduct Bromhydranil, zugleich aber werden ungefähr 17 p.C. des Bromanils in eine organische Säure umgewandelt, welche nebst ebenfalls gebildeter Schwefelsäure und Bromwasserstoffsaure in Lösung bleibt. Diese Lösung wurde mit kohlensaurem Blei neutralisiert, und das resultirende Product in ähnlicher Weise wie die entsprechende Chloranilverbindung¹⁾ der Sublimation unterworfen. Da indessen hierbei bei weitem der grösste Theil der Substanz sich zersetzte, so war die Ausbeute an Tribromhydrochinon sehr gering, so dass ich nicht genug davon erhielt, um damit eine Analyse zu machen. Die Aehnlichkeit der Reactionen und der physikalischen Eigenschaften mit denen des Trichlorhydrochinons lassen jedoch keinen Zweifel, dass die vorliegende Substanz wirklich die entsprechende Bromverbindung: $C_6Br_3H_3O_2$ Tribromhydrochinon ist.

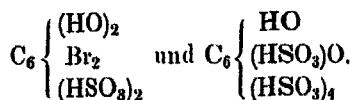
Tribromchinon.

Wenn man die eben erwähnte Lösung, welche man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Bromanil erhält, durch Eindampfen concentrirt und dann Schwefelsäure und saures chromsaures Kali im Ueberschuss hinzusetzt, so fällt ein braungelber Körper nieder, welcher aus Tribromchinon $C_6Br_3HO_2$ besteht. Durch ein- oder zweimaliges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, erhält man ihn ganz rein. In seinen hauptsächlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften stimmt dieser Körper mit dem Trichlorchinon überein.

¹⁾ Chem. Soc. J. 21, 146.

Bromanilsäure.

Diese Säure wurde auf genau dieselbe Weise wie die Chloranilsäure dargestellt, mit welcher sie auch in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften Aehnlichkeit besitzt. Salpetersäure wirkt, wie sich erwarten liess, auf sie ebenso ein, wie auf Chloranilsäure: Brompirin und Oxalsäure sind die Hauptproducte. Die schwefligsauren Alkalien erzeugen die entsprechenden Salze der Bisulfovibromhydrochinon- und der Thiochronsäure:



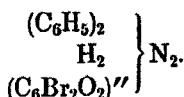
Bromanilphenylamid.

Diese Substanz, das Analogon der von Hess¹⁾ entdeckten Chlorverbindung wird am Besten gewonnen durch Zusatz von überschüssigem Anilin zu Bromanil, welches in heissem Benzol aufgelöst war. Die gebildeten meist schwarz gefärbten krystallinischen Tafeln wurden mit siedendem Alkohol, in welchem sie nahezu unlöslich sind, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,420 Grm. Substanz gaben 0,357 Bronsilber.

C ₁₈	216	48,20	—
H ₁₂	12	2,68	—
Br ₃	160	35,73	35,56
N ₂	28	6,25	—
O ₃	32	7,14	—
	448	100,00	

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 114, 303.

Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure.

Wenn drei Gewichtstheile Brom nach und nach zu einem Theil in acht Theilen kalten Wassers suspendirter Bromanilsäure gesetzt werden, während man beständig umschüttelt, so geht die letztere unter Bildung einer durchsichtigen tiefgelben Flüssigkeit, welche sich gleichzeitig erwärmt und in gelindes Kochen kommt, in Lösung. Nach kurzer Zeit verliert zuerst die klare Lösung ihre Durchsichtigkeit und während 24—48 Stunden setzt sie eine beträchtliche Menge — mehr als das gleiche Gewicht der ursprünglich angewandten Bromanilsäure (1,25 Theile) — undeutlicher Krystalle ab. — Diese wurden gesammelt, mit kaltem Wasser, in welchem sie so gut wie unlöslich sind, sorgfältig ausgewaschen und zwe- oder dreimal aus reinem und trocknem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Man erhält sie so in farblosen durchsichtigen Prismen, von $110,5^{\circ}$ Schmelzpunkt. Sie lösen sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Alkohol löst sie ebenfalls, doch nicht ohne Zersetzung.

Bei 100° getrocknet gab die Substanz, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

- I. 0,675 Grm. gaben 0,183 Grm. CO_2 und 0,009 Grm. H_2O .
- II. 0,538 Grm. gaben 0,147 Grm. CO_2 und 0,005 Grm. H_2O .
- III. 0,187 Grm. gaben 0,399 Grm. AgBr .
- IV. 0,373 Grm. gaben 0,797 Grm. AgBr .

		I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C ₆	72	7,43	7,40	7,45	—	7,43
Br ₁₁	880	90,82	—	—	90,80	90,93
H	1	0,10	0,15	0,10	—	0,12
O	16	1,65	—	—	—	—
	969	100,00				

Diese Zahlen passen ganz gut auf die nach der Formel: $\text{C}_6\text{Br}_{11}\text{HO}$ zusammengesetzte Verbindung.

Ueber ein einfaches Verfahren der Trennung
der Säuren von Niobium und Ilmenium;

von

R. Hermann.

Als ich eine ziemlich grosse Masse eines angeblichen Columbits von Haddam benutzen wollte, um daraus die Säuren von Niobium und Ilmenium darzustellen, war ich sehr verwundert, statt ilmeniger und niobiger Säure Unteniobsäure und Unterilmensäure zu erhalten.

Dieser angebliche Columbit war daher nicht nach der Formel $\text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, sondern nach der Formel $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zusammengesetzt; er war ein eigenthümlich zusammengesetztes Mineral, welches ich Ferroilmenit nennen werde.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch ein besseres Verfahren gefunden, um die Säuren von Niobium und Ilmenium zu scheiden und sie leichter in reinem Zustande darzustellen, als dies bisher möglich war.

Bei diesem neuen Verfahren fällt die umständliche Lösung der Metallsäuren in Salzsäure und ihre Fällung durch schwefelsaures Kali ganz weg. Man hat es nur noch mit einer fractionirten Krystallisation der Kalium-Metallfluoride und Darstellung von krystallisirten Natron-salzen zu thun.

Die Kalium-Ilmenfluoride sind nämlich etwas schwerer löslich, als die Kalium-Niobfluoride. Sie brauchen ungefähr 20 Theile Wasser von 10° zur Lösung, während die Kalium-Niobfluoride noch in 15 Theilen Wasser gelöst bleiben.

Ausserdem unterscheiden sich die Krystalle der Natronsalze der Säuren des Niobiums von denen der Säuren des Ilmeniums durch ganz verschiedene Formen.

Die Natronsalze der Säuren des Niobiums krystallisieren nämlich stets in prismatischen Formen, während die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums blättrige Krystalle bilden. Auch sind erstere etwas schwerer löslich, als letz-

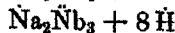
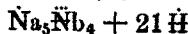
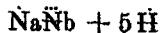
tere, weshalb sich diese Salze durch fractionirte Krystallisationen leicht trennen lassen.

Dass aber die prismatischen Natronsalze Säuren des Niobiums, die blättrigen dagegen Säuren des Ilmeniums enthalten, lässt sich leicht durch Löthrohrproben nachweisen. Die Säuren der ersteren geben nämlich mit Phosphorsalz in der inneren Flamme geschmolzen rein blaue Gläser, die auch nach der Abkühlung ihre blaue Farbe beibehalten, wogegen die Säuren der blättrigen Natronsalze unter gleichen Umständen rothbraune Gläser bilden, die selbst bei starker Sättigung und langem Behandeln in der inneren Flamme nicht blau werden.

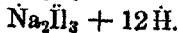
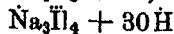
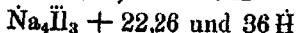
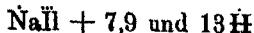
Diese Natronsalze der Säuren des Niobiums und Ilmeniums haben eine sehr schwankende Zusammensetzung. Dies kommt nicht allein daher, dass die darin enthaltenen Metalle ein etwas verschiedenes Atomgewicht besitzen (Niobium = 718,6; Ilmenium = 854,7¹⁾), sondern auch daher, dass die Natronsalze Säuren mit verschiedenem Sauerstoff-Gehalte ($\ddot{\text{R}}$ und $\ddot{\text{R}}$) enthalten, und sich endlich auch noch in verschiedenen Proportionen mit dem Natron zu basischen, neutralen und sauren Salzen verbinden können.

Als dergleichen Natronsalze wurden bisher beobachtet:

a) Natronsalze der Säuren des Niobiums:



b) Natronsalze der Säuren des Ilmeniums:



Es ist daher eine schwierige Aufgabe, die Zusammensetzung dieser Natronsalze richtig zu deuten. Dazu gehört

¹⁾ O = 100.

eine sehr scharfe Bestimmung der Proportionen ihrer Be- standtheile und eine Controle, die darin besteht, dass man sie in Kalium-Metallfluoride umwandelt und auch diese einer genaueren Untersuchung unterwirft.

Die Analyse der Natronsalze wurde wie folgt aus- geführt: Ich erhitzte die Krystalle in einer kleinen Glas- kugel in einem Strom von Luft, die zuvor über Kali- hydrat geleitet worden war, um ihr alle Kohlensäure zu entziehen und bestimmte durch Wägung des Verlustes ihren Wassergehalt.

Die entwässerten Natronsalze wurden hierauf mit ihrem 30fachen Gewichte saurem schwefelsauren Ammoniak geschmolzen. Dabei entsteht eine klare Salzmasse, die sich in lauem Wasser zu einer opalisirenden Flüssig- keit löst. Aus dieser Lösung schlägt überschüssiges Ammoniak die Metallsäuren vollständig als Hydrate nied- er. Dieselben werden ausgewaschen, gegliüht und ge- wogen. Man erhält dadurch das Gewicht der in den Salzen enthaltenen Metallsäuren.

Der Natrongehalt dieser Salze ergibt sich aus der Differenz des Gewichts des Wassers und der Metallsäure einerseits und des ursprünglichen Gewichts des unter- suchten Salzes anderseits.

Ich habe auch versucht, die Quantität des Natrons zu bestimmen, indem ich die von den Metallsäuren abfiltrirte Flüssigkeit eindampfte und das schwefelsaure Ammoniak durch Erhitzen verjagte. Dabei erhielt ich aber nicht die ganze Quantität des Natrons. Es fand ein Verlust statt, welcher dadurch herbeigeführt wurde, dass die Dämpfe des schwefelsauren Ammoniaks eine nicht unbeträchtliche Menge schwefelsaures Natron mit sich forttrissen. Ich habe es daher stets vorgezogen, die Quantität des Natrons aus der Differenz zu bestimmen.

Hat man die Analysen der Natronsalze durch Um- wandlung derselben in Kalium-Metallfluoride zu contro- liren, was nöthig werden kann, um in Betreff des Oxyda- tionsgrades der Metallsäuren sicher zu gehen, so verfahre man wie folgt:

Man löse die Natronsalze in kochendem Wasser und fülle diese Lösungen durch Salzsäure und Ammoniak. Die Hydrate der Metallsäuren löse man in Flusssäure und setze zu dieser Lösung etwas überschüssiges Fluorkalium.

Jetzt ist diese Lösung der Kalium-Metallfluoride bei gelinder Wärme zur Trockne zu verdunsten, worauf man die Fluoride in wenig kochendem Wasser löst. Beim Erkalten erstarrt dann diese Lösung zu zarten blättrigen Krystallen, die auf einem Filter gesammelt und ausgepresst werden.

Es ist wichtig, sich genau nach dieser Vorschrift zu richten; denn hat man es mit Säuren von der Zusammensetzung \tilde{R} zu thun, so bilden sich Fluoride mit dem Molekül RFl_2 , welches bei fractionirten Krystallisirungen aus sauren Lösungen leicht in die Moleküle R_2Fl_3 und RFl_3 zerfällt. Man könnte daher Fluoride erhalten, deren Fluorgehalt nicht mehr dem Sauerstoffgehalte der in den Natronsalzen enthaltenen Metallsäuren entsprechen würde.

Das weitere Verfahren bei der Analyse dieser Kalium-Metallfluoride ist folgendes:

Ein Theil der Fluoride wird bei sehr gelinder Wärme entwässet und der Wasser-Gehalt bestimmt.

Das trockene Salz wird hierauf mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand bis zum schwachen Glühen erhitzt.

Beim Behandeln dieser Salzmasse mit kochendem Wasser löst sich schwefelsaures Kali, während die Metallsäuren ungelöst bleiben. Man sammelt sie auf einem Filter, glüht unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und wiegt.

Die Lösung des schwefelsauren Kalis wird eingedampft und der Rückstand, unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, gegläut und gewogen.

Ein anderer Theil der Fluoride wird benutzt, um den Gehalt der Verbindung an Fluor zu bestimmen. Zu dem

Ende wird eine abgewogene Menge des Fluorids in Wasser gelöst und diese Auflösung mit einer abgewogenen Lösung von Chlorcalcium in geringem Ueberschuss versetzt. Dabei entsteht ein Niederschlag von Fluorcalcium, aber nicht alles Fluor wird dabei ausgeschieden, ein grosser Theil des Fluorcalciums bleibt in der freien Säure gelöst. Man setze daher zu dem Gemenge nach und nach verdünntes Ammoniak im Ueberschuss und falle dadurch, neben dem Fluorcalcium, auch diese Metallsäuren vollständig aus. Nun aber neutralisiere man das überschüssige Ammoniak wieder durch Essigsäure, um die Bildung von kohensaurem Alkali zu verhindern. Der Niederschlag wird jetzt auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Wenn man nun von dem Gewichte dieses Niederschlags das bereits gefundene Gewicht der Metallsäure abzieht, so bleibt das Gewicht des Fluorcalciums, woraus man den Fluorgehalt der untersuchten Verbindung berechnen kann. Zieht man von diesem Fluorgehalte die Menge des Fluors ab, welches von dem Kalium der Verbindung gebunden wird, so bleibt die Quantität des Fluors, welche mit dem Metalle verbunden war.

Bei den Metallsäuren der Niobmineralien beträgt diese Proportion von Fluor in den mit ihnen dargestellten Kalium-Metallfluoriden auf 1 Atom Metall entweder $1\frac{1}{2}$ oder 2 Atome. Hieraus ergiebt sich, dass die Niobmineralien Metallsäuren enthalten, die entweder nach dem Typus $\ddot{\text{R}}$ oder $\ddot{\text{R}}$ zusammengesetzt sind.

Metallsäuren, die nur nach dem Typus $\ddot{\text{R}}$ zusammengesetzt sind, enthält nur der Columbit.

Metallsäuren mit dem Typus $\ddot{\text{R}}$ enthalten der Ferroilménit von Haddam und außerdem noch folgende Mineralien: Tantalit, Aeschynit, Samarskit und Fergusonit.

Beim Pyrochlor, Euxenit und Polykras ist der Oxydationsgrad der in ihnen enthaltenen Metallsäuren noch nicht bekannt.

Ueber die Zusammensetzung des Columbits
von Bodenmais;
von Demselben.

Dieses Mineral besteht nach meinen früheren Untersuchungen, wobei die Metallsäuren in Salzsäure gelöst, durch schwefelsaures Kali gefällt, ausserdem in Kalium-Metallfluoride umgewandelt und einer fractionirten Kristallisation unterworfen worden waren, aus:

		Sauerstoff	Gef.	Prop.	Ang.	Prop.
Zinnsäure . . .	0,38	0,07				
Tantalige Säure .	28,12	4,17				
Niobige Säure .	35,49	6,16	13,45	2,94		3
Ilmenige Säure .	18,88	3,05				
Eisenoxydul . . .	14,11	8,18				
Manganoxydul . .	4,18	0,92				
Talkerde . . .	1,27	0,52	4,57	1		1
Kupferoxyd . . .	0,18	0,02				

Bei meiner neuen Untersuchung wurde dasselbe mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, dann wurden die Metallsäuren mit Schwefelammonium und hierauf mit schwacher Salzsäure behandelt. Die so vorbereiteten Metallsäuren wurden in Flussäure gelöst und die Lösung soweit verdünnt, dass auf 1 Theil Kalium-Metallfluorid 25 Theile Wasser kamen. Hierauf wurde etwas Kieselerde durch einen geringen Zusatz von Fluorkalium als Kalium-Silicium-fluorid ausgefällt und abfiltrirt. Endlich setzte ich zu der klaren Lösung Fluorkalium in geringem Ueberschuss.

Dabei bildet sich sogleich ein Niederschlag, der aus zarten Krystallnadeln von Kalium-Tantalfuorid besteht. Doch lässt sich auf diese Weise, auch wenn man die Flüssigkeit noch weiter verdunstet, nicht alles Kalium-Tantalfuorid abscheiden, weil dasselbe in 150—200 Theilen Wasser löslich ist. Den Rest der Tantalsäure, sowie auch möglicher Weise noch beigemengte geringe Mengen Titansäure setzen sich aber ab, wenn man die Kalium-Fluoride

des Niobiums und Ilmoniums durch Natronhydrat zersetzt und die Natronsalze der Säuren dieser Metalle in kochendem Wasser löst. Sowohl die Tantalsäure als auch die Titansäure sind nämlich in schwacher Natronlauge unlöslich, während die Säuren von Niobium und Ilmenium auch durch schwache Natronlösung leicht zu löslichen Natronsalzen umgebildet werden.

Die vom Kalium-Tantalfluorid abfiltrirte Flüssigkeit wird jetzt durch Verdampfen concentrirt, und zwar so lange, als sich noch Krystalle von Kalium-Metallfluoriden abscheiden. In der Natronlauge bleibt nur noch das im Ueberschuss vorhandene Kaliumfluorid. Diese Kalium-Metallfluoride werden in ihrem 10fachen Gewichte heissem Wasser gelöst und die Lösung bis 10° abgekühlt. Dabei scheidet sich ein Theil der gelösten Fluoride in zarten blättrigen Krystallen (A) ab. Diese Krystalle bestehen nicht allein bei den Metallsäuren des Columbits von Bodenmais, sondern auch bei denen des Ferroilménits von Haddam und bei denen des Samarskits, vorzugswise aus Kalium-Ilmenfluoriden.

In der von obigen Krystallen abgegossenen Lösung (B) dagegen sind blos Kalium-Fluoride des Niobiums enthalten.

Die Krystalle A und die in der Lösung B enthaltenen Kalium-Metallfluoride sind jetzt in Natronsalze umzuwandeln und zu krystallisiren.

Man verfährt dabei wie folgt:

Die Krystalle A werden in ihrem 50fachen Gewicht kochendem Wasser gelöst und zu dieser Lösung nach und nach soviel Natronhydrat (NaH_2O) gesetzt, als das Gewicht des gelösten Fluorids beträgt.

Dabei trübt sich anfänglich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Hydrat der Metallsäure. Nach Zusatz von mehr Natronhydrat löst sich dasselbe zu einer trüben Flüssigkeit auf. Nach Zusatz des Restes des Natronhydrats bildet sich aber wieder ein weisser, pulversförmiger Niederschlag von Natronsalzen der Metallsäuren.

Man filtrire die klare Lösung noch heiss von diesem Niederschlage ab, löse letzteren in reinem heissen Wasser und filtrire diese Lösung ebenfalls. Jetzt vermische man beide Lösungen und lasse erkalten. Dabei bilden sich blättrige Krystalle von Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Natron, die näher zu untersuchen sind.

Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer Substanz, welche Tantalsäure und Titansäure enthalten kann. Ist die Quantität dieser Substanz einigermassen beträchtlich, so schmelze man sie mit saurem schwefelsauren Kali. War darin Titan säure enthalten, so wird sie gelöst und kann nach der Behandlung der sauren Salzmasse mit warmem Wasser aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak abgeschieden werden. Gewöhnlich besteht aber diese Substanz aus Tantalsäure. Man löse sie in Flusssäure und bilde durch Zusatz von Fluorkalium Kalium-Tantalufluorid, dessen Quantität der früher erhaltenen zugefügt wird.

Das in der Lösung B enthaltene Kalium-Metallfluorid wird ganz ebenso behandelt wie das Fluorid A. Bei der Krystallisation der Natronsalze bilden sich aber stets prismatische Krystalle von Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron, die ebenfalls noch näher untersucht werden müssen.

Das aus A entstandene Natronsalz bildet hexagonale blättrige Krystalle. Dieselben besitzen anfänglich Perlmutterglanz, werden aber an der Luft bald trübe.

Durch schwaches Erhitzen im Kugelapparat verlieren diese Krystalle 28,30 p.C. Wasser.

Nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak und Füllen der Lösung durch Ammoniak wurden 57,74 p.C. Metallsäure erhalten.

Aus der Differenz ergab sich der Natrongehalt zu 13,96 p.C.

Die aus diesem Natronsalze abgeschiedene Metallsäure hatte ein spec. Gewicht von 4,33. Sie färbte das Phosphorsalz beim Schmelzen in der inneren Flamme roth-

116 Hermann: Zusaminensetzung des Columbits

braun. Bei der Zinnprobe entstand eine blaue Lösung, die an der Luft nach und nach farblos, aber nicht braun wurde. Durch diese Reaction unterscheidet sich die ilmenige Säure von der Unterilmensäure, welche bei der Zinnprobe eine blaue Lösung giebt, die durch Grün in Braun übergeht. Das Salz bestand daher aus ilmenigsaurem Natron und war nach der Formel $\text{NaIl} + 7\text{H}$ zusammengesetzt.

		Ber.	Gef.
Il	1609,1	57,72	57,74
Na	890,9	14,02	13,96
7 H	787,5	28,28	28,30
	2787,5	100,00	100,00.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes waren daher enthalten:

Ilmenige Säure	80,581
Natron . . .	19,469
	100,000.

Diese Proportion stimmt genau mit der Zusammensetzung überein, welche ich schon früher für das wasserfreie ilmenigsaure Natron erhielt. Nämlich:

Ilmenige Säure	80,42	80,84	80,98	80,40	80,84
Natron . . .	19,58	19,66	19,64	19,60	19,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das in der Lösung B enthaltene Fluorid gab nach der Zersetzung mit Natronhydrat ein Natronsalz, welches in kleinen glasglänzenden Prismen krystallisierte.

Die in diesen Krystallen enthaltene Metallsäure hatte ein spec. Gewicht von 4,60 und färbte das Phosphorsalz intensiv blau.

Bei der Zinnprobe entstand eine intensiv blaue Lösung, die nach und nach farblos wurde. Auch durch diese Reaction unterscheidet sich die niobige Säure von der Unteniobsäure, welche bei der Zinnprobe eine Lösung giebt, die aus Blau durch Grün in Gelb übergeht.

Das prismatische Natronsalz bestand aus:

Niobige Säure	61,23
Natron	17,21
Wasser	21,56
	100,00.

Es war mithin nach der Formel $\text{Na}_5\text{Nb}_4 + 21 \text{H}$ zusammengesetzt.

	Ber.	Gef.
4 Nb	6908,8	61,54
5 Na	1954,5	17,41
21 H	2362,5	21,05
	11225,8	100,00
		100,00.

Aus diesem prismatischen Salze wurde blättriges Kalium-Niobfluorid dargestellt und dasselbe näher untersucht. Ich erhielt bei der Analyse:

Niobige Säure	44,23 p.C. = 36,65	Niobium
Schwefelsaures Kali . .	58,07 , = 26,51	Kalium
Wasser	5,55 ,	
Fluor aus dem Verluste	31,29 ,	

Dieses Kalium-Niobfluorid war daher nach der Formel:



zusammengesetzt.

	Ber.	Gef.
2 Nb	1427,2	37,57
2 K	977,6	25,74
3 Fl	1169,0	30,77
2 H	225,0	5,92
	3797,8	100,00
		100,00.

Dies ist dieselbe Zusammensetzung, welche auch Marignac für das niobige Kaliumfluorid erhielt, wenn man dasselbe nach obiger Formel zusammengesetzt betrachtet. Marignac fand nämlich:

Wasser	5,75—5,98 im Mittel	5,87
Niobsäure	44,15—44,60	44,36 Niobium nach 718,6 = 36,86
Schwefels. Kali	57,00—58,05	57,82 Kalium 25,92.

Das niobige Kaliumfluorid besteht daher aus:

	Marignac.	Nach m. Versuchen.
Niobium	86,66	86,65
Kalium	25,92	26,51
Fluor	81,42	81,29
Wasser	5,87	5,55
	<hr/> 99,87	<hr/> 100,00.

Was nun die durch diese neuen Versuche gefundene Zusammensetzung der Metallsäuren des Columbit von Bodenmais anlangt, so wurden für 80 Theile dieser Metallsäuren gefunden:

Tantalige Säure aus dem Fluoride	24,23
Niobige Säure aus dem prismatischen Salze	36,93
Ilmenige Säure aus dem blättrigen Salze .	18,84
	<hr/> 80,00.

Der Columbit von Bodenmais bestand daher aus:

	Sauerstoff	Gef.	Prop.	Ang.	Prop.
Zinnsäure	0,86	0,07			
Tantalige Säure .	24,23	3,60	18,59	2,92	8,00
Niobige Säure .	36,93	6,41			
Ilmenige Säure .	18,84	3,51			
Eisenoxydul . . .	14,11	3,13			
Manganoxydul . .	4,13	0,92	4,57	1	1
Talkerde	1,27	0,50			
Kupferoxyd . . .	0,19	0,02			
	<hr/> 100,00.				

Der Columbit von Bodenmais ist daher, wie dies schon früher gefunden wurde, nach der Formel $R\ddot{I}t$ zusammengesetzt.

Ueber die Zusammensetzung des Ferroilménits von Haddam.

von Demselben.

Unter der Bezeichnung: Columbit von Haddam, erhielt ich ein 4 Unzen schweres, schwarzes Mineral, welches

mit einem grossen Krystall von gelbem Beryll und mit grauem Glimmer verwachsen war. Bei der Analyse ergab sich aber, dass die in diesem Minerale enthaltenen Metallsäuren nicht nach dem Typus \tilde{R} , sondern nach dem Typus \tilde{R} zusammengesetzt waren, und dass die Mischung des Minerals der Formel $\tilde{R}\tilde{R}_2$ entsprach. Dadurch unterscheidet es sich wesentlich von dem Columbite von Bodenmais und auch von anderen Columbiten, welche sich zu Middletown, Haddam und in Grönland vorfinden und die alle nach der Formel $\tilde{R}\tilde{R}$ zusammengesetzt sind. Ich habe daher dieses eigenthümliche Mineral Ferroilménit genannt.

Der Ferroilménit von Haddam bildet eine derbe Masse ohne deutliche Krystallflächen. Dicht. Blätterdurchgang nicht bemerkbar. Bruch kleinmuschelig. Bruchflächen glatt und stark glänzend. Von metallischem Glasglanz. Undurchsichtig. Schwarz mit den Farben des Regenbogens angelaufen. Strich dunkelbraun. H. 6. Spec. Gewicht 6,28.

Für sich in der Zange erhitzt, verändert sich das Mineral nicht, noch schmilzt es.

Im Kölbchen erhitzt giebt das Mineral kein Wasser.

Als Resultat der Analyse wurde vorläufig erhalten:

Zinnsäure	0,50
Tantalsäure	40,95
Andere Metallsäuren	39,97
Eisenoxydul	14,80
Manganoxydul	4,28
	<hr/>
	100,00.

Die Metallsäuren wurden, nachdem die Zinnsäure durch Schwefelammonium entfernt worden war, in Kalium-Metallfluoride umgewandelt und das Kalium-Tantalufluorid abgeschieden.

Die übrigen Kalium-Metallfluoride wurden vollständig auskristallisiert. Sie wogen 418 Gran. Man löste sie in ihrem 10fachen Gewichte heissem Wasser und liess bei 10° erkalten. Dabei schieden sich 238 Gran Fluorid in blätt-

rigen Krystallen ab und 180 Gran blieben in Wasser gelöst.

Bei der Umwandlung obiger 288 Gran Fluoride in Natronsalz bildeten sich blos blättrige Krystalle von unterniobsaurem Natron.

Bei der Umwandlung der in der Lösung gebliebenen 180 Gran Fluoride in Natronsalz bildeten sich blos prismatische Krystalle von unterniobsaurem Natron.

Diese Natronsalze wurden jetzt näher untersucht.

Das prismatische unterniobsaure Natron bestand aus:

Unterniobsäure	62,05	
Natron . . .	17,68	
Wasser . . .	20,27	
		100,00.

Seine Zusammensetzung entspricht mithin der Formel $\text{Na}^3\text{Nb}^3 + 8\text{H}_2\text{O}$.

	Ber.	Gef.
3 Nb	2740,8	61,98
2 Na	781,8	17,67
8 H ₂ O	900,0	20,25
	4422,6	100,00
		100,00.

Die aus diesem Natronsalz abgeschiedene Unterniobsäure hatte ein spec. Gewicht von 4,45. Mit Phosphorsalz gab sie ein rein blaues Glas, welches auch nach der Abkühlung blau blieb. Bei der Zinnprobe bildete sich eine blaue Lösung, die erst nach längerem Stehen an der Luft grün und zuletzt gelb, aber nicht braun wurde.

Das mit derselben Säure dargestellte Unterniob-Kaliumfluorid krystallisiert in Blättern.

Bei der Analyse wurden erhalten:

Unterniobsäure . . .	44,35	= 85,48 Niobium
Schwefelsaures Kali	55,25	= 24,80 Kalium
Fluor	85,00	
Wasser	6,00	

Die Verbindung bestand daher aus:

Niobium . . .	95,48
Kalium . . .	24,80
Fluor . . .	85,00
Wasser . . .	6,00
	<hr/>
	101,28.

Eine solche Zusammensetzung führt zu der Formel:
 $\text{KFl} + \text{NbFl}_2 + \text{H}_2$.

	Ber.	Gef.
1 Nb	719,8	85,99
1 K	488,8	24,24
3 Fl	701,4	84,80
1 H ₂	112,5	5,57
	<hr/>	
	2018,3	100,00
		101,28.

Das blättrige unterilmensaure Natron krystallisierte in hexagonalen Blättern, die häufig zu reifähnlichen Aggregaten gruppirt waren. Bei der Analyse des Salzes wurden erhalten:

	a.	b.
Unterilmensaure .	55,20	55,20
Natron	15,80	15,62
Wasser	29,00	29,18
	<hr/>	
	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des unterilmensauren Natrons entspricht daher der Formel: $\text{Na}_2\text{Il}_3 + 12\text{H}_2$.

	Ber.	Gef.	
		a.	b.
3 Il	2564,1	54,60	55,20
2 Na	781,8	16,70	15,80
12 H ₂	1350,0	28,70	29,00
	<hr/>		
	4695,9	100,00	100,00.

Die aus diesem Natronsalze abgeschiedene Unterilmensaure hatte ein spec. Gewicht von 4,00. Sie gab mit Phosphorsalz ein braunes Glas. Bei der Zinnprobe entstand eine blaue Lösung, deren Farbe rasch durch Grün in Braun überging.

Aus dem blättrigen Natronsalz wurde endlich noch Unterilmen-Kaliumfluorid dargestellt. Dasselbe bildete blättrige Krystalle, die bei der Analyse gaben:

	a.	b.
Unterilmensäure . . .	44,145 = 33,81 II	44,095 = 33,77 II
Schwefelsaures Kali .	55,25 = 24,80 K	55,00 = 24,69 K
Fluor	85,86 —	—
Wasser	6,00 —	6,25

Man erhielt also als Zusammensetzung des Unterilmen-Kaliumfluorids die Formel: $KFl + IlFl_2 + H_2O$.

		Ber.	Gef.	
			a.	b.
Il	654,7	38,44	33,81	33,77
K	488,8	24,97	24,80	24,69
3 Fl	701,4	35,85	35,86	35,86
1 H ₂ O	112,5	5,74	6,00	6,25
	<u>1957,4</u>	<u>100,00</u>	<u>100,47</u>	<u>100,57</u>

Durch die Krystallisation der Natronsalze der in dem Ferroilmenite von Haddam enthaltenen Säuren von Niobium und Ilmenium wurden erhalten:

Unterniobsaures Natron 70 Theile mit 48,88 Theilen Unterniobsäure
Unterilmensaures Natron 115 „ „ 68,84 „ Unterilmensäure.

Da nun 100 Theile Ferroilmenit 39,97 Theile dieser Säuren enthalten, so bestehen diese aus:

Unterniobsäure . . .	16,23	
Unterilmensäure . . .	23,74	
	<u>39,97.</u>	

Der Ferroilmenit von Haddam besteht demnach aus:

	Sauerstoff	Gef.	Prop.
Zinnsäure	0,50	0,10	
Tantalsäure . . .	40,96	7,72	
Unterniobsäure . .	16,23	3,55	
Unterilmensäure . .	23,74	5,55	
Eisenoxydul . . .	14,80	3,17	
Manganoxydul . .	4,28	1,05	
Wolframsäure } Sehr geringe			
Titansäure . . } Mengen			
	<u>100,00.</u>		

Der Ferroilmenit von Haddam ist daher nach der Formel $\bar{R}\bar{R}_2$ zusammengesetzt, $\bar{R} = (\text{FeMn})$; $\bar{R} = (\text{Ta}, \text{Nb})$.

Ueber die Zusammensetzung des Samarskits; von Demselben.

Bei meiner früheren Untersuchung des Samarskits erhielt ich folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff	Gef.	Prop.
Zinnsäure	0,35	0,07		
Titansäure	4,94	1,96		
Tantalsäure	3,40	0,64	14,24	2,01
Unterilmensäure (Il) . . .	24,57	5,75		
Eigenthümliche Säure (\bar{R}) . . .	26,61	5,82		
Thorerde	4,47	0,58		
Yttererde	14,00	2,78		
Uranoxydul	10,58	1,25	7,06	1
Eisenoxydul	10,70	2,37		
Talkerde	0,94	0,18		
				„
	99,96.			

Die Formel des Samarskits war daher $\bar{R}\bar{R}_2$.

Von der als eigenthümliche Säure bezeichneten Substanz hatte ich angegeben, dass sie die allgemeinen Eigenschaften der Unterniobsäure besitze, sich aber durch abweichendes Löthrohr-Verhalten von ihr unterscheide. Ich musste es damals unentschieden lassen, ob dieses eigenthümliche Verhalten der Unterniobsäure zukomme, die bisher noch nicht in reinem Zustande bekannt war, oder ob dasselbe durch eine Beimengung anderer Substanzen bewirkt werde. Ich habe daher die Metallsäuren des Samarskits von Neuem untersucht und deren Natronsalze dargestellt. Dabei schieden sich geringe Mengen von Titansäure und Tantalsäure ab, welche die Eigenschaften der Unterniobsäure modifizirt hatten. Man erhielt nun theils prismatische, theils blättrige Natronsalze, deren Metallsäuren sich in jeder Beziehung wie reine Unterniob-

124 Hermann: Zusammensetzung des Samarskites.

und Unterilmensäure verhielten. Dadurch wurden aber die Proportionen der im Samarskite enthaltenen Metallsäuren etwas verändert, denn man erhält jetzt folgende Mengen der Bestandtheile dieses Minerals:

		Sauerstoff	Gef.	Prop.
Ziansäure . . .	0,35	0,07		
Titansäure . . .	7,39	8,53		
Tantalsäure . . .	7,19	1,85	15,08	2,13
Unterilmensäure . . .	19,84	4,64		
Unterniobsäure . . .	25,10	5,49		
Thorerde . . .	4,47	0,35		
Yttererde . . .	14,00	2,78		
Uranoxydul . . .	10,58	1,25	7,06	1
Eisenoxydul . . .	10,70	2,97		
Talkerde . . .	0,84	0,18		
		99,96.		

Die Proportion des Sauerstoffs zwischen Basen und Säuren blieb aber auch bei dieser neuen Untersuchung dieselbe wie sie schon früher gefunden wurde, nämlich nahe wie 1:2. Die Zusammensetzung des Samarskites entspricht daher, nach wie vor, der Formel $\text{R}_2\text{R}_3\text{O}_8$.

Werfen wir zum Schluss noch einen Blick auf die Sauerstoff-Proportionen der Niobmineralien im Allgemeinen, so finden wir folgende einfache Verhältnisse:

Auf eine Menge von Basen, welche 1 Atom Sauerstoff enthalten, kommt eine Menge von Säuren, deren Sauerstoff-Quantität 1, 2, 3, 4 und 5 Atome beträgt.

Die Formeln der Niobmineralien sind nämlich, soweit sie bisher ausgemittelt wurden, folgende:

Fergusonit	(R_2R)	= 1:1
Samarskit	$\}$	(RR_3) = 1:2
Aeschynit	$\}$	
Columbit	(R_2R)	= 1:3
Ferroilmenit	(RR_2)	= 1:4
Tantalit	(R_2R_5)	= 1:5

Ueber Isoklas und Kollophan, zwei neue
Phosphate¹⁾;

von

Prof. F. Sandberger.

1. Isoklas. Seit 80 Jahren liegt ein krystallisirtes Mineral in der Würzburger Sammlung als „weisser Arsenik“ von Joachimsthal, dessen Form jedoch weder regulär noch rhombisch ist, und welches ich mich daher näher zu untersuchen veranlasst fand. Seine Krystalle sind theils frisch, theils zersetzt. Die frischen erscheinen farblos, glasglänzend mit Ausnahme des Querflächenpaars, welches starken Perlmutterglanz bemerkbar lässt. Sie erreichen höchstens 10 Mm. Länge und stellen eine klinorhombische Combination $\text{c}o\text{P}$. $\text{c}o\text{Poo}$. oP dar; nach dem klinodiagonalen Flächenpaar spalten sie sehr leicht, in anderen Richtungen nicht. Die Säulenflächen sind meist wenig glänzend und rauh, daher eine Messung nicht ausführbar. Die Härte ist sehr gering = 1,5.

Die grösseren Krystalle, welche 3,7 Cm. Länge erreichen, sind zwar ziemlich zersetzt und in eine matte schneeweisse Substanz umgewandelt, deren Bildung, wie man an mittelgrossen halbzersetzen sieht, zuerst auf oP , dann auf $\text{c}o\text{Poo}$ beginnt, aber ihre Form ist vollständig erhalten und war offenbar viel besser ausgebildet, als bei den kleineren. Es liess sich daher an ihnen eine approximative Messung mit dem Anlegegeoniometer ausführen, welche ergab: $\text{c}o\text{P} = 136^{\circ} 50'$, $\text{c}o\text{P} : \text{c}o\text{Poo} = 71^{\circ}$, $\text{oP} : \text{c}o\text{P} = 110^{\circ}$. Der Habitus ist lang säulenförmig.

Die frischen Krystalle leuchten stark in der Löthrohrflamme und schmelzen nicht schwer zu einer durchscheinenden krystallinischen Kugel, die verwitterten leuchten nicht, schmelzen sehr leicht und färben die Flamme deutlich gelb. Neutral reagirendes Wasser wird von beiderlei

¹⁾ In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte. (D. Red.)

126 Sandberger: Isoklas und Kollophan,

Substanz in der Glühröhre in beträchtlicher Menge abgegeben. Salzsäure und Salpetersäure lösen es leicht auf, das zersetzte Mineral hinterlässt dabei einen äusserst kleinen Rückstand. In den frischen Krystallen wurde qualitativ nur Kalk und Phosphorsäure nachgewiesen, die verwitterten enthalten dagegen nur sehr wenig Kalk, viel Magnesia und Natron, geringe Mengen von Eisenoxyd und Thonerde. Herr Dr. R. Sachse hatte die Güte, die quantitative Analyse durch Herrn Köttnitz vornehmen zu lassen, zu welcher jedoch, in Betracht der Kostbarkeit des Materials, nur sehr geringe Mengen verwendet werden konnten. Sie gaben folgende Resultate, a. frische Krystalle von 2,92 spec. Gewicht, b. zersetzte.

	a.	b.
Wasser bei 100° entwichen .	2,06	24,26
„ beim Glühen entwichen	18,53	9,22
Kalk	49,51	1,00
Magnesia	—	17,80
Natron	—	9,80
Phosphorsäure	29,90	34,00
Eisenoxyd und Thonerde . .	—	0,86
Unlöslicher Rückstand . .	—	0,18
	<hr/>	
	100,00	96,12.

Aus a. ergiebt sich, dass die Zusammensetzung des frischen Minerals nahezu durch die Formel $4\text{CaO} \cdot \text{PO}_5 + 5\text{HO}$ ausgedrückt werden kann, welche in 100 Theilen verlangt:

Kalk	49,18
Phosphorsäure	31,14
Wasser	19,73
	<hr/>
	100,00.

Das frische Mineral ist demnach wahrscheinlich eine dem Libethenit und Tagilit unter den Kupferoxydphosphaten analoge Verbindung, aber reicher an Wasser, da ersterer $4\text{CuO} \cdot \text{PO}_5 + \text{HO}$, letzterer $4\text{CuO} \cdot \text{PO}_5 + 3\text{HO}$ ist. Die ihm äusserlich gleichenden und auch in Bezug auf die Spaltbarkeit völlig übereinstimmenden wasserhaltigen Kalkphosphate Brushit und Metabrushit sind aber weniger basische Verbindungen und ihre Krystallform ist zwar analog,

aber den Winkeln nach ganz verschieden, auch ihre Härte ist beträchtlich grösser, als die des neuen Minerals.

Höchst merkwürdig ist die theilweise Verdrängung des Kalks in den Pseudomorphosen durch Natron; da Herr Dr. Sachse vermuthet, dass auch der Verlust Natron gewesen ist, so würde dieses fast 14 p.C. ausmachen. Es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass die phosphorsauren Doppelsalze von Magnesia und Alkalien bekanntlich überhaupt schwer löslich sind.

Ich habe keinen Grund, den in dem alten Blank'schen Cataloge der Würzburger Sammlung angegebenen Fundort Joachimsthal zu bezweifeln. Die Krystalle sitzen auf grauem, von röhlichen Braunsپathadern durchzogenem Hornstein, auf welchem gelbliche, sehr kleine Rhomboeder einer zweiten Braunsپathgeneration aufgestreut sind. Zuweilen erscheinen eckige Hornsteinbröckchen auf dem Stücke durch das Phosphat angekittet, dasselbe scheint daher auf einer Kluft krystallisiert zu sein, in welcher Bruchstücke der Hauptgangart eingeklemmt waren.

Es wäre sehr wiünschenswerth, in anderen, namentlich österreichischen Sammlungen nachzusehen, ob nicht noch weitere Stücke des vermutlich in den Jahren 1780—1790 vorgekommenen Minerals zu entdecken sind, welche meine Untersuchungen eventuell berichtigten könnten.

2. Kollophan. Auf der westindischen Insel Sombrero sind durch Infiltration der Salze des überlagernden Guanos in die gehobenen Korallenriffe, diese sehr häufig mit Erhaltung der Formen der sie bildenden Organismen in reinen oder noch mit unzersetztem kohlensauren Kalk gemengten phosphorsauren Kalk umgewandelt worden, wie ich früher an einem andern Orte¹⁾ nachgewiesen habe. Auf Klüften und Drusenräumen dieses metamorphosirten Korallenkalks sind dann verschiedene wasserhaltige Kalkphosphate krystallisiert, welche von Dana, Moore und

¹⁾ Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschr. 1864, 4, 152, im Auszuge Jahrb. Min. 1864, 631 f.

Julien unter dem Namen Brushit, Metabrushit u. s. w. beschrieben worden sind. Ueber eine amorphe Substanz aber, welche weit häufiger in jenen Klüften und Nestern auftritt, finde ich in jenen Arbeiten keine Daten.

Dieselbe ist auf den ersten Blick Gymnit und Opal täuschend ähnlich und aus zahlreichen Schalen gebildet, welche unter dem Mikroskope abermals aus noch dünneren Schalen zusammengesetzt erscheinen. Diese letzteren sind aber nicht ganz gleichartig, sondern mit völlig durchsichtigen, einfach brechenden, wechseln andere, welche mit unzähligen Körnchen einer krystallinischen Substanz erfüllt sind. Nur aus letzteren entwickelt sich beim Beträufeln mit Essigsäure alsbald Kohlensäure, während Kalk in Lösung geht. Für die Analyse war aber eine genaue Trennung dieser dünnen Lagen nicht möglich.

Das Mineral ist farblos bis gelblichweiss, lebhaft fettglänzend, stark durchscheinend, in dünnen Splittern durchsichtig, von muscheligem Bruche und der Härte 5.

In der Glühröhre decrepitirt es heftig, giebt neutral reagirendes Wasser ab und wird weiss und undurchsichtig. Die Splitter schmelzen dann vor dem Löthrohre unter Leuchten nicht schwer zu einer weissen durchscheinenden Kugel, welche auf Curcuma-Papier zuweilen schwach alkalisch reagirt.

Legt man ein etwa bohnen-grosses Stückchen in kalte Salzsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und wenn es dann sehr bald herausgenommen wird, so erscheinen nur einzelne Lagen vertieft, jene, welche Kalkspathkörnchen enthalten. Lässt man aber das Stückchen in der Säure liegen, so löst es sich nach einigen Stunden gänzlich auf. Erwärmte Salzsäure löst es unter heftigem Brausen in kürzester Zeit. Qualitativ wurde nur Kalk, sehr wenig Magnesia und viel Phosphorsäure gefunden.

Herr Dr. Sachse hatte die Güte, auch von diesem Minerale Stückchen von 2,70 spec. Gewicht durch Herrn Kötnitz analysiren zu lassen, welcher in 100 Theilen fand:

Wasser bei 100° entwichen	8,86
" beim Glühen entwichen	1,66
Kalk	50,70
Magnesia	0,80
Phosphorsäure	39,10
Kohlensäure	8,96
	<hr/>
	99,58,

Nach Abzug der Kohlensäure und der dieser entsprechenden Menge Kalk bleibt die Zusammensetzung:

Wasser	5,54
Kalk	50,40
Phosphorsäure	48,16
Magnesia	0,88
	<hr/>
	99,99,

welche bei der Berechnung der Sauerstoff-Verhältnisse, nach Reduction der Magnesia auf Kalk die Formel $3\text{CaO} \cdot \text{PO}_5 + \text{HO}$ als die wahrscheinlichste erscheinen lässt, da diese in 100 Theilen verlangt:

Wasser	5,48
Kalk	51,28
Phosphorsäure	43,29
	<hr/>
	100,00.

Das Mineral ist also dreibasisch phosphorsaurer Kalk mit 1 Aequivalent Wasser.

Bekanntlich erhält man durch Auflösen von Knochenasche in Salzsäure und Fällen durch Ammoniak einen durchscheinenden, amorphen Niederschlag, welcher beim Eintrocknen erhärtet und einen muscheligen Bruch annimmt. Er ist nach den Analysen von Berzelius und Fuchs dreibasisch phosphorsaurer Kalk, angeblich wasserfrei.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass es sehr leicht ist, Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk durch das Mikroskop und Säuren zu erkennen. Die sehr abweichenden Erscheinungen, welche der Staffelit darbietet, lassen mich daher auch jetzt noch nicht annehmen,

dass auch er ein Gemenge ist, trotzdem ich mich überzeugt habe¹⁾), dass seine Krystallform von der des Apatits nicht abweicht.

Chemische Mittheilungen;

von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus d. Jahresber. d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1868—1869.)

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

1) Anthracenorange, ein neues Derivat des Anthracens.

Bei Versuchen, welche sich auf die Darstellung von Alizarin aus Anthracen bezogen, und die in der Absicht von mir angestellt wurden, zu ermitteln, ob es nicht möglich sei, die von den Entdeckern des künstlichen Alizarins vorgeschriebene, im Ganzen genommen etwas lästige und kostspielige Kali- oder Natronschmelze zu umgehen, habe ich ein Anthracenderivat entdeckt, welches vielleicht geeignet sein dürfte, in der Farbentechnik eine ähnliche Verwendung zu finden, wie das künstliche Alizarin. Ich nenne dasselbe, da seine Lösung eine höchst brillante gelblichrothe Farbennüance zeigt, der Kürze halber „Anthracenorange.“

Seine chemische Constitution, deren Ermittlung ich mir vorbehalte, ist zur Zeit noch nicht festgestellt, nur so viel hat sich ergeben, dass dasselbe stickstoffhaltig ist, sich folglich vom Alizarin unterscheidet, und aus einer Nitroverbindung des Anthrachinons, der die Formel $C_{28}N_2H_6O_{12}$ ²⁾ zukommt, durch ein von mir in Anwendung gebrachtes neues Reductionsmittel mit grosser Leichtigkeit gewonnen werden kann. Diese Nitroverbindung stelle ich dar, indem ich ein Gewichtsteil reines (sublimirtes) Anthrachinon mit circa 16 Gewichtsteilen eines aus gleichen Maasstheilen

¹⁾ Jahrb. des Nass. Vereins für Naturkunde 21 und 22, S. 474.

²⁾ C = 8; O = 8.

bestehenden Gemisches von Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) und Salpetersäure (1,50 spec. Gew.) in einem Glaskolben übergiesse und seinen Inhalt hierauf unter kräftigem Umschütteln ganz schwach (auf etwa 40°) erwärme. Sobald innerhalb weniger Augenblicke eine vollkommen klare Lösung des Anthrachinons eingetreten (wobei keine Spur einer Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen zu bemerken ist), giesse ich die Flüssigkeit in dünnem Strahl, ohne Zeitverlust, (da bei längerem Digeriren oder stärkerem Erhitzen eine höhere Nitroverbindung in kleinen sandähnlichen Körnchen sich ausscheiden würde) in eine grössere Menge kalten Wassers. Hier setzt sich die reine Nitroverbindung in voluminösen gelblichweissen Flocken ab. Hat man sie auf einem Filter gehörig ausgesüsst, dann braucht man sie nur in einer geräumigen Porzellanschale mit einer reichlichen Quantität des besagten Reduktionsmittels zu übergießen, um sogleich eine prachtvoll tief smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit entstehen zu sehen, aus der bei anhaltendem Sieden in ganz kurzer Zeit das Anthracenorange als ein fast zinnoberroth ausscheinendes flockiges Pulver massenhaft sich absondert. Mit Wasser ausgesüsst, getrocknet, und im Sandbade der Sublimation unterworfen, sieht man es bei einer Temperatur von circa 225° zunächst in Fluss gerathen und dann in höherer Temperatur (am besten bei einer Temperatur des Sandbades von 260 bis 280°) in prachtvoll granatrothen federartigen Nadeln, von nicht bestimmbarer Form, mit grünlichem Flächenschiller sublimiren.

Das von mir in Anwendung gebrachte überaus kräftig wirkende Reduktionsmittel (mit welchem sich auch Indigo in der Wärme leicht in Indigeweiss überführen lässt) ist eine Lösung von Zinnoxydul-Kali oder Zinnoxydul-Natron, die ich zu besagtem Zwecke auf folgende Weise bereite. Ich giesse zu einer etwas concentrirten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron in dünnem Strahle, unter kräftigem Umrühren, so lange eine frisch bereitete kalte Lösung von Zinnchlorür, bis schliesslich eine starke Trübung von sich ausscheidendem, nicht mehr gelöst werden-

dem Zinnoxydulhydrat wahrzunehmen ist, lasse das Ganze in der Ruhe sich absetzen, oder filtrire durch ein doppeltes Papierfilter.

Die besten Lösungsmittel für das Anthracenorange sind: Essigäther, Aceton, Chloroform, Aldehyd, Aethyläther, Alkohol und Holzgeist; auch Benzol und Amyloxydhydrat erweisen sich als Lösungsmittel; in Schwefelkohlenstoff ist dasselbe etwas löslich, unlöslich dagegen in sogenanntem Petroleumäther. Von Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Zersetzung (selbst bei Siedhitze) zu erleiden, mit grosser Leichtigkeit zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es sich beim Zusammentreffen mit einer grösseren Menge Wassers, gänzlich unverändert, in prachtvoll roth gefärbten flockigen Massen wieder abscheidet. Auch in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht löst es sich bei mittlerer Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Behandelt man es dagegen in der Wärme einige Zeit mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so verwandelt es sich in ein tief violett gefärbtes Pulver, welches in Aether oder Alkohol mit gleicher Farbe löslich ist; von einer Kali- oder Natronlösung wird es dagegen nicht afficirt, sondern behält seine Farbe unverändert bei.

Die Sublimation des Anthracenorange bewerkstelligt man am besten in einem kleinen porzellanenen Schmelztiegel, den man zur Hälfte in feinen Sand einbettet und mit einem gleichen Tiegel überstülpt. Auf gleiche Weise lässt sich auch obige aus dem Anthrachinon dargestellte Nitroverbindung durch Sublimation in einem bis auf 260° erhitzten Sandbade in federartigen Krystallen von nicht bestimmbarer Form gewinnen.

Wenn man die beim Uebergießen erwähnte Nitroverbindung des Anthrachinons mit Zinnoxydul-Natronlösung entstehende smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit, statt sie zu erhitzen, mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann entsteht ein flockiger bräunlichrother Niederschlag, der mit Wasser ausgesüsst, ge-

trocknet, in Alkohol gelöst, nach dem Abdestilliren des Alkohols einen braunen Farbstoff hinterlässt, welcher in Essigäther oder Alkohol gelöst eine tief purpurrote Flüssigkeit gibt.

2) Verhalten des Anthrachinons zu nascirendem Wasserstoff.

Bekanntlich bildet das Anthrachinon, als Oxydationsproduct des Anthracens, so zu sagen das Mittelglied oder die Uebergangsstufe zur Erzeugung von künstlichem Alizarin, indem dazu nur noch die Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff erforderlich ist. Lässt man auf dasselbe Wasserstoff im status nascens einwirken, indem man es z. B. mit Zinkstaub (sogenanntem Zinkgrau) und Salzsäure behandelt, so sieht man es, unter Bildung von 4 Aeq. Wasser und der Wiederaufnahme von 2 Aeq. Wasserstoff, sich in Anthracen zurückverwandeln. Wird aber diese Zurückführung des Anthrachinons in Anthracen, statt mit Zinkstaub und Salzsäure als reducirendem Agens, mit Zinkstaub und siedender Aetzkali- oder Aetznatronlauge bewerkstelligt, so zwar, dass man das Anthrachinon in einem Glaskölbchen mit etwa dem gleichen Volumen genannten Zinkstaubes versetzt und dann mit einer concentrierten Lösung von Kali zum Sieden erhitzt, so erfolgt zwar, meinen Beobachtungen zufolge, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoffgas ebenfalls eine Reduction des Antrachinons zu Anthracen, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Flüssigkeit im Glaskölbchen gleichzeitig eine prachtvolle rothe Farbe annimmt, die selbst nach dem Erkalten, falls sie nur mit dem Zinkstaube im Contact bleibt, andauernd sich erhält, aber nach erfolgter Trennung, etwa durch Filtration, von dem Zinkstaube befreit, die schöne rothe Farbe in kurzer Zeit wieder einbüsst. Wodurch dieses scheinbar ganz anomale Verhalten des Anthrachinons zu nascirendem Wasserstoff, welcher, auf verschiedene Weise entwickelt, darauf einwirkt, veranlasst wird, habe ich zur Zeit noch nicht ermitteln können.

3) Einfache Reinigungsmethode des metallischen Arsen vom schmutzigen Ueberzuge.

Das metallische Arsen erhält man bekanntlich gleich nach seiner Gewinnung durch Sublimation aus dem Arsenikies von einem dem Silber nahezu ähnlichen Glanze; es überzieht sich aber, selbst bei noch so sorgfältiger Aufbewahrung in wohl verschlossenen Gefüssen, in Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, in sehr kurzer Zeit mit einem dünnen, unansehnlichen aschgrauen Häutchen, einer Art von Suboxyd. Um nun das Metall von diesem schmutzigen Ueberzuge zu befreien und wieder rein metallisch glänzend zu machen, genügt es, dasselbe in einem Porzellanschälchen oder Glaskölbchen während einiger Minuten mit einer mässig concentrirten Lösung von doppelt chromsaurem Kali, unter Zusatz einer kleinen Quantität concentrirter Schwefelsäure, in der Siedhitze zu behandeln, hierauf sorgfältig mit Wasser, sodann mit etwas Alkohol und noch mit etwas Aether abzuwaschen, und schliesslich recht behende in ein Glasröhrchen einzuführen, welches vor dem Leuchtgasgeblüse oder mittelst des Löthrohres zugeschmolzen wird.

Auf dieselbe Weise lässt sich bekanntlich auch der unter Wasser längere Zeit aufbewahrte, mit einer gelben oder weissen Rinde überzogene Phosphor nach dieser von Wöhler vor einer Reihe von Jahren empfohlenen Methode reinigen. Schmutzigster Phosphor auf solche Weise behandelt, erscheint wieder vollkommen wasserhell und ungefärbt. Selbstverständlich braucht derselbe nach ausgeführter Behandlung mit der Chromsäuresalzlösung nur noch mit kaltem Wasser einige Male übergossen und abgewaschen, und schliesslich, vor Tages- oder Sonnenlicht geschützt, unter luftfreiem Wasser aufbewahrt zu werden, um ihn für lange Zeit in vollkommen reinem Zustande stets zur Disposition zu haben.

4) Verhalten des Kupferchlorürs bei seiner elektrolytischen Zerlegung.

Wird eine Auflösung von Kupferchlorür in schwacher Salzsäure der Elektrolyse unterworfen, und zwar unter Vermittelung zweier Kupfer-Elektroden, so sieht man schon nach Verlauf von wenigen Minuten das als Anode dienende Kupferblech sich mit einer grossen Anzahl mikroskopischer schneeweißer Tetraeder von Kupferchlorür überziehen, während die Kathode sich mit einem dicken Wulst von ausserordentlich lockarem, schwammigem Kupfer bekleidet. Wird dieses ganz locker auf der Kathode aufsitzende schwammige Kupfer gehörig ausgesüssst, und dann in einem Glaskölbchen mit einer concentrirten, frisch bereiteten und filtrirten Chlorkalklösung übergossen und erhitzt, so sieht man den Chlorkalk sich theilweise zerlegen, es entwickelt sich anfänglich eine erhebliche Menge reinsten Sauerstoffgases, schliesslich aber ein Gas, welches die Flamme einer genährten Wachskerze zum Verlöschen bringt.

5) Ein sehr empfindliches Reagens auf unterschweflige saure Salze.

Löst man 1 Degrm. reinstes übermangansaures Kali und 1 Grm. chemisch reines (aus Natrium bereitetes) Aetznatron in $\frac{1}{2}$ Liter destillirten Wassers auf, so erhält man eine noch sehr deutlich schön roth gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz der allergeringsten Spuren irgend eines unterschwefligen sauren Salzes augenblicklich die rothe Farbe (in Folge einer Desoxydation, resp. Bildung von mangansaurem Kali) einbüsst und dafür schön grün gefärbt erscheint, eine Farbwandlung, welche von tausend anderen oxydirbaren Stoffen gleichfalls in der genannten Flüssigkeit hervorgerufen werden kann, immerhin aber in geeigneten Fällen wird benutzt werden können, Spuren eines unterschwefligen sauren Salzes sowohl in schwefelsauren wie in unterschwefelsauren und neutralen schwefligen sauren Salzen zu entdecken.

6) Vorlesungsversuch über Farbenwandlung.

Meusel hat bekanntlich eine Reihe sehr interessanter Doppeljodide entdeckt, unter welchen sich besonders zwei durch die Eigenschaft, bei schwachem Erwärmen ihre Farbe in einem höchst auffallenden Grade zu verändern, auszeichnen. Es sind dies das Quecksilberjodid-Silberjodid und das Quecksilberjodid-Kupferjodür. Versetzt man eine Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium mit einer Auflösung von Höllensteine, so resultirt ein schön citronengelber Niederschlag von Quecksilberjodid-Silberjodid. Versetzt man die Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung mit einer Auflösung von Kupferchlorür in salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man einen prachtvoll rothgefärbten Niederschlag von Quecksilberjodid-Kupferjodür. Süsst man diese Doppeljodide einige Male aus, röhrt sie mit einer schwachen Gummilösung an und bestreicht damit recht gleichförmig mittelst eines weichen Pinsels gewöhnliches Schreibpapier, so erhält man nach dem Trocknen die Doppeljodide in der geeignetsten Form, um die vorerwähnte auffallende, von Meusel zuerst an diesen Jodiden beobachtete Farbenwandlung einem grösseren Zuhörerkreise am bequemsten vorführen zu können. Erwärm't man nämlich das intensiv gold gefärbte (mit Quecksilberjodid-Silberjodid) bestrichene Papier über einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme ganz schwach (auf circa 40°), so sieht man die erwärme Stelle des Papiers eine schön orangerothe Farbe annehmen, welche Farbe aber fast blitzschnell wieder verschwindet, sobald das Papier der Wärmequelle entzogen wird.

Behandelt man das rothgefärbte (mit Quecksilberjodid-Kupferjodür) bestrichene Papier auf gleiche Weise, so sieht man die erwärme Stelle desselben momentan schwarz anlaufen, und nach Entfernung von der Wärmequelle augenblicklich wieder die ursprüngliche prachtvoll rothe Farbe hervortreten. Diese Farbenwandlungsversuche lassen sich mit einem und demselben Papierstreifen beliebig oft wiederholen, wenn man nur stets besorgt war, das Papier nicht zu überhitzen.

7) Benutzung des staubförmigen Magnesiums als kräftiges Reduktionsmittel.

Ausser zur Erzeugung eines sehr intensiven Lichtes lässt sich das jetzt im Handel vorkommende pulverförmige Magnesiummetall als kräftiges Reduktionsmittel für verschiedene Metallsalze, insbesondere der Chlorverbindungen, aus sehr nahe liegenden Gründen, recht vortheilhaft benutzen. Eine Auflösung von Platinchlorid wird z. B. dadurch schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur augenblicklich zerlegt und unter stürmischer Entwicklung von Wasserstoffgas feinstes Platinschwarz abgeschieden. Aus einer Chlorgoldsolution wird reines Gold in Pulverform, und selbst das so stark elektropositive Zink aus seiner Chlorverbindung im fein vertheilten metallischen Zustande gefällt.

8) Einfache Darstellung von Naphtylaminsalzen.

Salzsaurer Naphtylamin gewinnt man, meinen Beobachtungen zufolge, überaus leicht, indem man Nitronaphthalin in einem Glaskolben bei Siedehitze in der nötigen Menge 80 prozentigen Weingeists löst, hierauf ein dem Weingeist gleiches Volumen Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht und eine Anzahl Zinkblechstreifen zusetzt, den Inhalt des Kolbens nochmals bis zum Sieden erhitzt und dann das Gefäß ruhig hinstellt. Sobald der Kolbeninhalt wasserklar erscheint und bereits etwas erkaltet ist, giesst man ihn in eine Porzellanschale, die man mit einer Holzplatte bedeckt. Nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden ist in der Flüssigkeit alles salzsaurer Naphtylamin in warzenförmigen Krystallen angeschossen. Wendet man, statt der Salzsäure, auf gleiche Weise verdünnte Schwefelsäure an, so erhält man das schwefelsaurer Salz in Krystallen.

Als Vorlesungsversuch, zur Demonstration einer leicht auszuführenden Sublimation, ist nichts geeigneter, als die Vornahme einer solchen von dem eben genannten salzsauren Naphtylamin. Ich pflege dabei auf folgende

Weise zu verfahren: Ich schneide in ein circa 1 Quadratfuss grosses Stück dicke Pappe mittelst eines Durchschlags ein zirkelrundes Loch, setze in dasselbe ein kleines, dünnwandiges, mit etwa 1 oder 2 Grm. gewöhnlichem unreinem, aber völlig trocknem salzsauren Naphtylamin gefülltes Porzellantiegelchen, stelle hierauf die Pappscheibe mit dem Tiegelchen auf einen Dreifuss über ein gewöhnliches kleines Bunsen'sches Gaslämpchen, überdecke das Tiegelchen mit einer weiten und hohen Glasglocke, und erhitze den Inhalt des Tiegelchens mit einem ganz kleinen kaum sichtbaren Flämmchen. In ganz kurzer Zeit sublimirt dann das Naphtylaminsalz in Gestalt ausserordentlich lockerer schneeweisser Flocken massenhaft und mit grosser Leichtigkeit, sich theilweise an die Innenwände der Glasglocke anlegend, theilweise auf die Pappscheibe ablagernd.

9) Ueber Bereitung farbiger, in kurzer Zeit sehr fest werden der Kitte.

Röhrt man eine Natronwasserglaslösung, von 33° Baumé mit feiner Schlemmkreide (kohlenaurem Kalk), unter Zusatz nachfolgender Stoffe, recht innig zu einer dicken plastischen Masse an, so erhält man in sehr kurzer Zeit (meistens schon innerhalb 6 bis 8 Stunden) erhärtende, verschieden gefärbte Kitte von ausserordentlicher Festigkeit, die für chemische, industrielle wie häusliche Zwecke gewiss die ausgebreitetste Anwendung zulassen, und zwar unter Anwendung von:

- 1) fein gesiebtem (oder besser, gebeuteltem) Schwefelantimon, eine schwarze Kittmasse; die sich nach erfolgtem Festwerden mit einem Achatstein poliren lässt und dadurch ein metallisch glänzendes Ansehen erhält;
- 2) Limatura ferri (staubförmigem Gusseisen) einen grauschwarzen Kitt;
- 3) Zinkstaub (sogenanntem Zinkgrau) eine ausserordentlich festwerdende graue Masse, die nach ihrem Erhärten mit einem Achatstein polirt die glänzendste

weisse Farbe des metallischen Zinks annimmt, so dass schadhaft gewordene Zinkornamente, sowie Zinkgefässe aller Art aufs Dauerhafteste damit ausgebessert werden können, einen Kitt, den man einen Zinkguss auf kaltem Wege nennen könnte; derselbe haftet eben so fest an Metallen, wie an Stein und Holz;

- 4) kohlensaurem Kupferoxyd, einen hellgrünen,
- 5) Chromoxyd, einen dunkelgrünen,
- 6) sogenanntem Thénard'schen (oder Kobalt-) Blau, einen blauen,
- 7) Mennige, einen orangefarbenen,
- 8) Zinnober, einen hochrothen,
- 9) Carmin, einen violettrothen Kitt.

Wasserglaslösung mit Schlemmkreide allein gemengt, giebt einen weissen Kitt von grosser Festigkeit; Schweißantimon und Limatura ferri zu gleichen Masstheilen gemischt und mit einer Wasserglaslösung angerührt, giebt einen ausserordentlich festwerdenden schwarzen Kitt; Zinkstaub und Limatura ferri zu gleichen Masstheilen und mit Wasserglaslösung gemischt, einen steinhart werdenden dunkelgrauen Kitt.

Ueber diastatische Fermente;

von

v. Wittich.

(Aus Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie, 8, 339—352,
mitgetheilt von Dr. G. Hüfner.)

Vor einem Jahre hat v. Wittich gezeigt¹⁾), dass man sich eine sehr wirksame Verdauungsflüssigkeit bereiten kann, wenn man die zerkleinerte Magenschleimhaut von

¹⁾ Pflüger's Archiv 2, 193.

Schweinen oder Kaninchen mehrere Tage unter Glycerin aufbewahrt. Die abfiltrirte Flüssigkeit stellt hernach eine mehr oder weniger concentrirte Lösung des verdauenden Ferments dar. v. Wittich hat seine Untersuchungen über die Brauchbarkeit des Glycerins als Lösungsmittel für verschiedene Fermente neuerdings fortgesetzt und dabei gefunden¹⁾), dass das Glycerin nicht allein ein zuckerbildendes Ferment aus den verschiedensten thierischen Organen, sondern auch wirksame Diastase aus trocknem, nicht keimendem Gersten- und Weizenkorn, sowie das Emulsin aus den süßen Mandeln auszuziehen vermag.

Um aus einem thierischen Organe, z. B. dem Pankreas, das zuckerbildende Ferment möglichst rein zu gewinnen, schlägt v. Wittich vor, das frisch aus dem Körper genommene Organ schleunigst zu zerkleinern, es zur möglichsten Befreiung von Blut mehrfach mit Wasser auszuwaschen und dann in absolutem Alkohol zu legen. Nach 24 Stunden wird der Alkohol abgegossen, das lufttrockene Gewebe in einer Reibschale zerrieben und durch feinmaschige Gaze gebeutelt. Dieses möglichst reine Parenchym wird alsdann mit Glycerin gehörig durchgerieben und der Ruhe überlassen.

Das Bemerkenswertheste aber ist, dass sich das Ferment aus der Glycerinlösung durch Alkoholzusatz wieder ausfällen lässt, und dass es gelingt, durch mehrmaliges Lösen und Wiederausfällen des Niederschlages zuletzt ein pulverförmiges Präparat darzustellen, welches kaum noch Spuren von Eiweiss enthält, aber noch vollkommen im Stande ist, Stärke in Zucker umzuwandeln.

Wegen weiterer interessanter Thatsachen, die v. Wittich gefunden hat, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

¹⁾ Pflüger's Archiv 8, 339—352.

Ueber neue Schwefelsalze;

von

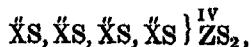
R. Schneider.

(Aus Pogg. Ann. 188, 604 ff.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾) habe ich zwei Schwefelsalze beschrieben, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden kann:



Diese Salze können als Repräsentanten einer längeren Reihe analog constituirter Verbindungen gelten, welche sämmtlich nach dem folgenden allgemeinen Schema zusammengesetzt sind:



worin X eine zweiwerthige Gruppe oder ein zweiwerthiges Element, Z dagegen eine vierwerthige Gruppe oder ein vierwerthiges Element bedeutet.

Einige Glieder dieser Reihe sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

Kaliumplatin-Sulfoplatinat.

Man erhält diese Verbindung mit Leichtigkeit und in reichlicher Menge, wenn man 1—2 Theile Platinschwamm, 6 Theile reines trocknes kohlensaures Kalium und 6 Theile Schwefel, auf das Innigste gemengt, in einem etwas geräumigen Porzellantiegel über der Gebläselampe zusammen-schmilzt und die geschmolzene Masse einige Minuten im Fluss erhält. Die erkaltete Schmelze löst sich zum grösseren Theil mit brauner Farbe in Wasser, ungelöst hinterbleibt das Kaliumplatin-Sulfoplatinat, theils in Gestalt

¹⁾ Dieses Journ. 108, 16 ff.

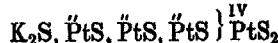
etwas grösserer, dünner, sechsseitiger Krystallblätter von röthlich bleigrauer Farbe und äusserst lebhaftem Metallglanz, theils und besonders in der Form eines blaugrauen dichten Krystallpulvers, welches durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten und durch vorsichtiges Schlämmen ziemlich vollständig von den grösseren Krystallblättchen geschieden werden kann.

Die Ausbeute pflegt etwas mehr als das Gewicht des angewandten Platins zu betragen; dies entspricht, da die neue Verbindung 74,5 p.C. Platin enthält, etwa 80—85 p.C. des angewandten Platins. Die übrigen 20 p.C. Platin gehen bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser als Kaliumsulfoplatinat in Lösung.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle hat Folgendes ergeben:

- 1) 0,808 Grm., durch Erhitzen bei Luftzutritt zersetzt, gaben 0,134 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,601 Grm. Platin.
- 2) 1,018 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,168 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,754 Grm. Platin.
- 3) 0,887 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen, 0,512 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,288 Grm. Platin.
- 4) 0,4645 Grm. (derselben Bereitung) gaben, durch Rösten an der Luft zersetzt, 0,075 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,347 Grm. Platin.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel:



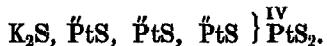
in naher Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

		Ber.	I.	II.	III.	IV.
4 Pt	789,60	74,51	74,98	74,21	74,42	74,70
2 K	78,26	7,38	7,42	7,41	—	7,24
6 S	192	18,11	—	—	18,17	—
		1059,86	100,00			

Diese Platinverbindung ist also das Analogon der Bd. 108, S. 34 beschriebenen Kupferverbindung, worin die

zweiwerthige Gruppe Cu_2 durch zweiwerthiges Platin und die vierwerthige Gruppe $\overset{\text{IV}}{\text{Cu}_2}$ durch vierwerthiges Platin vertreten ist.

Zur besseren Vergleichung stelle ich beide Formeln hier neben einander:



Die Eigenschaften des Kaliumplatin-Sulfoplatinats sind folgende:

Kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete sechseitige Tafeln von blaugrauer Farbe und lebhaftem Metallglanz; die grösseren Blätter, deren Farbe einen Stich in's Röthliche zeigt, erweisen sich bei der mikroskopischen Betrachtung in dünnen Schichten mit dunkel rothbrauner Farbe durchscheinend. Das spec. Gewicht der Verbindung habe ich (bei 15°) = 6,44 gefunden.

Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig. Bei Abschluss der Luft erhitzt, verträgt sie eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; beim Erhitzen unter freiem Luftzutritt dagegen verglimmt sie wie Zunder unter Entweichen von schwefriger Säure und Schwefelsäure. Der Glührückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und metallischem Platin von schwammiger Beschaffenheit.

Im Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas mässig erhitzt, färbt sie sich sofort schwarzgrau und lässt bei gesteigerter Hitze etwas Schwefelwasserstoff entweichen; Wasser tritt dabei nicht oder doch nur in äusserst geringer Menge auf, und daraus folgt, dass Sauerstoff als wesentlicher Bestandtheil in der Verbindung nicht enthalten ist. — Der nach stattgehabter Einwirkung des salzauren Gases hinterbleibende Rückstand giebt an Wasser reichlich Chlorkalium ab.

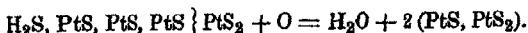
Verdünnte Salzsäure entzieht der Verbindung zwar langsam, aber bei längerer, durch Erwärmten unterstützter

144 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

Einwirkung doch vollständig das Kalium, ohne dass die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet. Da hierbei auch Wasserstoff nicht auftritt und da Sauerstoff in der Verbindung nicht enthalten ist, so kann es kaum zweifelhaft sein, dass die Wirkung der Salzsäure im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Es entstünde als zunächst *Hydrogenplatin-Sulfoplatinat*. Diese Verbindung besitzt indess, wie es scheint, einen nur sehr geringen Grad von Beständigkeit: sie gibt mit Leichtigkeit ihren Wasserstoff an atmosphärischen Sauerstoff ab, während zugleich das an den Wasserstoff gebunden gewesene Schwefelatom auf 1 Atom Einfach Schwefelplatin übertragen wird:



Die Bildung des Hydrogenplatin-Sulfoplatinats bezeichnet also nur eine vorübergehende Phase der Reaction, und diese letztere endigt mit der Bildung einer Verbindung, welche sich als *Platinsequisulfuret* ansehen lässt, die aber auch als ein Sulfosalz und zwar als *Platinsulfoplatinat* (PtS, PtS_2) aufgefasst werden kann.

Diese Verbindung wird unter den gegebenen Verhältnissen im wasserhaltigen Zustande erhalten, sie hält das Wasser (das etwa 5 p.C. beträgt) noch bei 120° mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit zurück.

Wird sie stärker (über 120° hinaus) erhitzt, so gibt sie ziemlich plötzlich, indem sie aufquillt und bisweilen sogar in eine sprühende Bewegung gerath, das Wasser ab, ohne sonst eine Zersetzung zu erfahren.

Der wasserfreie Rest ergab bei der Analyse Folgendes:

- 1) 0,293 Grm., durch Rösten und Glühen an der Luft zersetzt, hinterliessen 0,235 Grm. Platin.
- 2) 0,501 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,401 Grm. Platin.
- 3) 0,422 Grm., mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,397 Grm. Platin und 0,619 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel des Platin-sulfoplatinats (Platinsesquisulfurets) in genügender Ueber-einstimmung:

					Gef.
	Ber.	I.	II.	III.	
2 Pt	394,8	80,44	80,20	80,04	79,86
3 S	96	19,56	—	—	20,14
	490,8	100,00			

Die Verbindung bildet ein gleichmässiges, stahlgraues Krallpulver von 5,52 spec. Gewicht. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; beim Erhitzen an der Luft verglimmt sie wie Zunder unter Ausstossung von schwefliger Säure und Schwefelsäure und mit Hinterlassung von reinem schwammigen Platin. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff leicht reducirt. Sie wird weder von kochender Salzsäure noch von kochender Salpetersäure angegriffen, und selbst Königswasser wirkt nur träge zersetzend darauf ein.

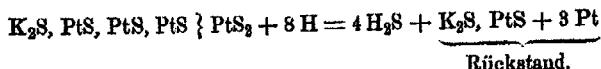
Wird das Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Strome von trocknem Wasserstoffgas bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so entwickelt sich, ohne dass Wasserbildung stattfindet, reichlich Schwefelwasserstoff und zwar werden der Verbindung unter diesen Umständen $\frac{2}{3}$ ihres Schwefelgehaltes entzogen.

- 1) 0,826 Grm. verloren 0,101 Grm. = 12,22 p.C. Schwefel.
- 2) 0,825 Grm. verloren 0,100 Grm. = 12,13 p.C. Schwefel. Der bei diesem Versuch entwickelte Schwefelwasserstoff, in eine ammoniakalische Lösung von reinem Kupfernitrat geleitet, gab eine Menge Schwefelkupfer, aus der nach der Oxydation 0,720 Grm. schwefelsaures Barium, entsprechend 11,97 p.C. Schwefel, erhalten wurden, was sehr nahe mit dem direct gefundenen Verlust an Schwefel übereinstimmt.

Da die ursprüngliche Verbindung 18,11 p.C. Schwefel enthält, so repräsentirt der stattgehabte Verlust nahezu $\frac{2}{3}$ der Gesammmenge.

Es scheiden also von den 6 Atomen Schwefel, welche die Verbindung enthält, unter der Einwirkung des Wasserstoffs 4 Atome aus. Da von den zurückbleibenden 2 Atomen das

eine unbezweifelt dem Schwefelkalium angehört, so muss das zweite mit einem Atom Platin zu Einfach-Schwefelplatin verbunden sein. Die Reaction verläuft folglich im Sinne der Zeichen



Der Rückstand ist demnach ein Gemenge von metallischem Platin und einem Sulfosalz: Schwefelkalium-Einfach-schwefelplatin¹⁾.

Derselbe besitzt eine graubraune Farbe, giebt an kaltes Wasser wenig Lösliches ab, ertheilt demselben aber unter schwacher Gelbfärbung eine deutlich alkalische Reaction. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser bildet sich — ohne Zweifel durch Vermittlung des atmosphärischen Sauerstoffs — etwas Kaliumsulfoplatinat, das sich mit brauner Farbe löst. — Verdünnte Salzsäure entzieht dem Rückstand mit Leichtigkeit den ganzen Gehalt an Kalium, wobei nur ein schwaches Auftreten von Schwefelwasserstoff stattfindet. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass hierbei aus K_2S , PtS zunächst H_2S , PtS entsteht, welches sich unter Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in Wasser und Zweifach-Schwefelplatin umsetzt. Der hinterbleibende Rest enthält in der That, nachdem er an der Luft getrocknet worden ist, auf 2 Atome Platin nahezu 1 Atom Schwefel und er ist demnach wohl wesentlich ein Gemenge von metallischem Platin und Zweifach-Schwefelplatin.

¹⁾ Dass dieses Sulfosalz sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrome beständig zeigt bei einer Temperatur, bei der das Einfach-Schwefelplatin für sich bestimmt reducirt werden würde, hat nichts Ueberraschendes, wenn man sich erinnert, dass manche Sulfosalze der Alkalien unter ähnlichen Bedingungen einen nicht minder hohen Grad von Beständigkeit zeigen. Nach der Beobachtung von H. Rose verliert das Schlippe'sche Salz beim starken Erhitzen im Wasserstoffstrome nur sein Krystallwasser, bleibt aber übrigens unzersetzt, während doch das Fünffach-Schwefelantimon, für sich im Wasserstoffstrome erhitzt, ziemlich leicht reducirt wird.

Natriumplatin-Sulfoplatinat.

Es ist mir trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, eine Methode zu finden, nach der diese Verbindung für sich allein und ohne Weiteres im reinen Zustande dargestellt werden könnte, ich habe sie aber häufig als Nebenproduct bei der Darstellung des weiter unten S. 154 beschriebenen Dinatriumplatin-Sulfoplatinats erhalten und zwar in einer für den Zweck der Analyse und näheren Untersuchung mehr als genügenden Menge.

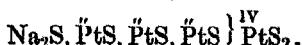
Beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Theil Platin schwamm, 2 Theile trockener Soda und 2 Theile Schwefel (in einem nicht zu geräumigen Porzellantiegel über der Geblüslempfe) erhält man eine Masse, die nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, theils lange, licht kupferrothe Nadeln (Dinatriumplatin-Sulfoplatinat), theils ein blaugraues körniges Krystallpulver hinterlässt. Das letztere ist Natriumplatin-Sulfoplatinat. Da dasselbe weit dichter und schwerer ist als die rothen Nadeln, so kann es von diesen durch sorgfältiges Schlämmen vollständig getrennt werden.

Auch wenn man 1 Theil Platin, 6 Theile trockner Soda und 6 Theile Schwefel — (Verhältnisse, die sich für die Darstellung des Dinatriumplatin-Sulfoplatinats als die günstigsten erwiesen haben) — zusammenschmilzt, so findet man bisweilen, nicht immer, und zwar besonders in der Bodenschicht der Schmelze, eine geringe Menge jenes blau-grauen Krystallpulvers.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

- 1) 0,378 Grm. (bei 120° getrocknet) gaben nach dem Rösten und Ausziehen des Röstproduktes mit verdünnter Salzsäure einen Rückstand von 0,288 Grm. Platin.
- 2) 0,886 Grm. (einer anderen Bereitung), gleichfalls durch Rösten zersetzt, gaben 0,678 Grm. Platin und 0,120 Grm. schwefelsaures Natrium.
- 3) 0,276 Grm. (derselben Bereitung), durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,380 Grm. schwefelsaures Barium.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

		Ber.	I.	II.	III.	Gef.
2 Na	46,0	4,47	—	4,38	—	
4 Pt	789,6	76,85	77,2	76,52	—	
6 S	192	18,68	—	—	18,91	
	1027,6	100,00				

Diese Verbindung steht hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens der im vorigen Abschnitt beschriebenen Kaliumverbindung so nahe, dass wenig Besonderes darüber zu sagen ist.

Sie bildet ein vollkommen gleichmässiges Krystallpulver, dessen Farbe zwischen blaugrau und röthlich bleigrau steht. In Masse gesehen, erscheint sie etwas heller als die Kaliumverbindung. Die Form der Krystallchen, die ungewöhnlich scharf ausgebildet zu sein pflegen, ist eine sechseitige Tafel. Sie besitzen lebhaften Metallglanz und erfahren bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine Veränderung. Ihr spec. Gewicht ist = 6,27 (bei 15°).

Ihr Verhalten beim Erhitzen an der Luft, sowie das gegen Salzsäure und Wasserstoff ist ganz entsprechend dem der Kalium-Verbindung.

Die beiden S. 141 und 147 besprochenen Verbindungen zeigen hinsichtlich ihrer Form, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens eine so unverkennbare Aehnlichkeit mit den beiden Platin-Verbindungen, welche ich in Pogg. Ann. 136, 105 beschrieben habe, dass die Vermuthung, diese und jene Stoffe möchten durch das Band einer gleichartigen Constitution mit einander verknüpft sein, nicht von der Hand zu weisen war.

Das an den beiden früher beschriebenen Verbindungen beobachtete Verhalten hatte mich dazu geführt, einen geringen Sauerstoffgehalt in denselben als wesentlich zu ihrer Constitution gehörig anzunehmen. Dieselben gaben nämlich, wenn sie nach längerem Verweilen im Luftbade der Wirkung des trocknen salzsäuren Gases ausgesetzt wurden, stets etwas Wasser. Dies Verhalten im Verein mit dem Umstände, dass sie an verlunnite Säuren mit Leichtigkeit ihren ganzen Kalium- (resp. Natrium-) Gehalt abgaben, ohne dass die geringste Schwefelwasserstoff- Entwicklung stattfand, liess mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein eines complicirten Oxysulfosalzes schliessen, und die Annahme eines solchen schien sich auch mit dem sonstigen Verhalten der Verbindungen nicht im Widerspruch zu befinden.

Ich habe jetzt bei wiederholter Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen die Ueberzeugung gewonnen, dass dieselben im völlig reinen und unveränderten Zustande Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil nicht enthalten, dass sie vielmehr mit den Bd. 108, 34 und 38 beschriebenen Kupfer- sowie mit den S. 141 und 147 beschriebenen Platin-Verbindungen einer und derselben Reihe angehören. Demnach muss die früher für denselben vorgeschlagene Benennung eine Aenderung erfahren: sie müssen als *Kalium-* und *Natriumplatin-Sulfostannat* bezeichnet werden.

Kaliumplatin-Sulfostannat.

Man erhält diese Verbindung am Sichersten im reinen Zustande, wenn man ein inniges Gemenge von 2 Theilen Platinschwamm, 1 Theil Zinnsulfid, 3 Theilen kohlensaurem Kalium und 8 Theile Schwefel über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze bis zur Erschöpfung mit Wasser behandelt. Das Kaliumplatin-Sulfostannat hinterbleibt in der Form eines grobkörnigen, dunkel cochenillerothen Krystallpulvers. Die Ausbeute beträgt so viel, dass darin etwa 75 p.C. des angewandten Platins enthalten sind. Der Rest des

150 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

Platins geht als Kaliumsulfoplatinat in die wässerige Lösung über.

Ich habe diese Verbindung früher durch Zusammenschmelzen von zinnsaurem Zinnoxydul-Platioxydul (worin etwa 80 p.C. Platin), Pottasche und Schwefel im Verhältniss von 1:1 $\frac{1}{2}$:2 dargestellt. Mit dem so bereiteten Präparate, welches ein feines Krystallpulver darstellt, sind die mitgetheilten Analysen ausgeführt worden.

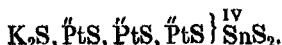
Ich habe jetzt gefunden, dass dieses zarte Krystallpulver, wenn es behufs des Trocknens längere Zeit bei Luftzutritt auf 100° erhitzt wird, allmälig Sauerstoff aufnimmt, — ohne Zweifel wohl durch Vermittlung des Kaliums, da es nach dem Erhitzen mit Wasser einen alkalisch reagirenden Auszug giebt. — Ausserdem hat sich gezeigt, dass dasselbe bei der Temperatur, bei der es getrocknet wurde (100—110°), mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit eine kleine Menge Wasser zurückhält. Aus diesen Umständen, die mir früher entgangen sind, erklärt es sich, dass beim Erhitzen des getrockneten Präparates im salzsauren Gas eine kleine Menge Wasser auftrat. Trocknet man die Substanz, namentlich die aus reinem Platin bereitete, die ein etwas gröberes Krystallpulver darstellt, im Vacuum über Schwefelsäure, so zeigt sich beim Erhitzen derselben in Chlorwasserstoffgas keine oder doch nur eine so geringe Wasserbildung, dass die Annahme, es gehöre Sauerstoff zu den wesentlichen Bestandtheilen der Verbindung, nicht mehr haltbar erscheint.

Da ich, abgesehen hiervon, an der Richtigkeit meiner früheren Analysen zu zweifeln durchaus keinen Grund habe, so erfährt selbstverständlich das aus denselben abgeleitete Atomverhältniss zwischen den wesentlichen Bestandtheilen der Verbindung keine Aenderung. Dasselbe ist also, wie schon früher angegeben wurde, folgendes:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{K} & & \text{Pt} & & \text{S}\text{u} & & \text{S} \\ 2 & : & 3 & : & 1 & : & 6. \end{array}$$

Da nun die Verbindung hinsichtlich ihrer Form und ihres Verhaltens mit der S. 141 beschriebenen Platin-Verbindung eine überraschende Aehnlichkeit zeigt, so darf

auch für sie gewiss mit Recht auf eine analoge Constitution geschlossen werden. Diese findet ihren Ausdruck in der Formel:



Wie man sieht, zeigt dieselbe mit der für das Kaliumplatin-Sulfoplatinat aufgestellten eine vollständige Congruenz, nur dass das vierwerthige Platin durch vierwerthiges Zinn vertreten ist.

Der vorstehenden Formel entsprechen folgende Zahlen:

		Mittel der früheren Analysen, den als O angegebenen Werth Ber. ab- und aufs Ganze verrechnet:
2 K	78,88	7,98
8 Pt	592,20	60,40
Sn	118,00	12,03
6 S	192,00	19,58
	980,46	100,00
		100,23.

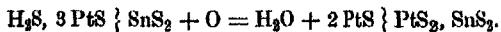
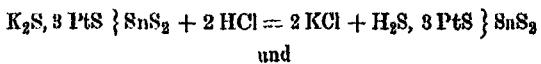
Die Eigenschaften der Verbindung sind die früher angegebenen. Sie bildet ein dunkel cochenillerothes, aus kleinen, lebhaft glänzenden, mit dunkel granatrother Farbe durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver. Die Krystallchen sind allem Anschein nach mit denen des Kaliumplatin-Sulfoplatinats isomorph¹⁾.

Auch das Verhalten der Verbindung ist genau so, wie ich es früher angegeben habe, dasselbe erheischt aber, wie es die geänderte Anschauung von der Constitution der Verbindung mit sich bringt, eine von der früher versuchten etwas abweichende Interpretation.

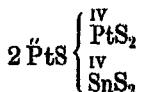
Die Verbindung giebt bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure leicht ihren ganzen Kaliumgehalt ab, ohne dass die geringste Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet. Der Gewichtsverlust, den sie dabei erfährt, entspricht sehr nahe ihrem Kaliumgehalte. Nach Analogie der am Kaliumplatin-Sulfoplatinat beob-

¹⁾ Auch im Pinksalz und im Platinsalmiak fungiren bekanntlich vierwerthiges Zinn und vierwerthiges Platin in isomorpher Vertretung.

achteten Erscheinungen (s. oben S. 144) dürfte dies Verhalten im Sinne der folgenden Zeichen zu erklären sein:



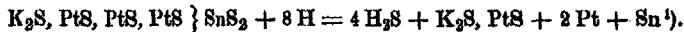
Allem Anschein nach tritt also zunächst unter Bildung von Chlorkalium anstatt des Kaliums Wasserstoff in die Verbindung; die Wasserstoff-Verbindung aber erliegt schnell der Action des atmosphärischen Sauerstoffs: es entsteht Wasser, während der Schwefel vom Wasserstoff auf ein Atom Einfach-Schwefelplatin übertragen wird. So resultirt schliesslich eine Verbindung, die den ganzen Platin-, Zinn- und Schwefelgehalt der ursprünglichen Substanz enthält. Dieselbe ist, wie ich schon früher bemerkt habe, ausgezeichnet durch einen hohen Grad von Widerstandsfähigkeit selbst gegen starke Säuren und sie kann gemäss der Formel



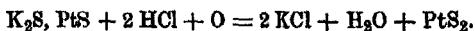
betrachtet werden als Platinsulfoplatinat, worin die Hälfte des vierwertigen Platins durch Zinn vertreten ist.

Wie früher gleichfalls schon angegeben wurde, verliert das Kaliumplatin-Sulfostannat, wenn es im Wasserstoffstrom bis zur dunklen Rothgluth erhitzt wird, $\frac{3}{8}$ seines Schwefelgehaltes, d. h. 4 Atome. Von den zwei zurückgehaltenen Schwefelatomen ist das eine ohne Zweifel an Kalium gebunden zu denken; für das zweite kann es zweifelhaft erscheinen, ob es an Zinn oder an Platin gebunden im Reductions-Rückstande enthalten ist. Da dieser Rückstand mit heissem Wasser einen dünnen, bräunlichgelben Auszug von alkalischer Reaction giebt, aus dem durch Salzsäure schwarzbraune Flocken von Schwefelplatin gefällt werden, und da derselbe beim Uebergießen mit verdünnter Salzsäure unter Abgabe des Kaliums nur eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoff entwickelt, so bin ich geneigt zu glauben, dass die Wirkung des Wasser-

stoff auf das Kaliumplatin-Sulfostannat analog derjenigen verläuft, welche es auf die entsprechende Platin-Verbindung ausübt (s. oben S. 146) und dass dieselbe ausdrückbar ist durch die Zeichen:



Ist dem so, so lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit weiter schliessen, dass die Salzsäure bei gleichzeitiger Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs das im Reductions-Rückstande enthaltene Sulfosalz im Sinne der folgenden Zeichen zersetzt.



Der schliesslich bleibende Rest wäre demnach ein Gemenge von 1 Atom Zweifach-Schwefelplatin, 2 Atomen Platin und 1 Atom Zinn. Derselbe enthält in der That auf 9 Atome Platin und 1 Atom Zinn nahezu 2 Atome Schwefel und wird, wie schon früher angegeben, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom leicht zu einem Gemenge von Platin und Zinn reducirt.

Natriumplatin-Sulfostannat.

Der sicherste Weg zur Darstellung dieser Verbindung besteht darin, dass man ein inniges Gemenge von 1 Theil Platinschwamm, $\frac{1}{2}$ Theil Zinnsulfid, 3 Theile reiner Pottasche, $\frac{1}{2}$ Theil reiner Soda und 3 Theile Schwefel zusammenschmilzt. Schon früher habe ich ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, dass man diese Verbindung beim Zusammenschmelzen von Platin und Zinnsulfid mit Soda und Schwefel allein nicht erhält, dass vielmehr für ihre Bildung das Vorhandensein einer verhältnissmässig geringen Menge von Soda neben viel Pottasche in der Schmelze die nothwendige Bedingung ist.

Ich habe diese Verbindung zuerst durch Zusammenschmelzen von zinnsaurem Platinoxydul-Natron (50 p.C. Platin und 6 p.C. Natrium enthaltend) mit Pottasche und

¹⁾ Das Schwefelzinn wird nach Elsner (dies. Journal 17, 233) bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs in der Hitze vollständig reducirt.

Schwefel im Verhältniss an 2:3:8 als ein feines Krystallpulver erhalten. Da sich dieselbe, so bereitet, der auf ähnliche Weise dargestellten Kaliumverbindung ganz gleich verhielt, so wurde auch für sie auf einen geringen Sauerstoffgehalt geschlossen. Ich halte mich jetzt aus denselben Gründen, die ich im vorigen Abschnitt betreffs der Kalium-Verbindung dargelegt habe, nicht mehr für berechtigt, Sauerstoff als einen wesentlichen Bestandtheil derselben anzusprechen.

Die früher mitgetheilten Analysen hatten für Natrium, Zinn, Platin und Schwefel das folgende relative Atomverhältniss ergeben:

Na	Pt	Sn	S
2	3	1	6

Da nun diese Verbindung der unter 12 beschriebenen Kalium-Verbindung unbestritten analog zusammengesetzt ist, so muss ihre Formel diese sein:



Mittel der früheren Analysen, den als O angegebenen Werth Bor. ab- und aufs Ganze verrechnet:			
2 Na	46,0	4,85	4,82
3 Pt	592,2	62,45	62,54
Sn	118,0	12,44	12,24
6 S	192,0	20,26	20,02
	948,2	100,00	99,62.

Die Verbindung steht demnach der S. 147 beschriebenen Natrium-Verbindung als Analogon zur Seite.

Ihre Eigenschaften sind die früher angegebenen. Ihr Verhalten ist dem der entsprechenden Kalium-Verbindung so ähnlich, dass darüber nichts Besonderes angeführt zu werden braucht.

Dinatriumplatin-Sulfoplatinat.

Diese interessante Verbindung ist, wie es scheint, schon früher beobachtet, aber nicht näher untersucht worden. Nach einer Angabe von Persoz¹⁾ werden, wenn man

¹⁾ Ann. ch. Phys. 55, 215.

1 Theil Platinerz mit 2 Theilen trockner Soda und 3 Theilen Schwefel bis zum anfangenden Weissglühnen zusammen-schmilzt und die erkaltete Masse mit Wasser auszieht, als Rückstand lange morgenrothe Nadeln erhalten. Persoz hat diese, ohne indess eine Analyse mitzutheilen, für Schwefelplatin angesprochen. Es ist mir im hohen Maasse wahrscheinlich, dass er die im Folgenden beschriebene Verbindung unter Händen gehabt hat.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Theil Platin-schwamm, 6 Theilen trockener Soda und 6 Theilen Schwefel im Porzellantiegel über der Gebläselampe zusammen und hält man die Masse 6 bis 8 Minuten lang bei heller Roth-gluth im Fluss, so resultirt eine Schmelze, die sich nach dem Erkalten von zahllosen, dünnen, hell kupferrothen Krystallnadeln vollkommen erfüllt zeigt. Bei der Behandlung dieser Schmelze mit kaltem Wasser, wobei Natrium-polysulfuret und etwas Platin (letzteres als Natriumsulfo-platinat) sich mit gelber Farbe lösen, bleiben jene rothen Krystalle ungelöst, doch können dieselben, weil sie unter atmosphärischen Einflüssen höchst veränderlich sind, nicht unzersetzt im trocknen Zustande erhalten werden. So lange sie sich unter der bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser entstehenden Schwefelnatrium-haltigen Lauge befinden und gegen den Zutritt der Luft geschützt sind, erfahren sie keine oder doch nur eine sehr geringe Veränderung; sobald sie aber mit lufthaltigem Wasser bei Luftp-zutritt gewaschen werden, färben sie sich, ohne ihre Gestalt zu ändern, schnell braun und sie nehmen, wenn sie an der Luft getrocknet werden, allmählig eine dunkelschwarzbraune, endlich eine fast schwarze Farbe an. Selbst wenn man dieselben schnell mit luftfreiem Wasser wäscht und sofort ins Vacuum überträgt, lässt es sich nur schwierig vermeiden, dass sie eine partielle Zersetzung erfahren.

Während dieser Veränderung, welche die rothen Kry-stalle unter Lufteinfluss erfahren, findet ein Auftreten von Schwefelwasserstoff nicht statt; dagegen bildet sich eine reichliche Menge von kohlensaurem Natron, welches in dem wässerigen Auszuge der schwarzbraun gewordenen Masse

leicht nachgewiesen werden kann. Schwefelsäure und unterschweflige Säure entstehen hierbei zunächst nicht; nur wenn die dunkel gewordene Krystallmasse längere Zeit im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, oder wenn sie bei Luftzutritt erwärmt wird, lässt sich im wässerigen Auszuge etwas Schwefelsäure nachweisen. Es beruht also die Braunkärbung, welche die Anfangs rothen Krystalle erfahren, auf einer Zersetzung, die durch gleichzeitige Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft vermittelt ist.

Da es unter diesen Umständen nicht möglich war, die reine und trockne Substanz zur Analyse zu bringen, so musste man sich zunächst darauf beschränken, das relative Atomverhältniss ihrer Bestandtheile, des Natriums, Platins und Schwefels zu ermitteln. Zu diesem Zwecke sind die folgenden Bestimmungen ausgeführt worden.

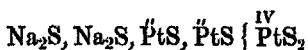
- 1) Eine ungewogene Menge der rothen Krystalle, die bei möglichst abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser gewaschen waren, gab nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wobei sämmtliches Natron ausgezogen wird, aus der Lösung 0,112 Grm. schwefelsaures Natrium (= 0,0363 Grm. Na) und durch Rösten des getrockneten Rückstandes 0,224 Grm. Platin.
- 2) Eine ungewogene Menge derselben Substanz, an der Luft braun geworden und eingetrocknet, gab, durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, 0,286 Grm. Platin und 0,681 Grm. schwefelsaures Barium.
- 3) Eine ungewogene Menge (einer anderen Bereitung) gab 0,192 Grm. schwefelsaures Natrium (= 0,062 Grm. Na) und 0,396 Grm. Platin.
- 4) Eine ungewogene Menge (einer besonderen Bereitung), mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, gab aus der Lösung 0,185 Grm. schwefelsaures Natrium (= 0,0487 Grm. Na). Der Rückstand, worin alles Platin und sämmtlicher Schwefel enthalten war, wog nach dem Trocknen bei 120° 0,357 Grm. Derselbe verlor beim Glühen 0,088 Grm. Schwefel und hinterliess 0,269 Grm. Platin.

Hieraus folgt das relative Atomenverhältniss:

	Na	Pt	S
1)	4	2,88	—
2)	—	3	6,04
3)	4	2,98	—
4)	4	2,97	5,99

In runden Zahlen also = 4 : 8 : 6.

Demnach ist der wahrscheinlichste formularische Ausdruck für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz dieser:



und darnach erscheint sie als das Analogon der Bd. 108, 38 beschriebenen Kupferverbindung.

Ihre Zusammensetzung würde ausgedrückt sein durch die folgenden Zahlen:

4 Na	92,0	10,50
3 Pt	592,2	67,58
6 S	192,0	21,92
	876,2	100,00.

Ueber die Eigenschaften derselben lässt sich bei ihrer grossen Geneigtheit zur Zersetzung nur wenig sagen. Sie bildet, frisch bereitet und möglichst schnell bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, dünne, glänzende licht-kupferrothe Nadeln, deren Form dem zwei- und eingliedrigen System anzugehören scheint.

Mit heissem Wasser übergossen und schnell damit zum Sieden erhitzt, gibt sie eine tief rothbraune Lösung unter Hinterlassung eines dunkelrothen Krystallpulvers, das sich an der Luft braun färbt und nach dem Trocknen annähernd die Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelplatin besitzt. Aus der alkalisch reagirenden Lösung, die wie es scheint, neben einem Sulfosalz ein Oxysulfosalz enthält, wird beim Uebersättigen mit Salzsäure unter schwacher Schwefelwasserstoff-Entwickelung schwarzes Schwefelplatin gefällt. Bei einem Versuch betrug die in Lösung gegangene Menge Platin nahezu $\frac{2}{3}$, die im Rückstand enthaltene Menge $\frac{1}{3}$ vom ganzen Platingehalt der ursprünglichen Verbindung.

Wie oben bereits erwähnt wurde, nehmen die rothen Krystalle an der Luft schnell eine schwarzbraune Farbe an und liefern dann bei der Behandlung mit Wasser einen Auszug, der kohlensaures Natrium enthält. Allmählig, wenn auch langsam, tritt der ganze Natriumgehalt der Verbindung unter diese Form und kann mit Wasser ausgezogen werden. Da hierbei nicht die geringste Entwickel-

lung von Schwefelwasserstoff stattfindet, und da dem mit Wasser erschöpften getrockneten Rückstande durch Schwefelkohlenstoff kein freier Schwefel entzogen wird, so ist klar, dass der Schwefel vom Schwefelnatrium, während dieses sich in Natron verwandelt, auf das Platin übergeht und dass folglich der Rückstand die Zusammensetzung des *Zweifach-Schwefelplatin*s haben muss.

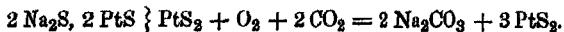
Ein solcher Rückstand, der zuletzt noch, um jede Spur etwa zurückgehaltenen Natriums wegzunehmen, mit etwas salzaurem Wasser behandelt worden war, ergab bei der Analyse Folgendes:

0,335 Grm. (unter Kohlensäure scharf getrocknet) verloren beim Rösten an der Luft 0,083 Grm. Schwefel und hinterliessen 0,252 Grm. Platin von schwammiger Beschaffenheit.

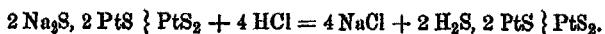
Der Formel des *Zweifach-Schwefelplatin*s entsprechen folgende Zahlen:

	Ber.	Gef.
Pt	197,4	75,52
S ₂	64	24,48
	261,4	100,00.

Die Zersetzung, welche die Verbindung an der Luft erleidet, verläuft also im Sinne der folgenden Zeichen:

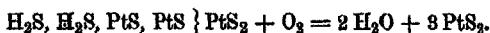


Wird das frisch bereitete und unter Wasser ausgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat schnell mit stark verdünnter Salzsäure übergossen, so tritt sofort dessen ganzer Natriumgehalt als Chlornatrium in Lösung, während die rothen Krystalle eine rothbraune Farbe annehmen, die sie, so lange sie unter der Flüssigkeit verweilen, auch beibehalten. Entwicklung von Schwefelwasserstoff findet hierbei, wenn sonst die Krystalle vor dem Zusatz der Salzsäure vollkommen ausgewaschen waren, nicht statt. Die Zersetzung kann demnach kaum anders verlaufen, als im Sinne der Zeichen:



Es entsteht also allem Anschein nach zunächst die der Natrium-Verbindung entsprechende Wasserstoff-Verbindung. Diese letztere aber besitzt einen äusserst geringen

Grad von Beständigkeit: sobald sie mit der Luft in Beührung kommt; schwärzt sie sich, indem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und zugleich der Schwefel vom Wasserstoff auf das Einfach-Schwefelplatin übertragen wird¹⁾.



Der Rückstand, der nach dem Trocknen ein Aggregat dunkel stahlgrauer Nadeln von der Gestalt der ursprünglichen Natrium-Verbindung darstellt, besitzt in der That die Zusammensetzung des *Zweifach-Schwefelplatin*. Er giebt an Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel ab und ist auch, wenn das Trocknen bei gelinder Wasserbadwärme stattfand, frei von Schwefelsäure; wurde er dagegen im feuchten Zustande einer Temperatur von 100 bis 120° ausgesetzt, so giebt er in Folge der Bildung von Schwefelsäure mit Wasser einen sauer reagirenden Auszug, in dem Chlorbarium eine weisse Trübung bewirkt²⁾.

Ein solcher Rückstand, der durch vorsichtiges Erhitzen unter Kohlensäure vollkommen getrocknet war, zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

0,925 Grm. mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,245 Grm. Platin und 0,581 Grm. schwefelsaures Barium.

	Ber. nach PtS ₂ .	Gef.
Pt	75,52	75,38
S	24,48	24,55
	100,00.	

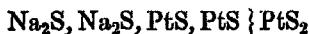
Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat an der Luft, d. h. unter der Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff im Grunde dieselbe Zersetzung erfährt, wie unter dem Einflusse von Salzsäure und atmosphärischem Sauerstoff, und dass in beiden Fällen das Endproduct der Reaction *Zweifach-Schwefelplatin* ist.

¹⁾ Dieses Verhalten ist ganz analog demjenigen, welches unter ähnlichen Bedingungen das Kaliumplatin-Sulfoplatinat zeigt (s. S. 144).

²⁾ Schon Döbereiner und Berzelius haben beobachtet, dass feuchtes Zweifach-Schwefelplatin an der Luft durch Bildung von Schwefelsäure allmählich sauer wird.

Das bei diesen Reactionen erhaltene *Zweifach-Schwefelplatin* bildet ein lockeres Aggregat dunkel stahlgrauer, nadel- und säulenförmiger Krystalle, die noch deutlich die Form der ursprünglichen Natrium-Verbindung erkennen lassen und die unter dem Mikroskop ein vollkommen gleichmässiges Ansehen gewöhren. Ihr spec. Gewicht habe ich = 5,27 bestimmt. Die Verbindung wird von einfachen Säuren nicht, von Königswasser nur träge angegriffen. An der Luft erhitzt, verglimmt sie wie Zunder, schweflige Säure und Schwefelsäure ausstossend und reines Platin von schwammiger Beschaffenheit hinterlassend.

Wennschon nach dem hier Mitgetheilten kaum noch begründete Zweifel darüber bestehen konnten, dass der rothen Natrium-Verbindung der formularische Ausdruck



zukomme, so war es doch, da sich dieselbe im trocknen Zustande für die Analyse unzugänglich erwiesen hatte, wünschenswerth, fernere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der vorstehenden Formel zu gewinnen.

Solche Anhaltspunkte bietet nun, wie sogleich gezeigt werden soll, das Verhalten der rothen Natrium-Verbindung gegen verschiedene Metalllösungen.

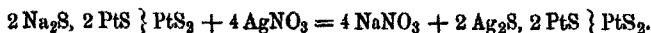
Silberplatin-Sulfoplatinat.

Versetzt man frisch bereitetes Dinatriumplatin-Sulfoplatinat, nachdem es unter Abhaltung der Luft und möglichst schnell mit luftfreiem Wasser ausgewaschen ist, unter Wasser mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silber, so findet sofort Einwirkung statt: die hell kupferrothen Krystalle färben sich, unter Beibehaltung ihrer Gestalt, schnell durch den ganzen Körper grau, wobei die Masse schwammartig aufgelockert wird. Um der Beendigung der Reaction sicher zu sein, muss man die Silberlösung in nicht zu geringem Ueberschuss zusetzen, d. h. so lange, bis die über der grauen Krystallmasse stehende

Flüssigkeit kurze Zeit nach dem letzten Silberzusatz noch deutlich auf Silber reagirt.

Darauf filtrirt man und wäscht die Krystallmasse vollständig mit Wasser aus. Das Filtrat enthält, abgesehen von dem angewandten Ueberschuss an Silbersalz, nichts als salpetersaures Natrium.

Die ganze Reaction verläuft mit überraschender Präcision und Glätte und sie vollendet sich in wenigen Minuten. Der Verlauf derselben findet seinen Ausdruck in folgendem Schema:



Bei der nach bekannten Methoden ausgeführten Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,388 Grm. gaben 0,159 Grm. Chlorsilber und 0,161 Grm. Platin.
- 2) 0,329 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,369 Grm. schwefelsaures Barium. Aus dem nach der Behandlung der Schmelze mit heissem Wasser bleibenden Rückstande wurden erhalten 0,156 Grm. Chlorsilber und 0,159 Grm. Platin.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel



in genügender Uebereinstimmung.

		Ber.	I.	II.	Gef.
4 Ag	432,0	35,52	35,79	35,56	
3 Pt	592,2	48,96	48,85	48,88	
6 S	192,0	15,79	—	15,41	
	1216,2	100,00			

Diese Silber-Verbindung bildet ein lockeres wolliges Aggregat aschgrauer, dünn-säulenförmiger Krystalle, die noch deutlich die Gestalt der Natrium-Verbindung, aus der sie entstanden sind, besitzen und die als wahre Pseudomorphosen nach dieser zu betrachten sind. Sie zeigen einen nur schwachen Glanz und erfahren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss geben sie reichlich Schwefel ab unter Hinterlassung eines Gemenges von Silber

und Platin. Auch wenn sie an der Luft heftig geeglüht werden, hinterbleibt schliesslich ein Gemenge von Silber und Platin. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome werden sie gleichfalls vollständig reducirt.

Von Salzsäure wird die Verbindung nicht angegriffen. Salpetersäure entzieht ihr beim Erwärmen das Silber, ein Gemenge von Schwefel und Schwefelplatin hinterlassend. Königswasser greift sie unter Bildung von Chlorsilber und Lösung von etwas Platin ziemlich kräftig an, doch widersteht ein Theil des Schwefelplatins hartnäckig der Einwirkung.

Insofern die im Vorstehenden beschriebene Silber-Verbindung nachweislich durch einen ganz einfachen Austausch des Natriums gegen Silber aus der rothen Natrium-Verbindung hervorgeht, wird für beide auf eine analoge Constitution mit Recht geschlossen werden dürfen. Da aber die für die Silber-Verbindung aufgestellte Formel unbestreitbar richtig ist, so darf auch die Zulässigkeit des der Natrium-Verbindung ertheilten formularischen Ausdrucks als erwiesen betrachtet werden.

Thalliumplatin-Sulfoplatinat.

Nicht minder leicht als durch Silber kann das Natrium in dem Dinatriumplatin-Sulfoplatinat durch Thallium ersetzt werden.

Man braucht nur die durch schnelles Auswaschen gereinigte Natrium-Verbindung mit einer im Ueberschuss anzuwendenden, verdünnten Lösung von Thalliumsulfat zu versetzen, um die kupferrothen Krystallnadeln sich sofort in schwarzgraue verwandeln zu sehen. Diese sind die entsprechende Thallium-Verbindung.

Es ist zur Beschleunigung der Reaction ratsam, durch fleissiges Umrühren die Krystalle mit der überstehenden Flüssigkeit in möglichst vielseitige Berührung zu bringen. Diese Flüssigkeit muss auch, nachdem die Krystalle gleichmässig schwarzgrau geworden sind, noch Thalliumsalz enthalten, was in einer kleinen Probe derselben durch Zusatz von Jodkalium leicht erkannt werden kann.

Die vollkommen ausgewaschenen und scharf getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse Folgendes:

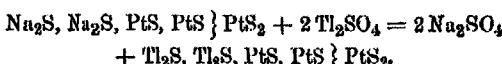
- 1) 0,277 Grm. wurden an der Luft geröstet, so lange noch schweflige Säure auftrat. Der zusammengezogene Rückstand, ein Gemenge von metallischem Platin und Thalliumsulfat, wurde bis zur Erschöpfung mit heißer verdünnter Schwefelsäure behandelt und aus der filtrirten Lösung durch Jodkalium das Thallium gefüllt. Das bei 80° getrocknete Jodthallium wog 0,225 Grm. Das bei der Behandlung des Röstproduktes mit Schwefelsäure ungelöst gebliebene Platin wog 0,103 Grm.
- 2) 0,227 Grm. (derselben Bereitung), mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,204 Grm. schwefelsaures Barium.
- 3) 0,321 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,116 Grm. Platin und 0,262 Grm. Jodthallium.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



		Ber.	I.	II.	III.	Gef.
4 Tl	816,0	50,99	50,07	—	50,28	
3 Pt	592,2	37,02	37,18	—	36,14	
6 S	192,0	11,99	—	12,33	—	
	1600,2	100,00				

Die Bildung der Verbindung erfolgt also im Sinne der Zeichen:



Die Eigenschaften derselben sind folgende:

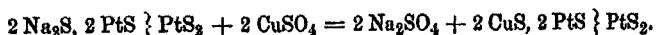
Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulfoplatinat von stahlgrauer Farbe und mattem Glanz, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Geben, an der Luft erhitzt, unter Ausgabe von schwefriger Säure und starkem Zusammensintern ein Gemenge von Thalliumsulfat und metallischem Platin. An kaltes Wasser treten sie nichts Lösliches ab, an verdünnte Salzsäure dagegen allmählich den ganzen Thalliumgehalt, ohne dass die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet. Dies Verhalten ist also ganz entsprechend dem am Dinatriumplatin-Sulfoplatinat unter gleichen Umständen beobachteten.

Wie durch einwerthige, so kann das Natrium im Dinatriumplatin-Sulfoplatinat auch mit Leichtigkeit durch zweiwerthige Metalle ersetzt werden. Als solche lassen sich z. B. Eisen, Mangan, Cadmium, Kupfer, Blei und Quecksilber und zwar dadurch einführen, dass man das frisch bereitete und bei abgehaltener Luft ausgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit der neutralen Lösung gewisser Salze jener Metalle im Überschuss versetzt und dieselbe einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur darauf wirken lässt. Die dabei entstehenden Verbindungen besitzen entweder eine eisenschwarze oder stahlgraue oder licht bleigraue Farbe und, bewahren sämmtlich noch die Form der ursprünglichen Natrium-Verbindung.

Kupferplatin-Sulfoplatinat.¹⁾

Diese Verbindung wird mit Leichtigkeit erhalten auf Zusatz einer verdünnten Kupfervitriollösung zu frisch bereitetem Dinatriumplatin-Sulfoplatinat bei möglichst abgehaltener Luft. Obschon dabei die rothen Krystalle sofort eine dunkel schwarzblaue Farbe annehmen, so bedarf es doch einer etwas längeren Einwirkung der Kupferlösung, ehe das Natrium bis auf den letzten Rest durch Kupfer verdrängt ist. Nach einiger Zeit filtrirt man die Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und trocknet sie bei gelinder Wärme im Wasserbade.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt im Sinne der Zeichen:



Bei der Analyse derselben wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,570 Grm., durch Rösten an der Luft zersetzt, gaben 0,362 Grm. Platin und 0,100 Grm. Halb-Schwefelkupfer.
- 2) 0,274 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,410 Grm. schwefelsaures Barium.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel:



¹⁾ Aus Pogg. Ann. 138, 661 ff.

		Ber.	I.	II.	Gef.
2 Cu	127,0	18,93	14,08	—	
3 Pt	592,2	64,99	68,51	—	
6 S	192,0	21,08	—	20,55	
	911,2	100,00.			

Diese Kupfer-Verbindung bildet ein Aggregat schwach glänzender, dunkel blaugrauer Krystallnadeln, die wahre Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulfoplatinat sind. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Bei Luftzutritt erhitzt, verglimmen sie wie Zunder unter Ausstossung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zu einem schwarzgrauen Gemenge von metallischem Platin und Kupferoxyd.

An kochende Salzsäure und Salpetersäure geben sie unter partieller Zersetzung und mit Hinterlassung dunkel stahlgrauer Nadeln das Kupfer ab, und selbst von kochendem Königswasser werden sie nur unvollständig zersetzt.

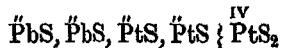
Bleiplatin-Sulfoplatinat.

Wird auf ähnliche Weise erhalten wie die vorige Verbindung unter Anwendung einer verdünnten Lösung von neutralem Bleinitrat. Nachdem die Kryställchen sich gleichmässig dunkel schwarzgrau gefärbt haben, werden sie mit kaltem Wasser ausgewaschen. Hierbei scheint ein wenig des im Ueberschuss angewandten Bleinitrats hartnäckig zurückgehalten zu werden.

Da über die Zusammensetzung dieser Verbindung — nach ihrer Bildung zu urtheilen — kaum ein Zweifel bestehen konnte, so habe ich geglaubt, mich bei der Analyse auf eine Bleibestimmung beschränken zu dürfen.

0,445 Grm., unter Kohlensäure scharf getrocknet, gaben, durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zersetzt, 0,228 Grm. Bleisulfat.

Dieser Werth befindet sich mit der Formel:



in genügender Uebereinstimmung.

		Ber.	Gef.
2 Pb	415,0	84,58	34,18
8 Pt	592,2	49,85	—
6 S	192,0	16,07	—
		1199,2	100,00.

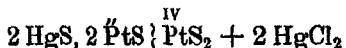
Die Verbindung bildet ein lockeres Aggregat dunkel-schwarzgrauer, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiger Nadeln, die beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern verglimmen unter Auftreten von schwefliger Säure und mit Hinterlassung eines grauen Gemenges von Platin und Bleisulfat. Von Salzsäure wird sie selbst beim Sieden nur wenig angegriffen; kräftiger wirkt Salpetersäure ein, wobei ein Theil des Blei's gelöst wird, während ein anderer als Sulfat neben Schwefelplatin im Rückstande bleibt. Kochendes Königswasser greift die Verbindung energisch an, doch erfolgt auch hierbei nur schwierig völlige Lösung, da ein Theil des Schwefelplatin's der Zersetzung hartnäckig widersteht.

Quecksilberplatin-Sulfoplatinat mit Quecksilberchlorid.

Eine ähnliche Veränderung wie durch Kupfersulfat und Bleinitrat erfährt das frisch bereitete Dinatriumplatin-Sulfoplatinat unter der Einwirkung einer mässig concentrirten Quecksilberchloridlösung: es verwandelt sich dabei ziemlich schnell in ein schwammartig aufgelockertes Haufwerk dünner, dunkel-aschgrauer, fast glanzloser Nadeln.

Hierbei findet indess nicht nur eine Vertretung des Natriums durch Quecksilber statt, sondern es wird zugleich etwas unzersetztes Quecksilberchlorid so fest gebunden, dass es selbst durch anhaltendes Waschen mit Wasser der Verbindung nicht wieder entzogen werden kann. Die Menge desselben scheint gewissen Schwankungen unterworfen und theils von der Concentration der angewandten Lösung, theils von der Dauer ihrer Einwirkung abhängig zu sein. Wendet man eine kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss an und lässt man dieselbe so lange einwirken, bis die graue Krystallmasse hinsichtlich ihres Farbenton's keine bemerkbare Veränderung mehr

erleidet, so beobachtet man an dem Präparate eine Zusammensetzung, die sich der Formel:



angenähert zeigt, ohne derselben indess genau zu entsprechen.

- 1) 0,832 Grm. hinterliessen nach dem Glühen an der Luft 0,116 Grm. metallisches Platin.
- 2) 0,832 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,088 Grm. Chlorsilber und 0,296 Grm. schwefelsaures Barium.

Die obige Formel	verlangt:	gefunden:
Platin	34,34	34,94
Quecksilber	46,92	46,21 (Diff.)
Chlor	8,23	6,02
Schwefel	11,12	12,23
	100,00.	100,00.

Die Verbindung ist wie die S. 164 und 165 beschriebene vollkommen luftbeständig. Beim Erhitzen im Glasrohr giebt sie ein Sublimat, das neben Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber auch Quecksilberchlorür enthält. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, lässt sie zunächst Chlorquecksilber entweichen, bei höherer Temperatur tritt unter Entwicklung von schwefriger Säure Verglimmung ein und der Glührückstand besteht aus reinem Platin, welches noch deutlich die Nadelform der ursprünglichen Krystalle erkennen lässt.

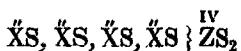
Von Salzsäure wird die Verbindung selbst in der Wärme nicht angegriffen; Königswasser wirkt zersetzend darauf ein, doch erfolgt auch nach lange fortgesetztem Kochen keine vollständige Lösung.

Wie schon früher angegeben wurde, wirken auch neutrale Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Cadmiumoxyd- und Zinkoxydlösungen auf das Dinatriumplatin-Sulfosplatinat zersetzend ein unter Bildung von Sulfosalzen, die allem Anschein nach eine den oben beschriebenen entsprechende Zusammensetzung besitzen. Ich habe dieselben nicht

näher untersucht, da sie ein besonderes Interesse nicht darbieten.

Durch neutrale Erdsalze dagegen wird das Dinatrium-platin-Sulfoplatinat nicht zersetzt. Es erfolgt also Zersetzung nur durch die Salze solcher Metalle, welche aus ihren neutralen Lösungen durch Schwefelnatrium gefüllt werden.

Ausser den beschriebenen Verbindungen existiren zahlreiche andere, welche sich ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Schema:



unterordnen. Es hat sich z. B. gezeigt, dass in den S. 149 und 153 besprochenen Platinverbindungen das Zinn durch Titan und (wenigstens in der Natriumverbindung) das Platin durch Iridium isomorph vertreten werden kann. Ausserdem wird beim Zusammenschmelzen von Palladiumchlorür-Ammoniak oder von Schwefelpalladium mit einem Ueberschuss von Schwefel und Pottasche eine prachtvolle blaue Palladium-Verbindung erhalten, welche vielleicht derselben Reihe angehört, was indess noch der weiteren experimentellen Bestätigung bedarf.

Ich behalte mir vor, über alle diese, zum Theil sehr schönen Verbindungen in den nächsten Abhandlungen zu berichten. Für jetzt wende ich mich zur Beschreibung eines Schwefelsalzes, das sich hinsichtlich seiner Constitution den Bd. 108, 19 und 32 besprochenen Wismuth-verbindungen an die Seite stellt.

Schwefelkalium-Schwefelthallium.

Diese schöne Verbindung wird mit Sicherheit und Leichtigkeit erhalten, wenn man 1 Theil Thalliumsulfat (oder auch Chlorthallium) mit 6 Theilen trocknem kohensauren Kalium und 6 Theilen Schwefel etwa 10 Minuten lang über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinter-

bleibt, während das Kaliumpolysulfuret sich mit gelber Farbe löst, die neue Thalliumverbindung in Form eines dunkel cochenillerothen Krystallpulvers, das, wie schon bei müssiger Vergrößerung deutlich erkannt wird, aus lauter scharf ausgebildeten quadratischen Tafeln von gelbrother Farbe besteht. Dasselbe wird durch Auswaschen mit kältem Wasser leicht völlig rein erhalten und hat nach dem Trocknen eine rothbraune Farbe.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,270 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben, durch Schmelzen mit Kali und Salpeter¹⁾) zersetzt, 0,400 Grm. Bariumsulfat und 0,288 Grm. Jodthallium.
- 2) 0,3335 Grm. (derselben Bereitung) wurden durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zersetzt. Aus der filtrirten Lösung wurde durch Ammoniak und Schwefelammonium das Thallium gefällt und im Filtrat das Kalium als Sulfat bestimmt. Das Schwefelthallium wurde auf bekannte Weise in Jodthallium verwandelt. Es wurden erhalten 0,091 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,358 Grm. Jodthallium.
- 3) 0,486 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,124 Grm. schwefelsaures Kalium.
- 4) 0,307 Grm., durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,382 Grm. Jodthallium.

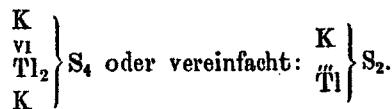
Diese Zahlen führen zu der Formel $K_2S \cdot Ti_2S_3$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

		Gef.				
	Ber.	I.	II.	III.	IV.	
K_2	78,26	12,74	—	12,63	12,75	—
Tl_2	408,00	66,42	65,70	66,26	—	66,64
S_4	128,00	20,84	20,35	—	—	—
	614,26	100,00				

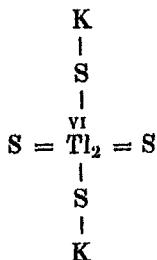
¹⁾ Es verdient bemerkt zu werden, dass beim Behandeln dieser Schmelze mit heissem Wasser sich etwas Thallium löst, während die Hauptmenge desselben als schwarzbraunes Peroxyd ungelöst bleibt. Es muss also, nachdem aus dem wässrigen Auszuge der Schmelze die Schwefelsäure gefällt worden ist, aus dem Filtrat die kleine, darin enthaltene Thalliummenge auf geeignete Weise abgeschieden und zur Bestimmung gebracht werden.

170 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

Als typischer Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Verbindung könnte der folgende gegeben werden:



Die Structur der Verbindung könnte etwa in folgender Weise veranschaulicht werden:



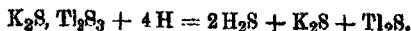
Hier nach ist klar, dass das Thallium in dieser Verbindung dreiwerthig und die Gruppe Tl_2 sechswerthig fungirt, oder mit anderen Worten: dass die Verbindung die dem schwarzen Thalliumperoxyd (Tl_2O_3) entsprechende Schwefelungsstufe (Tl_2S_3) enthält, die meines Wissens bis jetzt im isolirten Zustande nicht dargestellt ist.

Dem entsprechend verhält sich auch die Verbindung gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur. Wird dieselbe nämlich im Wasserstoffstrom erhitzt, so schmilzt sie zunächst zu einer schwarzbraunen Masse; bei weiter gesteigerter Hitze lässt sie nahezu die Hälfte ihres Schwefelgehaltes als Schwefelwasserstoff entweichen, und der Rückstand verhält sich wie ein Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefelthallium.

0,4 Grm. Substanz gaben, nachdem das durch Wasserstoff daraus entwickelte Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Auflösung von reinem Kupfernitrat geleitet war, bei der Zersetzung des Schwefelkupfers 0,018 Grm. Schwefel in Substanz und 0,162 Grm. schwefelsaures Barium.

Die Hälfte vom Schwefel- gehalte der Verbindung beträgt: 10,42 p.C.	Beobachteter Verlust an Schwefel: 10,05 p.C.
---	--

Die Wirkung des Wasserstoffs verläuft also im Sinne der Zeichen:



Die Eigenschaften der Verbindung sind folgende: Rothbraunes, vollkommen gleichmässiges Krystallpulver, aus kleinen, scharf ausgebildeten, viereckigen Tafeln bestehend, die in sehr dünnen Schichten gelb oder gelbroth und durchsichtig erscheinen. Ueber die Form derselben hat Hr. G. Rose die Freundlichkeit gehabt, mir die folgende Notiz zu geben:

„Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als durchsichtige quadratische Tafeln von röthlichgelber Farbe; die kleineren sind ganz rein, die grösseren enthalten in der Mitte eine kleinere Tafel von dunklerer Farbe in gleicher Stellung und solche dunklere Partien finden sich auch in der Mitte der Ränder.“

Die Krystallchen besitzen lebhaften Glanz und geben bei gerieben ein rostbraunes Pulver. Ihr spec. Gewicht ist = 4,263.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und werden von Wasser nicht verändert. Beim Erhitzen im Röhrchen schmelzen sie zu einem schwarzbraunen Fluidum, das selbst bei schwacher Rothgluth nur eine Spur Schwefel ausgiebt und das beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrt. — An der Luft erhitzt, färben sie sich dunkel-schwarzbraun und sinken fast plötzlich, ohne wirklich zu schmelzen, auf ein geringes Volumen zusammen. Hierbei findet eine partielle Oxydation statt, denn in dem wässerigen Auszuge der erkalteten Masse lässt sich Schwefelsäure nachweisen.

Durch Salzsäure wird die Verbindung, besonders schnell beim Erwärmen, unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung und Abscheidung eines Gemenges von Chlor-thallium und Schwefel zersetzt; der ausgeschiedene Schwefel erscheint durch eine geringe Beimengung von unzersetztom Schwefelthallium lichtbraun gefärbt. Aehnlich ist das Verhalten gegen mässig concentrirte Schwefelsäure.

Salpetersäure bewirkt in der Wärme sofort Zersetzung unter Ausscheidung von gelbem Schwefel. Dagegen wirken Ammoniakflüssigkeit und Kalilösung selbst in der Wärme nicht zersetzend ein.

Beim Uebergieissen mit einer Auflösung von Silbernitrat erfahren die Kräckelchen unter Aufnahme von Silber eine partielle Zersetzung; sie färben sich in Folge dessen zunächst oberflächlich, allmählich durch die ganze Masse stahlblau, ohne dass übrigens ihre Form eine Veränderung erleidet.

Hierbei findet indess nicht, wie bei der Bd. 108, 16 beschriebenen Eisenverbindung (K_2S , Fe_2S_3), ein Austausch von Silber gegen Kalium allein statt, sondern gleichzeitig gegen Thallium, denn lässt man auf eine bestimmte Quantität der Verbindung diejenige Silbermenge einwirken, die gerade hinreichen würde, das Kalium zu ersetzen, so findet man in der Lösung, sobald das Silber daraus verschwunden ist, nicht nur Kalium, sondern auch Thallium in deutlich nachweisbarer Menge.

Ganz anders als gegen ein schmelzendes Gemenge von Pottasche und Schwefel verhält sich das Thalliumsulfat gegen ein solches von Soda und Schwefel. Die Schmelze erscheint in diesem Falle nach dem Erkalten fast ganz homogen und amorph; dieselbe giebt auf Wasserzusatz ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das aber höchst unbeständig ist und sich in Berührung mit Luft und grösseren Mengen von Wasser schnell tief braun färbt. Der ausgewaschene braune Rückstand, der an der Luft keine weitere Veränderung erleidet, scheint nur Thallium und Schwefel und zwar im Verhältniss von 4:5 Atomen zu enthalten.

Ich werde bei einer späteren Gelegenheit auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich;

von

H. Kolbe.

„Die Chemie ist eine französische Wissenschaft, sie wurde von Lavoisier unsterblichen Andenkens gegründet.“

Mit dieser hohltönenden Phrase beginnt Adolf Wurtz seine Geschichte der chemischen Lehren seit Lavoisier bis auf unsere Tage.

Wir sind in Deutschland an Pariser Uebermuth gewöhnt, aber eine so gewaltige Anmassung und Ueberhebung, wie uns fast auf jedem Blatte dieser Schrift entgegentritt, hat doch überrascht, und bei uns Erstaunen und Unwillen wach gerufen, welche nachher einem mitleidigen Bedauern darüber Platz machten, dass die auf wissenschaftlichem Gebiete einst so hoch stehende französische Nation gegenwärtig so weit gesunken ist. Denn wahrlich, eine Nation, welcher man so schmeicheln darf, wie Wurtz es gethan, ist im Niedergange begriffen.

Seit dem Erscheinen genannter Schrift sind nahezu zwei Jahre verflossen, und man darf es wohl als einen Beweis von unserer Nachsicht und Langmuth ansehen, dass ausser einer kleinen Bemerkung von Fittig¹⁾) in Deutschland bislang keine Stimme sich dagegen erhoben hat.

Auch die in diesem Journal so eben veröffentlichte kritische Arbeit von J. Volhard „die Begründung der Chemie durch Lavoisier“ beschränkt sich darauf, die wirklichen und angeblichen Verdienste Lavoisier's zu beleuchten und nachzuweisen, dass derselbe gar kein Chemiker gewesen ist.

Die allerdings kühne Erwartung, dass ein Widerspruch und eine Zurechtweisung aus der Mitte der fran-

¹⁾ Bulletin de la Société Chimique de Paris, 1869, S. 277.

174 Kolbe: Zustand der Chemie in Frankreich.

zösischen Chemiker selbst kommen werde, ist nicht in Erfüllung gegangen. Längeres Stillschweigen von unserer Seite möchte aber jenseit der Mosel als stumme Zustimmung ausgelegt werden; ich übernehme es deshalb, im Anschluss an jene Abhandlung von Volhard, die Wurtz'sche Schrift zu kritisiren, und damit weitere Betrachtungen über den heutigen Zustand der Chemie in Frankreich zu verbinden.

Als ich jene Schrift zum ersten Male durchblätterte, erfüllte mich lebhaftes Bedauern darüber, dass ein Mann, welcher in so grossem wissenschaftlichen Ansehen steht, wie Wurtz, es hat über sich gewinnen können, ein solches Opus der wissenschaftlichen Welt vorzusetzen.

Ich sehe gänzlich ab von den Eingangsworten „die Chemie ist eine französische Wissenschaft“, dererwegen Wurtz auch schon um Entschuldigung gebeten¹⁾), und welche sein Uebersetzer, Dr. Oppenheim, in der deutschen Wiedergabe als unpassend weggelassen hat; ich frage aber:

wie ist es möglich, eine Geschichte der chemischen Theorien dieses Jahrhunderts zu schreiben und die Namen Davy, Faraday, Liebig, Wöhler, Mitscherlich, Bunsen, Kopp, Hofmann, Graham, Frankland u. a. m. entweder gar nicht oder nur nebenbei zu nennen?

wie kann ein Chemiker die Stirn haben, Liebig, dessen Verdienste um die gesammte Chemie grösser sind, als vielleicht die aller jetzt lebenden französischen Chemiker zusammengenommen, beiläufig zu bezeichnen als „einen Mann, welcher auf die Fortschritte der Chemie grossen Einfluss geübt hat“²⁾)?

wie kann man wagen, in einer Geschichte der chemischen Theorien eine Zahl der bedeutendsten Entdeckungen,

¹⁾ Bulletin de la Société Chimique de Paris, 1869, S. 277.

²⁾ Dieses geringe Maass der Anerkennung, welches Wurtz Liebig spendet mit demselben Athemzuge, wo er die Verdienste von Dumas nicht hoch genug preisen kann, scheint doch auch seinem Uebersetzer, Oppenheim, Bedenken verursacht zu haben; derselbe macht deshalb in seiner Uebersetzung aus dem „Mann“ Liebig einen „Forscher“, und wandelt den „grossen Einfluss“ in „sehr grossen Einfluss“ um.

welche auf die Entwicklung unserer chemischen Ansichten den grössten Einfluss geübt haben, die aber nicht auf französischem Boden gewachsen sind, zu ignoriren?

wie endlich kann ein Chemiker von der geistlosesten aller Theorien, der Gerhardt'schen Typentheorie, sagen, sie habe eine unermessliche Anzahl von Thatsachen zu Tage gefördert, von eben der Theorie, welche unter allen die unfruchtbarste gewesen, und überhaupt keine Theorie, sondern eine blosse Schablone ist?

Das Alles hat Wurtz geleistet.

Als ich seine Schrift noch einmal durchgegangen war, ist mir klar geworden, dass Wurtz von vornherein gar nicht die Absicht gehabt hat, eine Geschichte der chemischen Theorien zu schreiben, dass der Titel blos ein-Aus-hängeschild, nur die Maske ist, um die eigentliche Absicht zu verbergen.

Weit davon entfernt, eine wahrheitsgetreue streng wissenschaftliche Entwicklung der chemischen Theorien geben zu wollen (welcher Aufgabe sich jüngst Ladenburg¹⁾ mit Ernst und Fleiss unterzogen hat), beabsichtigt er mit seiner Schrift augenscheinlich nichts weiter, als eine Verherrlichung der französischen Chemiker.

Als höchst sonderbar muss selbst dem Laien die Disposition des Werkchens erscheinen. Der Sachverständige sieht auf den ersten Blick, dass es unmöglich ist, eine Geschichte der chemischen Theorien in fünf Abschnitten zu schreiben mit den Ueberschriften: 1) Lavoisier, 2) Dalton und Gay-Lussac, 3) Berzelius, 4) Laurent und Gerhardt, 5) die heutigen Theorien.

Diese Ueberschriften bekunden allein schon, dass Wurtz ein anderes Ziel im Auge hatte, als der Titel angibt.

Man könnte obiger Behauptung, dass Wurtz die Verherrlichung der französischen Chemiker bezweckt habe,

¹⁾ Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren, 1869, (Braunschweig, Fr. Vie-weg & Sohn).

176 Kolbe: Zustand der Chemie in Frankreich.

entgegen halten, dass Berzelius, welchem er ein besonderes Capitel widmet, und Dalton, welchen er in Gemeinschaft mit Gay-Lussac behandelt, ja nicht französische Chemiker seien, und dass er Dumas, obgleich Franzose, diese Auszeichnung nicht habe zu Theil werden lassen.

Wer möchte glauben, dass Wurtz in dieser Tendenzschrift absichtlos gehandelt habe?

Was Berzelius betrifft, so hätte Wurtz denselben gleich Liebig und Anderen gewiss auch bei Seite gelassen, wenn er nicht gefürchtet hätte, der Geschichte, welche er zu schreiben vorgiebt, damit zu derb in's Gesicht zu schlagen. Dazu kommt, dass Berzelius den französischen Chemikern, insbesondere Dumas und Gerhardt, welche ihn bekämpften, zur Folie dienen muss.

Dass Dalton mit seinem französisch klingenden Namen Engländer ist, dürfte in Frankreich, bei dem dortigen Mangel an allgemeiner Bildung, nur einigen wenigen Chemikern bekannt sein, und die von Wurtz beliebte, schwerlich unabsichtliche Verbindung jenes Namens mit Gay-Lussac ist gewiss geeignet, bei der grössten Zahl der französischen Leser die Meinung zu befestigen, dass Dalton Franzose gewesen sei.

Weshalb Dumas nicht ein besonderes Capitel gewidmet ist, da er darauf doch gewiss gleichen, ja noch grösseren Anspruch hat, als Laurent und Gerhardt, ist auch unschwer zu durchschauen. In diesem Falle hätte Wurtz nothwendig auch Liebig einen gleich ehrenvollen Platz einräumen müssen; das aber ging nicht an, der Glanz des Namens Liebig hätte die französischen Chemiker zu sehr in Schatten gestellt. Wurtz hat diese Klippen dadurch vermicden, dass er zu den Ueberschriften der vier ersten Capitel seines Buches Namen nicht mehr lebender Chemiker wählte.

Dumas ist dafür entschädigt worden. Von der „Berzelius“ überschriebenen, 16 Seiten füllenden Abtheilung ist der dritte Theil fast ausschliesslich Dumas gewidmet, dessen Leistungen überschwengliches Lob ge-

spendet wird, nachdem wenige Seiten zuvor (S. 28) von Liebig's und Wöhler's Benzoyltheorie, dem eigentlichen Fundament der heutigen theoretischen organischen Chemie, kalt bemerkt wird: „Die Benzoyltheorie hat Glück gemacht; sie trug den Stempel einer guten Hypothese!“

So wird in Frankreich, dessen Bürger sich einreden, dass sie an der Spitze der Civilisation stehen, Geschichte geschrieben von einem Professor der Chemie, Dekan der medicinischen Facultät, Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Paris, von Wurtz, welcher, einst Schüler von Liebig, Deutschland seine chemische Bildung verdankt, — noch dazu gegen eigenes besseres Wissen, als solle sich auch in der Wissenschaft des heutigen Frankreichs der Satz bewähren: „das Kaiserreich ist die Lüge.“

Was hat Wurtz zu jener Glorifizirung der französischen Chemie veraufasst?

Der frühere französische Unterrichtsminister Duruy, vielleicht heller sehend, als seine Vorgänger und Nachfolger, hat eine Empfindung davon gehabt, dass Frankreich in der Pflege der Wissenschaften überhaupt und speciell der Naturwissenschaften hinter Deutschland zurückgeblieben ist. Wohl in der Absicht, in Frankreich das Versäumte nachzuholen, schickte er mehrere französische Gelehrte nach Deutschland mit dem Auftrage, sich über die deutschen Lehranstalten und über die Pflege der Wissenschaften bei uns überhaupt zu informiren, und darüber an die Regierung zu berichten. Unter diesen befand sich Wurtz, welcher speciell den Auftrag erhielt, die chernischen, physiologischen, anatomischen und pathologisch-anatomischen Institute der deutschen Universitäten zu besichtigen.

Wurtz, geborener Elsässer, der deutschen Sprache und Verhältnisse völlig kundig, wusste im Voraus, was er in Deutschland finden würde, und dass der von ihm zu liefernde officielle Bericht bei den Franzosen unangenehme Empfindungen erregen und die französische Nationaleitelkeit verletzen werde. Dem musste vorgebeugt und frühzeitig entgegen gearbeitet werden. Es galt, den Franzosen

178 Kolbe: Zustand der Chemie in Frankreich.

vor dem Erscheinen des offiziellen Berichts zu beweisen, dass die Chemie eine französische Wissenschaft sei. — So ist jenes Buch entstanden, welches in Frankreich mit eitler Ueberhebung gelesen, in Deutschland mit stolzer Verachtung bei Seite gelegt worden ist.

Wir erkennen gern und neidlos an, dass zu Anfang dieses Jahrhunderts Paris ein Centralpunkt der Wissenschaften war, welcher aus Nah und Fern und speciell aus Deutschland Gelehrte anzog, die, wie Humboldt, in freundschaftlich ernstem Verkehr mit den dortigen Koryphäen der Wissenschaft, diese gemeinsam förderten, oder, wie Liebig, dort ihre wissenschaftliche Ausbildung vollendeten. Das war zu der Zeit, wo Berthollet, Gay-Lussac, Thénard, Dulong, Proust, Chevreul u. a. m. die Sitze der Unsterblichen in der Pariser Akademie der Wissenschaften inne hatten.

Und jetzt! — Paris hat längst seine Anziehungskraft verloren; sehr selten noch nehmen junge Chemiker den Weg dorthin. Es giebt für den Chemiker, wie für die Jünger mancher anderer Disciplinen, gegenwärtig in Paris nichts mehr zu lernen.

Wie weit die französische Wissenschaft von der hohen Stufe, die sie früher eingenommen hat, herabgestiegen ist, das lehrt am besten ein Vergleich der heutigen Pariser Akademie der Wissenschaften mit der vor 50 Jahren, dieser höchsten wissenschaftlichen Corporation, worin sich jeder Zeit der Geist der französischen Wissenschaft abgespiegelt hat. Kleine Vorgänge charakterisiren diesen Geist am besten.

Es giebt wenige Chemiker, welche in Frankreich so hochgestellt und bewundert werden, wie Laurent und Gerhardt. Auch die Schrift von Wurtz legt ein bedecktes Zeugniß davon ab.

Laurent, welcher bei der Ausführung seiner ausgedehnten Experimental-Untersuchungen ganz auf sich an-

gewiesen war, bewarb sich im Jahre 1850 um den vacant gewordenen Lehrstuhl der Chemie am Collège de France. Die Gewinnung desselben und der damit verbundene Besitz eines öffentlichen Laboratoriums, in welchem er seine Arbeiten tüchtig würde haben fördern können, wäre für ihn und insbesondere auch für die Wissenschaft ein grosser Gewinn gewesen; aber Laurent war bei verschiedenen einflussreichen Mitgliedern der Pariser Akademie der Wissenschaften persönlich nicht beliebt, und deshalb fiel die Wahl trotz der wärmsten Fürsprache und Unterstützung Biot's¹⁾ und trotz der unbestreitbar viel grösseren wissenschaftlichen Leistungen und der begründesten Ansprüche Laurent's mit grosser Majorität auf seinen Gegencandidaten Balarad, welcher bereits im Besitz zweier Laboratorien war. Seitdem haben französische Gelehrte noch öfter die Erfahrung gemacht, dass in Paris Gunst und Protektion mehr vermögen, als Würdigkeit und Verdienst. — Aus der einst so hoch angesehenen Pariser Akademie der Wissenschaften ist mehr und mehr eine Coterie geworden.

Dieser Verfall ist deutlich auch in dem Organ jener Corporation, den Comptes rendus, erkennbar. Wenigstens wird der chemische Theil ihres Inhalts, sowohl der Quantität wie der Qualität nach, immer dürftiger.

Von der Qualität der chemischen Arbeiten, denen man hier und da in den Comptes rendus de l'Académie des Sciences begegnet, giebt folgendes eine Beispiel Zeugniß.

Im Band 62 der Comptes rendus (1866, S. 1028 ff.) findet sich eine drei Seiten lange ausführliche Mittheilung von M. A. Boillot: *sur les phénomènes généraux de la combustion*, deren wesentlicher Inhalt zwei Monate lang in einem versiegelten Couvert im Archiv der Akademie gelegen hat, dann am 7. Mai mitgetheilt und von der aus Chevreul und Fremy bestehenden Commission druckfähig befunden worden ist.

¹⁾ Vergl. Comptes rendus des travaux de Chimie von Laurent und Gerhardt, 1850, S. 426 u. 441 ff.

180 Kolbe: Zustand der Chemie in Frankreich.

Die Akademie nimmt in dieser Mittheilung eine grosse Entdeckung entgegen, aus welcher Boillot folgende Schlussfolgerung zieht: „Die Verbrennung besteht in der Vereinigung der Körper, welche von Wärmeentwicklung oft auch von Lichterscheinung begleitet ist.“¹⁾

Und worin besteht jene gloriose Bereicherung der Wissenschaft? Man traut seinen Augen nicht, wenn man liest, wie Boillot die Entdeckung macht, dass nicht blos Wasserstoff im Sauerstoffgas, sondern auch Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas brennt. — Aber nicht genug, dass die Akademie diesen alten allbekannten Elementarversuch sich als Neuigkeit mittheilen lässt, sie hört auch geduldig an und lässt es unter den Auspicien von Chevreul und Fremy drucken, wie man den Wasserstoff und Sauerstoff bereitet. — Aehnliche Sachen sind fast in jedem Jahrgange der neueren Comptes rendus zu finden.

Wahrhaft erschreckend ist die mehr und mehr abnehmende wissenschaftliche Productivität der Chemiker in Frankreich. Mit Freude und Spannung sah man früher jeden Monat dem Eintreffen eines neuen Heftes der Annales de Chimie et de Physique entgegen, weil man interessante neue chemische Abhandlungen darin zu finden hoffen durfte. In neuerer Zeit sucht man darin meist vergebens, zumal nach guten Originalarbeiten, ja selbst die physikalischen Abhandlungen gehen der Redaction jener Zeitschrift so spärlich zu, dass dieselbe durch Aufnahme von oft die Hälfte einer Nummer einnehmenden Auszügen aus anderen Journalen die Spalten zu füllen sucht. — Und diese Annales sind noch immer das Hauptorgan der französischen Chemiker und Physiker für Publicirung ihrer Untersuchungen.

Neben den Annales existirt zwar noch das Bulletin de la Société Chimique de Paris, aber auch diese Monats-

¹⁾ En general, la combustion consiste dans la combinaison des corps avec production de chaleur souvent accompagnée de lumière.

schrift lebt fast nur von Auszügen aus anderen Zeitschriften. Die wissenschaftlichen Mittheilungen, welche in den Sitzungen der Pariser Gesellschaft vorgetragen werden, sind sehr spärlich und würden noch viel sparsamer sein, wenn die Gesellschaft nicht Berthelot zu ihrem Mitgliede zählte.

Wie ganz anders in Deutschland! — Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, den Annales de Chimie et de Physique an Umfang und Richtung gleich, laboriren an zu grosser Menge des Materials. Dasselbe gilt von den Annalen der Chemie, und dem Journal für praktische Chemie, neben denen noch mehrere andere Zeitschriften existiren, welche ebenfalls Originalabhandlungen bringen; und kaum hat sich in Berlin eine chemische Gesellschaft gebildet, so strotzen auch schon deren Berichte von einer Fülle der interessantesten Mittheilungen.

Welches ist die Ursache des Verfalls der Chemie in Frankreich gegenüber der immer wachsenden Theilnahme und Verbreitung derselben in Deutschland? Die Antwort ist leicht gegeben. Sie lautet: das kommt nicht blos daher, weil der Sinn für Kunst und Wissenschaft überhaupt in Frankreich dem Streben nach materiellem Genuss immer mehr Platz macht, sondern auch daher, weil die Leiter des französischen Staates, welche die Civilisation im Munde führen, weder für die allgemeine Volksbildung noch auch für die Pflege der Wissenschaft Herz und Verständniss haben, und weil, was hier eben so schwer ins Gewicht fällt, im französischen Staate für diesen Luxus kein Geld übrig ist.

Bleiben wir bei der Chemie stehen. Wo soll in Frankreich ein junger Mann, welcher Chemie studiren will, sich darin unterrichten? Ich habe mehrfach Laien, in deren Gegenwart diese Frage erörtert wurde, sagen hören, „Paris, die Metropole der Kunst und Wissenschaft“¹⁾), wird doch Mittel und Gelegenheit dazu bieten“, und ungläubig

¹⁾ Es hält schwer, Vorurtheile abzustreifen.

182 Kolbe: Zustand der Chemie in Frankreich.

schütteln sie den Kopf, wenn ihnen gesagt wird, dass weder in Paris noch auf einer anderen französischen Universität sich ein chemisches Unterrichts-Laboratorium findet, welches hinsichtlich der Einrichtungen und seiner Leistungsfähigkeit sich mit dem der kleinsten deutschen Universität vergleichen könnte. Und doch ist es so; selbst Wurtz hat für sich und seine wenigen Schüler ein Local, welches man in Deutschland kaum als chemisches Laboratorium respectiren würde.

Französische Studirende und Gelehrte kommen nur selten nach Deutschland, aber diejenigen, welche einmal den Entschluss gefasst haben, uns zu besuchen, und die offne Augen mitbringen, sind voller Erstaunen über die grossartigen wissenschaftlichen Bildungsmittel unserer höheren Unterrichtsanstalten und zollen Anerkennung und Bewunderung den deutschen Staatslenkern, welche nicht blos das Verständniss, sondern auch offne Hände für die Pflege und Förderung der Wissenschaften und für die Verbreitung der wahren Civilisation haben.

Ein französischer Gelehrter, welcher vor einiger Zeit das Leipziger chemische Laboratorium besichtigte, und dessen Einrichtungen bewunderte, welche es ermöglichen, dass darin über hundert Studirende ruhig und ungestört neben einander ihren praktischen Arbeiten obliegen, gestand betrübt, dass in ganz Frankreich kein Laboratorium zu finden sei, welches sich mit jenem entfernt vergleichen könne, und bestätigte, dass zur Herstellung so grossartiger Lehranstalten Frankreich keine Mittel besitze.

Aber gesetzt auch, es würden in Frankreich neue Laboratorien gebaut, und von der Regierung, reichlich ausgestattet, den Universitäten zur Benutzung überwiesen, wo sind die Männer, welche, wie die deutschen Professoren der Chemie, pflichtgetreu und mit Interesse für ihre chemischen Schüler von Morgen bis Abend sich deren Unterricht widmen würden? Ich zweifle, ob in Frankreich einer zu finden ist, welcher sich dieser Aufgabe mit Ernst und gewissenhaft unterziehen würde, und welcher auch

die Qualification besitzt, die Schüler methodisch von den Grundlinien zu den höhern Zielen der Chemie allmählich hinauf zu führen.

Der Mangel an chemischen Unterrichtsanstalten und deshalb auch an Chemikern in Frankreich fängt an, dasselbst immer mehr und besonders in einer Richtung sich fühlbar zu machen, von welcher demnächst vielleicht der erste Impuls zur Wiederbelebung des chemischen Studiums in Frankreich ausgehen wird. Ich meine die chemische Industrie.

Dieselbe nimmt in Deutschland von Jahr zu Jahr immer grösseren Aufschwung, weil sie in allen ihren Zweigen gründlich wissenschaftlich gebildete Chemiker an ihrer Spitze hat, welche zu beobachten, zu untersuchen und chemisch zu denken verstehen.

In Frankreich, wo es an solchen Kräften fehlt, hält die chemische Industrie eben aus diesem Grunde mit der unsrigen schon längst nicht mehr gleichen Schritt. Das weiss und fühlt man jenseit des Rheins sehr wohl, und darum sind deutsche junge Chemiker dort sehr gesucht.

Das Ministerium Palikao, welches in diesem Augenblick die Deutschen aus Frankreich ausweist, wird sehr bald, zu spät, gewahr werden, dass es damit der französischen Industrie den härtesten Schlag versetzt und sie auf lange Zeit hin arg geschädigt hat.

Das ist die Weise, wie Frankreich an der Spitze der Civilisation marschirt.

Ueber Acridin;

von

C. Graebe und H. Caro.

Bei der Reinigung des Anthracens im Grossen zeigte sich, dass als Begleiter des rohen Kohlenwasserstoffs in geringer Menge Körper von basischen Eigenschaften vor-

kommen. Es ist dem Einen von uns gegückt, einen derselben zu isoliren. Wir haben uns nun vereinigt, um die Zusammensetzung und die chemische Natur desselben festzustellen und theilen in dieser vorläufigen Notiz einige unserer Beobachtungen mit. Sobald wir uns grössere Mengen der Base verschafft haben, werden wir das Wenige, welches wir jetzt anführen können, vervollständigen.

Rohes noch nicht mit Lösungsmitteln behandeltes Anthracen wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und das Filtrat mit saurem chromsauren Kali versetzt. Es bildet sich sofort ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich in einer grossen Menge kochenden Wassers löst. Durch mehrmaliges Umkristallisiren erhält man ein in schönen orangegelben Säulen oder Nadeln kristallisirendes Salz, aus dem mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt und durch Waschen mit kaltem Wasser, worin sie wenig löslich ist, vom chromsauren Ammoniak befreit wird. Man gewinnt sie durch Umkristallisiren aus heissem Wasser leicht rein. Es gehören hierzu aber sehr grosse Mengen dieses Lösungsmittels, wodurch die Operation sehr umständlich wird. Wir werden daher bei Wiederholung unserer Versuche noch besonders feststellen, ob Umkristallisiren der Salze oder die Anwendung anderer Lösungsmittel ebenso sicher zu reinem Material führt.

Der so dargestellten Base gaben wir den Namen Acridin, wegen ihrer scharfen und beissenden Wirkung auf die Haut.

Das Acridin ist farblos, kristallisiert in Blättchen oder in breiten Nadeln, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, schmilzt bei 107° und sublimirt schon bei derselben Temperatur in Blättchen; über 360° erhitzt, destillirt es unverändert. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas reichlicher in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Es zeichnet sich in seinem Verhalten durch grosse Beständigkeit aus.

Die freie Base, sowie die Salze bringen selbst in ganz verdünnten Lösungen auf der Haut ein heftiges Brennen

hervor, besonders werden aber die Schleimhäute stark angegriffen. Der Staub derselben in geringster Menge eingethmet, verursacht einen starken Reiz zum Niesen.

Die Analyse des Acridins führt zur Formel $C_{12}H_9N$. Wahrscheinlich muss dieselbe aber verdoppelt oder verdreifacht werden, da die Zusammensetzung der Salze zeigt, dass verschiedene Reihen bestehen, die sich durch ihren relativen Säuregehalt unterscheiden. Die Salze des Acridins sind alle gelb oder orangegelb gefärbt, während die freie Base, wie schon angegeben, farblos ist. Sie besitzen ein grosses Krystallisationsvermögen und sind meist in Wasser leicht löslich. Die sehr verdünnten, im durchgehenden Lichte farblos erscheinenden Lösungen derselben zeigen im reflectirten Licht eine schön blaue Färbung, welche um so mehr in eine grüne übergeht, je concentrirter die Lösung wird, bis bei stark gelb gefärbter Flüssigkeit diese Fluorescenzerscheinung fast vollständig verschwindet. Wir haben bisher das salzaure und schwefelsaure Salz, welche beide in Wasser leicht löslich sind und in grossen orangegelben Säulen krystallisiren, wiederholt analysirt und dabei keine vollkommen übereinstimmende Zahlen erhalten, was darauf hinweist, dass die Base sich wenigstens in zwei Verhältnissen mit Säuren vereinigen kann. Das salzaure Salz, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure als bei höherer Temperatur getrocknet, gab weniger Chlor, als der Formel $C_{12}H_9N \cdot HCl$ entspricht; das schwefelsaure Salz dagegen enthält mehr Schwefelsäure als die Zusammensetzung $(C_{12}H_9N)_2H_2SO_4$ verlangt. Die geringe Menge Material, die uns bisher zu Gebote stand, machte es uns unmöglich, diese Beobachtung genügend aufzuklären; wir behalten es uns daher für eine spätere Publikation vor.

Ueber Pyren;

von

C. Graebe.

Liebermann und ich¹⁾ haben vor einiger Zeit ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe beschrieben, welche aus dem Steinkohlentheer stammen und höher als Anthracen sieden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff liess sich einer der Bestandtheile, der in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist, von den übrigen trennen. Dieselbe wurde von Liebermann untersucht und als Chrysen $C_{18}H_{12}$ erkannt. Ich habe die Bearbeitung des leichtlöslichen Anteils übernommen und es ist mir nach einigen vergeblichen Versuchen gelungen, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{10}$ zu erhalten.

Nach dem Abdestilliren des vom Chrysen abfiltrirten Schwefelkohlenstoffs bleibt eine braune feste Masse zurück, die nur wenig ölige Beimengungen enthält und unter 100° schmilzt. Durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Alkohol, dessen Menge zum Lösen der ganzen Masse jedes Mal ungenügend war, wurden verschiedene Krystallisationen von Kohlenwasserstoffen erhalten, deren Schmelzpunkt von $80—160^{\circ}$ variierte. Nach einer Reihe von Krystallisierungsversuchen überzeugte ich mich, dass auf diesem Wege ein Körper von constantem Schmelzpunkt nicht zu erhalten sei; fractionirte Destillation führte ebensowenig zum Ziel. Ich benutzte daher zum Isoliren eines der Bestandtheile die Beobachtung, dass durch Pikrinsäure eine sehr beständige und gut krystallisirende Verbindung erhalten wird. Die schon einige Male aus Alkohol umkrystallisierten Kohlenwasserstoffe wurden in siedendem Alkohol gelöst und die gleiche Gewichtsmenge in Alkohol gelöster Pikrinsäure hinzugefügt. Es schied sich sofort eine rothe Krystallmasse aus, welche sich beim Erkalten noch

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1870, 152.

vermehrte. Aus kochendem Alkohol wurde sie so oft umkristallisiert, bis sich der Schmelzpunkt des aus einer Probe ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs nicht mehr änderte. Dann wurde die Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak zerlegt und so ein bei 142° schmelzender Kohlenwasserstoff erhalten.

Ich gebe demselben den Namen Pyren, welchen Laurent schon einem in Aether leichter als Chrysen löslichen Begleiter des letzteren beilegte. Nach der Art der Gewinnung hat Laurent zweifellos ein Gemenge unter Händen gehabt, welches neben Chrysen und andern Körpern, den von mir in reinem Zustand isolirten Kohlenwasserstoff als Hauptgemengtheil enthielt. Der von Laurent ausgeführten Analyse, aus welcher er die Formel $C_{15}H_{12}$ ableitet, ist kein Werth beizulegen, da er für Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen nur 98 p.C. erhielt. Ausserdem sind seine Angaben zu wenig genau, um es zu rechtfertigen, dass der von ihm beschriebene Körper als eine bestimmte chemische Verbindung angesehen werde. Ich halte es daher für zweckmässig, wenn ich den Namen Pyren für den nach obiger Methode erhaltenen Kohlenwasserstoff wähle. Es verschwindet dadurch aus der chemischen Literatur eine Substanz, die in Bezug auf Formel und Eigenschaften unsicher war, und ihre Stelle wird von einer genauer erforschten eingenommen, während die ursprüngliche Zusammengehörigkeit der Namen Chrysen und Pyren erhalten bleibt.

Der von mir als Pyren bezeichnete Körper wird aus Alkohol in Blättchen erhalten, die grosse Aehnlichkeit mit dem Anthracen haben; wie diesem haftet ihnen häufig eine gelbliche Färbung energisch an, während sie ganz rein farblos sind. In kaltem Alkohol löst sich das Pyren wenig, ziemlich leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 142°, und destillirt bei einer höheren Temperatur wie Anthracen. Sehr charakteristisch ist für das Pyren seine in rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung. Sie ist ausser dem entsprechenden Derivat des Naphtalins

die einzige Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure, die sich sofort beim Zusammengießen der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösungen beider Bestandtheile bildet.

Die Analyse des Pyrens führt zur Formel $C_{16}H_{10}$, welche durch die Zusammensetzung der im Folgenden beschriebenen Derivate bestätigt wird.

Pyren-Pikrinsäure wird aus ihren Lösungsmitteln in langen rothen Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol löst sie sich wenig, reichlicher in heissem Alkohol, ziemlich gut in Aether und Schwefelkohlenstoff und sehr leicht in Benzol. Sie ist viel beständiger als die entsprechenden Verbindungen von Anthracen und Chrysen, ist daher auch in dieser Beziehung der Naphtalin-Pikrinsäure an die Seite zu stellen. Beim Kochen mit 90 p.C. Alkohol wird sie nicht verändert; heisses Wasser dagegen zerlegt sie langsam in ihre beiden Bestandtheile. Durch Alkalien oder Ammoniak wird diese Zersetzung rasch bewirkt.

Die Analyse führt zur Formel, $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, zu der man auch durch Zerlegung der Pyren-Pikrinsäure mittelst Ammoniak und Wügen des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs und des gebildeten pikrinsauren Ammoniaks gelangt.

Verhalten des Pyrens. Salpetersäure verwandelt das Pyren sehr leicht in Nitrosubstitutionsproducte. Schon von einer Salpetersäure von 1,2 spec. G., die mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt ist, wird das Pyren leicht angegriffen und in Nitropyren verwandelt. Bei Anwendung concentrirter Säure entstehen außerdem höher nitrirte Producte. Bisher konnte ich die Bildung einer Säure bei Einwirkung von Salpetersäure in keinem Falle nachweisen.

Gegen Chromsäure ist das Pyren beständiger als Anthracen; seine Lösung in Eisessig wird beim Kochen mit diesem Oxydationsmittel nur sehr schwierig angegriffen. Erwärm't man dagegen fein zerriebenes Pyren mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure,

welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so verwandelt es sich in Pyrenchinon.

Durch Brom entstehen zwei verschiedene Derivate, je nachdem dasselbe auf trocknes oder auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Pyren wirkt, und zwar im ersten Fall Bibrompyrenbibromid, im zweiten Tribrompyren.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° nimmt Pyren Wasserstoff auf und haben die Analysen zu den Formeln $C_{16}H_{12}$ und $C_{16}H_{14}$ geführt. Doch kann ich bis jetzt wegen der geringen Menge Material, die mir zu Gebote stand, nicht entscheiden, ob ich es mit Gemengen oder reinen Verbindungen zu thun hatte.

Concentrirtre Schwefelsäure verwandelt das Pyren beim Erwärmern in eine Sulfosäure.

Von den angeführten Derivaten habe ich bisher folgende rein erhalten und ihre Zusammensetzung durch gut stimmende Analysen fest gestellt. Ich theile ihre Eigenschaften kurz mit, indem ich mir das nähere Eingehen auf Details für eine ausführliche Abhandlung vorbehalte.

Nitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$ ist eine in Alkohol und Aether wenig, in heissem Eisessig ziemlich und in Benzol leicht lösliche Verbindung, die je nach der Natur des Lösungsmittels in gelben Nadeln oder dicken säulenförmigen Krystallen erhalten wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich zum grössten Theil und nur eine kleine Menge sublimirt unverändert.

Pyrenchinon (Pyrochinon) $C_{16}H_8(O_2)''$ erhält man durch Einwirkung von Chrysensäure wie oben angegeben als rothes Pulver, welches in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig, ziemlich leicht in Eisessig und Nitrobenzol löslich ist. Es sublimirt in rothen Nadeln; aber der grösste Theil wird dabei zersetzt. Aus seiner Lösung in Eisessig mit Wasser gefällt, besitzt es eine ziegelrothe Farbe; beim Auskrystallisiren geht diese in eine braunrothe über. Im Aussehen besitzt es grosse Aehnlichkeit mit dem Chrysochinon, färbt sich aber mit kalter Schwefelsäure nicht blau wie dieses, sondern braun.

Durch Zinkstaub wird es wieder zu Pyren reducirt; beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge geht es mit rother Farbe in Lösung und scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft wieder aus. Die aus dem Pyren erhaltene Verbindung schliesst sich also vollkommen dem Anthrachinon und Chrysochinon in Bezug auf Eigen-schaften und Verhalten an.

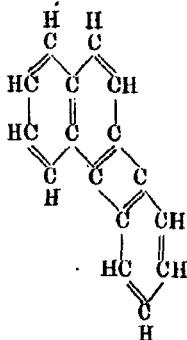
Bibrompyrenbibromid. Pyren wurde mit Brom so lange unter einer Glocke stehen gelassen als davon aufgenommen wurde. Die erhaltene Masse, aus Nitrobenzol umkristallisiert, schied sich in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, deren Analyse zur Formel $C_{16}H_8Br_2, Br_2$, führte.

Tribrompyren, $C_{16}H_7Br_3$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff so lange Brom zutropfen lässt, als es noch verschwindet. Die in Alkohol und Aether fast unlösliche Verbindung krystallisiert man am besten aus Nitrobenzol und erhält sie in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen sersetzt sie sich zum grössten Theil, nur eine kleine Menge geht unverändert über.

Constitution des Pyrens. Obwohl ich bisher, wegen der mühsamen und langwierigen Reindarstellung des Pyrens, sein Verhalten nicht ausführlicher studiren konnte, so glaube ich doch schon jetzt, gestützt auf die mitgetheilten Beobachtungen, eine Ansicht über die Structur desselben aussprechen zu dürfen. Das Verhalten gegen Oxydationsmittel, das Auftreten eines Chinons, spricht vor Allem dafür, dass das Pyren ähnlich constituit ist wie Anthracen und Chrysen. Da keine Säure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure nachzuweisen war, so verliert die Annahme, das Pyren enthalte Seitenketten, an Wahrscheinlichkeit und ist damit eine sehr nahe liegende Ansicht, dass es Acetenylanthracen $C_{14}H_9 \cdot C \equiv CH$ sei, unvereinbar.

Ich halte es dagegen für wahrscheinlich, was ich aber vorläufig nur als Vermuthung ausspreche, dass das Pyren als Phenylennaphtalin $C_{10}H_6(C_6H_4)$ anzusehen ist,

und dass vielleicht folgende Formel seine Constitution richtig ausdrückt.



Ich werde, nachdem ich mehr experimentelles Material gesammelt habe, näher auf die Frage eingehen, ob diese Formel wahrscheinlich ist oder nicht. Hier will ich nur noch darauf hinweisen, dass das Pyren, wie aus den Eigenschaften hervorgeht, verschieden von dem gleich zusammengesetzten Diacetylphenyl $C_6H_5 \cdot C \equiv C - C \equiv C \cdot C_6H_5$ von Glaser¹⁾ ist.

Königsberg i. Pr., 23. Juli 1870.

Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen;

von

Dr. P. Groth.

(Berl. Acad. Ber. 1870, April, S. 247.)

Alle bisherigen Versuche, die für den unorganischen Theil der Chemie so eminent wichtig gewordene Lehre des Isomorphismus auf die organischen Verbindungen an-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 159.

zuwenden, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt, weil die verschiedenen, in den letzteren befindlichen Atomgruppen nicht in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie z. B. verschiedene isomorphe Metalle in den Salzen von gleicher Constitution. Die Resultate einiger Untersuchungen, welche allerdings zu dem Endzweck unternommen wurden, gesetzmässige Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei organischen Verbindungen zu finden, führten den Verfasser zu der Überzeugung, dass man bei diesen Forschungen einen ganz anderen Weg, als bisher, einzuschlagen habe. Statt gleich krystallisierte Körper aufzusuchen, erweist es sich vielmehr als vortheilhaft, die Verschiedenheiten der Krystallformen chemisch verwandter Körper zu studiren, d. h. die Frage bei der Aufsuchung gesetzmässiger Relationen in folgender Weise zu stellen:

„Es sei die Krystallform einer chemischen Verbindung, von welcher sich zahlreiche Derivate ableiten, als gegebene Thatsache vorliegend (wobei der Versuch, diese selbst aus der chemischen Constitution der Verbindung herzuleiten, beim jetzigen Stand der Wissenschaft als ein durchaus verfrühter bezeichnet werden muss); welche Aenderung erfährt diese gegebene Krystallform nun durch den Eintritt eines bestimmten, Wasserstoff substituierenden, Atoms oder einer Atomgruppe?“

Durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten derjenigen Grundverbindung, von welcher sich die Hälfte der organischen Körper, die aromatischen, ableiten, nämlich des Benzols, hat sich das Resultat ergeben, dass es gewisse Atome und Atomgruppen giebt, welche, für H in das Benzol und dessen Abkömmlinge eintretend, die Krystallform derselben nur in mässiger Weise alteriren, so dass man im Stande ist, die Form des neuen Körpers noch mit der des ursprünglichen zu vergleichen. Die Aenderung ist zum Theil derart, dass z. B. bei rhombischen

Substanzen das Verhältniss zweier Axen, also die Grösse der Winkel in der betreffenden Zone, dieselbe bleibt (mit den kleinen Unterschieden, wie sie isomorphe Körper zeigen), während nur die dritte Axe durch den Eintritt eines neuen Stoffs in das Molekül eine erhebliche Aenderung ihres Werthes erfährt. Zu den in dieser Weise wirkenden Atomgruppen gehören besonders das Hydroxyl HO, und die Nitrogruppe NO₂.

Die wichtigsten Beispiele werden das Gesagte erläutern¹⁾:

Das Benzol C₆H₆ ist rhombisch²⁾ und krystallisiert in Pyramiden, welche sich nach der optischen Untersuchung als grad-rhombische erwiesen, von dem Axenverhältniss:

$$a:b:c = 0,891 : 1 : 0,799.$$

1. Das erste Hydroxylderivat desselben, das Phenol, krystallographisch zu bestimmen, hat mir bisher noch nicht gelingen wollen. Die durch langses Erstarren des geschmolzenen Phenols dargestellten langen Nadeln sind so zusammengesetzt, dass man sie nicht messen kann. Indess zeigte sich bei deren optischer Untersuchung, dass die Substanz, wie die vorige, rhombisch ist.

2. Das Resorcin, d. i. Benzol, in welchem 2 At. H durch 2 At. HO vertreten sind, ist sehr wohl bestimmbar.

¹⁾ Ueberall, wo kein Beobachter angegeben ist, röhren die Bestimmungen, deren Detail später in Poggend. Ann. mitgetheilt werden soll, vom Verfasser her. Bei den übrigen Substanzen war oft, um die Beziehungen deutlicher hervortreten zu lassen, eine andere Aufstellung der Krystalle zu nehmen, als sie der ursprüngliche Beobachter gewählt hatte.

²⁾ Die starke Kälte des vergangenen Winters gestattete die Herstellung grösserer Räume von so niedrigerer Temperatur, dass das bei + 8° schmelzende Benzol nicht nur gut krystallisiert, sondern auch gemessen werden konnte. Die Messungen sind freilich nur sehr angenäherte, da die Substanz selbst bei einer Kälte von mehreren Graden unter 0 noch so flüchtig ist, dass die Flächen nach kurzem Verweilen des Krystals auf dem Goniometer schon ganz uneben sind.

194 Groth: Beziehungen zwischen Krystallform

Es ist ebenfalls rhombisch (mit ausgezeichneter Hemitmorphie); sein Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,910 : 1 : 0,540,$$

also $a:b$ gleich dem Benzol (die Differenz ist nicht grösser, als der mögliche Beobachtungsfehler bei diesem), die Axe c beträchtlich geändert.

Das zweite von den drei isomeren Bioxylderivaten des Benzols, welche sich nur durch die relative Stellung der Gruppen HO unterscheiden, das Brenzeatechin, ist ebenfalls rhombisch, aber bisher noch unvollständig bekannt, so dass man z. B. nicht bestimmen kann, welche Axe und wie stark sie geändert ist. Isomorph mit dem vorigen ist es nicht, da der einzige bekannte Winkel derselben an jenem nicht vorkommt.

Das Hydrochinon endlich ist von Gerhardt als rhombisch angegeben, indess ohne Messungen; ich erhielt anders als gewöhnlich dargestellte Krystalle, welche rhomboedrisch waren; jedenfalls liegt hier Dimorphie vor, wofür auch noch der Umstand spricht, dass das horizontale Prisma des Resorcins, mit dem die hypothetische rhombische Form des Hydrochinons ja in naher Beziehung stehen müsste, fast Winkel von 120° hat (dimorphe Körper haben gewöhnlich in gewissen Zonen sehr ähnliche Winkel).

3. Für das eine Trioxylderivat, die Pyrogallussäure, liegen keine sichern Angaben vor. Rammelsberg vermutet (Krystallogr. Chemie, S. 346), dass die angeblich an Gallussäure angestellten Messungen Brooke's sich auf jenen Körper bezogenen. In der That zeigen die gemessenen Winkel Aehnlichkeiten mit denen des Resorcins; doch muss die Bestimmung der Pyrogallussäure jedenfalls wiederholt werden.

Der Eintritt von Hydroxyl scheint also die Krystalle dieser Substanzen nur in einer Richtung zu ändern, mit Beibehaltung ihrer Form in den übrigen Richtungen und ihres Krystallsystems.

Weit vollständiger, als die Wirkung des Hydroxyl, können wir die der Nitrogruppe NO_2 studiren. Zunächst bietet sich dafür die Reihe der nitirten Phenole dar:

1. Das gewöhnliche Mono-Nitrophenol ist, wie ich optisch nachweisen konnte, rhombisch, wie das Phenol selbst; die Prismen desselben sind sehr genau zu messen, dagegen die Endflächen so unvollkommen ausgebildet, dass der einzige Winkel, den ich bestimmen konnte, nur zu einem ganz unsichern Werth der Verticalaxe führt, indem die benutzte kleine Octaëderfläche so gerundete Kanten hatte, dass nicht sicher zu entscheiden war, ob sie auf das Prisma grade oder schief aufgesetzt sei. Es ist

$$a:b:c = 0,873 : 1 : (0,60?)$$

wobei ich mir die genauere Bestimmung des letztern Wertes vorbehalte, bis es gelungen, bessere Krystalle der Substanz zu beschaffen.

2. Binitrophenol ist bereits von Laurent gemessen und von v. Lang optisch untersucht worden. Dieses hat:

$$a:b:c = 0,933 : 1 : 0,753.$$

3. Trinitrophenol nach Mitscherlich:

$$a:b:c = 0,937 : 1 : 0,974.$$

Man sieht hier also deutlich, dass bei gleichbleibendem Krystalsystem und fast unverändertem Verhältniss $a:b$, der Eintritt einer neuen NO_2 -Gruppe immer nur die dritte Axe, und zwar stets in demselben Sinne, ändert.¹⁾

¹⁾ Es liegt die Vermuthung nahe, dass dies auch um gleich viel geschehe. Unter dieser, allerdings noch sehr unsicheren Annahme, und unter der ebenso wenig bewiesenen, dass das erste in das Phenol eintretende NO_2 dieselbe Änderung herorbringe, — könnte man rückwärts das Axenverhältniss des Phenols aus der Differenz von Di- und Tinitrophenol berechnen (beim Mononitrophenol ist c zu unvollkommen bestimmt, um in Betracht zu kommen). Unter denselben Annahmen

196 Groth: Beziehungen zwischen Krystallform

Das α -Chloranilin $C_6H_4Cl(NH_2)$ ist nach Des Cloiseaux's Messung rhombisch mit dem Axenverhältniss

$$a:b:c = 0,804:1:0,935.$$

Das entsprechende Nitrochloranilin $C_6H_3(NO_2)Cl(NH_2)$ gehört demselben System an. Nach demselben Beobachter:

$$a:b:c = 0,791:1:1,117.$$

Also durch die Nitrogruppe eine Änderung, wieder nur in einer Richtung, und zwar in demselben Sinne, ja von nahe gleicher Grösse, wie bei den nitirten Phenolen.

Das α -Nitrochlorbenzol (Chlorbenzol selbst ist flüssig) ist rhombisch, aber nur unvollständig bekannt; zwei seiner Axen verhalten sich wie $1:0,515$ (nach Jungfleisch).

Vom Binitrochlorbenzol hat Jungfleisch (Ann. chim. phys. [4], 15) zwei isomere Modificationen dargestellt, welche Des Cloiseaux krystallographisch untersucht hat. Nach diesem sind beide ebenfalls rhombisch, wie der erste Körper, und haben die Dimensionen:

$$\begin{aligned}\alpha\text{-Chlorbinitrobenzol: } &a:b:c = 0,809:1:0,713, \\ \beta\text{-} &\quad " \quad " \quad " \quad " = 0,835:1:0,387.\end{aligned}$$

Diese beiden Isomeren deriviren krystallographisch vielleicht derart von Nitrochlorbenzol, dass eines

könnte das Axenverhältniss des Phenols ausserdem das Mittel desjenigen von Benzol und Resorcin sein. Die Berechnung auf beiden Wegen liefert genau dasselbe Verhältniss für $a:b$, für c aber einen gerade halb so grossen Werth auf dem ersten Wege, als auf dem zweiten (also rationaler Coefficient). Ferner zeigt diese hypothetische Krystallform des Phenols in einer Zone ganz gleiche Winkel mit der Isonitrophensäure, dem Isomeren des Nitrophenols, welches nach v. Kokscharoff allerdings monoklinisch krystallisiert. Es ist schwer anzunehmen, dass dies Alles auf Zufall beruhe; doch muss erst eine genaue Bestimmung des Phenols selbst die Frage entscheiden. Der Einfluss der relativen Stellung der Gruppen NO_2 und HO bei den nitirten Phenolen kann wegen deren unvollkommenener Kenntniß ebenfalls noch nicht beurtheilt werden.

der beiden unbekannten Axenverhältnisse desselben nahe ungeändert blieb, die dritte Axe dagegen variierte, und zwar verschieden, je nach der relativen Stellung der Nitrogruppen.

Auch zwischen Bichlorbenzol (Des Cloiseaux) und Nitrobichlorbenzol (Jungfleisch) zeigen sich in gewissen Zonen Winkelähnlichkeiten; doch ist letzteres unvollständig bekannt.

Alle Beispiele zeigen also übereinstimmend, dass der Eintritt von NO_2 die Krystallform nur in einer Richtung wesentlich ändert.

Eine weit energischere Wirkung übt die Substitution durch Chlor, Brom u. s. w. aus, welche regelmässig zugleich eine Änderung des Systems in ein weniger reguläres nach sich zieht. Trotzdem bleiben auch dann noch die Winkel einer Zone den entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich.

Die Chlorsubstitutionsreihe des Benzols ist nur unvollständig bekannt:

1. Das Benzol selbst leitet sich von einem rhombischen Prisma von circa $96,5^\circ$ ab.
2. Das Bichlorbenzol (und Bibrombenzol, welches damit isomorph ist) ist monoklinisch geworden; sein Prisma ist aber $98^\circ 40'$ (nach Des Cloiseaux).
3. Das Tetrachlorbenzol hat dasselbe System und ein Prisma von $96^\circ 17'$ (Des Cloiseaux), also beide dem des Benzols sehr ähnlich.

Das Tri- und Pentachlorphenol haben nach Laurent's Messungen ein gleiches Prisma von 110° ; die übrigen Dimensionen sind unbekannt.

Das Binitrophenol ist, wie wir oben sahen, rhombisch; eine prismatische Zone desselben hat die Winkel $106^\circ 0'$ und $74^\circ 0'$.

Tritt ein Atom Brom für Wasserstoff ein, so wird es monoklinisch, aber mit einem Prisma von $106^{\circ} 30'$ und $73^{\circ} 30'$.

Chlornitrobenzol zeigt mit Dichlornitrobenzol, und dieses wieder mit Trichlornitrobenzol ebenfalls je in einer Zone ähnliche Winkel, doch sind diese Körper zur Zeit noch unvollständig untersucht (von Jungfleisch).

Wir sehen also in allen sicher bestimmten Fällen durch den Eintritt eines Cl(Br)-Atoms das Krystallsystem sich ändern, weniger regelmässig werden. Dagegen scheint der Eintritt eines dritten Cl-Atoms wieder eine mehr symmetrische Structur des Moleküls herzustellen; dafür spricht wenigstens das nach Jungfleisch wahrscheinlich rhombische Trichlorbenzol, ebenso das rhombische Trichlorphenol und Perchlorbenzol.

Eine in ähnlicher Weise starke, aber auch vorwiegend einseitige Änderung der Krystallform bedingt endlich auch der Eintritt von CH_3 , wenigstens weist darauf folgendes Verhältniss hin:

Monochloranilin: rhombisches Prisma von $93^{\circ} 52'$,
Monochlortoluidin: monoklin. Prisma von $94^{\circ} 52'$.

Nach der wohl ziemlich allgemein adoptirten Ansicht von Erlenmeyer hat das Naphthalin mit dem Benzol analoge Molecularstructur; dasselbe ist monoklinisch mit dem Axenverhältniss:

$$a:b:c = 1,895 : 1 : 1,428 \\ \gamma = 56^{\circ} 31'.$$

Der Eintritt von HO bedingt hier ebenso, wie beim Benzol, keine Systemänderung, sondern nur eine vorwiegende Variation der einen Axe. Die beiden isomeren Naphthole haben die Dimensionen:

α -Naphthol: $a:b:c = 1,475:1:1,802$. — $\gamma = 62^\circ 40'$.

β - „ „ „ „ = $1,869:1:?$ — „ = $60^\circ 8'$.

Die verticalen Prismen beider (von dem Verhältniss $a:b$ abhängig) sind denen des Naphtalins sehr nahe gleich. Daraus erscheint es wahrscheinlich, dass das weitere Studium der Naphtalinderivate ebenfalls interessante Beziehungen zwischen deren Krystallformen ergeben werde.

Die analoge Molecularstructur des Benzols, Naphtalins und Anthracens (vgl. Gräbe und Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1870, Suppl. 7, 217) zeigt sich auch in einer grossen Aehnlichkeit ihrer Krystallformen. Obgleich verschiedenen Systemen angehörig, zeigen sie doch alle das gleiche verticale Prisma:

Benzol: Rhombisches Prisma von $96\frac{1}{2}^\circ$;

Naphtalin: Monoklin. Prisma von $98^\circ 40'$;

Anthracen¹⁾: do. do. „ $99^\circ 7'$.

Was nun die oben zusammengestellten Beispiele für die Änderung der Krystallformen durch den Eintritt gewisser Atomgruppen betrifft, so muss es zwar weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Zahlengesetze für diese Änderungen aufzufinden; aber auch die noch unvollständig vorliegenden Thatsachen beweisen bereits die Eingangs ausgesprochene Behauptung, dass es Atome und Atomgruppen giebt, welche durch ihre Substitution für Wasserstoff die Krystallform eines Körpers nur in gewisser Richtung ändern. Es wird vielleicht geeignet sein, die in Rede stehende Erscheinung immer mit einem einzigen Worte bezeichnen zu können, und die gesetzmässige Änderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituirenden, Eintritt eines

¹⁾ = Photen von Fritzsche, von v. Kokscharoff und mir gemessen.

200 Groth: Beziehungen zwischen Krystallform
neuen Atoms oder einer Atomgruppe etwa mit dem
Namen „*Morphotropie*“ zu belegen.

Es würden dann z. B. unter den oben angeführten Fällen das Mono-, Bi- und Tinitrophenol zu einander im Verhältniss der Morphotropie stehen, „eine morphotropische Reihe“ bilden. Man würde dann von der „morphotropischen Kraft“ eines Elementes oder einer Atomgruppe in Bezug auf eine Verbindung zu sprechen haben. So würde z. B. die morphotropische Kraft des Hydroxyls und der Nitrogruppe in Bezug auf Benzol, Phenol u. s. w. als eine sehr mässige bezeichnet werden müssen, welche nur eine Axe um einen bestimmten Werth ändert, ohne das Krystalsystem zu alteriren. Dagegen wäre die morphotropische Kraft des Chlors u. s. w. eine weit intensivere (vgl. oben). Es lässt sich theoretisch leicht voraussehen, von welchen Umständen der Betrag der morphotropischen Kraftäusserung abhängen muss:

1. *Von der specifischen morphotropischen Kraft des substituierenden Atoms oder der Atomgruppe.*

2. *Von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht.* Die Gruppe CH_3 z. B. ändert nicht jede Verbindung in gleicher Weise, daher sind homologe Körper einander in ihren Krystallformen theils mehr, theils weniger nahe stehend. Die zwischen solchen bestehenden entfernteren Beziehungen, welche Laurent als „Isomorphie in verschiedenen Systemen“ auffasste, Hjortdahl (dies. Journ. 94, 286) noch weiter ausführte und „partiellen Isomorphismus“ nannte, lassen sich jedenfalls alle durch Morphotropie erklären.

3. *Von dem Krystalsystem der zu verändernden Verbindung.* Es liegt auf der Hand, dass eine viel grössere formändernde Kraft dazu gehört, einen regulären Krystall zu alteriren, als einen der andern Systeme, weil bei jenem eine blosse Änderung der Winkel, ohne einen Wechsel des Krystalsystems, unmöglich ist.

4. *Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den andern Atomen des Moleküls.* Aus einem oben an-

geführten Beispiele scheint hervorzugehen, dass der Eintritt derselben Gruppe an verschiedenen Stellen des Moleküls dieselbe Axe, aber in verschiedener Weise ändert. Von der grössten Wichtigkeit für die Beantwortung dieser Frage würde die Vervollständigung der krystallographischen Kenntniss der beiden Isomeren des Resorcin, nämlich des Brenzcatechin und Hydrochinon, sein, welche ich daher ausführen werde, sobald es mir gelingt, die betreffenden Substanzen in geeignetem Zustande zu erhalten.

Als sicher ist indess wohl anzunehmen, dass die Krystallformen isomerer Körper stets verschieden sind; und zwar um so mehr, je grösser ihre chemische Verschiedenheit durch die Art ihrer Isomerie ist.

Wenn gewisse Atomgruppen, wie HO und NO₂, nur solche Änderungen herorbringen, dass die neuen Formen noch mit den früheren vergleichbar sind, so entsteht die Frage, ob es nicht auch unter den Metallen solche mit geringer morphotropischer Kraft giebt. Dann müsste eine (Hhaltige) Säure mit dem Salze, welches das betreffende Metall für H enthält, im Verhältniss der Morphotropie stehen. Dies ist in der That der Fall; doch ist die Zahl der, zur Aufsuchung solcher Beziehungen benutzbaren, krystallographisch untersuchten Säuren und Salze eine sehr geringe, weil man nur diejenigen in Betracht ziehen kann, bei welchen Säure, wie Salz wasserfrei krystallisiren.¹⁾

Es liegen aus der Gruppe der aromatischen Säuren zwei Beispiele vor:

1. Die Form der Pikrinsäure (Trinitrophenol) wird durch den Eintritt eines Kalium-Atoms für H nur in einer Richtung geändert. Es ist:

¹⁾ Man kennt noch nicht die Rolle, welche in Verbindung mit anderen Körpern das Wasser in krystallographischer Hinsicht spielt. Dies ist ein specieller Fall der allgemeinen Frage nach dem Zusammenhang der Krysalldform einer molekularen Verbindung mit den Formen der beiden Bestandtheile, einer Frage, auf welche ich in einer späteren Mittheilung zurückzukommen hoffe.

202 Groth: Beziehungen zwischen Krystallform etc.

Pikrinsäure:

a : b : c

$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$: Rhombisch: = 0,937 : 1 : 0,974,

Pikrins. Kalium:

$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OKa$: „ „ = 0,942 : 1 : 1,352.

Ammonium bringt hier dieselbe Änderung hervor, d. h. das Ammoniumsalz ist dem Kaliumsalz isomorph.

2. Aehnlich verhalten sich zu einander Phtalsäure (nach Herrn Scheibler) und saures phtalsaures Ammonium (letzteres nicht sehr genau von Gerhardt gemessen):

Phtalsäure:

a : b : c

$C_6H_4(COOH)(COOH)$: Rhombisch: 0,355 : 1 : 1,363,

Phtals. Ammonium:

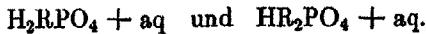
$C_6H_4(COOH)(COOAm)$: „ „ 0,453 : 1 : 1,327.

Kalium und Ammonium haben also eine morphotropische Kraft in Bezug auf die Pikrin- und die Phtalsäure, welche sich mit der von HO und NO_2 vergleichen lässt. Da sie fast in allen Verbindungen isomorph sind, so muss man ihnen eine nahe gleiche specifische morphotropische Kraft zuschreiben. Ob deren Aeusserung allgemein eine ähnliche ist, wie in obigen Fällen, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Dass diese Beziehungen jedoch über den Kreis der hier besprochenen Verbindungen hinaus verfolgt zu werden verdienen, darauf deutet ein Beispiel hin, dessen Kenntniß wir Rammelsberg verdanken (Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 276):

Die beiden Salze:



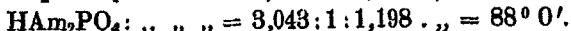
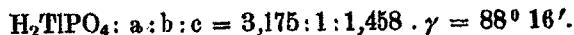
zeigen eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit ihrer Form; dem zweiten ist sicher isomorph das entsprechende Thali umsalz; wir hätten also zu vergleichen, wobei R das Alkalimetall bedeutet:



Die Axenverhältnisse sind für den angegebenen Fall:

- 1) $\text{H}_2\text{RPO}_4 + \text{aq}$: Rhombisch: $a:b:c = 0,934:1:0,657$.
- 2) $\text{HR}_2\text{PO}_4 + \text{aq}$: „ „ „ „ $= 0,931:1:0,782$.

Also eine Morphotropie durch den Eintritt eines zweiten R-Atoms, in ganz derselben Weise, wie oben beim Kalium (Rammelsberg, s. a. a. O., war, um die beiden Salze in das Gewand der Isomorphie zu kleiden, zu der Annahme gezwungen, die Hauptaxe c der einen Substanz müsse mit dem Coefficient $\%$ auf die der andern bezogen werden). — Ebenso verhalten sich zu einander die beiden monoklinen Salze:



Hier ist also ebenfalls nur die Axe c durch die Substitution eines H durch ein Alkalimetall-Atom verändert worden.

Hier bietet sich also, besonders mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Isomorphie und Morphotropie, der weitern Forschung ein weites und ergiebiges Feld dar, auf welches in dieser ersten Mittheilung über den Gegenstand nur hingewiesen werden konnte.

Lithiophorit, ein lithionhaltiges Manganerz;

von

August Frenzel.

In diesem Journal [2] 1, 427 macht v. Kobell auf einen Asbolan von Saalfeld aufmerksam, welcher die blaue Löthrohrflamme ausgezeichnet carminroth färbe und im Spectroskop einen Lithiongehalt wahrnehmen lasse. Das Mineral sei unschmelzbar, komme in blauschwarzen, zum Theil kleinschuppigen und metallisch glänzenden

Massen, zum Theil dicht und matt vor. Beim Feilen nehme es etwas Glanz an, habe schwärzlich grauen Strich und das spec. Gewicht 8,65. Eine vorläufige Analyse ergab 54 p.C. Manganoxyd, 4 p.C. Kobaltoxyd, 0,61 p.C. Kupferoxyd, 23 p.C. Thonerde und 13,4 p.C. Wasser. —

Bereits vor vier Jahren entdeckte ich einen Lithiongehalt in einem für Psilomelan ausgegebenen Mineral aus der Schneeberger Gegend. Diesem ersten Funde folgten bald mehrere von verschiedenen Orten des Erzgebirges, so von Schwarzenberg, Johanngeorgenstadt, Eibenstock und Breitenbrunn. Besagtes Mineral ist aber kein Psilomelan, da es nur etwas mehr als Kalkspath-Härte und das spec. Gewicht 3,14—3,36 besitzt. Die Farbe ist bläulich schwarz, der Strich schwärzlich braun. Es ist amorph; wenig mild; kommt derb, traubig, nierenförmig, in Platten, Schalen, als Ueberzug und in Pseudomorphosen nach Kalkspath vor; sitzt gewöhnlich auf Quarz.

Das Mineral ist zum Theil schalig struirt, die Oberfläche glatt, schimmernd oder matt, auch auf frischem Bruch ist der Glanz nicht stärker!

Im Glaskölbchen giebt es Wasser aus, und entwickelt auf Zusatz von Chlorwasserstoffäsüre Chlor. Vor dem Löthrohr schmilzt es nicht, die Flamme aber wird intensiv carminroth und die Flammenspitze von einem geringen Kupferoxydgehalt grün gefärbt; schon die blaue Flamme des Bunsen'schen Brenners färbt sich von einem Splitterchen prächtig carminroth. Mit Borax und Phosphorsalz bekommt man violettrote Manganperlen, die reducire Phosphorsalzperle lässt Kobalt und Kupfer erkennen.

Das lithionhaltige Manganerz ist ein Zersetzungssproduct und jedenfalls aus umgewandelten Psilomelan hervorgegangen. Die Manganerze unseres Erzgebirges kommen auf Eisensteingängen vor, die im Granit aufsetzen. Der in der Nähe der Gänge befindliche Granit ist etwas aufgelöst und der Feldspath desselben enthält im Spectroskop nachweisbare Spuren Lithion, während der

Glimmer ganz lithionfrei ist. Es lässt sich daher wohl annehmen, dass das sich umwandelnde Manganerz das Lithion aus dem Nebengestein bezogen habe. Hiernach würde sich nur im Erzgebirge das lithionhaltige Manganerz finden lassen und wirklich enthielten auch alle Kupfer- und Kobaltmanganerze von Saalfeld, Rengersdorf in der Lausitz, Schlackenwalde etc., die mir zu Gebote standen, nicht eine Spur Lithion. Vielleicht ist auch das Kobell'sche Stück nicht von Saalfeld, sondern ein erzgebirgisches; das von v. Kobell angegebene spec. Gewicht 3,65 ist übrigens für Asbolan viel zu hoch.

Herr Oberbergrath Breithaupt, welcher vorstehende Charakteristik seit vier Jahren besitzt, belegte das Mineral mit dem Namen „Lithiophorit“ (von Lithion und φέρει tragen) und hatte die Güte, durch Dr. Cl. Winkler zwei Analysen fertigen zu lassen. Das Material hierzu wurde von zwei verschiedenen Fundorten genommen, und ähnliche Resultate erhalten; auch die Kobell'sche Analyse ergiebt keine erhebliche Abweichung. Vorläufig sei nur erwähnt, dass der Lithiongehalt nach beiden Analysen gegen 1,5 p.C. beträgt, der Wassergehalt nach allen drei Analysen ziemlich übereinstimmend gefunden wurde, und nur an Thonerde etwas niedriger ausfiel, gegenüber den 28 p.C. Kobell's. Cl. Winkler fand nämlich nur 10,54 und 15,42 p.C.; dieser immerhin beträchtliche Thonerdegehalt scheint aber gerade für das Mineral bezeichnend zu sein.

Herr Oberbergrath Breithaupt wird in nächster Zeit die Winkler'schen Analysen, welche vom 1. März 1868 und 9. Januar 1869 datiren, zur Veröffentlichung bringen.

Der Lithiophorit ist ein Zersetzungssprodukt, aber doch wohl als neue selbstständige Species zu betrachten, da er kein Gemenge verschiedener Mineralien ist, sich aber von den ihm nahe stehenden und namentlich äußerlich sehr ähnelnden Specien Kupfermanganerz und Kobaltmanganerz scharf und leicht trennen lässt.

Zum Schluss noch folgende Uebersicht:

	spec. Gew.	Härte	Strich	Kobalt- oxyd	Kupfer- oxyd	Wasser
1) Kobaltmanganerz oder Asbolan	2,1—2,2	1—1,5	bläul.-schwarz	19—20	4	21
2) Kupfermanganerz von Saalfeld	3,1—3,2	3,5	bläul.-schwarz	—	14—18	14—18
3) Lithiophorit	3,1—3,3	3,5	schwärzl.-braun	3—4	1—2	18 8,6 (Kobell)

Freiberg, den 16. August 1870.

Ueber den Isotrimorphismus des Zinnoxyds und der Titansäure und über die Krystallformen der Zirconerde;

von

Gustav Wunder.

Zinnoxyd ist, soviel mir bekannt, bis jetzt nur auf einem Wege künstlich krystallisiert erhalten worden, nämlich dadurch, dass man den Dampf von Zinnchlorid zugleich mit Wasserdampf durch eine rothglühende Porcellanröhre führte. Die hierbei sich bildenden Krystalle von Zinnoxyd sind mit denen des Zinnsteins nicht identisch; ihre Grundform ist vielmehr nach Daubrée¹⁾ ein dem rhombischen System angehörendes Prisma; sie gleichen den am Brookit auftretenden Krystallen der Titansäure.

Ich habe mich überzeugt, dass das Zinnoxyd auch in den beiden nicht auf einander beziehbaren tetragonalen Formen, welche die Titansäure am Rutil und Anatase zeigt, künstlich krystallisiert erhalten werden kann, und dass somit zwischen dem Zinnoxyd und der Titansäure ein vollständiger Isomorphismus besteht.

Man erhält Zinnoxyd in der am Rutil, sowie auch am Zinnstein auftretenden Form, wenn man es aus schmelzen-

¹⁾ Compt. rend. 29, 227. — Pharmaceut. Centralbl. 1849, S. 821.

dem Borax, man erhält es in der am Anatas zu beobachtenden Form, wenn man es aus geschmolzenem Phosphorsalz krystallisiren lässt. Es gelingt sehr leicht, die Krystallisation vor dem Löthrohr durch Auflösen von Zinnoxyd in der Borax- oder Phosphorsalzperle zu bewirken.

Zinnoxyd löst sich zwar ziemlich langsam in schmelzendem Borax auf, doch kann man die Perle selbst nach Zusatz beträchtlicher Mengen von Zinnoxyd noch völlig klar blasen, insbesondere wenn man sie einige Zeit der Wirkung der äussersten Spitze des innern Kegels der Löthrohrflamme aussetzt. Führt man die in der Reductionsflamme klar geblasene Perle in den heissesten, nahe an der Spitze des blauen Kegels befindlichen Theil der Oxydationsflamme ein, so bleibt sie klar; lässt man sie aber ganz oder theilweise erkalten, und setzt sie daran nach einige Zeit der Einwirkung entweder der weniger heissen, äussersten Spitze der Löthrohrflamme oder des äusseren Mantels einer gewöhnlichen Brennerflamme aus, so trübt sie sich, und wenn man die Perle erkalten lässt, bevor die Trübung bis zum Undurchsichtigwerden der Perle gesteigert wurde, so erkennt man in ihr unter dem Mikroskop einzelne und zu Gruppen vereinigte, theils nadelförmig, theils lockere, prismatische Krystalle, die in Form und Habitus genau mit denjenigen übereinstimmen, welche Titansäure unter gleichen Umständen liefert und welche, wie Rose zeigte, mit den am Rutil zu beobachtenden identisch sind.

Die Krystalle fallen um so grösser aus, je höherer Temperatur die Perle während der Krystallbildung ausgesetzt wurde, wobei jedoch selbstverständlich die Temperaturgrenze nicht überschritten werden darf, bei welcher sich die Krystalle wieder in der Perle lösen. Sie gehören dem tetragonalen System an und fast durchgängig treten die Combinationen der beiden Prismen OOP und OOPOO mit der Grundpyramide auf. Da das Prisma OOP vorherrscht, so stimmt ihr Habitus nicht sowohl mit dem der Zinnstein- als mit dem der natürlichen Rutilkristalle überein.

Bisweilen erscheinen die Prismen schräg abgeschnitten, was offenbar davon herrührt, dass die Flächen der das Prisma begrenzenden Pyramide nur theilweise ausgebildet sind. Besonders charakteristisch ist das Auftreten von Zwillingskristallen. Den Winkel, welchen die Hauptachsen zweier zu einem Zwillling vereinigten Individuen bilden, fand ich im Mittel = $111^{\circ} 58'$. Derselbe Winkel beträgt am natürlichen Zinnstein $112^{\circ} 10'$, am Rutil $114^{\circ} 28'$. Da die unter dem Mikroskop vorzunehmenden Winkelmessungen die Genauigkeit der mit dem Reflexionsgoniometer ausgeführten nicht erreichen, so kann die geringe Differenz der am künstlich kristallisierten und natürlichen Zinnoxyd beobachteten Winkel nicht befremden.

So lange die Krystalle noch in der Boraxperle eingeschlossen sind, ist eine Winkelmessung an ihnen kaum möglich, da sie in derselben in allen Richtungen durcheinander liegen. Behandelt man indessen die Perle mit warmer Salzsäure, wobei die eingeschlossenen Krystalle unangegriffen bleiben, und spült die letzteren auf eine Glasplatte, so kann man an den horizontal liegenden Zwillingen die Winkel messen.

Unter den Zwillingen beobachtet man oft Durchkreuzungszwillinge; häufiger sind dieselben knieförmig gestaltet; nicht selten ist von den zwei vereinigten Individuen nur das eine über die Zwillingsebene hinaus und zwar bisweilen mit verminderter Dicke fortgewachsen. Das giebt den Krystallen ein sehr charakteristisches Aussehen. Oft ist auch eine grössere Anzahl von Individuen unter Bildung complicirterer Gruppen durch einander gewachsen.

Bringt man Zinnoxyd in der angegebenen Weise in der Phosphorsalzperle zur Krystallisation, so erkennt man unter dem Mikroskop theils quadratische Tafeln, theils Krystalle, die man für reguläre Würfel zu halten geneigt sein könnte. Eine Betrachtung der letzteren in polarisirtem Lichte ergiebt indessen, dass diejenigen, deren Begrenzungsfächen nicht horizontal liegen, zwischen gekreuzten Nicols auf dunklem Grunde hell erscheinen, sie

erweisen sich daher als optisch einaxig und sind somit als Combinationen eines tetragonalen Prismas mit dem basischen Pinakoid aufzufassen. Diese Formen charakterisieren den Anatas. Bisweilen, aber seltener, insbesondere dann, wenn die Krystallisation durch Anwärmen der Perle in dem äusseren Mantel einer Brennerflamme bewirkt wurde, erkennt man neben den quadratischen Tafeln auch die den Anatas charakterisirenden tetragonalen Pyramiden. Diese letzteren erhält man sicher und sehr vollkommen ausgebildet und zwar meist ohne gleichzeitig auftretende prismatische und tafelförmige Krystalle, wenn man die Krystallisation unter Beobachtung der sogleich näher zu bezeichnenden Vorsichtsmassregeln in einer Perle vor sich gehen lässt, die aus einem Gemenge von Borax und Phosphorsalz hergestellt ist.

Aus Perlen, die man durch Zusammenschmelzen von Borax und Phosphorsalz erhält, krystallisiert das Zinnoxyd im Allgemeinen in den den Rutil oder den Anatas charakterisirenden Formen, je nachdem in der Perle der Gehalt an Borat oder Phosphat überwiegt. In einem Glassfuss, der durch Zusammenschmelzen circa gleicher Theile von Boraxglas und metaphosphorsaurem Natron dargestellt wurde, erhielt ich das Zinnoxyd stets noch in der Rutilform; wurde aber einem solchen, nachdem Zinnoxyd in reichlicher Menge unter Anwendung der Reductionsflamme in demselben aufgelöst war, nur noch wenig Phosphorsalz zugesetzt, und wurde hierauf die Perle im heissensten Theile der Löthrohrflamme oder vor dem Gebläse eines Glasblasetisches so lange erhitzt, bis sich am äusseren Rande des die Perle umsschliessenden Platindrahtes Efflorescenzen von Zinnoxyd zeigten, und wurde hiernach die noch klar erscheinende Perle bis zur beginnenden Trübung in den äusseren Mantel einer Brennerflamme gehalten, so füllte sie sich mit den den Anatas charakterisirenden Pyramiden an. Sollte die Perle, was bisweilen vorkommt, beim Erkalten unter Abscheidung eines kristallinischen basischen Natronphosphats undurchsichtig werden, so lässt sich dem durch Zusatz von wenig Phosphorsalz

oder Phosphorsäure leicht vorbeugen, sollten die tafelförmigen Zinnoxydkrystalle auftreten, so fehlt es der Perle an Borax und treten die Rutilformen auf, so fehlt es an Phosphorsalz.

Die so zu erhaltenden Pyramiden zeigen eine überraschende Regelmässigkeit und Vollkommenheit der Ausbildung; nur selten beobachtet man Durchkreuzungszwillinge, meist ist jedes Individuum für sich vollkommen frei ausgebildet. Die Pyramidenflächen zeigen eine schwache, der Basis parallel laufende Streifung. Selten sind die Polenden der Pyramiden durch das basische Pinakoid abgestumpft oder zeigen eine, von einer zweiten Pyramide herführende auf die Flächen aufgesetzte Zuspitzung. Die Krystalle sind vollkommen wasserhell und so durchsichtig, dass man in der Perle unter dem Mikroskop oft nur einen sehr geringen Theil der wirklich vorhandenen Krystalle wahrnimmt. Indem man die trübe Perle mit warmer Salzsäure behandelt, kann man die Krystalle leicht isoliren. Sie ritzen Glas. Spült man die isolirten und gut ausgewaschenen Krystalle auf einer Glasplatte und trocknet sie unter der Schwefelsäureglocke, so kann man unter dem Mikroskop leicht einige Individuen ausfindig machen, welche auf einer Pyramidenfläche horizontal aufliegen. In diesem Falle liegt natürlich die Gegenfläche dieser Pyramidenfläche ebenfalls horizontal und ist somit eine Messung der Winkel möglich, welche die diese Fläche begrenzenden Kantenlinien einschliessen. Ich fand den Winkel, welchen die zwei eine Prismenfläche begrenzenden Polkanten bilden, zwischen 40 und 41° (im Mittel $40^\circ 46'$). An der natürlichen, als Anatas auftretenden Titansäure beträgt der Mittelkantenwinkel der Grundpyramide $136^\circ 36'$, woraus sich der Winkel, den zwei einer Pyramidenflächen angehörigen Polkanten bilden = $40^\circ 35'$ berechnet. Das Auftreten des Zinnoxyds in der Anatasform dürfte somit unzweifelhaft sein.

Es schien mir hiernach von besonderem Interesse, das Verhalten derjenigen Metalloxyde zu schmelzendem Borax und Phosphorsalz genau zu prüfen, welche der Analogie

ihres chemischen Verhaltens wegen einen Isomorphismus mit Zinnoxyd und Titansäure vermuten lassen. Die Formen, welche die hier vor Allem in Betracht kommende Zirkonerde in den Perlen liefert, habe ich bereits früher (dies. Journal, [2] 1, 475) beschrieben, doch habe ich in Folge weiterer Beobachtungen dem bereits Mitgetheilten Folgendes hinzuzufügen:

Die Krystalle, welche Zirkonerde in der Phosphorsalzperle liefern, sind im vorigen Bande dieses Journals Taf. III, Fig. 30 abgebildet; sie sind würfelnahlich gestaltet, und wenngleich sie häufig prismatisch verlängert oder mehr tafelförmig ausgebildet erscheinen, so hielt ich sie doch für dem tesseralen System angehörende Hexaeder, da ich Anzeichen einer durch sie bewirkten doppelten Strahlenbrechung an ihnen nicht beobachten konnte. Als es mir indessen gelang, dadurch, dass ich die Krystallisation in der Perle bei möglichst hoher Temperatur vor sich gehen liess, grössere und insbesondere dickere Krystallindividuen hervorzubringen, überzeugte ich mich, dass sich zwar die annähernd horizontal liegenden Tafeln im polarisirten Lichte indifferent verhielten, dass hingegen die mehr würfelförmig oder prismatisch ausgebildeten Krystalle, sofern keine ihrer Begrenzungsfächen horizontal lagen, in dem durch gekreuzte Nicols dunkel gemachten Gesichtsfelde hell erschienen. Die Krystalle erweisen sich somit als optisch einaxig und müssen demnach als dem tetragonalen System angehörig und zwar als Combinationen eines Prisma mit dem basischen Pinakoid angesehen werden. Behandelt man die mit Krystallen angefüllte Phosphorsalzperle mit heißer Salzsäure, so bleibt neben den Krystallen eine amorphe, glasige Masse ungelöst, welche letztere jedoch durch abwechselnde Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure in Lösung übergeführt werden kann, während die Krystalle selbst unverändert bleiben. Im Uebrigen gleichen die Krystalle in ihrem Äussern vollkommen denjenigen, welche Zinnoxyd und Titansäure unter gleichen Umständen liefern; ich glaube daher, wenngleich ich die am künstlich kristallisierten Zinnoxyd auftretende Pyramide mit einem

Kantenwinkel von circa 136° an den Zirkonerdekristallen nicht beobachten konnte, doch den Beweis geliefert zu haben, dass die Zirkonerde ebenso wie Zinnoxyd und Titansäure aus schmelzendem Phosphorsalz in der dem natürlichen Anatas charakterisirenden Form auftritt. Hierdurch gewinnt die Ansicht, welche den genannten drei Oxyden eine gleiche Constitution und somit der Zirkonerde die Formel ZrO_2 zuschreibt, eine fernere, wesentliche Stütze. Es würde nun die Frage entstehen, ob der zwischen dem Zinnoxyd und der Titansäure nachgewiesene vollständige Isotrimorphismus sich auch auf die Zirkonerde erstreckt?

Die Band 1, Taf. III, Fig. 27, 28 u. 29 abgebildeten Formen, welche die Zirkonerde in der Boraxperle liefert, sind offenbar Aggregate, welche die Grundform nicht erkennen lassen. Man kann jedoch, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, auf das Vollkommenste ausgebildete und bestimmbare Krystallindividuen erhalten, wenn man die mit Zirkonerde reichlich versetzte Boraxperle klar bläst, erkalten lässt, durch Anwärmen trübt und darnach noch einige Zeit stärkerer Hitze aussetzt, wobei die ursprünglich entstandenen kleinen Krystalle wachsen. Auch im Platinlöffel kann man, indem man 1 Theil Zirkonerde und 4 Theile Boraxglas zusammenschmilzt, leicht gut ausgebildete, mikroskopische Krystalle erhalten. Die Krystalle stimmen mit denjenigen, welche Zinnoxyd und Titansäure unter gleichen Umständen liefern, nicht überein; sie gehören nicht wie die des Rutils dem tetragonalen System an. Man möchte beim ersten Anblick geneigt sein, sie für monoklinoëdrisch zu halten, doch lassen sie sich auch als rhombische Krystalle mit unvollständiger Flächenausbildung auffassen, und einige Winkelmessungen, die ich vorgenommen habe, deuten darauf hin, dass sie sich als auf die am Brookit beobachteten Formen beziehbar erweisen werden. Näheres über diesen Gegenstand, sowie über die Formen einiger anderer hier in Betracht zu ziehender Oxyde denke ich in Kurzem mittheilen zu können.

Ueber neue Platinderivate der Phosphorbasen;
von

A. Cahours und H. Gal.

(Im Auszuge aus Compt. rend. 70, 897 ff. u. 1880 ff.)

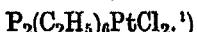
Die Verfasser haben aus Platinchlorid und Triäthylphosphin mehrere neue organische Phosphor und Platin enthaltende Verbindungen gewonnen, über deren Darstellung, Eigenschaften und Verhalten sie Folgendes mittheilen.

Als wir in einem Kolben eine wässerige Lösung von Platinchlorid mit Triäthylphosphin in geringem Ueberschuss versetzten und das Gemisch zum Sieden erhitzten, entstand zuerst ein röthlicher Niederschlag, welcher bald wieder verschwand, und nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bis zu einer grösseren Concentration schieden sich hellgelbe Krystalle aus.

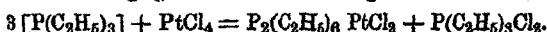
Dieselben sind in reinem Wasser ganz, in kaltem Alkohol fast unlöslich, lösen sich aber in siedendem Alkohol in ziemlicher Menge. Aus dieser heiss gesättigten Lösung setzt sich die Substanz beim Erkalten in schönen leicht zerbrechlichen schwefelgelben Prismen ab.

Die Verbindung wird auch von Aether ziemlich leicht gelöst und krystallisiert daraus bei langsamer Verdunstung in dicken, harten, durchsichtigen Prismen von bernstein-gelber Farbe. Sie hat 1,5 spec. Gewicht bei $+10^{\circ}$, schmilzt bei 150° und erleidet bei 250° noch keine Zersetzung.

Die Analyse derselben ergab die Zusammensetzung:



Ihre Bildung geschieht nach folgender Gleichung:



¹⁾ Cahours und Gal geben die Formel: $P(C_4H_5)_3PtCl$, indem sie sich der alten Atomgewichte bedienen. In diesem Referate sind durchweg die neueren Atomgewichte gebraucht, was eine Verdoppelung der im Original sich findenden Formeln nötig gemacht hat. (H. K.)

214 Cahours u. Gal: Ueber neue Platinderivate

Wir haben ferner gefunden, dass diese Verbindung auch durch directe Vereinigung von Triäthylphosphin mit Platinchlorür entsteht, welche Darstellung einige Vorsicht erfordert (weshalb? geben die Verf. nicht an. D. Red.).

Wird die absolut-alkoholische Lösung dieser gelben Substanz mit einer alkoholischen Lösung von Brom- oder Jodkalium, von Kaliumsulfhydrat, essigsaurem Kali etc. digerirt, so beginnt nach und nach Chlorkalium sich auszuscheiden, und die schliesslich davon abfiltrirten Lösungen geben beim Verdampfen gut krystallisirende Verbindungen, welche Brom, Jod etc. an Stelle des Chlors enthalten.

Das Bromid krystallisiert in glänzenden, hellgelben Prismen, die Jodverbindung in lebhaft orangefarbenen Prismen. — Das Sulfhydrat bildet bernsteingelbe, durchsichtige, lange Nadeln, die essigsaurer Verbindung farblose, voluminöse schöne durchsichtige Prismen.¹⁾

Obige gelbe Verbindung vereinigt sich direct mit einem Molekül Brom zu einer kleine, lebhaft orangerothe Krystalle bildenden Substanz, welche selbst bei Siedhitze sich kaum in Alkohol löst. — Ein gleiches Verhalten zeigt jene Verbindung gegen Jod, womit sie in langen, seideglänzenden, gelben Nadeln krystallisirende Producte liefert.

¹⁾ Die Verf. bemerken an dieser Stelle ihres Aufsatzen (Compt. rend. 70, 901): „Nachdem wir so die Constitution des gelben Körpers festgestellt haben, etc.“ Dieser Satz ist unverständlich. Unter Constitution kann hier doch kaum etwas anderes verstanden werden, als chemische Constitution. Die Verf. haben aber bis dahin außer Feststellung der Thatsache, dass in dem gelben Körper das Chlor durch Brom etc. ersetzt werden kann, keinen Versuch angestellt, woraus sie einen Schluss auf die Constitution ableiten könnten, noch überhaupt auch an keiner Stelle sich darüber ausgesprochen, wie sie sich die in Rede stehende Verbindung constituirt denken. Die einzige dahin zielende Ausserung, welche sich am Schluss der ersten Abhandlung S. 903 findet, ist die, dass die Verbindung eine ähnliche Zusammensetzung habe, wie das sogenannte grüne Magnus'sche Platinsalz: $(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}_2$. Wie sie dieses letztere sich constituirt denken, wird aber auch nicht gesagt. (Vergl. die nächste Abhandlung über die chemische Constitution dieser Phosphor und Platin enthaltenden Verbindungen.)

Beim Ueberhitzen mit Ammoniak und zusammengesetzten Ammoniaken in hermetisch verschlossenen Röhren liefert sie krystallisirende Producte von nicht näher ermittelter Zusammensetzung.

An und für sich in Wasser unlöslich, geht die gelbe Substanz doch leicht in Lösung, wenn man sie nach Zusatz einer angemessenen Quantität Triäethylphosphin damit kocht; dabei entsteht die weiter unten beschriebene krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $[P(C_2H_5)_3]_4PtCl_2$.

Bei der Darstellung der zuvor beschriebenen gelben Substanz mittelst Triäethylphosphin und Platinchlorid bildet sich immer bald in grösserer, bald in geringerer Menge je nach dem Verhältniss, in welchen man jene beiden Stoffe auf einander einwirken lässt, noch eine zweite, mit jener gleich zusammengesetzte, weisse krystallinische Verbindung, welche durch Aether, worin sie unlöslich ist, von dem gelben Körper leicht getrennt werden kann.

Dieselbe kann auch direct aus dem gelben Körper erhalten werden, wenn man die alkoholische Lösung desselben mehrere Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Die Umwandlung ist eine vollständige.

Sie entsteht ferner aus dem im Wasser löslichen Producte der Vereinigung des gelben Körpers mit Triäethylphosphin nach längerem Erhitzen mit Wasser auf 100°, oder auch, wenn man die ätherische Lösung des gelben Körpers tropfenweise mit Triäethylphosphin versetzt, wobei sie sich als krystallinischer weisser Niederschlag abscheidet.

Diese weisse Verbindung ist in Wasser und Aether unlöslich, wird aber von kochendem Alkohol gelöst, und setzt sich daraus beim Erkalten in kleinen Prismen ab.

Wie die gelbe Substanz verbindet sich auch diese weisse Verbindung direct mit einem Molekül Brom.

Es ist oben erwähnt, dass die durch Einwirkung von Triäethylphosphin auf Platinchlorid resultirende gelbe Verbindung beim Kochen mit Wasser und einer hinlänglichen Menge von Triäethylphosphin sich mit letzterem direct

216 Cahours u. Gal: Ueber neue Platinderivate etc.

vereinigt zu einer in Wasser löslichen krystallinischen Verbindung von der Zusammensetzung: $[(C_2H_5)_3P]_2PtCl_2$.

Dieselbe krystallisiert bei Anwendung von wenig Wasser und beim raschen Verdunsten der erhaltenen wässerigen Lösung in farblosen Nadeln aus, welche auch nach dem Trocknen eine gewisse Weichheit besitzen. Gleich nach ihrer Darstellung lösen sich die Krystallnadeln in kaltem Wasser wieder vollständig auf, aber schon nach kurzer Zeit verlieren sie diese Eigenschaft mehr und mehr, und es hinterbleibt die zuvor beschriebene in Aether unlösliche weisse Substanz, welche mit der gelben gleiche Zusammensetzung hat.

Dieselbe Zersetzung unter Ausgabe von Triäthylphosphin erfährt jene Verbindung sehr rasch beim Erhitzen auf 100° , ähnlich wie das Reiset'sche Platinsalz sich beim Erhitzen in Ammoniak und eine mit dem Magnus'schen Salze isomere Verbindung spaltet.

Wird obige Verbindung mit Silberoxyd und Wasser behandelt, so resultirt eine stark alkalische Flüssigkeit, welche beim Neutralisiren mit Salzsäure wieder die Substanz $[(C_2H_5)_3P]_2PtCl_2$ liefert. —

Platinchlorid erzeugt damit einen kastanienbraunen Niederschlag, der selbst in kochendem Alkohol nur wenig löslich ist; beim Erkalten setzt sich dieses Platindoppelsalz in kleinen, braunen Kryställchen ab. Es hat die Zusammensetzung: $[(C_2H_5)_3P]_2PtCl_2 + PtCl_4$.

Goldchlorid bildet damit einen schön gelben krystallinischen Niederschlag, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, die Zusammensetzung: $[(C_2H_5)_3P]_2PtCl_2 + 2 AuCl_3$ hat.¹⁾

¹⁾ Cahours und Gal haben außerdem noch das Verhalten des Chlorpalladiums und Goldchlorids gegen Triäthylphosphin, sowie auch gegen Trimethylphosphin und Triäthylarsin beschrieben. Diese Versuche sollen im Auszuge in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden.

(D. Red.)

Ueber die chemische Constitution obiger
Phosphorplatinverbindungen;

von

H. Kolbe.

Durch die in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche haben die Herren Cahours und Gal die Wissenschaft mit einigen interessanten Thatsachen bereichert, sich dabei aber auf eine nackte Aneinanderreihung ihrer Beobachtungen beschränkt, ohne irgend einen leitenden Gedanken beizufügen, und ohne mit einem Worte sich darüber auszusprechen, wie sie sich die entdeckten Platin-phosphorverbindungen constituiert denken, noch auch wie man sich die Isomerie der zwei von ihnen beschriebenen gleich zusammengesetzten Körper erklären könne.

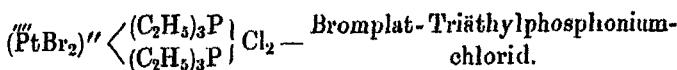
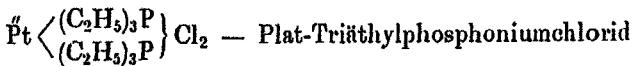
Ich glaube mich deshalb nicht des Einfalls in fremdes Gebiet schuldig zu machen, wenn ich an ihrer Statt jene Lücke auszufüllen versuche.

Die erste hier zu beantwortende Frage ist die, wie hat man sich die durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Platinchlorid neben dem Triäthylphosphindichlorid entstehende gelbe Verbindung constituiert zu denken? Bei rein empirischer Betrachtung derselben bieten sich der Möglichkeiten ihrer Zusammensetzungweise mehrere. Wenn man sich indess vergegenwärtigt, dass dem Platinchlorid $PtCl_4$ beim Zusammenkommen mit Triäthylphosphin zwei Atome Chlor entzogen werden (unter Bildung von Triäthylphosphindichlorid), so ist einleuchtend, dass die in Frage stehende gelbe Substanz das zweiwerthige Platin (des Platinchlorürs $Pt''Cl_2$) enthält.

Die einfachste Art der Vereinigung von diesem Platinchlorür mit Triäthylphosphin ist die, dass zwei Atome des letzteren, in die beiden Affinitäten des zweiwerthigen Platinatoms sich theilend, damit das Dichlorid des Platin-derivats von zwei Atomen Phosphammonium bilden, welche durch das untheilbare Platinatom zu einem Ganzen, und

zwar zu einem zweiwerthigen Radical, vereint sind. Diesem Gedanken möge die Formel: $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Cl}_2$ einen symbolischen Ausdruck geben, man würde dem entsprechend die gelbe Verbindung Plat-Triäthylphosphoniumchlorid nennen können.

Cahours und Gal geben an, dass sich jene Verbindung direct mit Brom vereinige, haben jedoch das Product nicht analysirt, noch überhaupt weitere Versuche damit angestellt. — Vermuthlich geht das zweiwerthige Platin in Folge der Addition von ein Molekül Brom zu jener Verbindung in das vierwerthige Platin über, und das zweiwerthige Radical (PtBr_2)" spielt in dem Producte dieselbe Rolle, welche das zweiwerthige Platin für sich in der gelben Verbindung hat, was nachstehende Formeln veranschaulichen mögen:



Cahours und Gal haben, gewiss mit Recht, jene gelbe Verbindung, das Plat-Triäthylphosphoniumchlorid, mit dem sogen. grünen Magnus'schen Ammoniak-Platin-salz verglichen, welches durch directe Vereinigung von Platinchlorür und Ammoniak entsteht, ohne jedoch darüber eine Meinung zu äussern, wie sie letztere Verbindung sich constituirt denken.

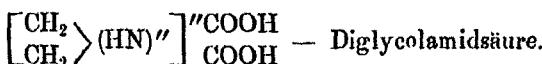
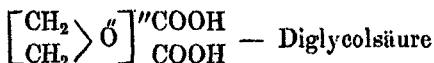
Vor ohngefähr 15 Jahren habe ich über die chemische Constitution der gesammten damals bekannten Ammoniak-Platinbasen eine Hypothese aufgestellt, welche von Chr. Grimm ausführlich dargelegt¹⁾), und auch experimentell weiter zu begründen²⁾ versucht ist. Seit jener Zeit haben sich unsere Ansichten über viele Gegenstände wesentlich geändert; so betrachten wir gegenwärtig das

¹⁾ Handwörterbuch der Chemie, 6, 548 ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 99, 67 ff.

Platin als vierwerthiges Element und nehmen sein Atomgewicht doppelt so gross an wie früher. Schon dieser Fortschritt allein macht eine Änderung der früheren Betrachtungsweise über die Constitution jener Platinbasen nothwendig.

Wir haben seitdem ferner erkannt, dass ein zweiwerthiges Element mit zwei andern zweiwerthigen Radicalen in der Weise sich zu vereinigen vermag, dass daraus ein neues zusammengesetztes zweiwerthiges Radical hervorgeht. Dahin gehören z. B. die Radicale der Diglycolsäure und der Diglycolamidsäure, welche beide je zwei Atome Methylen im ersten Falle mit Sauerstoff, im zweiten Falle mit dem zweiwerthigen Imid verbunden enthalten:



Auf Grund dieser Fortschritte der Chemie erachte ich eine Modifizirung meiner früheren Ansichten über die Constitution der Ammoniakplatinbasen für geboten, und halte bezüglich des sogen. Magnus'schen grünen Platinsalzes sogar eine von der früheren ganz verschiedene Auffassung für motivirt.

Die Bildungsweise und das chemische Verhalten des Magnus'schen Salzes stehen in vollem Einklange mit der Vorstellung, dass es eine Verbindung von 2 Atomen Chlor mit dem durch Vereinigung des zweiwerthigen Platins mit 2 Atomen Ammoniak entstandenen zweiwerthigen Plat-

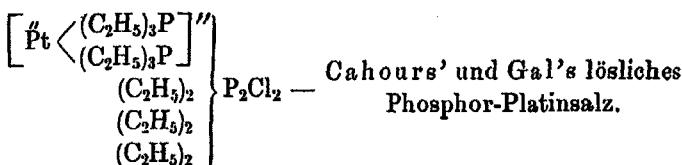
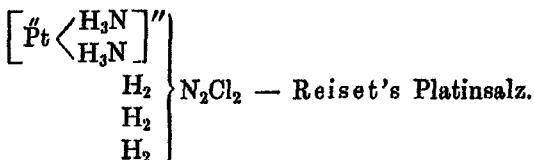
Diammonium: $\text{Pt} \left\langle \begin{matrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{matrix} \right\rangle$ ist.

In diesem Sinne würde es obiger Phosphorplatinverbindung, nämlich dem gelben Plat-Triäthylphosphoniumchlorid, entsprechend zusammengesetzt sein.

$\text{Pt} \left\langle \begin{matrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{matrix} \right\rangle \text{Cl}_2$ — Magnus' grünes Platinsalz

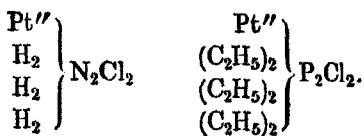
$\text{Pt} \left\langle \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \end{matrix} \right\rangle \text{Cl}_2$ — Gelbes Platinsalz von Cahours und Gal.

Wie aus jenem Magnus'schen Salze durch Behandlung mit Ammoniak die sogen. Reiset'sche Verbindung hervorgeht, welche die Elemente von 2 Atomen Ammoniak mehr enthält als jene, und welche sich am Einfachsten als ein Diammoniumdichlorid auffassen lässt, worin das Radical $\text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle$ die Stelle von zwei Wasserstoffatomen einnimmt, so dürfte auch der von Cahours und Gal beschriebenen Phosphorplatinverbindung, welche durch Vereinigung jenes gelben Phosphorplatsalzes mit 2 Atomen Triäthylphosphin entsteht, eine analoge Constitution zuzuschreiben sein. Folgende Zusammenstellung der beiden Formeln liefert hierzu den kürzesten Commentar:

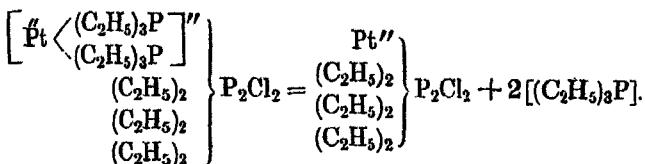
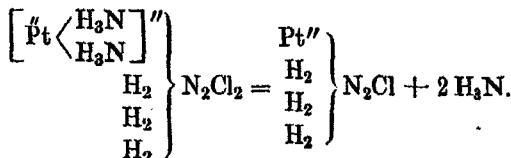


Wird das oben genannte Reiset'sche Platinsalz für sich erhitzt, so zersetzte es sich, wie bekannt, in Ammoniak und eine mit dem Magnus'schen grünen Salze isomere gelbe, in Wasser wenig lösliche Verbindung (muthmaasslich das Platin-Diammonium-Dichlorid), welche, zugleich neben dem Magnus'schen Salze, auch beim Digeriren von Platinchlorür mit Ammoniak entsteht.

Unter fast gleichen Verhältnissen haben Cahours und Gal die mit dem gelben Platin-Triäthylphosphoniumchlorid isomere weisse, ebenfalls in Wasser schwer lösliche Verbindung erhalten, welche sich als Platin-Hexäthyldiphosphoniumchlorid betrachten lässt. Die muthmaassliche Analogie in der Zusammensetzungswise beider Substanzen spricht sich in nachstehenden Formeln aus:



Ihre Entstehung wird leicht durch folgende Formeln interpretirt:



Man nehme das Obige für einen Versuch, das nachzuholen, was Cahours und Gal zu thun versäumt haben. Ob die von mir gegebene Erklärungsweise richtig oder falsch ist, darüber lässt sich schon deshalb nicht discutiren, weil die thatsächlichen Unterlagen, welche Cahours und Gal gegeben haben, dürftig sind und jedenfalls nicht ausreichen, damit eine Ansicht fest zu begründen.

Hätten Cahours und Gal selbst jene Isomerie zu erklären versucht und überhaupt sich eine Vorstellung von der chemischen Constitution obiger Verbindung gemacht, so würden sich in ihrer Abhandlung gewiss manche experimentelle Aufschlüsse finden über Fragen, deren Beantwortung für jenen Zweck von Bedeutung ist, wofür sie aber, wie es scheint, kein Verständniss gehabt haben.

Ueber Isotaurin;

von

Max Kind.

(Vorläufige Notiz.)

Im Zweifel darüber, ob die von mir aus Chloräthylchlorür und neutralcm schwefligsauren Natron dargestellte Chloräthylschwefelsäure (Zeitschr. Chem. 1869, S. 165) mit der von Prof. Kolbe aus Isäthionsäure und Phosphorchlorid erhaltenen identisch oder isomer sei, habe ich aus der ersterer Taurin oder die demselben entsprechende isomere Verbindung darzustellen versucht. Das trockene Silbersalz der Säure wurde mit concentrirtestem wässrigen Ammoniak circa sechs Stunden auf 110° erhitzt, die Flüssigkeit durch Abdampfen vom überschüssigen Ammoniak befreit, mit Schwefelwasserstoff behandelt und vom entstandenen Schwefelsilber abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Zerstörung von etwa gebildetem Amid des Taurins so lange mit Barytwasser gekocht, bis kein Ammoniageruch mehr zu bemerken war, und vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit. Aus der stark eingegengten Flüssigkeit füllte absoluter Alkohol eine undeutlich kry-stallinische weisse Masse, deren Analyse zu der Formel $C_2(H_4 \cdot H_2N)SO_2OBa$ führte. Fällt man den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, so erhält man beim Eindampfen unter theilweiser Zersetzung kleine wetzsteinartig geformte Krystalle, deren Analyse sehr annähernd der Formel $C_2(H_4 \cdot H_2N)SO_2OH$ entspricht. Abweichende Krystall-form und Löslichkeit, sowie der in der Bildung des oben erwähnten Barytsalzes ausgesprochene saure Charakter unterscheiden diese Substanz wesentlich vom Taurin. Ich werde über dieses Isotaurin in kürzester Zeit ausführlicher berichten.

Leipzig, den 13. August 1870, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Amidosulfophenol;

von

L. Glutz u. L. Schrank.

(Vorläufige Notiz.)

Die allgemein anwendbare Methode, die Chloride der organischen Schwefelsäuren in die zugehörigen Sulfhydrate überzuführen, ermöglicht, die dem Amidophenol correspondirende Schwefelverbindung, das Amidosulfophenol $C_6H_4(NH_2)SH$ darzustellen. Den beiden isomeren Amidophenolen werden auch zwei verschiedene Amidosulfophenole entsprechen.

Wir sind von der Sulfanilidsäure und der Nitrophenylschwefelsäure ausgegangen. Die der letztern entsprechende Amidophenylschwefelsäure ist, wie aus den Arbeiten von R. Schmitt (Ann. Chem. Pharm. 120, 129) hervorgeht, verschieden von der Sulfanilidsäure.

Zu dem Zwecke haben wir vorerst versucht die Chloride der genannten Säuren darzustellen.

Auf beide Säuren wirkt Phosphorperchlorid bei höherer Temperatur ein. Ob die Anilidschwefelsäure das gewünschte Chlorid $(C_6H_4NH_2)SO_2Cl$ liefert, lassen wir vorläufig dahin gestellt sein, indem die Untersuchung darüber noch nicht beendigt ist.

Das Chlorid der Nitrophenylschwefelsäure entsteht leicht und in reichlicher Menge. Da sich dasselbe ohne Zersetzung nicht destilliren lässt, so wurde nach beendigter Einwirkung des Phosphorchlorides die ganz hart gewordene Masse mit Wasser behandelt, das zurückgebliebene, unlösliche, feste Chlorid getrocknet und aus Aether umkrystallisiert.

Das Nitrophenylschwefelsäurechlorid $(C_6H_4NO_2)SO_2Cl$ krystallisiert bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung in grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen. Es ist in Wasser ganz unlöslich, wird von kochendem Alkohol aufgenommen, aber dabei theilweise unter

224 Glutz u. Schrank: Ueber Amidosulfophenol.

Salzsäurebildung zersetzt. Aus einer benzolischen Lösung nimmt das Chlorid bei langsamer Verdunstung in prachtvollen Prismen feste Form an. Es schmilzt schon weit unter 100°.

Das gereinigte Chlorid unterliegt mit Zinn und concentrirter Salzsäure einer sehr heftigen, kaum zu mässigenden Reduction.

Unter noch nicht genau festgestellten Umständen entsteht dabei entweder ein Reductionskörper, dessen Zinndoppelsalz in Wasser leicht löslich ist oder ein zweiter, dessen Zinnverbindung als weisse, harte, kaum krystallisierte, in kaltem Wasser unlösliche Masse sich alsbald ausscheidet.

Bis jetzt haben wir nur das erste Product etwas näher untersucht und constatirt, dass es die Salzsäure-Verbindung des Sulfamidophenols ($C_6H_4NH_2$)SH · HCl ist. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff krystallisiert aus dem sehr stark eingeengten Filtrat diese Verbindung in kleinen, weissen, weichen Nadeln aus.

Das salzaure Amidosulfophenol ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich, an der Luft beständig und bei höherer Temperatur unter theilweise Verkohlung in perlmutterglänzenden, blätterigen Nadeln sublimirbar.

Auf Zusatz von Alkalien zu der wässrigen Lösung der salzauren Verbindung scheidet sich die freie Basis in öligen Tropfen aus.

Kohlensaure und essigsaure Alkalien bewirken dieselbe ölige Ausscheidung wie die freien Alkalien.

Quecksilberchlorid bewirkt einen weissen, flockigen Niederschlag, der in kurzer Zeit in rosettenförmig aneinander gelagerten Krystallen sich ansammelt.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen hellgelben, flockigen Niederschlag und essigsaures Kupferoxyd eine graugelbliche Ausscheidung.

Auf Zusatz von Eisenchlorid setzt sich nach einiger Zeit ein Oxydationsproduct in kleinen zusammenhängenden Wärzchen ab.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Bromnitrobenzolsulfosäure und einige
Derivate derselben;

von

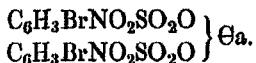
F. G. Fricke.

(Vorläufige Mittheilung.)

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Clemm (Ber. Berl. chem. Ges. 1870, S. 128) behandelte ich zur Darstellung von Bromdinitrobenzol Monobrombenzol mit rauchender Schwefelsäure und erhitzte dann die Lösung längere Zeit mit rother rauchender Salpetersäure. Die Reaction ist sehr heftig, weshalb man die Lösung des Brombenzols in Schwefelsäure nur höchst vorsichtig und allmählich in die rauchende Salpetersäure eintragen darf. Giesst man nun die so erhaltene Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher, in Alkohol gelöst, aus demselben in weissen Blättchen auskrystallisiert, die bei 72° schmelzen.

Die Flüssigkeit, aus welcher der weisse Niederschlag sich abgesetzt hat, verdampft man auf dem Wasserbade soweit wie möglich, um die Salpetersäure zu verjagen, löst den beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand in Wasser, verdampft noch einmal und neutralisiert dann die wässerige Lösung desselben mit Schlemmkreide. Die von dem Gypse abfiltrirte Flüssigkeit lässt man auf dem Wasserbade wieder bis zur Trockne eindampfen, und behandelt den Rückstand mit Alkohol. Es bleibt hierbei der ursprünglich in Lösung gebliebene schwefelsaure Kalk zurück. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich bei nicht zu raschem Verdunsten schöne Krystalle in Form

von goldgelben Blättchen aus. Nach der ausgeführten Analyse sind diese das Kalksalz der Bromnitrobenzolsulfosäure (Bromnitrophenylschwefelsäure) nach der Formel:



Die Bromnitrobenzolsulfosäure krystallisiert in schmutzig weissen, feinen, zu Warzen gruppirten Nadeln, welche an der Luft bald zerfließen, in Wasser leicht, in Alkohol, Aether, Chloroform nicht oder schwer löslich sind. Man stellt sie am zweckmässigsten dar, indem man das Kalksalz derselben in Alkohol löst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und den entstandenen schwefelsauren Kalk abfiltrirt. Das Filtrat dampft man ein bis zur Verjagung des Alkohols und schüttelt den Rückstand nach Zusatz von etwas Wasser mit Aether. Nach einem Stehen kann man drei Flüssigkeitsschichten unterscheiden; die unterste ist Schwefelsäure, in dem zugesetzten Wasser gelöst, die mittlere eine Lösung der Säure in Aether, die oberste überschüssiger Aether. Verdunstet man die abgeschiedene ütherische Lösung der Bromnitrobenzolsulfosäure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man sie in oben angeführter Form. Sollte ihr noch Schwefelsäure anhaften, so kann man das Verfahren noch einmal wiederholen.

Sehr leicht erhält man die Sulfosäure krystallisiert, wenn man die Schwefelsäure durch Aether nicht oder nicht ganz entfernt hat. Sie krystallisiert dann in grossen, langen, bräunlichen Nadeln, die bei gewöhnlicher Zimmerwärme schmelzen, bei niederer Temperatur jedoch sich wieder bilden. Stellt man die zerflossenen Krystalle in Eis, so krystallisiert die Verbindung wieder so schnell, dass man keine gut ausgebildeten Individuen erhält.

Kocht man die noch mit Schwefelsäure verunreinigte Sulfosäure mit Bleiweiss, um die Schwefelsäure zu entfernen und scheidet das sich mit der organischen Säure verbundene Blei durch Schwefelwasserstoff ab, so wird dadurch auch die Säure zersetzt.

Einwirkung von Ammoniak auf Bromnitrobenzolsulfosäure.

Erhitzt man eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung ca. 6 Stunden lang mit dem Kalksalze obiger Säure bei einer Temperatur von 120° im zugeschmolzenen Glasrohr und verdunstet den Röhreninhalt mit der Bunsen'schen Luftpumpe, so erhält man das Kalksalz der Amidonitrobenzolsulfosäure in schwärzlich-braunen, scharfkantigen, zu Kreuzen und Sternen gruppierten Krystallen, welche die Form des Durchschnittes einer Linse zeigen. Das Salz ist in Alkohol und Aether schwer, in einer Mischung von Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. In Chloroform ist es fast ganz unlöslich.

Einwirkung von Kali auf Bromnitrobenzolsulfosäure.

Lässt man eine concentrirte alkoholische Kalilösung auf bromnitrobenzolsulfosauren Kalk im zugeschmolzenen Glasrohr bei $125-130^{\circ}$ 7—8 Stunden lang wirken, so erhält man eine schon im Glasrohr gut krystallisierte gelbliche Masse. Aus der alkoholischen Lösung dieser Substanz gewinnt man hübsche gelbe Krystalle von an einem Ende zugespitzten Täfelchen, welche aber nicht, wie ich erwartete, oxynitrobenzolsulfosaurer Kalk, sondern bromnitrobenzolsulfosaurer Kali waren. Die Vertretung des Br durch OH in der Säure scheint also nicht möglich, oder doch sehr schwierig zu sein.

Einwirkung von Anilin.

Wirkt reines Anilin bei einer Temperatur von 200° 7—8 Stunden lang auf Bromnitrobenzolsulfosäure ein, so erhält man eine schwarze, schon im Glasrohr erstarrende Masse. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe, welche selbst bei sehr bedeutender Verdünnung durch Wasser nicht verschwindet. In kaltem Wasser ist die Masse schwer, in kochendem ziemlich leicht mit derselben Farbe löslich. Die heisse wässrige Lösung hinterlässt nach dem Kochen mit Knochenkohle beim Verdunsten einen rosa gefärbten Rückstand, der sich in

Alkohol löst und aus demselben in fleischfarbenen, zu Sternchen gruppirten mikroskopischen Nadeln krystallisiert. Diese Verbindung wird Anilidonitrobenzolsulfosäure $C_6H_3\left(\frac{C_6H_5}{H}N\right)NO_2SO_2OH$ oder das Anilinsalz derselben sein. Eine Analyse konnte ich noch nicht ausführen. Die wässrige Lösung des Röhreninhalts reagirt stark auf Brom, ein Beweis, dass dieses ausgetreten ist.

Ich bin eben damit beschäftigt, die Verbindung $C_6H_3BrNO_2SO_2OH$ durch nascente Wasserstoff in die Verbindung $C_6H_4NO_2SO_2CH$, und diese dann in $C_6H_4NH_2SO_2OH$ überzuführen, um zu sehen, ob letztere mit einer der beiden bis jetzt bekannten Amidophenylschwefelsäuren (Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure aus Nitrophenylschwefelsäure) identisch oder isomer ist.

Aus der durch Behandeln von Bromnitrobenzolsulfosäure mit Ammoniak erhaltenen Amidonitrobenzolsulfosäure lässt sich wahrscheinlich eine Diamidobenzolsulfosäure darstellen. Versuche in dieser Richtung hin behalte ich mir vor.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Krystallwasser¹⁾;

von

Fr. v. Kobell.

(Aus den Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München,
Juni 1870.)

Der Begriff von Krystallwasser ist von jeher ein wenig bestimmter gewesen und die Deutung dieses Wassers willkürlich und unklar. Es geht dieses schon daraus hervor, dass man das leichte Entweichen als Kennzeichen solchen Wassers angibt, dabei aber die Grenzen der Temperatur,

¹⁾ In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte. (D. Red.)

die das Entweichen veranlasst, sehr weit aus einander gesetzt findet, von 0° bis über 200° . Zugleich sind manche bezüglichen Verhältnisse unberücksichtigt geblieben, worauf ich in einem früheren Aufsatz über das Wasser der Hydro-silicate¹⁾ hingewiesen habe. Ich will das dort Erwähnte in nachfolgenden Sätzen noch näher begründen und erörtern.

1) Es ist wohl unbestreitbar, dass die Species einer chemischen Verbindung, wenn man ihr einen Bestandtheil ganz oder partiell entzogen hat, nicht mehr dieselbe Species ist, die sie vorher war. Sie ist eine andere geworden oder unter Umständen auch ein Gemenge mehrerer anderer Species. Ebenso ist eine Species, welcher man einen Bestandtheil zugeführt hat, den sie vorher nicht oder nicht in einer solchen Quantität besass, eine andere Species geworden als sie vor diesem Zuführen war.

Dieses an und für sich klare Verhältniss bestätigt der Wechsel der Krystallisation, welcher dabei mit der veränderten Mischung eintritt. Der rhombisch krystallisirende Pyrolusit wird, wenn ihm durch Glühen Sauerstoff entzogen wird, zum quadratisch krystallisirenden Hausmannit, das hexagonal krystallisirende Eisenoxyd wird durch Glühen mit Kohle, wobei es ebenfalls Sauerstoff abgiebt, zu Eisenoxydoxydul, welches tresseral krystallisiert, das klinorhom-bische Glaubersalz wird durch Entziehung seines Wassers zum rhombisch krystallisirenden Thenardit und ebenso die klinorhom-bische Soda durch den Wasserverlust beim Verwittern zum rhombisch krystallisirenden Thermonatrit. Das bei -10° krystallisirende klinorhom-bische Hydrat des Chlornatriums zerfällt mit dem Wasserverlust schon bei 0° in Würfel des Chlornatriums.

2) Es ist daher eine Hydrat-Species A, welcher man das sogenannte Krystallwasser entzogen hat, nicht mehr die Species, die sie war, sie ist eine andere B geworden, und das Krystallwasser von A gehört ebenso zur Constitution dieser A Species, wie alles Wasser, welches sie

¹⁾ Dies Journ. 1869, 107, 159.

enthält, und zwar zur chemischen Constitution, denn als einen physischen Appendix kann man es nicht ansehen, wie das hygroscopische Wasser, dessen Menge sich mit dem Feuchtigkeitszustand der Luft fortwährend ändert.

Wenn man daher das Wasser, welches zum Bestehen einer Verbindung nothwendig ist, Constitutionswasser nennt, so ist für das Glaubersalz alles enthaltene Wasser Constitutionswasser, denn ohne dieses kann die Verbindung Glaubersalz nicht bestehen. Beim Verwittern dieses Salzes, ehe es zum wasserfreien Thenardit wird, bildet sich noch ein anderes Hydrat, Beudant's Exanthalose mit der Formel $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$; dabei gehen also vom Glaubersalz 8 At. HO fort, offenbar als sogenanntes Krystallwasser, aber das bleibende Exanthalose ist nicht mehr Glaubersalz, sowenig als der wasserfreie Thenardit Exanthalose ist. Man verwechselt also hier Species, wenn man die Constitution des Glaubersalzes in der Constitution des Exanthalose und die des Exanthalose in der des Thenardit sehen will. Es ist gewiss, dass gar oft der gesammte Wassergehalt einer Hydrat-Species sich nicht in eine befriedigende Formel fügt; construirt man aber diese nur mit einem Theil des Wassers und schreibt den Ueberschuss einfach mit der Zahl seiner Atome nebenhin, so geschieht es nur, weil man nicht weiss, wie dieser Ueberschuss in den näheren Verband zu bringen ist, und weil man ihn doch nicht ignoriren kann. Das ist aber kein Grund, solches nicht unterzubringende Wasser als von eigenthümlichem Charakter zu bezeichnen, als nicht zum Wesen der betreffenden Verbindung gehörig, als ein indifferentes Einmengsel. Man kann mit derlei Formeln nur sagen wollen, was bei Zersetzung einer wasserhaltigen Species wird oder werden kann; natürlich bleibt ohne Angabe der dabei wirkenden Temperatur auch diese Darstellung mangelhaft.

3) Wenn das Losegebundensein, wie man sagt, das Krystallwasser charakterisirt, so ist solches Wasser, welches im Vacuum von Vitriolöl einem Hydrat entzogen wird, gewiss lose gebunden und also Krystallwasser. Da

zeigt sich aber, dass auf diesem Wege bald mehr bald weniger Wasser entzogen wird, als durch gelinde erhöhte Temperatur. $2 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5 + 25 \text{HO}$ zersetzt sich bei trockener Luft mit Wasserverlust zu $2 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5 + 15 \text{HO}$; dieser Species können im Vacuum über Vitriolöl wieder 14 At. HO entzogen werden. Ist die erste Quantität ein anderes Krystallwasser als die zweite? Ist bei den vielen vor kommenden Hydraten der schwefelsauren Magnesia das Krystallwasser, welches aus einer dieser Verbindungen etwas über 0° entweicht, ein anderes als das, welches bei 52° oder bei 132° entweicht? und wenn nicht, warum geht ein Theil bei 52° nicht fort, da doch in allen diesen Hydraten das gleiche $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3$ enthalten ist, und die aushelfende Annahme eines basischen Wassers auch nicht wohl angeht. Nur in der bei Zersetzung solcher Hydrate stattfindenden Bildung verschiedener Species, deren Eigenschaften verschieden wie ihre Krystallisation, und die sich daher nicht mit derselben Leichtigkeit weiter zersetzen lassen, als es bei der Species geschehen, aus der sie entstanden, nur darin kann der Grund des so verschiedenen Verhaltens bei Abgabe von Wasser liegen.

4) Alle chemischen Verbindungen sind nur unter gewissen Bedingungen existenzfähig, und bei gleichen äusseren Verhältnissen ist die Fähigkeit des Bestehens für verschiedene Verbindungen verschieden. Der Thenardit $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$ kann nur in trockener Luft existiren, mit Wasser befeuchtet hört er als Species auf, das Wasser tritt zu seiner Mischung und die Species verwandelt sich mit Aenderung der Krystallisation und vieler Eigenschaften in eine wasserreichere und endlich in Glaubersalz. Umgekehrt kann das Glaubersalz nur in feuchter Luft bestehen und die Species hört auf zu sein, wenn sie, einer trockenen Luft preisgegeben, mit Abgabe von Wasser zu Thenardit zersetzt wird. Dass Krystallisation und Amorphismus bei diesen Vorgängen auch eine Rolle spielen, ist sehr wahrscheinlich und wenn gelinde gebrannter Gyps durch Aufnahme von Wasser dem ungebrannten wieder gleich wird, stark gebrannter aber das Wasser nicht wieder in gleicher Weise

aufnimmt, so ist beim gelinden Brennen entweder ein amorpher Anhydrit oder nach Analogie ähnlicher Fälle ein anderes Hydrat des schwefelsauren Kalkes, als im Gyps, gebildet worden, ein Hydrat, welches bei Zuführung von Wasser wieder untergeht und zu einem anderen, nämlich zu Gyps, wird, während der durch starkes Brennen gebildete, rhombisch krystallisirende Anhydrit sich bei Zuführung von Wasser hält und nur bei lang andauernder Einwirkung der Umwandlung in Gyps nicht mehr widerstehen kann. Das sogen. Krystallwasser kann daher auch nicht dadurch charakterisirt werden, dass es bei Zersetzung einer Hydrat-Species, von dieser getrennt, unter günstigen Umständen mit der dadurch entstandenen zweiten Species wieder Verbindung eingeht und so die erste hergestellt wird. Es tritt diese Verbindung nur dann ein, wenn diese zweite Species bei Zuführen von Wasser nicht existenzfähig ist, sie tritt aber nicht ein, wo dieses der Fall. Wenn der entwässerte Natrolith $\text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ das ihm entzogene Wasser (2HO) wieder aufnimmt, wenn es ihm geboten wird, so ist das nur ein Zeichen, dass die Species $\text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ im Wasser nicht existiren kann, während unter gleichen Verhältnissen die Species des entwässerten Prehnit unverändert bleibt. Ebenso kann die Species $2 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5 + \text{HO}$, welche durch Wasserentziehung über Vitriolöl aus $2 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5 + 25 \text{HO}$ entstanden ist, in feuchter Luft nicht existiren, das Wasser verbindet sich mit ihr, sie nimmt jedoch nur 14 At. auf und wird zu $2 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5 + 15 \text{HO}$, nicht aber zu $2 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5 + 25 \text{HO}$; sollen die fehlenden 10 At. als ein anderes Krystallwasser angesehen werden, als die wieder aufgenommenen 15 At.?

5) Aus dem Gesagten geht hervor:

Krystallwasser ist nicht als ein specifisch charakterisiertes Wasser anzusehen, sondern einfach als Wasser, welches durch Zersetzung entweicht, wenn eine Hydrat-Species in eine andere wasserhaltige oder auch in eine wasserfreie übergeht. Die zweite entstandene Species, wenn sie noch Wasser enthält, kann dieses wieder in erhöhter Temperatur abgeben und zu einer dritten

werden, die noch weniger oder auch gar kein Wasser enthält. Eine solche dritte Species verhält sich zur zweiten wie diese zur ersten, nur geht die Zersetzung nicht bei jeder gleich leicht vor sich, weil außerdem keine Mittelspecies vorkommen könnten, wie es der Fall ist. Den Grund, warum eine erste Species einen Theil ihres Wassers leichter abgiebt, als die zweite, wenn sie zur dritten wird, den Grund dieses Verhaltens kennen wir nicht, wie wir den Grund der Eigenschaften der Körper überhaupt nicht kennen.

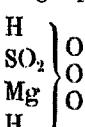
6) Wenn man die Vertretung einer Basis durch Wasser annimmt und damit übereinstimmendere Formeln nahestehender Mischungen erhält, so ist das ganz zweckmäßig, das Wasser aber, welches nicht als ein solcher basischer Vertreter dienen kann, steht nicht indifferent daneben, weil das in einer chemischen Verbindung nicht denkbar ist. Kann man ihm also nicht den Charakter als Vertreter einer Basis zuschreiben, so ist es als Vertreter einer Säure, als ein negatives Glied gegenüber der andern Mischung zu betrachten, wie das auch bei den Hydraten $\text{CaO} \cdot \text{HO}$, $\text{BaO} \cdot \text{HO}$ etc. geschieht und weiter in $(\text{BaO} \cdot \text{HO}) \cdot 8 \text{HO}$, $(\text{KO} \cdot \text{HO}) \cdot 4 \text{HO}$ etc. angedeutet werden kann.

Das ganze chemische Formelwesen bewegt sich auf hypothetischen Grundlagen und dient nur zur Vergleichung und Unterscheidung der verschiedenen Mischungen, zum Nachweis dessen, was sie gemein haben, zur Angabe der Reactionen, die man zu erwarten hat u. s. w. Je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, und je nach den Zwecken, die man verfolgt, können diese Formeln sehr mannichfaltig construirt werden und die moderne Chemie hat davon den ausgiebigsten Gebrauch gemacht. Wollte man in dieser Weise bei den complicirteren Mineralmischungen vorgehen, so liessen sich auch für die Hydrate mit grossem Wassergehalte Formeln construiren, welche diesem Wasser bestimmtere Plätze anwiesen, als gegenwärtig geschieht, für die Zwecke der Mineralogie wäre aber der Nutzen davon sehr zweifelhaft. Ich will die Be-

rechtfertigung nicht anstreiten, dass man für gewisse Speculationen die Formel $MgO \cdot SO_3 + HO$ als



schreibe oder als



oder als $HOSO_3$, SO_3MgO , $MgOHO$ etc.¹⁾), ohne besondere Veranlassung ist aber $MgO \cdot SO_3 + HO$ gewiss vorzuziehen. Die modernen Formeln sind zunächst nach Bedürfnissen der organischen Chemie ausgebildet worden. Die Objecte dieser Chemie sind aber vielfach verschieden von denen, mit welchen die Mineralogie sich beschäftigt. Man erkennt das schon aus dem eigenthümlichen Verhältnisse, dass dort Mischungen von gleicher Zusammensetzung doch ganz verschieden sein können, weil die absolute Zahl der Bildungsatome eine andere, wenn auch die relative die nämliche. Bei den Mineralmischungen wird man nur in einzelnen Fällen an dieses Verhältniss erinnert. Ich habe vor langerer Zeit schon, vielleicht zuerst, angedeutet, dass man damit einige Anomalien der Krystallisation erklären könnte, indem ich den Dimorphismus von $MnO \cdot Mn_2O_3$ und $FeO \cdot Fe_2O_3$ als möglicherweise darin begründet bezeichnete, dass erstere Verbindung eine andere absolute Zahl von Atomen einschliesse als die letztere, und wenn ich mich recht erinnere, hat man ähnliches für Diamant und Graphit gebraucht. Es beschränkt sich dieses aber auf einzelne Fälle und ist nicht experimental nachzuweisen, wie in der organischen Chemie.

Aber nicht nur die Objecte der Chemie überhaupt und die der Mineralogie, sondern auch die Zwecke dieser Wissen-

¹⁾ E. Erlenmeyer: Ueber das Halhydratwasser, Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 289.

schaften sind vielfach andere. Die Chemie erforscht die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen durch fortwährende Darstellungen neuer Species, neuer künstlich combinirter Species, die meist in der Natur nicht vorkommen, oft auch unter dem Einfluss der allgemein walgenden Agentien der Luft, des Wassers, des Temperaturwechsels etc. gar nicht vorkommen oder bestehen könnten. Die Mineralogie beschäftigt sich nicht mit der Darstellung neuer Species, sie hat es auch nicht mit Abkömmlingen aus dem organischen Reich zu thun, sie hat die ursprünglich unorganischen Species, welche in der Natur vorkommen, zum Gegenstand des Studiums, und da haben sich für die Darstellung der Mischungen die bisher gebrauchten Formeln bewährt, und geben einfacher, unmittelbarer und bestimmter an als die modernen, was aus einer solchen Formel zu ersehen sein soll.¹⁾ Wenn erwähnt wird, es würden die Mineralogen, wenn sie ihre Formeln beibehalten, von der jüngeren Generation der Chemiker nicht mehr verstanden werden, so scheint mir dieses Bedenken nicht erheblich, denn wenn diese Generation Mineralogie treiben will, so wird sie auch die Formeln verstehen lernen, welche man in der Mineralogie für die zweckmässigeren hält.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen einiger circular polarisirender Substanzen;

von

Dr. O. Tuchschmid.

(Hierzu Tafel I—VI.)

Seitdem Biot²⁾ in der Mitte der Dreissigerjahre die Gesetze der Drehung der Polarisationsebene durch Zucker-

¹⁾ Dies. Journ. 108, 159.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 52, 186.

lösungen und die Lösungen einiger anderer Substanzen studirt und bekannt gemacht hatte, wurden verschiedene Instrumente in die Technik eingeführt, um, gestützt auf die Stärke der Drehung des polarisirten Lichtstrahles, die man mit Hülfe der Instrumente messen konnte, namentlich in Zuckerlösungen den Gehalt derselben an reinem Zucker zu ermitteln.

Bei der grossen Wichtigkeit, welche diese Polarisationssaccharimeter alsbald in der Zuckertechnik erlangten, konnte es nicht ausbleiben, dass die von Biot erkannten Gesetze von verschiedenen Forschern nach allen Seiten hin geprüft und ergänzt wurden, um auf diese Weise alle Momente festzustellen, welche störend oder modifizierend auf das Resultat der Untersuchungen einwirken könnten. In Folge dessen wurde schon früh die Abhängigkeit des molekularen Drehungsvermögens von der Temperatur beobachtet. Schon im Jahre 1842 veröffentlichte Mitscherlich¹⁾ in einer Abhandlung, dass bei schwachem Erwärmen oder Abkühlen einer Rohrzuckerlösung ihr Drehungsvermögen nicht geändert wird, dass aber das Drehungsvermögen von Fruchtzuckerlösungen wesentlich von der Temperatur beeinflusst werde. Die gleiche Thatsache bestätigten später Venzke²⁾ und Dubrunfaut³⁾, ohne dass jedoch einer der genannten Forscher das Gesetz, nach welchem diese Veränderungen des Drehungsvermögens mit der Temperatur vor sich gehen, näher studirt hätte.

Erst Clerget⁴⁾ gebührt das Verdienst, diesen Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen invertirter Zuckerlösungen festgestellt zu haben, seine Beobachtungen geschahen mit Hülfe des Soleil'schen Saccharimeters, das bei der Anwendung der Doppelplatte und des Quarz-compensators eine bedeutend genauere Einstellung erlaubte, als das frühere Mitscherlich'sche Instrument. Clerget

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1842, S. 150.

²⁾ Dies. Journ. 28, 101.

³⁾ Ann. ch. phys. [3] 18, 99.

⁴⁾ Ann. ch. phys. [3] 26, 175 und Ann. Chem. Pharm. 72, 145.

benutzte seine Beobachtungen zur Herstellung einer Tabelle, die aus der Drehung einer Zuckerlösung vor und nach der Inversion, und der Temperatur, bei welcher die Beobachtung gemacht wurde, unmittelbar den Gehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit an reinem Zucker angibt. Die neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiete stammen von Pohl¹⁾, welcher die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von Fruchtzuckerlösungen von der Temperatur für das Mitscherlich'sche Instrument bestimmte.

Clerget erwähnt in seiner Abhandlung, dass eine Lösung von 16,471 Grm. reinen Zuckers in 100 Ce. Wasser die Polarisationsebene um 100 Theilstriche der Soleil'schen Scala ablenke, wenn man diese Lösung in einer Röhre von 200 Mm. beobachtet, dass diese gleiche Lösung nach der Inversion die Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne um 44° drehe, vorausgesetzt dass man die Beobachtung bei 0° vorgenommen hat, dass die Drehung mit der Temperatur abnehme und zwar bei Zunahme um je 1° um 0,5 Theilstriche. Auf diese Beobachtung gründet Clerget seine Tabelle.

Als später von verschiedenen Autoren gezeigt wurde, dass nicht eine Lösung von 16,471 Grm., sondern von 16,35 Grm. reinen Zuckers in der erwähnten Menge Wasser gelöst und in der Röhre von 200 Mm. untersucht, die Polarisationsebene um 100° ablenkt, wurde in der entsprechenden Weise die Clerget'sche Tabelle umgerechnet. Jedenfalls können die von Clerget gemachten Angaben über das Drehungsvermögen invertirter Zuckerlösungen und ihrer Aenderungen mit der Temperatur nur Näherungswerte sein; es erklärt sich wohl hieraus, dass die Inversionsmethode den Rohrzuckergehalt bis zu $\pm 0,4$ p.C. schwankend angibt, wie dies Landolt²⁾ nachgewiesen hat; Fehler, die sich nicht allein aus den möglichen Beobachtungsfehlern herleiten lassen, da diese nach den gleichen Untersuchungen bedeutend geringer ausfallen.

¹⁾ Wien. Akad. Ber. 1856, S. 492.

²⁾ Bericht über chem. Zuckeranalysen von Prof. Landolt. 1868.

Da aber bei Zuckerproben die Inversionsmethode immer in Anwendung gebracht wird, um so zu erfahren, ob diese keine Substanzen enthalten, die modifizirend auf das Drehungsvermögen einwirken, so schien es mir zweckmässig, das molekulare Drehungsvermögen für invertirte Zuckerlösungen näher zu bestimmen und daraus eine neue Tabelle abzuleiten.

Zur Ausführung dieser Arbeit brauchte ich:

- 1) Röhren von ganz genau bestimmter Länge;
- 2) ein Gefäß von genau bekanntem Inhalt, um die abgewogenen Mengen Zucker darin zu lösen;
- 3) einen Apparat, um der zu untersuchenden Flüssigkeit eine gleichmässige und bestimmte Temperatur zu geben.

Ich werde zunächst die Ausführung dieser Vorarbeiten und Einrichtung der von mir gebrauchten Apparate beschreiben, um hernach zu den eigentlichen Bestimmungen selbst überzugehen.

Bestimmung der Länge der Versuchsröhren.

Die Länge der Versuchsröhren wurde mittelst eines im Bonner physikalisch-chemischen Laboratorium aufgestellten Kathetometers von Dr. Meyerstein in Göttingen gemessen. Die Theilung des Instrumentes war direct in Millimetern auf einem Silberstreifen aufgetragen; mit Hülfe des Nonius liessen sich $\frac{1}{100}$ Mm. direct ablesen und $\frac{1}{100}$ Mm. noch gut schätzen, so dass die Länge der verschiedenen Röhren bis auf $\frac{1}{100}$ Mm. genau bestimmt ist. Für meine Untersuchungen gebrauchte ich 4 Röhren von verschiedener Länge, die theils aus Glas, theils aus Messing angefertigt waren. Die Längenbestimmung ergab für dieselben folgende Werthe:

Röhre A = 199,97 Mm. } Messingröhren.
 Röhre B = 300,12 Mm. }

Röhre C = 227,20 Mm. } Glasmehr.
 Röhre D = 284,65 Mm. }

Bestimmung des Volumens des Glasgefäßes,

in welchem bestimmte Gewichtsmengen der zu untersuchenden Substanz gelöst wurden, um so Flüssigkeiten von bestimmter Concentration zu erhalten. Ich bediente mich zu diesem Zwecke eines Kölbehens, dessen Hals an einer Stelle so ausgezogen war, dass der Durchmesser der Öffnung circa 2 Mm. betrug. Die engste Stelle des Halses war mit einer Marke versehen. Die Differenz des Gewichtes des Kölbehens, bis zur Marke mit Wasser gefüllt, und des leeren Kölbehens gab unmittelbar den Inhalt des Gefäßes. Die Temperatur des Wassers betrug $13,5^{\circ}$, so dass sich der Inhalt J des Kölbehens bei $13,5^{\circ}$ zu

$$J = 112,1118 \text{ Ce. ergab.}$$

Apparat zur Erzeugung einer gleichmässigen Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Da es mir bei meinen Untersuchungen darauf ankam, die zu untersuchende Flüssigkeit so lange auf der gleichen und gleichmässigen Temperatur zu erhalten, als eine Reihe von Beobachtungen Zeit in Anspruch nahm und mir anderseits von grossem Belang war, die Temperatur der Flüssigkeit wieder möglichst rasch zu wechseln, so construierte ich mir hierzu folgenden Apparat.

Eine gewöhnliche messingene Röhre, wie sie zu sacccharimetrischen Proben benutzt werden, wurde mit einem Blechmantel umgeben, so dass dieser überall wasserdicht an die Röhre anschloss und diese möglichst vollständig umschloss. An den beiden entgegengesetzten Enden des Blechmantels waren zwei Öffnungen angebracht, so dass, wenn man durch die eine Öffnung Wasser zwischen Rohr und Mantel fliessen liess, dasselbe die ganze Röhre zuerst umspielen musste, bevor es an der anderen Öffnung austreten konnte. Die Öffnungen e und d (s. Taf. I) dienten zum Einsenken zweier Thermometer bis auf die innere Röhre, so dass nur die Scalen derselben aus dem Apparate hervorragten. Die Thermometer, die ich für den Apparat

benutzte, waren direct in $\frac{1}{6}^{\circ}$ getheilt und liessen $\frac{1}{10}^{\circ}$ noch ganz leicht schätzen. In der Mitte bei a hatte die innere Röhre eine Oeffnung, in die eine enge Röhre g wasserdicht eingesetzt wurde. Der Röhre g entsprechend besitzt auch der Blechmantel noch eine Oeffnung f , durch welche dieselbe nach aussen communicirt; diese Röhre hat den Zweck, dass die beim Erwärmen sich ausdehnende Flüssigkeit der innern Röhre sich hier ausbreiten kann und so in dem Apparat keine Compression stattfindet. Um endlich Wasser von bestimmter Temperatur zwischen Röhre und Mantel zu leiten, wurde neben dem Apparate ein grosses Gefäss mit einem Schlangenrohr aufgestellt. Wurde nun das Gefäss mit Wasser gefüllt und dasselbe durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur gebracht, so nahm das Wasser, welches man durch die Schlangenröhre fliessen liess, wenn der Strom nicht all zu stark war, die gleiche Temperatur an. Um also Wasser von bestimmter Temperatur zu haben, brauchte man nur den Apparat mit diesem Schlangenrohr zu verbinden; durch das zwischen Röhre und Mantel fliessende Wasser wurde alsdann die Flüssigkeit in der Röhre selbst erwärmt. Um die möglichste Gleichheit der Temperatur in der Schlangenröhre und im Gefässe zu erhalten, wurde das Wasser unten in die Schlangenröhre eingeführt, so dass dasselbe möglichst lange in derselben verweilen musste. Durch Einschieben eines Gefäßes mit Wasser zwischen die Schlangenröhre und den Wasserzufluss konnte der Eintritt des Wassers in die Schlangenröhre beliebig regulirt werden.

Mit dem so hergestellten Apparate nahm ich zunächst zwei Prüfungen vor, von denen seine Brauchbarkeit abhängig war:

- 1) lässt sich durch Regulirung des Wasserzuflusses die Temperatur des Wassers zwischen der (die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltenden) Röhre und dem Mantel so erhalten, dass die beiden Thermometer, die möglichst weit von einander abstehen und an die Enden der Röhre gerückt sind, die gleiche Temperatur zeigen;

Tafel zur Analyse zuckerhaltiger Substanzen.

$$R = \frac{100 S}{144,16 - 0,506 T}$$

$$S = \frac{R}{100} (144,16 - 0,506 T)$$

10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	Gew. %	Vol. %
1,39	1,39	1,38	1,38	1,37	1,37	1,36	1,36	1,35	1,34	1,34	1,33	1,33	1,32	1,32	1,31	1,31	1,30	1,29	1,29	1,28	1,28	1,27	1,27	1,26	1	1,84	
2,78	2,77	2,76	2,75	2,74	2,73	2,72	2,71	2,70	2,69	2,68	2,67	2,66	2,65	2,64	2,63	2,62	2,61	2,60	2,59	2,58	2,57	2,56	2,55	2,54	2,53	2	3,27
4,17	4,16	4,14	4,13	4,11	4,10	4,08	4,07	4,05	4,04	4,02	4,01	3,99	3,98	3,96	3,95	3,93	3,92	3,90	3,88	3,87	3,85	3,84	3,82	3,81	3,79	3	4,91
5,56	5,54	5,52	5,50	5,48	5,46	5,44	5,42	5,40	5,38	5,36	5,34	5,32	5,30	5,28	5,26	5,24	5,22	5,20	5,18	5,16	5,14	5,12	5,10	5,08	5,06	4	6,54
6,95	6,93	6,90	6,88	6,85	6,83	6,80	6,78	6,75	6,73	6,70	6,68	6,65	6,63	6,60	6,58	6,55	6,53	6,50	6,47	6,45	6,42	6,40	6,37	6,35	6,32	5	8,17
8,35	8,32	8,29	8,26	8,22	8,19	8,16	8,14	8,10	8,07	8,04	8,01	7,98	7,95	7,92	7,89	7,86	7,83	7,80	7,77	7,74	7,71	7,68	7,65	7,62	7,58	6	9,81
9,74	9,70	9,67	9,63	9,60	9,56	9,52	9,49	9,45	9,42	9,38	9,35	9,31	9,28	9,24	9,21	9,17	9,14	9,10	9,06	9,03	8,99	8,96	8,92	8,89	8,85	7	11,44
11,13	11,09	11,05	11,01	10,97	10,93	10,89	10,85	10,80	10,76	10,72	10,68	10,64	10,60	10,56	10,52	10,48	10,44	10,40	10,36	10,32	10,28	10,24	10,20	10,16	10,11	8	13,08
12,52	12,47	12,43	12,38	12,34	12,29	12,25	12,20	12,15	12,11	12,06	12,02	11,97	11,93	11,88	11,84	11,79	11,75	11,70	11,65	11,61	11,56	11,52	11,47	11,43	11,38	9	14,71
13,91	13,86	13,81	13,76	13,71	13,66	13,61	13,56	13,51	13,46	13,41	13,35	13,30	13,25	13,20	13,15	13,10	13,05	13,00	12,95	12,90	12,85	12,80	12,75	12,70	12,64	10	16,35
15,30	15,25	15,19	15,14	15,08	15,03	14,97	14,92	14,86	14,81	14,75	14,68	14,63	14,58	14,52	14,47	14,41	14,36	14,30	14,24	14,19	14,13	14,08	14,02	13,97	13,90	11	17,99
16,69	16,63	16,59	16,51	16,45	16,40	16,33	16,27	16,20	16,15	16,09	16,02	15,96	15,90	15,84	15,78	15,72	15,66	15,60	15,54	15,48	15,42	15,36	15,30	15,24	15,17	12	19,62
18,08	18,01	17,96	17,89	17,82	17,77	17,69	17,63	17,55	17,50	17,43	17,36	17,29	17,23	17,16	17,10	17,03	16,97	16,90	16,83	16,77	16,70	16,64	16,57	16,51	16,48	13	21,26
19,47	19,40	19,38	19,26	19,19	19,14	19,05	18,98	18,89	18,84	18,77	18,69	18,62	18,55	18,48	18,41	18,34	18,27	18,20	18,18	18,06	17,99	17,92	17,85	17,78	17,70	14	22,89
20,86	20,79	20,71	20,64	20,56	20,51	20,41	20,34	20,24	20,19	20,11	20,03	19,95	19,88	19,80	19,73	19,65	19,58	19,50	19,42	19,35	19,27	19,20	19,12	19,05	18,96	15	24,52
22,26	22,18	22,10	22,02	21,93	21,88	21,77	21,70	21,58	21,53	21,45	21,38	21,28	21,20	21,12	21,04	20,96	20,88	20,80	20,72	20,64	20,56	20,48	20,40	20,32	20,22	16	26,16
23,65	23,58	23,48	23,39	23,31	23,25	23,18	23,05	22,98	22,88	22,79	22,70	22,61	22,53	22,44	22,36	22,27	22,19	22,10	22,01	21,93	21,84	21,76	21,67	21,59	21,49	17	27,79
25,04	24,95	24,86	24,77	24,68	24,62	24,50	24,41	24,27	24,22	24,13	24,03	23,94	23,85	23,76	23,67	23,58	23,49	23,40	23,31	23,22	23,13	23,04	22,95	22,86	18	29,43	
26,43	26,33	26,24	26,14	26,05	25,99	25,86	25,76	25,62	25,57	25,47	25,37	25,27	25,18	25,08	24,99	24,89	24,80	24,70	24,60	24,51	24,41	24,32	24,22	24,13	23,02	19	31,06
27,82	27,72	27,62	27,52	27,42	27,31	27,21	27,12	27,01	26,91	26,81	26,71	26,61	26,51	26,40	26,30	26,20	26,10	26,00	25,90	25,80	25,70	25,60	25,49	25,39	25,28	20	32,70
29,21	29,11	29,00	28,90	28,79	28,68	28,57	28,47	28,36	28,26	28,15	28,04	27,94	27,83	27,72	27,62	27,51	27,41	27,30	27,20	27,10	26,98	26,88	26,77	26,66	26,54	21	34,84
30,60	30,49	30,38	30,28	30,16	30,05	29,93	29,83	29,70	29,60	29,49	29,38	29,27	29,16	29,04	28,93	28,82	28,71	28,60	28,49	28,38	28,27	28,16	28,04	27,93	27,81	22	35,98
31,99	31,88	31,76	31,65	31,53	31,42	31,29	31,18	31,05	30,95	30,83	30,72	30,60	30,49	30,36	30,25	30,13	30,01	29,90	29,79	29,67	29,55	29,44	29,32	29,20	29,07	23	37,61
33,88	33,26	33,14	33,03	32,90	32,79	32,65	32,54	32,39	32,29	32,18	32,05	31,93	31,81	31,68	31,56	31,44	31,32	31,20	31,08	30,96	30,84	30,72	30,59	30,47	30,34	24	39,26
34,77	34,65	34,52	34,40	34,28	34,16	34,01	33,90	33,74	33,64	33,51	33,39	33,26	33,14	33,00	32,90	32,75	32,68	32,50	32,38	32,25	32,12	32,00	31,87	31,74	31,60	25	40,88
36,17	36,04	35,91	35,78	34,66	35,53	35,37	35,26	35,08	34,98	34,85	34,73	34,59	34,47	34,34	34,21	34,06	33,93	33,80	33,67	33,54	33,41	33,28	33,14	33,01	26	42,51	
37,57	37,42	37,29	37,16	37,02	36,90	36,78	36,61	36,48	36,33	36,19	36,05	35,92	35,79	35,64	35,51	35,37	35,24	35,10	34,97	34,83	34,69	34,56	34,42	34,28	34,13	27	44,15
38,94	38,81	38,67	38,53	38,39	38,25	38,07	37,96	37,77	37,67	37,53	37,39	37,25	37,12	36,96	36,82	36,68	36,54	36,40	36,26	36,12	35,98	35,84	35,69	35,55	35,39	28	45,78
40,34	40,19	40,05	39,91	39,76	39,60	39,46	39,32	39,11	39,02	38,87	38,73	38,58	38,45	38,28	38,14	37,99	37,85	37,70	37,56	37,41	37,26	37,12	36,97	36,82	37,66	29	47,42
41,74	41,58	41,43	41,28	41,12	40,97	40,82	40,68	40,52	40,37	40,21	40,06	39,91	39,76	39,61	39,46	39,30	39,15	39,00	38,85	38,70	38,54	38,39	38,24	38,09	37,92	30	49,05
42,12	42,06	42,01	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	42,00	41	50,89
44,51	44,35	44,19	44,04	43,87	43,70	43,53	43,39	43,21	43,08	42,89	42,74	42,57	42,42	42,25	42,09	41,92	41,76	41,60	41,44	41,28	41,11	40,95	40,79	40,63	40,45	32	52,38
45,90	45,74	45,51	45,41	45,25	45,07	44,89	44,74	44,56	44,41	44,23	44,06	43,90	43,73	43,58	43,40	43,23	43,06	42,90	42,74	42,57	42,40	42,23	42,06	41,90	41,71	39	53,97
47,20	47,12	46,95	46,79	46,62	46,43	46,25	46,10	45,90	45,75	45,57	45,40	45,23	45,06	44,90	44,72	44,54	44,37	44,20	44,03	43,86	43,68	43,51	43,31	43,17	42,98	34	55,60
48,68	48,51	48,39	48,16	47,99	47,80	47,61	47,45	47,25	47,10	46,91	46,74	46,56	46,39	46,22	46,03	45,85	45,67	45,50	45,38	45,15	44,97	44,79	44,61	44,48	35	57,24	
50,08	49,90	49,71	49,54	49,38	49,16	48,97	48,81	48,59	48,45	48,25	48,07	47,89	47,70	47,55	47,41	47,26	47,10	46,95	46,80	46,64	46,44	46,25	45,89	45,70	45,58		

B. U.
BIRAY

10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	Gew. %	Vol. %
91,81	91,48	91,15	90,80	90,48	90,16	89,84	89,48	89,11	88,80	88,48	88,13	87,80	87,46	87,15	86,80	86,47	86,14	85,80	85,46	85,10	84,80	84,46	84,12	83,80	83,42	66	107,91
93,20	92,86	92,53	92,18	91,85	91,54	91,21	90,85	90,46	90,15	89,82	89,48	89,13	88,82	88,43	88,12	87,78	87,45	87,10	86,75	86,40	86,09	85,74	85,40	85,07	84,69	67	109,54
94,59	94,25	93,91	93,55	93,22	92,90	92,56	92,21	91,80	91,49	91,16	90,81	90,45	90,13	89,78	89,44	89,09	88,75	88,40	88,04	87,69	87,38	87,08	86,67	86,34	85,95	68	111,17
95,99	95,63	95,29	94,93	94,59	94,25	93,92	93,58	93,14	92,84	92,50	92,13	91,79	91,42	91,13	90,75	90,40	90,05	89,70	89,34	88,98	88,66	88,31	87,95	87,61	87,27	69	112,82
97,38	97,02	96,67	96,30	95,96	95,60	95,25	94,92	94,54	94,18	93,83	93,48	93,12	92,77	92,41	92,06	91,71	91,36	91,00	90,64	90,29	90,94	90,59	90,23	88,88	88,48	70	114,45
98,77	98,40	98,05	97,67	97,33	96,96	95,59	96,29	95,89	95,53	95,17	94,82	94,45	94,08	93,76	93,37	92,98	92,67	92,30	91,94	91,58	91,21	90,87	90,51	90,16	89,72	71	116,08
100,17	99,79	99,43	99,05	98,71	98,33	97,98	97,65	97,28	96,87	96,51	96,14	95,78	95,37	95,09	94,69	94,30	93,97	92,60	92,24	92,85	92,50	92,15	91,78	91,43	91,02	72	114,71
101,57	101,18	100,82	100,42	100,08	99,70	99,37	99,00	98,58	98,22	97,85	97,49	97,11	96,74	96,37	96,00	95,62	95,28	94,90	94,52	94,14	93,79	93,43	93,06	92,65	92,28	73	119,34
102,95	102,56	102,20	101,80	101,45	101,06	100,74	100,35	99,92	99,56	99,19	98,83	98,44	98,05	97,72	97,32	96,93	96,58	96,20	95,82	95,44	95,08	94,71	94,33	93,92	93,54	74	120,97
104,34	103,95	103,58	103,18	102,81	102,43	102,08	101,70	101,27	100,91	100,58	100,15	99,77	99,34	99,05	98,63	98,24	97,89	97,50	97,11	96,78	96,37	95,99	95,60	95,17	94,81	75	122,61
105,73	105,34	104,96	104,55	104,18	103,79	103,44	103,06	102,61	102,25	101,87	101,50	101,10	100,71	100,32	99,95	99,55	99,19	98,80	98,41	98,02	97,65	97,23	96,88	96,46	96,07	76	124,25
107,12	106,72	106,34	105,93	105,55	105,16	104,80	104,41	103,96	103,60	103,21	102,84	102,43	102,02	101,67	101,27	100,86	100,49	100,10	99,70	99,38	98,93	98,51	98,15	97,73	97,32	77	125,89
108,51	108,11	107,72	107,30	106,92	106,53	106,17	105,77	105,30	104,94	104,55	104,15	103,76	103,31	103,00	102,59	102,17	101,80	101,40	101,00	100,61	100,20	99,79	99,43	99,03	98,58	78	127,52
109,90	109,49	109,10	108,67	108,29	107,89	107,52	107,12	106,85	106,29	105,89	105,50	105,09	104,68	104,27	103,90	103,48	103,10	102,70	102,29	101,89	101,49	101,07	100,70	100,30	99,84	79	129,15
111,29	110,88	110,48	110,05	109,67	109,26	108,86	108,48	108,05	107,64	106,83	106,42	106,02	105,62	105,22	104,81	104,41	104,00	103,59	103,19	102,78	102,38	101,98	101,58	101,12	80	130,80	
112,68	112,26	111,87	111,42	111,03	110,61	110,22	109,84	109,39	108,98	108,58	108,15	107,75	107,30	106,95	106,53	106,12	105,70	105,30	104,88	104,49	104,06	103,67	103,28	102,88	81	132,45	
114,07	113,65	113,25	112,80	112,41	111,97	111,58	111,20	110,73	110,39	109,92	109,50	109,08	108,68	108,22	107,85	107,43	107,01	106,60	106,18	105,78	105,36	104,95	104,54	104,12	103,64	82	134,08
115,47	115,04	114,63	114,18	113,77	113,34	112,94	112,56	112,08	111,68	111,26	110,84	110,41	110,01	109,57	109,18	108,74	108,32	107,90	107,47	107,07	106,64	106,23	105,81	105,39	104,90	83	135,71
116,86	116,42	116,01	115,55	115,14	114,71	114,20	113,81	113,42	113,05	112,61	112,16	111,74	111,32	110,90	110,48	110,02	109,63	109,20	108,76	108,40	107,92	107,50	107,09	106,66	106,17	84	137,84
118,25	117,81	117,39	116,98	116,51	116,07	115,66	115,28	114,88	114,49	114,05	113,61	113,21	112,79	112,37	111,93	111,50	110,50	110,05	109,67	109,19	108,78	108,38	107,98	107,48	85	138,97	
119,64	119,20	118,77	118,30	117,88	117,44	117,02	116,64	116,12	115,74	115,29	114,85	114,40	114,00	113,52	113,11	112,65	112,24	111,80	111,35	110,98	110,48	110,07	109,63	109,20	108,70	86	140,61
121,02	120,58	120,15	119,67	119,25	118,80	118,40	117,99	117,47	117,09	116,63	116,18	115,73	115,28	114,86	114,43	113,96	113,54	113,10	112,65	112,24	111,77	111,35	110,91	110,48	109,96	87	142,25
122,41	121,97	121,53	121,05	120,63	120,17	119,75	119,34	118,81	118,44	117,97	117,53	117,07	116,66	116,18	115,74	115,32	114,85	114,40	113,95	113,54	113,06	112,63	112,18	111,70	111,23	88	143,89
123,81	123,35	122,92	122,42	122,00	121,54	121,11	120,69	120,15	119,79	119,31	118,87	118,40	117,99	117,48	117,05	116,59	116,15	115,70	115,25	114,83	114,35	113,91	113,46	112,97	112,49	89	145,52
125,20	124,74	124,30	123,80	123,37	122,91	122,46	122,04	121,55	121,09	120,65	120,19	119,73	119,28	118,82	118,37	117,91	117,46	117,00	116,54	116,09	115,63	115,18	114,72	114,27	113,76	90	147,15
126,59	126,12	125,68	125,18	124,74	124,28	123,82	123,40	122,90	122,44	121,99	121,54	121,07	120,63	120,09	119,68	119,22	118,76	118,30	117,84	117,42	116,91	116,46	116,00	115,53	115,08	91	148,78
127,99	127,51	127,06	126,57	126,10	125,63	125,19	124,75	124,34	123,86	123,39	122,90	122,44	121,99	121,56	120,99	120,53	120,06	119,60	119,13	118,67	118,18	117,78	117,30	116,80	116,29	92	150,43
129,38	128,90	128,44	127,98	127,47	126,98	126,54	126,10	125,59	125,12	124,67	124,20	123,78	123,35	122,85	122,42	121,86	121,43	120,90	120,43	119,95	119,47	119,08	118,56	118,07	93	152,06	
130,77	130,28	129,82	129,30	128,84	128,36	127,88	127,46	126,93	126,46	125,98	125,46	124,99	124,46	124,00	123,52	123,02	122,57	122,14	121,68	121,25	120,76	120,26	119,83	119,34	118,82	94	153,69
132,17	131,67	131,20	130,67	130,21	129,73	129,24	128,82	128,38	127,81	127,35	126,89	126,39	125,93	125,40	124,94	124,48	123,99	123,50	123,02	122,56	122,05	121,54	121,11	120,61	120,08	95	155,32
133,57	133,06	132,58	132,05	131,59	131,18	130,60	130,18	129,62	129,15	128,70	128,21	127,72	127,22	126,74	126,26	125,79	125,30	124,80	124,31	123,85	123,34	122,89	122,38	121,88	121,36	96	156,95
134,95	134,44	133,97	133,42	132,96	132,46	131,96	131,54	130,97	130,50	130,04	129,56	129,05	128,57	128,01	127,58	127,07	126,60	126,10	125,61	125,11	124,68	124,10	123,65	123,16	122,59	97	158,59
136,34	135,84	135,35	134,80	134,33	133,82	133,22	132,89	132,31	131,84	130,90	130,38	130,90	129,36	128,89	128,38	127,91	127,40	126,90	126,44	125,92	125,41	124,93	124,35	123,85	98	160,28	
137,71	137,21	136,73	136,18	135,70	135,19	134,68	134,24	133,66	133,19	132,73	132,21	131,71	131,19														

- 2) nimmt die Flüssigkeit im Innern der Röhre rasch genug die Temperatur des sie umspülenden Wassers an.

Zur Beurtheilung der ersten Frage wurde längere Zeit Wasser von bestimmter und gleicher Temperatur (was sich leicht dadurch erreichen liess, dass man die Temperatur des Wassers in dem Gefäss immer auf der gleichen Höhe erhielt und den Wasserzufluss immer gleich stark hatte) durch den Apparat geleitet. Es ergab sich hierbei, dass das von der Einflussstelle des Wassers entferntere Thermometer nie ganz genau die gleiche Temperatur zeigte, wie das Thermometer, wo das Wasser in den Apparat eintrat, indem sich der Apparat von aussen her immer etwas abkühlte. Doch kann bei hinlänglich starkem Wasserzufluss die Temperatur so regulirt werden, dass die Differenz der beiden Thermometerangaben höchstens $\frac{1}{2}^{\circ}$ beträgt; um diesen Fehler zu eliminiren, wurde bei den späteren Beobachtungen die Temperatur an beiden Thermometern abgelesen und aus den Ablesungen das arithmetische Mittel genommen.

Um über den zweiten Punkt im Klaren zu sein, wurde die mittlere Röhre mit Wasser gefüllt und bis in die Mitte derselben ein Thermometer, von gleichem Gange wie die beiden übrigen, eingeschoben. Wurde nun durch Einleiten von warmem Wasser zwischen Röhre und Blechmantel die Röhre erwärmt, so zeigte sich, dass ein Paar Minuten nachdem die Thermometer *A* und *B* im Mantel eine constante Temperatur angezeigt hatten, auch das Thermometer in der Röhre einen bestimmten Stand eingenommen hatte, und zwar zeigte dieses Thermometer eine Temperatur, die gerade das arithmetische Mittel der Angaben der Thermometer *A* und *B* war. Es war somit der Apparat in das Saccharimeter so eingeschoben, dass die mittlere Röhre genau mit der Richtung des polarisierten Lichtstrahles zusammenfiel, vollkommen ausreichend für die Zwecke, die derselbe erfüllen sollte.

Meine folgenden Bestimmungen der Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene von der Temperatur

beziehen sich auf Zuckerlösungen (sowohl reine als invertierte), auf Lösungen von Kampher in Alkohol und auf Weinsäurelösungen. Die Beobachtungen bei Zuckerlösungen geschahen sowohl mit dem Soleil-Duboscq'schen Instrument, als mit dem Polaristrobometer von Wild. Für die Kampher- und Weinsäurelösungen konnte natürlich nur das Wild'sche Instrument gebraucht werden, da sich das Soleil'sche Instrument bei der Anwendung des Quarzcompensators nur zur Beobachtung solcher Flüssigkeiten gebrauchen lässt, die das gleiche Dispersionsvermögen wie der Quarz besitzen.

Das erste Instrument von Duboscq in Paris war mit Doppelplatte und Quarzcompensator versehen, an der linearen Scale war der Nullpunkt durch eine optisch inactive Substanz, z. B. Wasser, der Punkt 100 dagegen durch die Ablenkung, welche eine Platte rechts drehenden Bergkristalls von genau 1 Mm. Dicke hervorbringt, bestimmt, so dass bei dem bekanntlich gleichen Dispersionsvermögen des Quarzes mit Zucker die abgelesenen Theilstriche direct die Procente an Zucker angaben, wenn man die abgewogene Menge Zucker in 100 Cc. Wasser löste und die erhaltene Lösung in einer Röhre von 200 Mm. Länge untersuchte. Zur Ablesung der Scala, die an der einen Quarzplatte des Quarzcompensators befestigt war, befand sich an der zweiten Quarzplatte ein einfacher Index, der beim Bewegen der letztern längs der Scala glitt. Die Scala war direct so eingetheilt, dass jeder Theilstrich genau 1 p.C. Zucker in der erwähnten Lösung angab; mit Hülfe des Index liessen sich aber noch leicht $\frac{1}{10}$ Theilstriche schätzen. Die Beobachtungen geschahen sämmtlich mit einer gewöhnlichen Gaslampe.

Das Wild'sche Polaristrobometer¹⁾), welches ich zu meinen Untersuchungen gebrauchte, war ein solches grösserer Form vom Optiker Hoffmann in Paris. Es hatte das Instrument einen Theilkreis von 0,1 Meter Durchmesser; die Theilung war direct in $\frac{1}{2}$ Grade, und mit Hülfe des

¹⁾ Wild, Polaristrobometer.

Nonius las man direct 0,02 Grade ab. Bei den Beobachtungen diente als Lichtquelle stets eine Bunsen'sche Gasflamme, in der kohlensaurer Natron mit Hülfe eines Platindrahtes verflüchtigt wurde, so dass sich alle meine Beobachtungen mit diesem Instrumente auf den gelben, der Fraunhofer'schen Linie *D* genau entsprechenden Lichtstrahl beziehen. Die Einstellung auf das Verschwinden der Interferenzstreifen geschah an zwei gegenüber liegenden Quadranten.

I. Zucker.

A. Reine Zuckerlösungen.

Da es mir nicht darauf ankam, das molekulare Drehungsvermögen einer Zuckerlösung für eine bestimmte Temperatur zu ermitteln, Werthe, die bereits von verschiedenen Forschern sowohl mit dem Soleil'schen als dem Wild'schen Apparat ganz genau bestimmt wurden, sondern vielmehr um das Variiren dieses Drehungsvermögens mit der Temperatur, so stellte ich mir eine beliebige Lösung reinen Zuckers dar und untersuchte sie in einer der früher beschriebenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen; doch stellte sich bald heraus, dass bei geringen Temperaturschwankungen die Aenderungen im Drehungsvermögen so minim ausfielen, dass sowohl die Beobachtungsfehler mit dem Soleil'schen, als dem Wild'schen Apparat grösser waren. Es war mir daher wahrscheinlich, dass, wenn überhaupt Schwankungen im Drehungsvermögen vor sich gehen, diese nur von der Ausdehnung der Flüssigkeit beim Erwärmen herrührten.

Das molekulare Drehungsvermögen [α] einer activen Substanz ist durch irgend eine Farbe nach Biot durch die Gleichung definiert:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot \epsilon \cdot \delta},$$

wo l die Länge der eingeschalteten Substanz (sei es allein oder vermengt mit einer inactiven Substanz), die eine Drehung von α Graden für die betreffende Farbe hervor-

244 Tuchschmid: Einfluss der Temperatur

bringt, δ das specifische Gewicht dieser Substanz, resp. des Gemisches und s das Verhältniss des Gewichtes der activen Substanz zum Gewicht des ganzen Gemisches. Es ist somit

$$\alpha = [\alpha] l \cdot s \cdot \delta.$$

Nehmen wir $[\alpha]$ für verschiedene Temperaturen constant an, so kann sich in der Formel für α nur der Werth von δ mit der Temperatur ändern, wenn wir die Aenderungen von l ausser Acht lassen, die bei den geringen Temperaturdifferenzen, um welche es sich hier handelt, äusserst klein sein würden. Berechnen wir nun nach dieser Formel die Werthe für α_t bei zwei Temperaturen, die weit aus einander liegen, für eine Zuckerlösung, bei der $s = 0,249$, so brauchen wir nur an die Stelle von δ die diesen Temperaturen für s entsprechenden Werthe von δ einzusetzen. Die Werthe von δ sind nach Gerlach¹⁾

$$\text{bei } 10^\circ = 1,10206,$$

$$\text{„ } 27,5^\circ = 1,09656.$$

Nimmt man ferner für $[\alpha]$ den Werth $66,417^\circ$ und für l den Werth 100 Mm., so ergeben sich für α_1 bei 10° und α_2 bei $27,5^\circ$ folgende Werthe:

$$\alpha_1 = 18,226^\circ,$$

$$\alpha_2 = 18,185^\circ.$$

$$\text{Differenz} = 0,091^\circ \text{ der Kreistheilung.}$$

Bei den Beobachtungen, die ich mit obiger Lösung anstellte, ergab sich:

$$\alpha \text{ bei } 10,4^\circ = 18,243 \pm 0,3 \text{ (Mittel aus 40 Beobacht.)}$$

$$\alpha \text{ bei } 40,5^\circ = 18,077 \pm 0,3 \text{ („ „ „ „)}$$

$$\text{Differenz} = 0,166^\circ \text{ Kreistheilung.}$$

Diese Zahlen sind das Mittel aus den Beobachtungen mit dem Soleil'schen und dem Wild'schen Apparat.

Nach den Beobachtungen beträgt somit die Differenz in der Drehung für die genannte Zuckerlösung bei der

¹⁾ Bolley, Handb. d. chem.-techn. Untersuchungen, S. 442.

Aenderung der Temperatur um $30,1^{\circ} = 0,166^{\circ}$. Für die gleiche Temperaturdifferenz würde der Unterschied in der Drehung nach der Formel berechnet $0,157^{\circ}$ betragen. Die durch den Versuch ermittelten Zahlen stimmen so gut mit den berechneten Zahlen, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Aenderung im Drehungsvermögen einer reinen Zuckerlösung mit der Temperatur nur von der gleichzeitig eintretenden Aenderung im spezifischen Gewicht der Flüssigkeit herröhrt. Es lässt sich demnach mit Bestimmtheit der Satz aussprechen:

Das molekulare Drehungsvermögen reiner Zuckerlösungen ist von der Temperatur unabhängig.

B. Invertierte Zuckerlösungen.

Die directe Polarisation von Zuckerlösungen gibt den Gehalt derselben nur dann richtig an, wenn in der vorhandenen Lösung keine Substanzen vorhanden sind, die ebenfalls drehend auf die Polarisationsebene einwirken. Um den Fehler, der durch solche Substanzen hervorgerufen wird, zu eliminiren, wird die Inversion der Zuckerlösungen vorgenommen, wodurch der Rohrzucker in linksdrehenden Invertzucker übergeführt wird. Diese Methode stützt sich darauf, dass von den verschiedenen optisch aktiv wirkenden Substanzen, die in dem Zucker enthalten sein können, nur der rechtsdrehende Rohrzucker bei der Inversion eine Umwandlung erleidet. Nach den Versuchen von Clerget zeigte eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 Cc., die am Soleil'schen Saccharimeter eine Rechtsdrehung um 100° hervorbringt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei 0° gemacht wurde, eine Drehung von 44° nach links, so dass also durch die Inversion eine Drehungsverminderung um 144° stattgefunden hat. Für eine Temperaturerhöhung von je 1° wird die Linkssalenkung der Lösung um 0,5 Theilstreiche kleiner. Bedeutet S die Summe der Saccharimeterablesungen vor und nach der Inversion, T die Temperatur, bei der die invertierte Zuckerlösung untersucht

wurde und R den Prozentgehalt der Lösung, so lässt sich die Proportion aufstellen:

$$144 - \frac{1}{\rho} T : 100 = S : R,$$

oder

$$288 - T : 200 = S : R$$

$$R = \frac{200 S}{288 - T}.$$

Dies ist die bekannte Formel, auf die Clerget seine Tabelle gründet.

Es handelte sich nun bei meinen Bestimmungen darum:

- 1) Dreht die oben erwähnte Zuckerlösung nach der Inversion die Polarisationsebene genau um 44° nach links?
- 2) Ist die Drehung bei verschiedenen Temperaturen der Zunahme der Temperatur genau proportional, wie es Clerget bei Aufstellung seiner Formel annimmt?

Diese Untersuchungen fanden sowohl mit dem Soleil'schen als dem Wild'schen Instrument statt.

A. Beobachtungen mit dem Soleil'schen Apparat. Um zunächst den Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen invertirter Zuckerlösungen zu ermitteln, wurde eine beliebige Quantität reinen Zuckers, in Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure in der bekannten Weise durch Erhitzen auf 68° während circa 10 Minuten invertirt und diese Lösung nach dem Erkalten in dem früher beschriebenen und für diese saure Flüssigkeit in Glas ausgeführten Apparat untersucht. Bei jeder Temperatur wurden mindestens 20 Beobachtungen gemacht, die um $\pm 0,2 - \pm 0,5$ Theilstriche der Soleil'schen Scala differirten und alsdann aus denselben das arithmetische Mittel genommen. Die Fehler, die hierdurch in der Ablesung entstehen, können nach den Untersuchungen von Prof. Landolt höchstens 0,02 Theilstriche betragen. Bei vielen Temperaturen wurden die Beobachtungen öfters wiederholt und aus den ermittelten Ablenkungen das Mittel genommen. Um allfällige Schwankungen der Temperatur der Lösung

während des Versuches möglichst zu eliminiren, wurden an beiden Thermometern vor und nach dem Versuch die Temperaturen abgelesen und aus den Angaben das Generalmittel genommen. Es ergaben sich hierbei folgende Werthe:

Temperaturen						General- Mittel	Mittel aus sämtlichen Einstellungen.	Zahl der Ein- stellungen.
vor dem Versuch.			nach dem Versuch.					
A	B	Mittel.	A	B	Mittel.			
11,9	11,7	11,8	12,1	11,9	12,0	11,9	38,20 ± 0,5	20
23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	28,45 ± 0,5	21
12,2	12,2	12,2	12,4	12,4	12,4	12,3	38,01 ± 0,3	21
36,8	36,8	36,8	36,6	36,6	36,6	36,7	21,55 ± 0,5	28
34,8	34,8	34,8	34,5	34,5	34,5	34,65	22,66 ± 0,3	22
12,0	12,2	12,1	12,4	12,2	12,3	12,2	38,09 ± 0,3	19
18,6	18,6	18,6	18,8	18,8	18,8	18,7	30,54 ± 0,3	21
17,8	17,9	17,85	18,2	18,0	18,1	18,0	30,85 ± 0,3	28
19,9	19,8	19,8	20,5	20,3	20,4	20,1	29,98 ± 0,3	22
34,6	34,4	34,5	34,2	34,0	34,1	34,9	22,81 ± 0,3	19
28,0	28,0	28,0	27,6	27,6	27,6	27,76	26,18 ± 0,4	19
14,5	14,7	14,6	14,6	14,4	14,5	14,45	32,12 ± 0,4	21
26,7	26,7	26,7	26,9	26,9	26,9	26,8	26,65 ± 0,5	28
16,8	16,8	16,8	17,4	17,2	17,3	17,05	31,29 ± 0,3	19
21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	29,26 ± 0,4	22
30,8	30,6	30,7	30,0	30,0	30,0	30,3	24,82 ± 0,3	21
32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	23,65 ± 0,4	19
33,4	33,4	33,4	33,2	33,2	33,2	33,8	23,90 ± 0,5	20
35,4	35,6	35,5	35,6	36,0	35,8	35,6	22,25 ± 0,3	19
41,8	41,8	41,8	41,8	41,8	41,8	41,8	19,05 ± 0,2	10
10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	38,97 ± 0,3	15
25,4	25,4	25,4	25,2	25,2	25,2	25,8	27,84 ± 0,4	18
20,2	20,0	20,1	19,8	19,6	19,7	19,9	29,99 ± 0,2	20
34,0	34,2	34,1	33,8	34,0	33,9	34,0	22,89 ± 0,4	19
37,0	37,1	37,05	37,5	37,5	37,5	37,8	21,33 ± 0,3	19
39,4	39,4	39,4	39,6	39,6	39,6	39,5	20,24 ± 0,4	20
37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	21,27 ± 0,4	20
32,0	31,8	31,9	32,4	32,4	32,4	32,2	28,92 ± 0,3	20
7,0	7,6	7,8	7,0	7,6	7,8	7,8	35,12 ± 0,5	18
4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	36,85 ± 0,4	19

B. Beobachtungen mit dem Wild'schen Instrument. Die gleiche Lösung wurde in einer ähnlichen Röhre aus Glas am Wild'schen Instrument untersucht und dabei gefunden:

Temperaturen						General-Mittel.	Mittel aus sämtlichen Einstellungen.	Zahl der Einstellungen.
vor dem Versuch.			nach dem Versuch.					
A	B	Mittel.	A	B	Mittel.			
82,2	82,2	82,2	82,2	82,2	82,2	82,2	- 7,62 ± 0,08	10
84,2	83,8	84,0	84,0	83,6	83,8	83,9	- 7,93 ± 0,04	10
7,5	8,2	7,9	8,5	8,2	7,9	7,9	- 11,81 ± 0,02	10
19,9	19,9	19,9	20,2	20,2	20,2	20,05	- 9,65 ± 0,01	10
21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	- 9,48 ± 0,04	9
27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	- 8,40 ± 0,04	11
80,8	80,8	80,8	80,8	80,8	80,8	80,8	- 7,79 ± 0,08	10
19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	- 9,80 ± 0,02	12
24,8	24,8	24,8	24,4	24,4	24,4	24,6	- 8,95 ± 0,04	19
23,8	23,6	23,7	23,8	23,6	23,7	23,7	- 9,06 ± 0,03	14
26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	- 8,89 ± 0,04	11
14,1	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	- 10,40 ± 0,01	13
39,8	39,8	39,8	39,8	39,8	39,8	39,8	- 6,41 ± 0,04	10
36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	- 7,00 ± 0,08	9
16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	- 10,18 ± 0,04	10
10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	- 10,91 ± 0,08	11
6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	- 11,60 ± 0,04	14

Tragen wir die so erhaltenen Werthe für die Ablenkungen des polarisirten Lichtstrahles einer invertirten Zuckerlösung für verschiedene Temperaturen in ein Koordinatennetz so ein, dass wir auf der Abscissenaxe die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die zugehörigen Ablenkungswinkel sowohl beim Soleil'schen¹⁾, als beim Wild'schen²⁾ Apparat haben, so ergeben sich für die beiden Instrumente zwei beinahe vollkommen zusammenfallende Curven, zum vollkommenen Beweis der Richtigkeit der gemachten Beobachtungen. Diese Curven weichen von der geraden Linie so wenig ab, dass diese Abweichung ihren Grund in der Aenderung des specifischen Gewichtes der Lösung bei den verschiedenen Temperaturen haben konnte. Ich ermittelte zu diesem Zwecke die specifischen Gewichte dieser Lösung bei verschiedenen Temperaturen und erhielt dafür folgende Werthe:

¹⁾ Siehe Taf. II.

²⁾ Siehe Taf. III.

$6,4^\circ = 1,08068$	$24,6^\circ = 1,07482$
$12,2^\circ = 1,07867$	$28,2^\circ = 1,07925$
$15,0^\circ = 1,07788$	$29,6^\circ = 1,07238$
$17,4^\circ = 1,07725$	$35,4^\circ = 1,07075$
$19,4^\circ = 1,07670$	$42,6^\circ = 1,06788.$

Diese Werthe in entsprechender Weise in ein Coordinatenetz eingetragen, geben in der That eine Curve, die in entsprechender Weise verläuft, wie die beiden vorher genannten Curven. Es konnte daher keinem Zweifel unterliegen, dass die Aenderung des Drehungsvermögens einer invertirten Zuckerlösung proportional mit der Zunahme der Temperatur vor sich gehe. Will man daher für die untersuchte Lösung eine Interpolationsformel berechnen, aus der man für irgend eine Temperatur den Drehungswinkel α berechnen kann, so kann man dieser die Form geben

$$\alpha = x + yt,$$

worin t die Temperatur und x und y zwei constante Grössen repräsentiren.

Diese Werthe für x und y nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, ergeben:

beim Soleil'schen Apparat.

$$x = 38,982 \quad y = -0,4694,$$

beim Wild'schen Apparat

$$x = 19,4781 \quad y = -0,2306.$$

Um ferner einen Punkt der Curve genau zu bestimmen, wurden genau 16,1356 Grm. reinen und längere Zeit unter der Luftpumpe getrockneten Candiszuckers in Wasser gelöst und in das mit Marke versehene Kölbchen von 112,1118 Ce. Inhalt nach der Invertirung genau gefüllt. Diese Lösung würde in einer Röhre von 227,2 Mm. Länge vor der Inversion eine Rechtsdrehung um 100° der Soleil'schen Scala erzeugt haben, und gab so berechnet auf eine Röhre von 200 Mm. Länge bei 21° im Mittel aus 40 Beobachtungen eine Drehung nach links von $33,539^\circ \pm 0,4$.

250 Tuchschenid: Einfluss der Temperatur

Nach dem Vorigen hängt der Drehungswinkel [α] einer invertirten Zuckerlösung von der Temperatur in der Weise ab, dass

$$\alpha = 38,982 + (-0,4694 t) \pm 0,3.$$

Da also eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers in 100 Cc. nach der Inversion eine Ablenkung von 33,539° bewirkt, wenn die Beobachtung bei 21° geschah, so lässt sich darnach leicht für diese Lösung die Abhängigkeit des Drehungswinkels α_t von der Temperatur berechnen:

$$\alpha_t = 44,16035 + (-0,50578 t).$$

Wird $t = 0$, so ist $\alpha_t = 44,16035$, d. h. eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 Cc. gelöst, giebt nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei 0° gemacht wurde, eine Drehung von 44,16035° nach links; diese Drehung nimmt bei dieser Flüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von je 1° um 0,50578 Theilstriche der Soleil'schen Scala ab. Es ergaben sich so für x und y Werthe, die ziemlich genau mit den früher von Clerget ermittelten übereinstimmten.

Für irgend eine Lösung lässt sich die Abhängigkeit des Drehungswinkels α_t von der Temperatur durch die Gleichung definiren

$$\alpha_t = \alpha_0 - \frac{\alpha_0 \cdot 0,50578 t}{44,16035},$$

wenn α_0 der Ablenkungswinkel bei 0° wäre.

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_t \cdot 44,16035}{44,16035 - 0,50578 t}.$$

Die gleiche Betrachtung, auf das Wild'sche Instrument angewandt, würde zu der Formel führen:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_t \cdot 9,5911}{9,5911 - 0,10985 t}.$$

Eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers in 100 Cc., die bei der directen Polarisation eine Ablenkung von 100° zeigt, giebt nach der Inversion bei 0° eine Linksablenkung um 44,16035° der Soleil'schen Scala; bei der Temperaturerhöhung um je 1° nimmt diese um 0,50578° ab; es ist somit die Drehungsverminderung, die durch die Inversion

erfolgte, bei $t^0 = 144,16035 - 0,50578 t$. Bedeutet S die Summe der Saccharimeterablesungen vor und nach der Inversion, T die Temperatur, bei der die invertirte Zuckerlösung beobachtet wurde, und R den gesuchten Procentgehalt einer Rohrzuckerlösung, so gilt die Proportion:

$$144,16035 - 0,50578 T : 100 = S : R$$

$$R = \frac{100 S}{144,16035 - 0,50578 T}.$$

Für das Wild'sche Instrument:

$$R = \frac{S 21,7189}{81,310 - 0,10985 T}.$$

Mit Hülfe dieser Formeln lässt sich die Clerget'sche Tabelle für das Soleil'sche¹⁾ und Wild'sche Instrument umrechnen.

Um die Menge des in einem Zucker enthaltenen Invertzuckers zu erkennen, kann man in folgender Weise verfahren:

Da 16,35 Grm. Rohrzucker zu 100 Cc. beim Invertiren eine Flüssigkeit geben, die bei t^0 eine Linksdrehung von $44,16035 - 0,50578 t$ hervorbringt, so entspricht diese Drehung, indem 171 Theile Rohrzucker durch die Behandlung mit Säure 180 Theile Invertzucker liefern, einem Gehalte von 17,21 Grm. Invertzucker in 100 Cc. Ist A das Ergebniss der directen Polarisation, R der durch Inversion gefundene Rohrzuckergehalt und J die gesuchte Menge des Invertzuckers in Grammen, so hat man:

$$44,16035 - 0,50578 T : 17,21 = R - A : J,$$

$$J = \frac{17,21 (R - A)}{44,16035 - 0,50578 T}.$$

In ähnlicher Weise ist J für das Wild'sche Instrument

$$J = \frac{17,21 (R - A)}{9,5911 - 0,10985 T}.$$

¹⁾ Siehe Anhang: Tafel zur Analyse zuckerhaltiger Substanzen.

II. Kampher.

Zur Untersuchung der Drehung des Kamphers wurde derselbe in Alkohol gelöst und diese Lösung in entsprechender Weise, wie die Zuckerlösungen, am Wild'schen Apparat untersucht. Eine solche alkoholische Kampherlösung zeigte, bei 10° und bei 40° beobachtet, eine kaum merkliche Drehungsverschiedenheit, so dass das Drehungsvermögen von Kampher als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann. Früher schon hatte Arndtsen¹⁾ nachgewiesen, dass die Rotationskraft der Kampherlösungen mit der Concentration variire und zwar so, dass diese durch eine lineare Gleichung ausgedrückt werden kann. Prof. Landolt, der später die gleichen Bestimmungen wiederholte und die Rotationskraft aus den Brechungsexponenten der Lösungen berechnete, kam hierbei auf so verschiedene Zahlen, dass ich diese Bestimmungen mit Hülfe des Wild'schen Instrumentes ausführte, natürlich nur für die Strahlen der Brechbarkeit D .

Verschiedene alkoholische Kampherlösungen, die ich mir zu dem Ende herstellte, gaben auf eine Röhre von 100 Mm. Länge reducirt folgende Ablenkungen:

(q sei der Gehalt an Kampher in 1 Theil der Lösung)

q	Rechtsdrehung.	q	Rechtsdrehung.
0,0644	= 2,8703	0,05	= 2,183
0,02676	= 1,075	0,080	= 3,500
0,0188	= 0,414	0,040	= 1,717
0,0064	= 0,119.		

Diese Werthe in ein Coordinatenetz²⁾ eingetragen, liefern Punkte, die alle in einer Geraden liegen; man kann daher die Abhängigkeit des Drehungswinkels φ von der Concentration für den Strahl D durch die Gleichung ausdrücken:

$$\varphi = A + B \cdot q.$$

¹⁾ Compt. rend. 47, 738 oder Pogg. Ann. 105, 312.

²⁾ Siehe Taf. IV.

Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe für A und B , so ergiebt sich:

$$A = -0,1765, \quad B = 46,62.$$

$$\varrho = -0,1765 + 46,62 \cdot q \pm 0,04.$$

Für $q_1 = 0,0799$ und $q_2 = 0,1598$ sind ϱ_1 und ϱ_2
 $\varrho_1 = 3,548 \quad \varrho_2 = 7,274.$

III. Weinsäure.

Die Weinsäure dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts und es hängt ihr molekulares Drehungsvermögen nicht nur von der Concentration der zu untersuchenden Lösungen sondern auch von der Temperatur ab.

Es handelt sich zunächst um Ermittlung des Gesetzes, nach welchem die Aenderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurden 32,70 Grm. reine und vollkommen unter der Luftpumpe getrocknete Weinsäure in so viel Wasser gelöst, dass in 100 Cc. der Lösung 29,1673 Grm. Weinsäure enthalten waren. Diese Lösung gab, in einer Röhre von 284,65 Mm. Länge untersucht, bei verschiedenen Temperaturen folgende Ablenkungen:

Temperatur.	Ablenkung.	Temperatur.	Ablenkung.
8°	8,05	30°	9,78
18°	8,16	32°	9,87
18,2°	8,46	33°	9,96
22,5°	8,87	36°	10,07
25°	9,26	39°	10,26
27,8°	9,75	42°	10,46.

Diese Werthe in ein Coordinatenetz¹⁾ eingetragen geben keine fortlaufende Curve, so dass sich die Abhängigkeit der Drehung der Weinsäurelösungen von der Temperatur nur durch eine höchst complicirte Formel ausdrücken liesse. Aus dem Verlaufe der Curve ersieht man aber:

¹⁾ Siehe Taf. IV.

254 Tuchschen: Einfluss der Temperatur etc.

- 1) Die Drehung der Weinsäurelösungen nimmt zu mit dem Wachsen der Temperatur.
- 2) Es nimmt das Drehungsvermögen von niedrigen Temperaturen bis zu $27,8^{\circ}$ rasch zu; von diesem Punkt an geht die Zunahme der Drehung langsamer vor sich.

Um endlich die Abhängigkeit des molekularen Drehungsvermögens von der Concentration zu ermitteln, wurden verschiedene Weinsäurelösungen bei der gleichen Temperatur von $15,8^{\circ}$ untersucht; dieselben gaben nach der Reduction auf eine Röhre von 100 Mm. Länge folgende Ablenkungen:

q	Ablenkung.	q	Ablenkung.
0,292	2,96	0,270	2,71
0,146	1,64	0,190	2,02
0,219	2,28	0,111	1,33
0,250	2,55.		

Diese Werthe in ein Coordinatennetz¹⁾ eingetragen, geben Punkte, die in einer Geraden liegen. Man kann daher der Gleichung, die die Abhängigkeit einer Weinsäurelösung von der Concentration angibt, die Form geben:

$$q = A + B \cdot q.$$

Berechnet man die Werthe der Constanten A und B , so ergiebt sich:

$$A = 0,382 \quad B = 8,87 \\ q = 0,381 + 8,67 \cdot q \pm 0,02.$$

Diese Gleichung gilt natürlich nur für die Strahlen von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie D .

Die vorstehende Arbeit wurde im chemisch-physikalischen Laboratorium des Hrn. Prof. Landolt ausgeführt. Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für den mir in reichem Maasse zu Theil gewordenen Rath meinen bleibenden Dank auszusprechen.

¹⁾ Siehe Taf. VI.

Ueber die Zersetzbarkheit des Schwefelkohlenstoffes in der Hitze;

von

W. Stein.

Um über die näheren Bestandtheile des Ultramarins ins Klare zu kommen, machte sich die Darstellung von Schwefelaluminium nöthig, welche auf verschiedenes, u. A. auch nach der von Frémy angegebenen Weise, jedoch unter Anwendung von Porzellanschiffchen, versucht wurde. Hierbei zeigte sich, dass das bei Hellrothglühhitze erhaltenen Präparat, welches wenig zusammengesintert und von kokesähnlichem Aussehen war, reichlich freien Kohlenstoff enthielt. Auch hatte sich während der Arbeit in der Röhre, welche die Glühröhre von Porzellan mit einem Kühler zur Verdichtung des Schwefelkohlenstoffdampfes verband, viel Schwefel abgeschieden; ebenso war das Destillat von aufgelöstem Schwefel gelb gefärbt.

Da die, wie es scheint, allgemein angenommene Voraussetzung, dass der Schwefelkohlenstoff durch Glühhitze nicht zersetzt werde, weil er sich bei einer solchen Temperatur bildet, mit diesen Beobachtungen im Widerspruche stand, so wurde der zu den Versuchen benutzte Schwefelkohlenstoff zuerst sorgfältig gereinigt, und dann das spezifische Gewicht, der Siedepunkt und die Zusammensetzung unter der Leitung des Hrn. Assistenten Naschold von dem Polytechniker Hrn. Pfund bestimmt.

Specifisches Gewicht bei $+ 17^{\circ}$ 1,2684,
Siedepunkt $46,5^{\circ}$.

Die Schwefelbestimmung war nach Carius auf die Weise ausgeführt worden, dass man den in Glaskügelchen eingeschlossenen Schwefelkohlenstoff mit doppelt-chromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht in zugeschmolzener Röhre auf 160 bis 170° erhitzte.

- 1) 0,1093 Grm. Schwefelkohlenstoff lieferten 0,670 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,18 p.C. Schwefel.
- 2) 0,1102 Grm. Schwefelkohlenstoff lieferten 0,6755 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,17 p.C. Schwefel.

Von diesem Schwefelkohlenstoff, welcher, wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, vollkommen rein war, wurde nun

1) der Dampf durch eine mit Meissener Porzellanscherben gefüllte böhmische Röhre geleitet, bis die Luft verdrängt war, diese alsdann mittelst Bunsen'scher Brenner zum angehenden Rothglühen erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Nach Beendigung des Versuchs hatte sich weder Kohlenstoff auf dem Porzellan abgelagert, noch Schwefel abgeschieden.

2) Der vorhergehende Versuch wurde wiederholt, die Röhre jedoch in einem Verbrennungsofen mit Kohlen bis zur Hellrothgluth erhitzt, wobei sie erweichte. Diesmal war die Oberfläche der Porzellanscherben mit Kohlenstoff bedeckt, und sowohl in der Verbindungsröhre, als in dem Destillate war Schwefel vorhanden.

Ausser bei diesen, mit spezieller Absicht angestellten Versuchen ist bei der Darstellung von Schwefelaluminium die Abscheidung von Kohlenstoff und Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff so oft von uns beobachtet worden, dass über die Zersetzbarkheit desselben bei Hellrothgluhitze kein Zweifel bestehen kann. Wenn diese Resultate mit den Versuchen von Berthelot (Jahresber. 1859, S. 83) und Playfair (Ebend. 1860, S. 82) im Widerspruche zu stehen scheinen, so liesse sich dies allenfalls aus einem Rückhalte an Luft in dem von Beiden angewendeten Bimstein oder einer nicht genügend hohen Temperatur erklären. Anders verhält sich der Schwefelkohlenstoffdampf allerdings gegen glühende Kohle.

3) Holzkohle in haselnussgrossen Stücken wurde in einer böhmischen Röhre zuerst im Wasserstoffstrome vollständig ausgeglüht, der Wasserstoff dann durch Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt, und endlich zum hellen Roth-

glühen erhitzt, wobei die Röhre wieder erweichte. Da eine Abscheidung von Schwefel in der Verbindungsrohre nicht bemerkbar war, so wurde der verdichtete Schwefelkohlenstoff bei möglichst niedriger Temperatur vollständig abdestillirt. Hierbei blieb eine sehr geringe Menge Schwefel zurück, und es hatte sonach eine, allerdings nur sehr unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs auch hier stattgefunden.

Der letzte Versuch zeigt, dass der Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von glühenden Kohlen nicht zersetzt wird, oder, was wahrscheinlicher ist, sich immer wieder neu bildet. Bedingung ist dabei allerdings, dass der ganze glühende Raum, durch welchen der Dampf passirt, mit Kohlen gefüllt ist. Wenn nämlich die Darstellung von Schwefelaluminium unter Anwendung von Kohlenschiffchen, wie Frémy es beschreibt, ausgeführt wurde, so fand die Zersetzung zwar an der Stelle des Schiffchens nur unbedeutend statt, denn das gebildete Schwefelaluminium enthielt nur wenig freien Kohlenstoff; im übrigen Theil der Röhre aber wurde der Schwefelkohlenstoff zerlegt, denn in der Verbindungsrohre und im Destillate war reichlich Schwefel enthalten.

Für die Praxis der Schwefelkohlenstoffbereitung dürfen die vorstehenden Beobachtungen insofern einiges Interesse haben, als sich daraus ergiebt, dass Verluste an Schwefelkohlenstoff entstehen, wenn der Apparat nicht fortwährend mit Kohlen gefüllt erhalten wird.

Ueber den Trinkerit, ein neues fossiles Harz
von Carpano in Istrien;

von

Prof. Dr. Gustav Tschermak,

Director des k. k. Hof-Mineralien-Cabinets in Wien.

(Aus dem Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt zu Wien 1870,
20, 279 ff.)

Durch die Freundlichkeit des Hrn. Directors F. Ritter v. Hauer ist mir vor einiger Zeit ein fossiles Harz zugekommen, welches von Hrn. J. Trinker, k. k. Berg-hauptmann in Laibach an die k. k. geologische Reichsanstalt eingesandt war. Dieses Harz bildet grössere derbe Massen in der Braunkohle, welche bei Carpano unweit Albona in Istrien vorkommt und den Süsswasserbildungen in den tiefsten Schichten der istrischen Eocänformation, den sogenannten Cosina-Schichten angehört.

Die mir übergebenen Stücke sind derb, ohne natürliche Begrenzungsfächen und zeigen einen flach muscheligen Bruch. Manche Partien sind von vielen flachen Sprüngen durchzogen, die zum Theil parallel verlaufen, so dass die Stücke das Ansehen haben, als ob das Mineral deutlich spaltbar wäre. Man erhält dann mit Leichtigkeit Blättchen und prismatische Bruchstücke. Das Harz ist spröde und lässt sich leicht zerbröckeln und zerreiben. Die Härte liegt zwischen 1,5 und 2. Die Farbe ist hyacinthroth bis kastanienbraun. Das Mineral zeigt ausgezeichneten Fettglanz, ist vollkommen durchsichtig bis durchscheinend. Jene Stücke, welche keine parallelen Sprünge haben, zeigen im polarisierten Lichte keine Reaction; Blättchen oder Stengel aus den rissigen Stücken genommen, bewirken zwischen gekreuzten Nicols eine deutliche Aufhellung des Gesichtsfeldes und bei der Drehung in zwei Stellungen Dunkelheit.

Bei den prismatischen Stücken liegen die Hauptabschnitte schief gegen die Längsaxe, die Orientirung ist variabel.

ein neues fossiles Harz von Carpano in Istrien. 259

Es sind dies Erscheinungen, wie sie bei amorphen Körpern vorkommen, die einem starken Drucke ausgesetzt waren.

Das Volumgewicht wurde zu 1,025 bestimmt. Durch Reiben wird das Harz stark elektrisch. Beim Pulverisiren und bei gelinder Erwärmung verursacht es einen angenehmen aromatischen Geruch, beim Schmelzen entwickelt es widerlich und stechend riechende Dämpfe. Der Schmelzpunkt ist kein constanter, er schwankt zwischen 168° und 180°. Sobald die geschmolzene Masse ins Kochen gerath, giebt sie Dämpfe aus, welche in Kupfer- oder Bleilösung geleitet, einen schwarzen Niederschlag hervorrufen.

Das Mineral ist unlöslich in Wasser, kaum merklich löslich in Alkohol und Aether. Nach dem Schmelzen wird es aber von Alkohol unvollständig gelöst. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, liefert das Pulver eine trübe blassgelbe Lösung oder besser Emulsion, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein weisser flockiger Körper abgeschieden wird.

Die chemische Untersuchung hat auf meine Bitte Hr. Prof. Hlasiwetz freundlichst übernommen und mir folgendes Resultat mitgetheilt:

„Das Harz löst sich kaum in Alkohol und Aether, wird aber von siedendem Benzol völlig gelöst.“

In einer Retorte erhitzt, schmilzt es, geräth ins Sieden, entwickelt dabei Ströme von Schwefelwasserstoff und giebt ein anfangs dünnflüssiges, später dicklich werdendes öliges Destillat, gelblich, mit grünem Dichroismus, ohne saure Reaction, in kaltem Weingeist nur zum kleineren Theile löslich. Die heiss gesättigte Lösung trübt sich beim Auskühlen. Eisenchlorid giebt mit der Lösung keine Farbenreaction.

Die Analyse des Harzes gab als Mittel zweier Bestimmungen:

Kohlenstoff . .	81,1
Wasserstoff . .	11,2
Schwefel . . .	4,7
Sauerstoff . .	8,0
	100,0.

Der Harz ist aschenfrei.

Schmelzendes Kalhydrat oxydirt das Harz träge, der grösste Theil wird als dicker Dampf flüchtig wie bei Coniferen-Harzen. Die Producte der Reaction waren nur etwas Essigsäure und eine kleine Menge eines undeutlich krystallinischen, mit Aether aus der durch Schwefelsäure abgesättigten Schmelze ausziehbaren Körpers, der eine intensiv kirschrothe Eisenreaction gab. Dieser Körper, der oft bei der gleichen Behandlung verschiedener Harze erhalten wird, ist wahrscheinlich $C_9H_8O_5$ ¹⁾). Er charakterisiert kein Harz, besonders Resorcin, Phloroglucin und Protocatechusäure wurden nicht gebildet. Nach dem Fehlen dieser Verbindungen unter den Producten der Oxydation und dem Gehalt des Harzes an C und H, sowie nach der Art seiner Zersetzung bei der trockenen Destillation gehört das Harz offenbar in die Gruppe der copalähnlichen Harze, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 80 und 85 p.C., deren Wasserstoffgehalt zwischen 10 und 11,5 p.C. liegt. Der Schwefelgehalt ist auffällig. Es ist aber wahrscheinlich, dass der Schwefel, wie er als Reductionsproduct bei der Bildung fossiler Kohlen auftritt, als solcher zu einer Zeit in das Harz gelangte und von ihm aufgelöst wurde, als dieses noch weich und flüssig war.“

Die vorstehenden Untersuchungen ergeben also, dass das Harz von Carpano zu den wenigen gehört, welche Schwefel enthalten. Von diesen ist aber bis jetzt nur ein einziges vollständig beschrieben, nämlich der Tasmanit von Church (Phil. Mag. 1864, 28, 465). Dieses Mineral wurde in einem eigenthümlichen, schiefrigen Gestein gefunden, welches am Mersey-Flusse im nördlichen Tas-

¹⁾ Neue Atomgewichte? (D. Red.)

manien vorkommt. Es bildet darin parallel liegende, winzige linsenförmige Körper von ungefähr 0,8 Millimeter im grössten Durchmesser und ist von einer thonigen Masse begleitet, die beiufig 60 bis 70 p.C. des Gesteines ausmacht. Die linsenförmigen Körperchen bestehen aus einem Harz, das in Alkohol, Aether, Benzol, Terpentin unlöslich ist, und in welchem Church nach Abzug der Asche fand:

Kohlenstoff	79,84
Wasserstoff	10,41
Schwefel	5,82
Sauerstoff	4,93
	100,00.

Die Zusammensetzung ist also nahe dieselbe wie bei dem Harz von Carpano, aber in zweifacher Beziehung unterscheiden sich die beiden Harze. Einmal in ihrem Vorkommen, das ungemein verschieden ist, indem der Tasmanit in linsenförmigen Individuen im Schieferthon, das Harz von Carpano in derben Massen in der Braunkohle auftritt. Zweitens macht sich ein sehr wichtiger Unterschied in dem Verhalten gegen Benzol geltend. Der Tasmanit ist in Benzol sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Hitze unlöslich, wovon ich mich durch Prüfung des Tasmanites, welchen das Hof-Mineralien-Cabinet besitzt, überzeugen konnte; das Harz von Carpano aber löst sich in heissem Benzol vollständig.

Demnach lässt sich das Harz von Carpano mit keinem der bekannten Mineralien vereinigen und ist als ein neues Glied der schwefelhaltigen fossilen Harze zu betrachten. Ich schlage den Namen „Trinkerit“ für dieses Harz vor zum Andenken an Hrn. J. Trinker, derzeit in Laibach, der sich um die Geologie von Tirol so bedeutende Verdienste erworben hat. Bei der Classification dieses Minerales sehe ich ab von der Frage, ob es als ein chemisches Individuum zu betrachten, und ob der Schwefel mechanisch beigemischt sei. So wie es sich darbietet, ist es zugleich mit dem Tasmanit in eine eigene Gruppe zu stellen.

Ueber die Aether der Sulfonsäuren;

von

L. Carius.

Gelegentlich meiner Arbeiten über die Chloride des Schwefels habe ich vor 11 Jahren¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass das Aethylsulfonchlorid, $C_2H_5SO_2Cl$, sich mit Methyl- und Amyl-Alkohol oder deren Natriumalkoholaten unter Bildung von Aethern umgesetzt, welche dem bekannten schwefligsauren Aethyl und den von mir damals dargestellten andern Aethern²⁾ der Schwefligsäure analog mit Wasser oder Alkalien Schwefligsäure oder deren Salze und Alkohole liefern. Ausserdem schien die weiter von mir gefundene Thatsache, dass alle Sulfonsäuren mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid Chlorthionyl, Cl_2SO , bilden, wie ich ebenso für die neutralen Schwefligsäureäther feststellte, eine einfache Verbindung dieser Körper zu einer Classe zu gestatten, wonach ich sie alle als saure oder neutrale Aether der Schwefligsäure auffasste. Als ich aber später fand, dass die neutralen Aether der Schwefligsäure mit Kalium- oder Bariumhydrat niemals die Salze der sogen. sauren Aether (z. B. schwefligsaures Aethyl nie äthylsulfonsaures Kalium) bilden³⁾, und aus Schwefligsäuregas und Natriumalkoholat kein äthylsulfonsaures Salz, (aber freilich auch nie das isomere äthylschwefligsaure)⁴⁾,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 100.²⁾ Dasselbst 109, 1 u. 110, 216.³⁾ Dasselbst 114, 140.⁴⁾ Ich zweifle durchaus nicht, dass das von Warlitz (Ann. Chem. Pharm. 148, 72) durch Zersetzung von neutralem schwefligsaurem Aethyl mit kalter wässriger Kalilösung erhaltene isomere Salz das eigentliche

äthylschwefligsaure Kalium, $S\left\{ \begin{array}{c} = O \\ - OC_2H_5 \\ - OK \end{array} \right.$, ist, obgleich Warlitz die

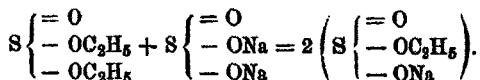
hier charakteristische Reaction, bei der Zersetzung schwefligsaures Salz und Alkohol zu liefern, nicht sicher nachwies, sondern nur beobachtete, dass es in schwefelsaures Salz und Schwefeläethyl zerfällt. Die Entstehungsweise des Salzes scheint mir aber eine andere zu sein, denn

sondern nur schwefligsäures Salz entsteht, schien es mir wahrscheinlich, dass das aus Aethylsulfonchlorid und Methylalkoholat erhaltene schwefligsäure Aethyl-Methyl nicht das einfache, sondern ein secundäres Produkt sei. Wegen Mangel an Material konnte ich dies damals nicht weiter verfolgen, und habe die Vermuthung auch nicht ausgesprochen, da es mir nicht gelang, von den Schwefligsäure-Aethern verschiedene Aether der Aethylsulfonsäure darzustellen.

Um diese Unsicherheit zu heben, habe ich neue Versuche zur Darstellung der Aether der Aethylsulfonsäure angestellt, welche nun zu diesem Resultate führten; die daran geknüpfte Bestimmung des spec. Vol. des äthylsulfonsauren Athyls hat dann ferner die schon vor langer Zeit von Kolbe aufgestellte Ansicht, dass die Sulfonsäuren Abkömmlinge der Schwefelsäure sind, bestätigt, und die Constitution derselben sicher gestellt.

Zur Darstellung von äthylsulfonaurem Natrium habe ich mich der vortrefflichen Methode von Strecker¹⁾ bedient, indem ich Jodäthyl mit schwefligsäurem Natrium

wäre die Annahme von Warlitz richtig, so erklärt sich nicht, dass das Salz in so geringer Menge und gar nicht entsteht, wenn eine Lösung von Kaliumhydrat in absolutem Alkohol angewandt wird. Ich glaube vielmehr, dass sich das Salz durch Umsetzung des Schwefligsäure-Aethers mit bei dem Versuch von Warlitz hauptsächlich und zuerst entstehendem schwefligsäurem Natrium bildet:



¹⁾ Ich erwähne hier, dass nach früheren Versuchen von mir die Bildung von äthylsulfonaurem Salz nicht gelingt, wenn Jodäthyl mit wasserfreiem schwefligsäurem Calcium im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird. Bei der Reaction von Strecker scheint daher die Gegenwart von Wasser wesentlich. Dieselbe beruht dann, da Zwischenprodukte bisher nicht beobachtet wurden, wohl weiter darauf, dass zuerst

entstandenes äthylschwefligsäures Natrium, $S \left\{ \begin{array}{c} = O \\ - OC_2H_5 \\ - ONa \end{array} \right.$, metamer in äthylsulfonaures Natrium umgewandelt wird.

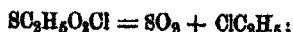
und Wasser erhielt. Um aus dem Produkte die Aethylsulfosäure zu gewinnen, fand ich es sehr vortheilhaft, die Lösung zunächst mit schwefelsaurem Kupfer auszufallen, die vom Kupferjodür und freiem Jod abfiltrirte Lösung nach Entfernung des Restes vom Jod durch schweflige Säure und schwefelsaures Silber und Zusatz einer der vorhandenen Menge von äthylsulfosäurem Salz entsprechenden Menge Schwefelsäure auf ein kleines Volumen einzudampfen, und mit Alkohol zu mischen. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand bei niederer Temperatur abgedampft und durch Auflösen in absolutem Alkohol vom Rest des schwefelsauren Natriums, das Filtrat aber durch Bariumhydrat von der Schwefelsäure befreit. — Um aus der Säure das Aethylsulfonchlorid darzustellen, wurde deren Lösung zuletzt im luftverdünnten Raume so lange abgedampft, bis sie keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, und nun mit der zugehörigen Menge von Phosphorsuperchlorid allmählich versetzt. Die grosse Menge Material gestattet leicht die Trennung des Phosphoroxychlorides vom Aethylsulfonchloride durch Destillation; von letzterem wurden gegen 700 Grm. rein dargestellt.

Die Eigenschaften des Aethylsulfonchlorides sind bekannt, indessen habe ich den Siedepunkt desselben höher gefunden, als Gerhardt und Chancel. Die Letztern geben den Siedepunkt zu 171° an; ich fand ihn zu $173,5^{\circ}$ ¹⁾ bei 0,750 M. Druck (selbst grössere Mengen des Chlorides destillirten zwischen 178,0 bis 174,0 über, und nur ganz zuletzt trat bei jeder Destillation noch ein Steigen des Thermometers ein). Nach dem Verfahren von H. Kopp corrigirt ist der Siedepunkt dann $177,5^{\circ}$ bei 0,760 M.

Auch im chemischen Verhalten habe ich bei dem jetzt dargestellten Chloride einige Unterschiede von meinen früheren Beobachtungen gefunden, ohne dieselben völlig erklären zu können. Ich hatte das Chlorid früher aus der

¹⁾ Null- und Siedepunkt am Thermometer vorher bestimmt, und die hinreichende Gleichwerthigkeit seiner Scalentheile nachgewiesen.

durch Oxydation von Aethylsulhydrat erhaltenen Aethylsulfosäure dargestellt; es zeigte den Siedepunkt von ungefähr 171°, und besass die Eigenschaft, bei langem Aufbewahren im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefigsäure-Gas und Chloräthyl zu zerfallen¹⁾:



etwa 15 Grm. waren so in einigen Jahren bis auf 2—3 Grm. zersetzt, welcher (gefärbte) Rückstand mit Wasser Chlorwasserstoff und Aethylsulfosäure gab, also unverändert war.

Von dem jetzt, wie oben beschrieben, dargestellten Chloride (Säure aus Jodäthyl und Schwefigsäure-Salz) wurde ein Theil seit mehr als einem halben Jahre im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt. Es hat seitdem eine kaum bemerkbare Färbung angenommen, ist aber sonst völlig unverändert, und zeigt also die früher beobachtete freiwillige Zersetzung zu Chloräthyl und Schwefigsäure-Gas nicht. — Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens kenne ich noch nicht; dass dasselbe auf einer Verunreinigung des früher von mir dargestellten Chlorides beruhe, kann ich kaum annehmen, denn die einzige denkbare Verunreinigung, die auch die Zersetzung möglicherweise erklären könnte, Phosphoroxychlorid, war nicht in nachweisbarer Menge vorhanden; außerdem wirkt aber Phosphoroxychlorid gar nicht ein, so dass ein seit einem halben Jahre aufbewahrtes Gemisch von gleichen Volumen Phosphoroxychlorid und Aethylsulfonchlorid noch völlig unverändert ist. Es scheint also, dass die Verschiedenheit des Verhaltens ihren Grund in der Darstellung des Chlorides hat, wobei die Vermuthung allerdings nahe liegt, dass die Chloride der durch Oxydation von Mercaptan und der aus Jodäthyl und schwefligsäurem Salz gewonnenen Säure überhaupt nur isomer seien. Abgesehen davon, dass diese Isomerie an sich unwahrscheinlich ist, müsste sie ja aber auch bei den Säuren vorhanden sein, und ich habe an den Salzen derselben

¹⁾ Die analoge Zersetzung zeigte auch das von mir dargestellte Methylsulfonchlorid (Ann. Chem. Pharm. 114, 144.).

keinerlei Unterschiede bemerken können; ich muss die Entscheidung darüber verschieben, bis mir grosse Mengen von durch Oxydation aus Mercaptan gewonnener Säure zu Gebote stehen.

Die Analyse des hier verwandten Aethylsulfonchlorides wurde durch Oxydation im geschlossenen Rohre mit Salpetersäurehydrat bei 280° angestellt; es ergaben:

1) 0,2785 Grm. Substanz, 0,3110 Chlorsilber, 0,0014 Silber und 0,5052 schwefelsaures Barium.

2) 0,1908 Grm. Substanz, 0,2100 Chlorsilber und 0,0011 Silber.

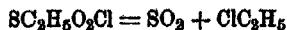
	Gef.		Ber. für $\text{SC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$:
	1.	2.	
Chlor	27,80	27,42	27,63
Schwefel	24,91	—	24,90.

Die Wiederholung meiner Versuche über das Verhalten des Aethylsulfonchlorides gegen Alkohole etc. hat meine früheren Resultate bestätigt, zugleich aber doch ergänzt. Das Verhalten gegen Alkohole fand ich wie früher; das Chlorid wird durch wasserfreien Aethylalkohol erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre leicht zersetzt; beim Oeffnen des erkalteten Rohres entweichen reichlich Schwefligsäuregas und Chloräthyl, und wenn diese durch gelindes Erwärmen entfernt sind, bleibt eine Flüssigkeit, welche sich mit Wasser unter Abscheidung einer ölichen Flüssigkeit mischt; die letztere rasch mit kaltem Wasser gewaschen, zersetzte sich mit Bariumhydrat leicht unter Bildung von äthylsulfonsaurem und etwas schwefligsaurem Barium (und wenig Chlorbarium, wohl nur von einem kleinen Reste des Chlorides herstammend), war also ein Gemenge von dem unten beschriebenen äthylsulfonsäuren und etwas schwefligsaurem Aethyl. Die davon getrennte wässerige Lösung enthielt reichlich Aethylsulfonsäure, nachgewiesen durch Darstellung des Bariumsalzes.

Reiner Aethyläther zersetzt sich mit dem Chloride erst bei etwa 150° im zugeschmolzenen Rohre; dabei entsteht eine kohlige Abscheidung und eine dünne Flüssigkeit, welche beim Oeffnen des Rohres viel Schwefligsäure-

gas und Chloräethyl und eine rückständige Flüssigkeit liefert, die nach dem Entfernen des überschüssigen Aethyläthers mit Bariumhydrat dieselben Zersetzungprodukte gab, wie die unter Anwendung von Alkohol gewonnenen.

Durch diese Versuche wird also bestätigt, dass das Aethylsulfonchlorid beim Erhitzen mit Alkoholen zum Theil unter Bildung von Chloräethyl und Schwefligäsegas



zerfällt, zum Theil mit dem Alkohol Aetherarten und Chlorwasserstoff bildet, und das durch Einwirkung der letztern auf Alkohol entstehende Wasser endlich die Bildung von Aethylsulfonsäure veranlasst.

Aus den im Eingange erörterten Gründen habe ich vorzugsweise die Einwirkung des Aethylsulfonchlorides auf Alkoholate geprüft, und dazu gegen 500 Grm. des Chlorides verwandt. Ich habe früher das Chlorid zu dem Natriumalkoholat gefügt, mich aber jetzt überzeugt, dass man umgekehrt und überhaupt sehr vorsichtig verfahren muss, wenn man die unten beschriebenen Aether in einiger Menge erhalten will. Ich habe daher das Chlorid mit wasserfreiem Aether gemischt, und abgekühlt allmählich mit der zugehörigen Menge des in viel Alkohol gelösten Natriumalkoholats versetzt, dann einen Tag lang kalt stehen gelassen, wo die Zersetzung beendigt ist¹⁾). Die von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Destillation getrennt in Aether und Alkohol (beim Methyläther Methylalkohol), eine bis 200° (beim Methyläther bis 180°) ohne constanten Siedepunkt destillirende Flüssigkeit und die unten beschriebenen Aether. Wenn diese abdestillirt waren (210° etwa beim Methyl- und 220° etwa beim Aethyl-Aether) blieb noch ein erheblicher dickflüssiger Rückstand, der sich bei weiterem Erhitzen zersetzte unter Bildung kohlinger Massen, Schwefligäsegas und einer nach zweifach Schwefeläethyl riechenden

¹⁾ Enthielt das Product nun noch Natriumalkoholat, so wurde vorsichtig etwas Chlorid nachgefügt, und einige Zeit erwärmt.

Flüssigkeit; dieser Rückstand enthielt nur sehr wenig Natrium, und bestand also höchstens zum sehr kleinen Theile aus dem sonst wohl zu vermutenden äthylsulfonsaurem Natrium; eine weitere Untersuchung desselben bot keine Aussicht auf Erfolg. — Das mittlere Destillat müsste den Schwefigsäureäther enthalten; es gelang leider nicht, einen solchen in reinem Zustande abzuscheiden, wozu allein die Destillation führen konnte, indessen wird doch die Gegenwart desselben aus den Zersetzungsp producten mit Wasser oder Bariumhydrat sehr wahrscheinlich, indem das mittlere Destillat mit etwas Wasser gemischt nach längrem Stehen deutlich nach Schwefigsäure roch, und mit Bariumhydrat etwas schwefigsaures (neben äthylsulfonsaurem) Barium lieferte.

Aethylsulfonsaures Aethyl. Durch Destillation der oben genannten Fraction von 200—220° erhält man diesen Aether leicht rein; die Menge des erhaltenen Productes ist aber klein, etwa 300 Grm. Chlorid in drei Darstellungen verwandt gaben im Ganzen nur 50 bis 60 Grm. reinen Aether. Der Aether ist eine farblose nicht sehr dünne Flüssigkeit, von eigenthümlichem besonders in der Wärme dem des schwefigsauren Aethyis fast gleichem Ge ruche, unlöslich in Wasser, womit er sich in der Kälte sehr langsam zersetzt. Die Analyse des Aethers ergab:

Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,2212 Grm. Substanz, 0,2797 Kohlensäure und 0,1481 Wasser und durch Oxydation mit Salpetersäurehydrat im zugeschmolzenen Rohre bei 290°
 1) aus 0,2288 Grm. Substanz, 0,3801 schwefelsaures Barium und
 2) aus 0,2222 Grm. Substanz, 0,3766 schwefelsaures Barium.

	Ber.		Gef.
	1.	2.	für $S(C_2H_5)_3O_3$
Kohlenstoff .	34,49	—	34,78
Wasserstoff .	7,44	—	7,25
Schwefel .	28,82	28,27	28,19
Sauerstoff .	—	—	34,78
			100,00.

Den Siedepunkt des Aethers fand ich zu 207,5° (207 bis 208°) bei 0,7469 M. Druck oder corrigirt nach H. Kopp

= 213,4° bei 0,760 M. Das spec. Gew. des Aethers wurde bei 20,4° zu 1,1508 bei 0° zu 1,1712 gefunden.

Der Aether ist durch sein chemisches Verhalten von schwefligsaurem Aethyl verschieden. Mit Wasser zersetzt er sich sehr allmählich unter Bildung einer sauren Lösung, welche neben Aethylsulfonsäure geringe Mengen Schwefelsäure enthielt (letztere wohl durch Oxydation von Schwefligsäure, die selbst nicht sicher beobachtet werden konnte, entstanden). Durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser und wenig Alkohol wird der Aether sehr leicht zersetzt, indem eine Lösung von äthylsulfonsaurem Barium gebildet wird¹⁾). — Das bei diesem Versuche erhaltene krystallisierte äthylsulfonsaure Barium gab bei der Analyse durch Oxydation mit Salpetersäurehydrat bei 300° aus 0,3676 Grm. Substanz direct 0,2300 und durch weitere Fällung 0,2293 schwefelsaures Barium.

	Ber.	
Gef.	für $(SC_2H_5O_3)_2Ba + OH_2$	
Schwefel . .	17,15	17,16
Barium . .	86,78	86,78

Die Aether der Aethylsulfonsäure zersetzen sich also mit Wasser oder Bariumhydrat zu Alkoholen, Aethylsulfonsäure (und vielleicht Spuren von Schwefligsäure), während die isomeren Schwefligsäure-Aether allein Schwefligsäure neben Alkohol geben.

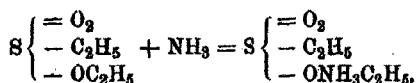
Ganz eigenthümlich ist auch das Verhalten gegen Ammoniak. Erhitzt man äthylsulfonsaures Aethyl mit überschüssigem Ammoniak in alkoholischer Lösung, und destillirt das Product im Wasserbade, so liefert das Destillat mit Chlorwasserstoff allein Chlorammonium; die rückständige Lösung enthält äthylsulfonsaures Aethylammonium, $SC_2H_5(NH_3C_2H_5)O_2$, welches über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse eintrocknete, zur Nachweisung

¹⁾ Eine gleichzeitige Bildung von schwefligsaurem Salz muss ich zweifelhaft lassen, da ich sie einmal spurenweise, später aber nicht wieder beobachtete.

270 Carius: Ueber die Aether der Sulfonsäuren.

wurde die letztere mit Bariumhydrat und wenig Wasser erwärmt, und das entweichende Gas schon durch Geruch und Brennbarkeit als Aethylamin erkannt, zum Theil durch Einleiten in ein abgekühltes Rohr zu flüssigem Aethylamin condensirt, zum Theil in chlorwasserstoffsaures Aethylamin verwandelt.

Aethylsulfonsaure Aether geben also mit alkoholischem Ammoniak erhitzt nur äthylsulfonsaures Aethylammonium:



während Schwefigsäure-Aether, wie ich früher¹⁾ zeigte, mit Ammoniak in Alkohol erhitzt freies Aethylamin und schwefigsaures Ammonium liefern.

Aethylsulfonsaures Methyl. Ich habe versucht unter Anwendung von reinem Methylalkohol, bez. Natriummethylat, diesen Aether in derselben Weise darzustellen wie den Aethyläther, bin aber zu weit weniger günstigen Resultaten gelangt, und habe unter Anwendung von 150 Grm. Chlorid nur etwa 12 Grm. Aether von ziemlich constantem Siedepunkt erhalten; zugleich scheint die Quantität des nebenbei entstehenden Schwefigsäure-Aethers relativ grösser zu sein. — Ich erhielt den Aether als eine farblose, schwach und dem Aethyläther ähnlich riechende Flüssigkeit von 197,5 bis 200,5° Siedepunkt. Er sinkt in Wasser in Oeltropfen unter und zersetzt sich damit allmählich unter Bildung einer Lösung von Aethylsulfonsäure und durch den Geruch wahrnehmbarer Spuren Schwefigsäure; ähnlich mit Bariumhydrat. — Die Analyse des Aethers ergab:

Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,2614 Grm. Substanz, 0,2897 Kohlensäure und 0,1578 Wasser, und durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäurehydrat bei 290° aus 0,1813 Grm. Substanz, 0,9325 schwefelsaures Barium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 110, 221.

	Gef.	Ber. für $S(C_3H_5, CH_3)_2O_3$
Kohlenstoff . .	30,24	29,03
Wasserstoff . .	6,71	6,45
Schwefel . . .	25,18	25,80
Sauerstoff . . .	—	38,72
		100,00.

Die analytischen Resultate zeigen, dass der Aether nicht völlig rein war, während doch das Verhalten gegen Bariumhydrat seine Natur und Verschiedenheit von dem früher von mir erhaltenen schwefligsaurem Aethyl-Methyl sicher stellt.

Aethylsulfonsaures Amyl habe ich jetzt nicht besonders dargestellt, ich habe mich aber durch Untersuchung eines von meinen früheren Versuchen aufbewahrten Präparates überzeugt, dass der damals dargestellte und schwefligsaures Aethyl-Amyl genannte Aether im Wesentlichen äthylsulfonsaures Amyl ist. Derselbe giebt nämlich, wie ich auch schon früher fand, mit Bariumhydrat neben Amylalkohol reichlich äthylsulfonssures Barium; allerdings bildet derselbe zugleich schwefligsaures Barium in erheblicher Menge, was wohl ohne Zweifel seinen Grund in Beimengung von Schwefligsäure-Aether hat, der zugleich entstanden nicht zu trennen ist, da beide Aether nicht unzersetzt destilliren.

Die mitgetheilten Versuche haben meine früheren dahin ergänzt, dass die Bildung der Schwefligsäure-Aether (also besonders des damals untersuchten schwefligsaueren Aethyl-Methyl) aus Aethylsulfonchlorid und Alkoholat auf einer Nebenreaction beruht, während die Hauptreaction äthylsulfonsaure Aether liefert. Dass ich damals das schwefligsauere Aethyl-Methyl besonders, und das äthylsulfonsaure Methyl gar nicht erhielt (d. h. es übersah), erklärt sich wohl aus der Verschiedenheit der Darstellung, denkbar ist es aber auch, dass die Beschaffenheit des verwandten Chlorides (welches aus durch Oxydation von Mercaptan dargestellter Säure erhalten, bei 171° siedete und das eigenthümliche Zerfallen in Chloräthyl und

Schweifigsäure-Gas zeigt) die Ursache ist. Ich muss die Entscheidung darüber bis zur Gewinnung grosser Mengen Aethylsulfonchlorid aus Mercaptan verschieben.

Ueber Oxamylsulfonsäure (Amylisäthionsäure)¹⁾;

von

F. A. Falk.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

Von der schon so lange bekannten sogenannten Isäthionsäure sind bis jetzt noch keine Homologe bekannt, obgleich doch wegen der interessanten Beziehung dieser Säure zum Taurin die Kenntniss dieser Körper wünschenswerth erscheint, und obgleich durch die von Carius ausgeführte Synthese der Isäthionsäure²⁾ der Weg zur Gewinnung solcher Säuren gegeben ist. Ich habe das der Amylgruppe angehörige Homologe dargestellt, indem ich mich dabei desselben Ausgangspunktes bediente, wie Carius bei der Synthese der Isäthionsäure, nämlich hier des Amylenchlorhydrins. Anstatt indessen dieses erst in Amylenmonosulhydrat und letzteres durch Oxydation in die Homologe der Isäthionsäure überzuführen, wie dies analog von Carius geschah, habe ich mich des kürzeren Weges bedient, der sich aus der inzwischen von Strecker³⁾ aufgefundenen einfachen Darstellungsweise solcher sogenannten Sulfonsäuren ergibt, indem ich das Amylenchlorhydrin mit concentrirter Lösung von schwefligerem Natrium erhitzte. Das Amylenchlorhydrin wurde nach der von Carius⁴⁾ angegebenen all-

¹⁾ Ueber vorliegende Arbeit ist von mir der Gesellschaft z. Bef. d. ges. Nat.-W. zu Marburg in der Sitzung vom 12. Mai 1870 Mittheilung gemacht worden; vergl. deren Berichte, 1870, Nr. 3. Carius.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 257.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1868, 218.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 199.

gemeinen Methode für die Darstellung solcher Körper, nämlich durch directe Verbindung von Unterchlorigsäurehydrat mit Amylen gewonnen und durch fractionirte Destillation gereinigt.

Amylenchlorhydrin wirkt auf schweflighaures Natrium bei Gegenwart von wenig Wasser schon bei 100° allmählich ein; um den Versuch aber leicht und sicher auszuführen, ist es besser, das Gemisch im geschlossenen Rohre auf 120° zu erhitzen, wo nach wenigen Stunden die Reaction beendigt ist. Das Amylenchlorhydrin wurde mit schweflighaurem Natrium und dessen halbem Gewichte Wasser in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 120° erhitzt, wobei also folgende Reaction eintritt:



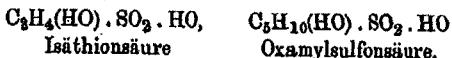
Darauf wurde das etwa überschüssig vorhandene Amylenchlorhydrin durch Destillation von der resultirenden Flüssigkeit getrennt, letztere alsdann mit Schwefelsäure in der zur Bildung von schweflighaurem Natrium nöthigen Menge versetzt, die in der Masse absorbirte schweflige Säure durch Erwärmen verjagt und das in der Flüssigkeit enthaltene schweflighaure Natrium durch Behandeln mit Alkohol abgeschieden, das schweflighaure Natrium mit Alkohol gewaschen und das Filtrat von dem Alkohol nach dem Verdünnen mit Wasser durch Destillation befreit. Der Rückstand wird nun durch schweflighaures Silber von dem Chlor und das Filtrat von dem überschüssigen Silber durch Schwefelwasserstoff befreit. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit Baryhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, alsdann Kohlensäure eingeleitet, erwärmt, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft.

Da das Bariumsalz indessen schlecht krystallisiert, so stellte ich durch Ausfällen des Bariums mit schweflighaarem Kupfer das Kupfersalz dar, filtrirte ab und dampfte zur Krystallisation ein. Bei längerem Stehen der concentrirten Lösung bildete sich eine dicke Masse von blättrigen Krystallen, welche abgepresst und durch wieder-

holtes Umkristallisiren aus Wasser gereinigt das reine Kupfersalz sind.

Ich schritt nun zur Darstellung der freien Säure. Ein Theil des Kupfersalzes wurde in Wasser gelöst, das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefüllt, abfiltrirt und ausgewaschen. Die so dargestellte Säurelösung enthält die Oxamylschwefelsäure rein und bildet auch bei längerem Aufbewahren in der Kälte keine Schwefelsäure. Versucht man aber die Lösung durch Abdampfen zu concentriren, so bildet sich in der Wärme sehr bald reichlich Schwefelsäure, indem zugleich ein an Amylalkohol erinnernder Geruch auftritt. Dieser leichten Zersetbarkeit wegen; welche diese Oxamylsulfonsäure also auffallend von der Isäthionsäure unterscheidet, ist es mir auch nicht gelungen, die Säure unzersetzt wasserfrei zu erhalten. Dampft man die Lösung in gelinder Wärme und zuletzt über Schwefelsäure im luftleeren Raume ab, so erhält man eine stark mit Schwefelsäure verunreinigte syrupdicke Flüssigkeit, die keine Spur von Krystallisation zeigt.

Die Säure ist wie die Isäthionsäure einbasisch und wird darnach und nach ihrer Entstehungsweise die der Isäthionsäure entsprechende Constitution besitzen.



Die Salze der Säure sind krystallisirbar, alle aber sehr leicht löslich in Wasser und löslich in Alkohol. Die Lösung der Salze lässt sich in der Wärme abdampfen und kochen, ohne dass Zersetzung eintritt; eine etwa 3 p.C. Salz enthaltende Lösung des Bariumsalzes wurde im Destillationsgefusse $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, wobei die rückständige zuletzt concentrirte Lösung keine Trübung erlitt; das Silbersalz aber ist sehr unbeständig, indem es schon beim längeren Stehen, rascher beim Kochen seiner Lösung metallisches Silber abscheidet. Bei stärkerem Erwärmen, das Kupfersalz schon wenig über 100° , erleiden die Salze Zersetzung unter Entwicklung übel riechender Dämpfe.

Natriumsalz, $C_5H_{10}(HO) \cdot SO_2 \cdot NaO$. — Dieses wurde in der Weise erhalten, dass man aus dem Kupfersalz durch

Einleiten von Schwefelwasserstoff Säurelösung darstellte und diese alsdann mit kohlensaurem Natrium neutralisierte. Das Salz krystallisiert über Schwefelsäure in weissen, dünnen Blättchen, die in Wasser äusserst leicht löslich sind und an der Luft leicht zerfließen. Die Analyse dieses bei 60° getrockneten Salzes ergab:

0,4913 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5233 Grm. Kohlensäure und 0,2392 Grm. Wasser.

0,4758 Grm. lieferten als Glührückstand 0,1915 Grm. schwefelsaures Natrium.

0,2919 Grm. lieferten ebenso 0,1174 Grm. schwefelsaures Natrium.

Ber.			
	für C ₆ H ₁₁ NaSO ₄ :		
		Gef.	
C ₆	60	31,58	29,04
H ₁₁	11	5,79	5,41
Na	23	12,11	18,03
S	82	16,84.	—
O ₄	64	33,68	—
	190	100,00	

Die geringe Uebereinstimmung der Analyse mit den berechneten Werthen kann ich mir nur durch eine Verunreinigung des Natriumsalzes erklären.

Ammoniumsalz. — Um dasselbe zu erhalten, wurde aus dem Kupfersalz gewonnene Säurelösung mit Ammoniak zur alkalischen Reaction versetzt und alsdann eingedampft; es entsteht eine zähe, gelbliche Flüssigkeit, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe Masse bildet.

Calciumsalz, (C₆H₁₀(HO), SO₂.O)₂Ca". — Auch dieses stellte ich aus der von dem Kupfersalz gewonnenen Säurelösung dar, indem ich dieselbe mit reinem kohlensauren Calcium versetzte, von dem überschüssigen kohlensauren Calcium in der Kälte abfiltrirte und das Filtrat zur Krystallisation verdampfte. Es krystallisiert in zarten, dünnen Blättchen und ist sehr leicht in Wasser löslich. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab;

Durch Oxydation mit Salpetersäurehydrat bei 280° im geschlossenen Rohre aus 0,4024 Grm. Substanz, 0,5056 schwefelsaures Barium, und durch Glühen an der Luft aus 0,2175 Grm. Substanz, 0,0801 schwefelsaures Calcium.

	Ber.		Gef.
für $(C_5H_{11}SO_4)_2Ba''$:			
Ca	10,70	10,82	
S	17,11	17,26	

Bariumsalz. — Dasselbe wird durch Neutralisiren der reinen Säurelösung mit Baryhydrat, Ausfällen des überschüssigen Bariums mit Kohlensäure, Filtriren und Abdampfen erhalten; es ist in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich und krystallisiert aus der dickflüssigen, wässerigen Lösung in weissen, sehr kleinen Blättchen; bei 120 bis 125° erleidet das Salz auch bei langem Erhitzen keinerlei Veränderung, bei 130° aber zersetzt es sich sehr rasch unter Schwärzung, Entwicklung von Dämpfen und Bildung von schwefelsaurem Barium.

0,1961 Grm. des krystallisierten bei 100° getrockneten Bariumsalzes gaben durch Glühen an der Luft 0,0967 schwefelsaures Barium, entsprechend 28,98 p.C. Barium.

Die Formel $(C_5H_{11}SO_4)_2Ba''$ verlangt 29,09 p.C.

Kupfersalz, $(C_5H_{10}(HO), SO_2 \cdot O)_2Cu'' + (OH_2)_2$. — Dargestellt nach der vorher beschriebenen Methode, krystallisiert es in blossblauen, dünnen, zarten Blättchen, löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit grüner Farbe auf.

0,2058 Grm. des bei 60° getrockneten Salzes lieferten durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,1925 Grm. Kohlensäure und 0,1280 Grm. Wasser.

0,8782 Grm. lieferten ebenso 0,8445 Grm. Kohlensäure; die Wasserbestimmung ging verloren.

0,8940 Grm. lieferten 0,0658 Grm. Kupferoxyd.

0,2288 Grm. gaben im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure zersetzt 0,2270 Grm. schwefelsaures Barium.

	Ber.		Gef.	
	für $C_5H_{11}Cu'SO_4 \cdot 2aq:$			
C_5	60	25,57	25,3	25,57
H_{15}	15	6,89	—	6,86
Cu'	81,7	18,51	18,35	—
S	32	13,68	18,62	—
O ₆	96	40,90	—	—
	284,7	100,00.		

Bleisalz. — Dasselbe wurde dargestellt, indem ich die reine Säurelösung mit kohlensaurem Blei digerirte, heiss filtrirte und zur Krystallisation abdampfte; es kry-stallisir schwer, dem Bariumsalz ähnlich.

Silbersalz. — Um das Silbersalz zu erhalten, stellte ich erst aus der aus reinem Kupfersalz gewonnenen freien Säure durch Neutralisiren mit Barythydrat das Barium-salz dar und fällte aus diesem mit schwefelsaurem Silber das Barium aus; ich erhielt jedoch neben dem weissen, schwefelsauren Barium schon in der Kälte, schneller jedoch beim Kochen einen schwarzen Niederschlag von Silber, in-dem sich die Säure zersetzte.

Ich versuchte nun auf die von Streeker¹⁾ angegebene Weise aus dem Ammoniumsalz das dem Taurin homologe Amid darzustellen. Zu dem Zwecke erhitzte ich das Am-moniumsalz in einen Thermostaten allmählich die Tem-pe-ratur steigernd auf 150°; sobald die Temperatur 134° er-reicht hatte, begann die ganze Masse unter Entwickelung von Wasserdampfblüschen aufzuschäumen; die Dämpfe ent-hielten kein Ammoniakgas; bei 150° wird die Masse braun und ist flüssig. Abgekühlt erstarrt sie, zerfliesst jedoch bald an der Luft. Aus der wässerigen Lösung schied Alkohol nur eine kleine Verunreinigung aus; die davon abfiltrirte alkoholische Lösung wurde von dem Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst und über Schwefel-säure getrocknet; es krystallisiert nicht. An der Luft zieht die Masse Wasser an und bildet dann allmählich nadel-förmige Krystalle. Diese wurden von der Mutterlauge be-freit, umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet analysirt. Die Resultate sind:

0,1010 Grm. mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 140 bis 150° erhitzt, gaben 0,1718 Grm. schwefelsaures Barium = 0,02859 Schwefel = 28,86 p.C. S.

Die Formel C₅H₁₃N₈O₃ verlangt 19,18 p.C. S.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 101.

—

278 Carius: Ueber Isäthionsäure u. ihre Homologen.

Die sehr geringe Menge der Substanz, welche ich erhielt, gestattete mir nicht die Untersuchung derselben zu beenden, und ich muss es also zweifelhaft lassen, ob auf diesem Wege aus dem Ammoniumsalze der Oxamylsulfinsäure das Homologe des Taurins oder, da dieses nach den Versuchen von Kolbe unwahrscheinlich ist, ein Isomeres gewonnen werden kann.

Nach einigen von mir angestellten Versuchen, an deren Beendigung ich leider unterbrochen wurde, verhält sich die Oxamylschwefelsäure gegen Phosphorsuperchlorid wie die Isäthionsäure; es ist daher höchst wahrscheinlich, dass auf demselben Wege, nach welchem Kolbe die Synthese des Taurins¹⁾ gelungen ist, auch die des Homologen von demselben, also der Amidoamylsulfinsäure, $C_5H_{10}(NH_2) \cdot SO_2 \cdot HO$, ausgeführt werden kann. Nach Mittheilung von Hrn. Prof. Carius wird im chemischen Institute zu Marburg dieser Gegenstand weiter verfolgt.

Marburg, im April 1870.

Ueber Isäthionsäure und ihre Homologen;
von
L. Carius.

Die vorhergehende Mittheilung des Hrn. Falk wurde mir bei dessen Abgange von hiesiger Universität übergeben; ich habe aber die Einsendung des Manuscriptes in der Absicht verzögert, die Resultate der Untersuchung über die Homologen der Chloräthylsulfinsäure und des Taurins, die Hr. Hartwig im hiesigen chemischen Laboratorium fortsetzte, zugleich mit zur Veröffentlichung gelangen zu lassen. Letztere Arbeiten sind zunächst durch den Krieg unterbrochen, und ich sehe mich dadurch und durch die kürzlich erschienene Publication von Hrn. Ed. Schwarz: „Ueber Homologe der Isäthionsäure“ in den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 33.

Ber. Berl. chem. Ges. 1870, 691 genöthigt, die Veröffentlichung schon jetzt geschehen zu lassen. Die interessante Mittheilung von Schwarz zeigt, dass die Oxamylsulfonsäure ganz ähnlich der Isäthionsäure aus Amylalkohol dargestellt werden kann. Die allerdings noch kurzen Angaben von Schwarz scheinen aber zu beweisen, dass die so von ihm erhaltene Oxamylsulfonsäure verschieden ist von der von Falk dargestellten Säure. Letztere zersetzt sich beim Kochen ihrer Lösung ähnlich der Amylschwefelsäure, von der sie aber durch Beständigkeit und Eigenschaften ihrer Salze leicht zu unterscheiden ist, während dies bei der Säure von Schwarz nicht der Fall zu sein scheint, deren Bariumsalz auch leichter krystallisiert. Es ist darnach möglich, dass hier zwei isomere Säuren vorliegen. Ob bei der Isäthionsäure und der von mir synthetisch durch Oxydation von Amylenmonosulfhydrat dargestellten Oxäthylsulfonsäure¹⁾ (und dann wohl auch der neuerdings von Collmann²⁾ aus Aethylenchlorhydrin und schwefligeäurem Natrium erhaltenen Säure) ähnliche Unterschiede vorkommen, habe ich früher nicht beobachtet, da sie aber denkbar sind, so wird nicht versäumt werden, gelegentlich der Fortsetzung der Arbeit darauf zu prüfen.

Specifisches Gewicht und Ausdehnung des
äthylsulfonsauren Aethyls;
von Demselben.

Ausser den in der vorhergehenden Notiz beschriebenen Aethern sind von Analogen nur noch wenige der aromatischen Körperklasse bekannt, welche sich zur Bestimmung ihres spec. Vol. nicht eignen. Da die Vergleichung des spec. Vol. des äthylsulfonsauren mit dem des schwefligeäuren Aethyls ein besonderes Interesse darbot, so habe ich dasselbe bestimmt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 257.

²⁾ Dasselbst 148, 108.

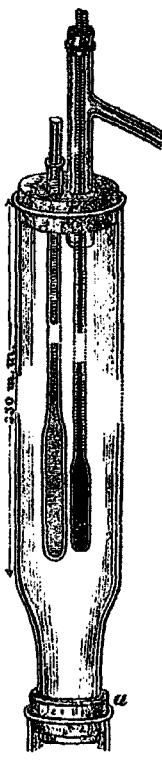
Die benutzte Methode war dieselbe, welche H. Kopp bei seinen schönen Untersuchungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten anwandte¹⁾). Indessen habe ich versucht, für vorliegenden Zweck in diese Methode eine Vereinfachung der Beobachtung und Rechnung einzuführen, die, wie der Erfolg zeigte, die Genauigkeit nur unwesentlich beeinträchtigt. Kopp hat nämlich der genauern Messung halber das Rohr des Dilatometers sehr eng genommen (der Raum zwischen je zwei Scalentheilen enthielt 0,00782 bis 0,00870 Grm. Quecksilber). Da dann aber das Rohr sehr lang sein musste, und er ausserdem einen Fehler durch Verdampfen der Flüssigkeit vermeiden wollte, so hat er nur den untern Theil des Dilatometers erwärmt und die unvollkommene Ausdehnung in dem aus dem Oelbade hervorragenden Theile durch Rechnung corrigirt.

Ich habe das ganze Dilatometer gleichmässig erhitzt, mit der Vorsicht aber, dass der obere Theil des Dilatometers und der Flüssigkeitssäule nicht immer, sondern nur jedesmal, wenn eine Ablesung gemacht werden sollte, in das (Dampf-)Bad eingeschoben wurde. Das Dilatometer war mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel versehen, und so ein Abdunsten der Flüssigkeit vermieden, wovon ich mich durch Wägung nach jedem Versuche überzeugte. Der durch die jedesmalige Dampfbildung bei vollständigem Einschieben in das Bad entstehende Fehler kann erst bei dem Siedepunkte nahen Temperaturen in Betracht kommen, und ist auch dann sehr klein. — Das Dilatometer bestand aus einem etwa 250 Mm. langem, möglichst gleichmässig cylindrischem Glasrohr, an welches nicht eine Kugel, sondern ein dünnwandiges cylindrisches Gefäss derselben leicht schmelzbaren Glassorte angelötet war; das Rohr war mit einer Millimeter-Scala versehen und der Inhalt des Gefässes, sowie der von je 2 Scalentheilen eingeschlossene, durch Auswägen mit (in dem Gefäss) ausgekochtem Quecksilber ermittelt. Die aus den Wägungen unter Berücksichtigung der Glasausdehnung für die Temperatur 0°

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 94, 257.

gefundenen Volume wurden durch Interpolation zu einer Tabelle vereinigt, welche für jede Beobachtung das Volum in Cubikcentimetern (bei 0°) gab. Der Rauminhalt zwischen 2 Scalentheilen änderte sich recht gleichmässig von 0,00637 bis 0,00628 Cc. — Jede Ablesung erfordert eine Correction bezüglich des Meniscus der Flüssigkeit; ich habe denselben in gewöhnlicher Weise für Quecksilber durch Ablesen vor und nach dem Abplatten durch Aufgiessen von Quecksilberchloridlösung bestimmt und diese Bestimmungen in verschiedener Höhe des Rohres bei 20,4° und bei 78,1° (im Alkoholdampf) wiederholt, und fand ihn für das erwähnte Dilatometer constant und sehr genau zu 0,8 Mm. Es ist daher jeder Ablesung an diesem Dilatometer bei den Volumbestimmungen 0,6 Mm. addirt.

Bekanntlich kommt es besonders darauf an, die Temperatur des Dilatometers völlig gleich der des Thermometers und möglichst lange constant zu halten. Da sich hier ein Oelbad nicht mehr anwenden liess, so habe ich analog wie A. W. Hofmann bei Bestimmung der Dampfdichten¹⁾ den Dampf constant siedender Flüssigkeiten benutzt. Das Thermometer war dicht neben dem Dilatometer im Kork verschiebbar²⁾) eingefügt, und beide Gefässe befanden sich stets in gleicher Höhe. Nebenstehende Figur zeigt den Apparat in etwa $\frac{1}{4}$ nat. Grösse, und ich erwähne darüber nur noch, dass um den Kork bei a ein breiter Ring von Pappe zum Schutze gegen die strahlende Wärme aufgelegt wurde. Die Flüssigkeiten, deren Dampf ich benutzte, waren (etwa je 700 Grm.) sorgfältig rein dargestellt und



¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1, 198.

²⁾ Bequem zu erreichen durch weiteres und schwach conisches Ausfeilen des Korkes in der oberen Hälfte, und Einsetzen des Rohres mit einem sehr kleinen in diese conische Vertiefung passenden Kork.

ihre Siedepunkte in demselben Apparate und zugleich wie gewöhnlich bestimmt. Die Temperatur zeigte die geringsten Schwankungen (bis $0,2^{\circ}$, bei Anilin bis $0,4^{\circ}$) bei raschem Dampfstrom, nachdem etwa $\frac{1}{8}$ der Flüssigkeit abdestillirt war, bis noch etwa $\frac{1}{8}$ derselben zurück blieb, und zwar während der Zeit von mindestens 15 bis 25 Minuten; zugleich konnte dann am Dilatometer ein mit dem des Thermometers ganz gleichmässiges Steigen von bis zu $0,2$ Mm. (in einem Falle bei Anilindampf $0,4$ Mm.) beobachtet werden; es ist bei der Rechnung stets das Mittel dieser ersten und letzten Ablesung benutzt.

Vorläufige Versuche mit schwefligsaurer Aethyl (Siedp. $161,3^{\circ}$) zeigten nun, dass kein bemerkbarer Unterschied im Stande der Flüssigkeitssäule eintrat, wenn das Dilatometer während der ganzen Dauer der Erhitzung, 15—20 Min., im Dampfbade eingetaucht war, oder wenn das Dilatometer nur vor jeder Ablesung, bis der Stand der Flüssigkeitssäule darin sich nicht mehr änderte, völlig eingetaucht, nach jeder Ablesung aber wieder hervorgezogen wurde; dies gilt wenigstens sicher für die Temperaturen bis $130,7^{\circ}$. Anders ist es aber beim Thermometer, wo der luftleere Raum ohne Zweifel die Verdampfung des Quecksilbers befördert. Schon bei $130,7^{\circ}$, nachdem die Quecksilbersäule 20 Min. lang in Amylalkoholdampf eingetaucht hatte, waren reichlich mit der Loupe erkennbare Quecksilberkugelchen nach oben destillirt, der dadurch hervorgebrachte Fehler aber noch kaum bemerkbar; dieser Fehler stieg aber bei 154° auf $0,5^{\circ}$ und bei 185° bei zwei Versuchen auf $1,5^{\circ}$ und $1,9^{\circ}$ (nachgewiesen durch Ablesung bei genau gleicher Temperatur vor und nach dem Einholen der Quecksilbertropfschen). Kein solcher Fehler konnte beobachtet werden, wenn auch das Thermometer bis zum festen Stande des Quecksilbers ganz eingetaucht wurde¹⁾. Aus diesen Grün-

¹⁾ Es zeigen auch diese Versuche, dass wir für Bestimmung der Siedepunkte bei Temperaturen über 100° kein zuverlässigeres Verfahren kennen als das von H. Kopp.

den ist für die Beobachtungen am Dilatometer und Thermometer von der bei 78° an stets das Verfahren eingehalten, dass beide Flüssigkeitssäulen (die Gefässe in gleicher Höhe neben einander) erst ganz in das Dampfbad eingetaucht wurden, wenn die Temperatur constant geworden, dann nachdem sich ihr Stand nicht mehr änderte, mit dem Fernrohr abgelesen, und sofort bis zur nächsten Beobachtung wieder aus dem Bade hervorgezogen wurden. Je drei bis vier Beobachtungen in Zeit von 15—25 Min. sind in jedem Versuche gemacht.

Ausser diesen Beobachtungen wurden die bei gewöhnlicher Temperatur, womit ich die Bestimmung des spec. Gew. verband, wie gewöhnlich unter völligem Einsenken der Flüssigkeitssäulen in Wasser von constanter Temperatur und die bei 0° wie gewöhnlich in Eis angestellt.

Die beiden zu den Beobachtungen benutzten Thermometer endlich waren durch sorgfältige Bestimmung des Null- und Siedepunktes corrigirt, und durch Verschieben eines abgetrennten Quecksilberfadens die hinreichende Gleichwertigkeit ihrer Scalentheile nachgewiesen.

Im Folgenden gebe ich zunächst die Resultate der Beobachtungen mit schwefligsaurem Aethyl, welche ich zur Controle der etwas veränderten Methode dann aber auch anstelle, weil ich in 3 Versuchen das spec. Gew. desselben bei 0° fast genau gleich dem von Pierre¹⁾ beobachteten, den Siedepunkt aber um 1° höher fand als Pierre. Der Aether war aus etwa 300 Grm. desselben aus Halb-chlorschwefel und Alkohol dargestellten, durch mehrfache Destillation rein erhalten; dennoch stieg bei wiederholter Bestimmung das Thermometer noch um 1° .²⁾) Der Siedepunkt wurde gefunden:

beob. bei 0,7515 M. Dr.

158,0—159,0°

Mittel 158,5°

corr. n. Kopp bei 0,760 M. Dr.

161,3°.

¹⁾ Ann. ch. phys. 21, 336.

²⁾ Das Thermometergefäß im Dampf, Platin im Siedegefäß und etwa 25 Grm. Aether angewandt.

284 Carius: Specifiches Gewicht u. Ausdehnung

Die Bestimmung der Ausdehnung gab folgende Werthe:

Nr.	In Dampf von:	Grad	Scheinb. Vol. in Cc.)	Vol. in Cc. ¹⁾
1	—	0,0	3,9957	3,9957
2	—	12,7	4,0446	4,0459
3	Aether bei 0,7512 M. Dr.	34,8	4,1888	4,1874
4	Wasserfr. Alkohol bei 0,7512 M.	78,15	4,8215	4,8804
5	Wasser bei 0,7544 M.	99,9	4,4254	4,4866
6	Amylalkohol bei 0,7498 M.	180,7	4,5888	4,6088
7	Brombenzol bei 0,7498 M.	154,6	4,7812	4,7495

Werden die Mittel der Bedingungsungleichungen aus 1 und 2, 3 und 4, 4 und 5 und 6 und 7 als definitive Bedingungsungleichungen angenommen, so erhält man für das Volum t^o die Gleichung:

$$V = 3,99887 + 0,0042558 \cdot t - 0,0000025766 \cdot t^3 + 0,000000044145 \cdot t^5,$$

oder das Volum bei $0^o = 1$ gesetzt:

$$V = 1 + 0,0010654 \cdot t - 0,00000064514 \cdot t^3 + 0,000000011058 \cdot t^5.$$

Mit Hülfe dieser Formel sind die folgenden Volumen zur Vergleichung mit den beobachteten (letztere auf 3,99887 als Einheit bezogen) berechnet:

Nr.	Grad	Volumen	
		gefunden	berechnet
1	0,0	1,00046	1,00000
2	12,7	1,01808	1,01345
3	34,8	1,02594	1,08676
4	78,15	1,08426	1,08480
5	99,9	1,11083	1,11102
6	180,7	1,15272	1,15291
7	154,6	1,18920	1,19014

¹⁾ Die Ausdehnung des Glases des Dilatometers wurde für diese Reduction der Volumina zu 0,000025 für 1^o angenommen.

Ferner ist damit die folgende Tabelle berechnet:

Grad	Volum	Diff.	Grad	Volum	Diff.
0	1,0000		80	1,0868	
20	1,0211	0,0211	100	1,1111	0,0248
40	1,0428	0,0212	120	1,1377	0,0266
60	1,0640	0,0217	140	1,1668	0,0291
80	1,0868	0,0228	160	1,1992	0,0324
			161,8	1,2014	

Das spec. Gew. des schwefligsauren Aethyls fand ich bei $12,7^{\circ} = 1,0926$ (reducirt auf $0,0^{\circ} = 1,1073^{\circ}$) und bei $0,0^{\circ} = 1,1063$.

Aethylsulfonsaures Aethyl. Von dem ganzen bei der im vorhergehenden Aufsatz beschriebenen Darstellung gewonnenen Producte wurde nach mehrfacher Destillation das mittlere Destillat für die folgenden Bestimmungen benutzt; ich that dies, weil bei jeder Destillation des Aethers gegen Ende der Rückstand eine schwache Färbung erleidet, ohne aber weitere Zersetzung oder Aenderung des Siedepunktes zu zeigen. Ich fand den Siedepunkt

beob. bei 0,7469 M. Dr.

207,0—208,0° corr. n. Kopp und bei 0,760 M. Dr.

Mittel 207,5° 218,4°.

Die Bestimmung der Ausdehnung gab folgende Werthe:

Nr.	Im Dampf von :	Grad	Scheinb. Vol. in Cc.)	Vol. in Cc.) ¹⁾
1	—	0,0	4,1270	4,1270
2	—	20,4	4,1979	4,2001
3	Aether bei 0,7512 M. Dr.	34,8	4,2505	4,2542
4	Wasserfr. Alkohol bei 0,7512 M.	78,05	4,4176	4,4262
5	Wasser bei 0,7523 M.	99,85	4,5076	4,5189
6	Amylealkohol bei 0,7498 M.	130,55	4,6448	4,6594
7	Brombenzol bei 0,7504 M.	154,55	4,7608	4,7787
8	Anilin bei 0,7526 M.	185,4	4,9281	4,9455

¹⁾ Die Ausdehnung des Glases zu 0,000025 für 1° angenommen.

286 Carius: Specifiches Gewicht u. Ausdehnung

Nimmt man die Mittel der Gleichungen aus 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 und 7 und 8 als definitive Bedingungsgleichungen, so erhält man für das Volum bei t° den Ausdruck:

$$V = 4,12593 + 0,0036912 \cdot t + 0,00000095154 \cdot t^2 + 0,0000000165518 \cdot t^3,$$

oder das Volum bei 0° als Einheit genommen:

$$V = 1 + 0,00089465 \cdot t + 0,00000023062 \cdot t^2 + 0,00000000401105 \cdot t^3.$$

Nach dieser Formel sind folgende Volume zur Vergleichung mit den beobachteten (letztere auf 4,12593 als Einheit bezogen) berechnet:

Nr.	Grad	Volumen	
		gefunden	berechnet
1	0,0	1,00026	1,00000
2	20,4	1,01798	1,01898
3	34,8	1,03109	1,03158
4	78,05	1,07278	1,07314
5	99,85	1,09524	1,09562
6	130,55	1,12930	1,12965
7	154,55	1,15821	1,15859
8	185,4	1,19864	1,19936

Ebenso ist damit folgende Tabelle berechnet:

Grad	Volum	Dif.	Grad	Volum	Dif.
0	1,0000	0,0179	100	1,0958	0,0218
20	1,0179	0,0185	120	1,1176	0,0232
40	1,0364	0,0190	140	1,1408	0,0247
60	1,0554	0,0197	160	1,1655	0,0264
80	1,0751	0,0207	180	1,1919	0,0283
100	1,0958		200	1,2202	
			218,4	1,2404	

Das spec. Gew. des äthylsulfonsauren Aethyls fand ich bei $20,4^{\circ} = 1,1508$ (reducirt auf $0,0^{\circ} = 1,1720$), bei $0,0^{\circ} = 1,1712$.

Man ersieht aus den gegebenen Zahlen, dass die benutzte Änderung der Methode von Kopp die Genauig-

keit der Resultate für chemische Zwecke nur unwesentlich beeinträchtigt; die Genauigkeit würde aber weit grösser sein, wenn die Zahl der Beobachtungen (hier noch um wenigstens 2, nämlich bei etwa 55 und 115°) vermehrt wären; leider konnte ich bisher nicht reine Flüssigkeiten mit passenden Siedepunkten in genügender Menge hierzu erhalten, werde aber bei der beabsichtigten Fortsetzung der Ausdehnungsbestimmungen zugehöriger Verbindungen diese Lücke ausfüllen.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergeben sich folgende specifische Volumen (bei schwefligsäurem Aethyl verglichen mit dem von Kopp aus Pierre's Beobachtungen abgeleiteten, s. Ann. Chem. Pharm. 96, 306):

Schwefligsäures Aethyl, $\text{SC}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 = 138$.

	Siedp.	spec. Gew. bei 0° beob.	spec. Vol. bei beob.	spec. Vol. bei ber.	spec. Vol. bei ber.
Pierre	160,3° (bei 0,764 M.)	1,1063	148,8	160,0°	
Carius	161,3° (bei 0,760 M.)	1,1063	149,87	161,3°	

Aethylsulfonsäures Aethyl, $\text{SC}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 = 138$.

	Siedp.	spec. Gew. bei 0° beob.	spec. Vol. bei ber.	spec. Vol. bei ber.
	218,4° (bei 0,760 M.)	1,1712	146,15	218,4°

Die Bestimmungen zeigen, dass die spec. Volume des schwefligsäuren und äthylsulfonsäuren Aethyls erheblich verschieden sind. Wenn nun auch eine theoretische Ableitung des spec. Vol. des letztern noch nicht möglich ist, so ist doch, da die spec. Vol. von C, H und O (und S wie im schwefligsäuren Aethyl) von H. Kopp sicher gestellt sind, das Eine unzweifelhaft, dass nämlich im äthylsulfonsäuren Aethyl das Schwefelatom mit kleinerem spec. Vol. als im schwefligsäuren Aethyl enthalten ist. Diese That-sache wird noch durch eine leider ebenfalls einzelne zweite

unterstützt; H. L. Buff¹⁾) hat nämlich das spec. Vol. des Schwefelsäure-Anhydrides bestimmt, und gefunden, dass der Schwefel darin mit erheblich niederm spec. Vol. enthalten sein müsse, als der Schwefel im Schwefigsäure-Anhydrid, S = 22,6 (Kopp). — H. Kopp hat unter Voraussetzung der spec. Vol. C = 12, H = 5,5, O (im Rad.) = 12,2, O (ausserh. d. Rad.) = 7,8 und S = 22,6 das spec. Vol. des schwefigsauren Aethyls nach der Formel $C_4H_{10}SOO_2$ zu 149,4 abgeleitet (meine Beobachtung ergab 149,8). Nimmt man für das äthylsulfonsaure Aethyl die Formel $C_4H_{10}SO_2O$ und zieht von dem beobachteten spec. Vol. desselben die spec. Vol. von $C_4H_{10}O_2O$ ab, so bleibt:

$$146,1 - 131,2 = 14,9$$

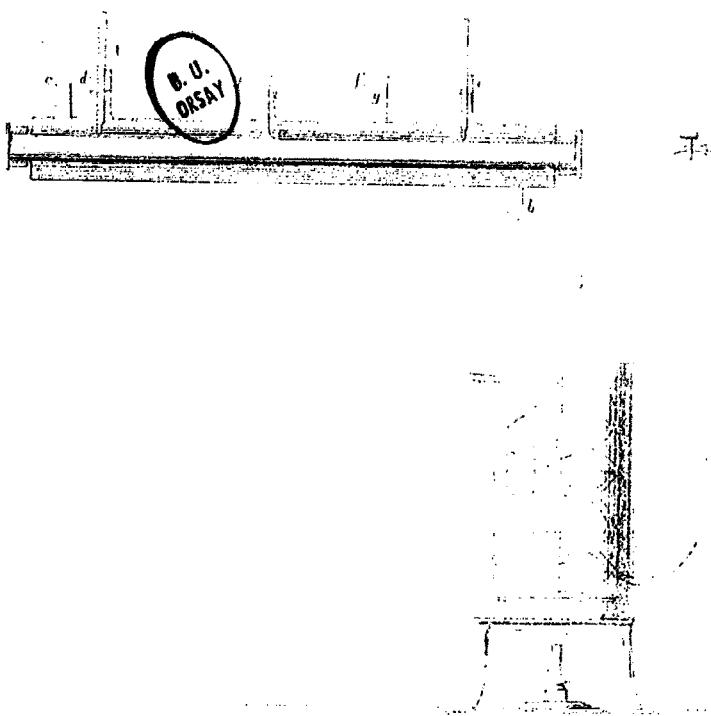
für das spec. Vol. des Schwefelatoms im äthylsulfonsauren Aethyl übrig. Es ist daher unzweifelhaft, dass der Schwefel in seinen Verbindungen mit 3 verschiedenen spec. Vol. auftritt; nämlich 1) 28,7 im Schwefelkohlenstoff (das Schwefelatom im Rad.; Kopp), 2) 22,6 im schwefigsauren Aethyl und Mercaptan (Kopp) und 3) 14,9 im äthylsulfonsauren Aethyl (Carius), (oder 12 im Schwefelsäure-Anhydrid, Buff).²⁾

Ferner lässt sich auf die Beziehungen der spec. Vol. nun auch der Schluss stützen, dass die Sulfosäuren sich in ihrer Constitution an die Schwefelsäure anschliessen, welche Annahme zuerst Kolbe und in anderer Weise Kekulé seit lange machten, sowie auch, dass Schwefel und Sauerstoff in Schwefelsäure und Schwefigsäure (-Aethern und -Salzen) ganz verschieden gruppirt sind, wie ich dies stets festgehalten habe. Die Formeln, z. B. für die hier besprochenen Aether,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 156.

²⁾ Ich halte es für sehr unwahrscheinlich, dass der Schwefel, wie es hier-nach scheinen möchte, noch mit einem 4ten spec. Vol. in Verbindungen auftrete; ich glaube vielmehr, dass derselbe in allen an die Schwefelsäure sich anschliessenden Verbindungen gleiches spec. Vol. besitzt; die so bedeutende Verschiedenheit der beiden Zahlen 14,9 und 12 kann ich für jetzt nicht erklären, da sie den denkbaren Fehler bei Bestimmung

Tab. I.



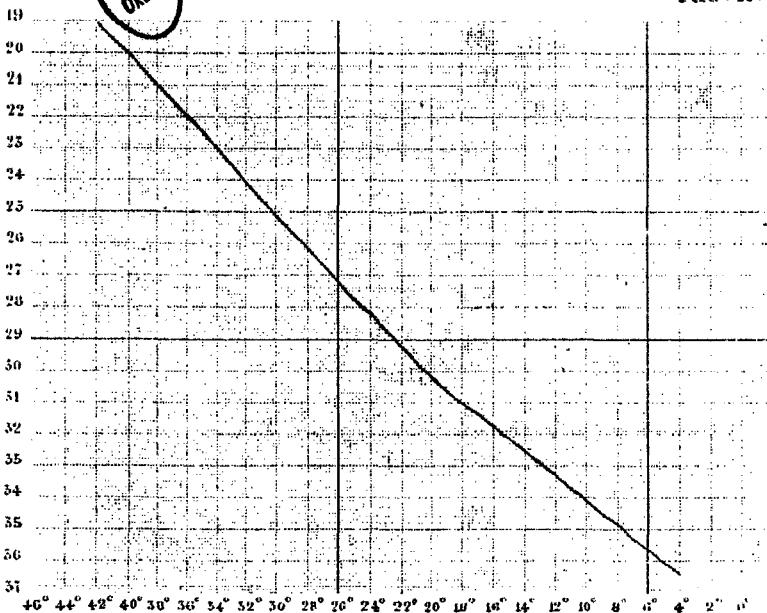


Ablesungen am Soleil'schen Saccharimeter.

B. U.
ORSAY

Invertirte Zuckerklösung
Soleil'sches Saccharimeter.

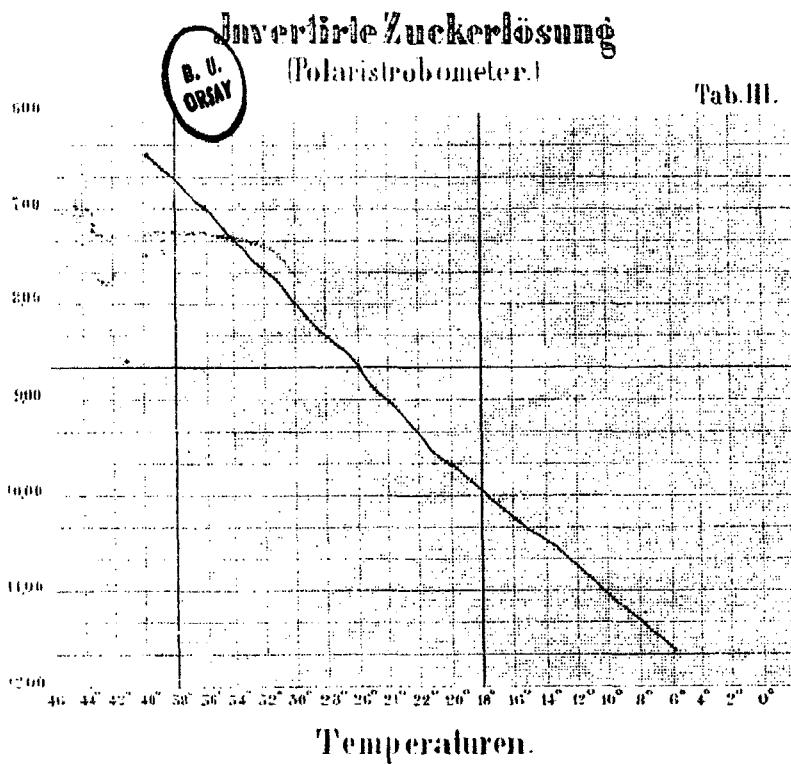
Tab. II.



Temperaturen.

B. U.
OTSAV

Ableseungen am Polaristrobometer.

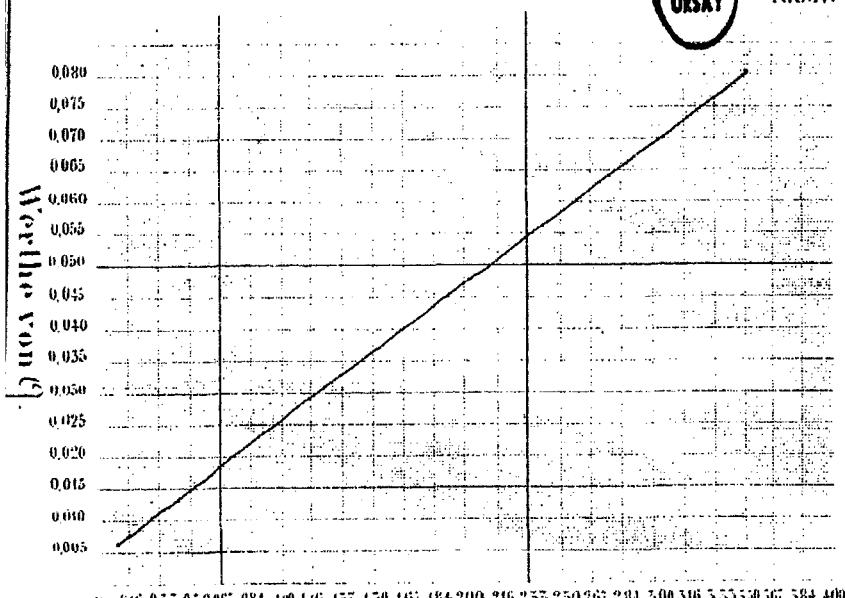




Lösungen von Kampfer
in Alkohol.

B. U.
ORSAY

Tab.IV.



Werthe für S

Abbildung 10. Die Viscosität von Wasser

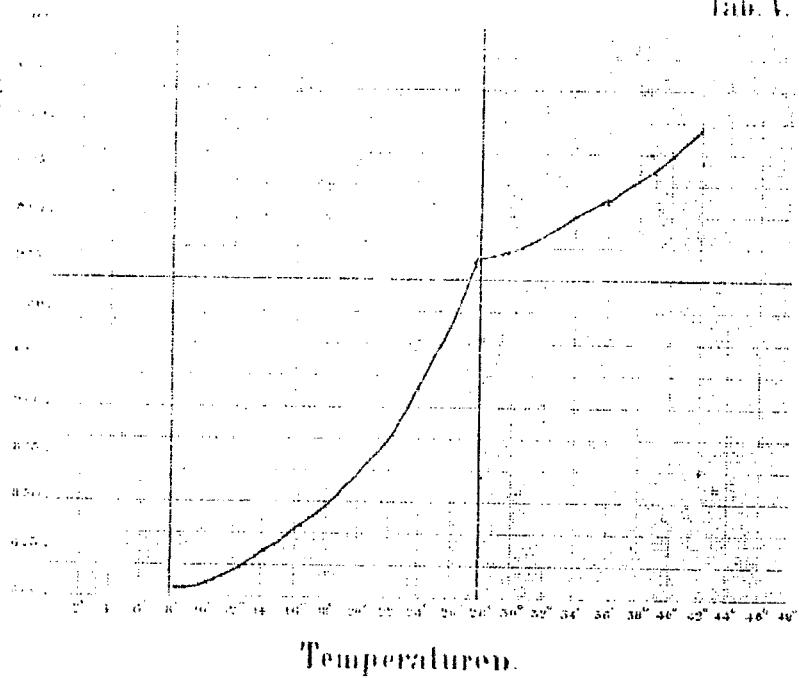


Abbildung 10.

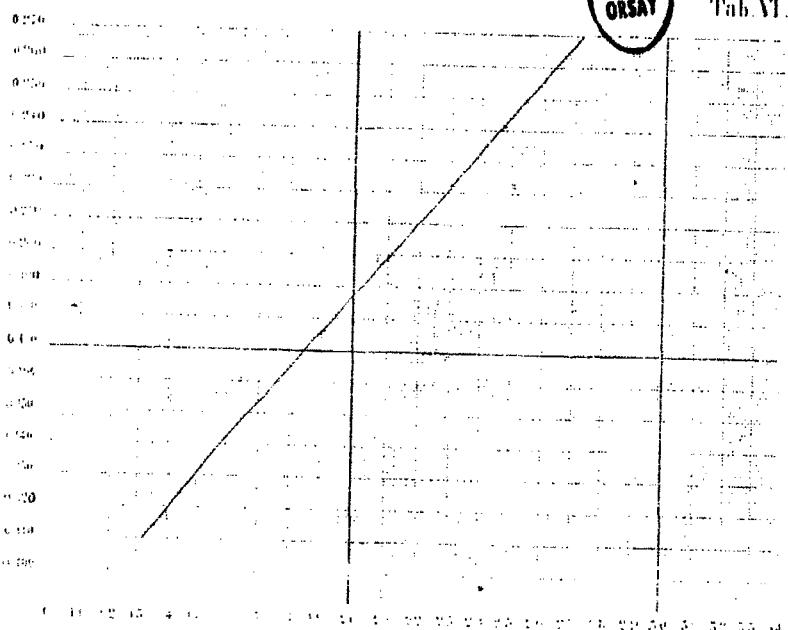
Tafel V.



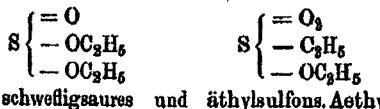
Tab. VI.

B. U.
ORSAY

Wertescale.

Werthe von ρ





lassen jenen Unterschied nicht völlig hervortreten, indem man nicht einsicht, dass die chemische Function und damit das spec. Vol. des Schwefelatomes verschieden ist (wäre letzteres gleich, also $S = 22,6$, so würde nach diesen Formeln für äthylsulfonsaures Aethyl das spec. Vol. sein $= C_4H_{10}SO_2O = 153,8$, gef. 146,1). Macht man die hier wenigstens zweckmüssige Annahme (wie auch H. L. Buff gethan hat), der Schwefel besitze in seinen dreierlei Verbindungsverhältnissen die verschiedenen sog. Valenzen: S^{II} , S^{IV} und S^{VI} , so erhält man für die beiden besprochenen Aether die Formeln:



schwefligsaures und äthylsulfons. Aethyl

und denen analog die Formeln aller der Schwefigsäure und der Schwefelsäure zugehörigen Verbindungen.

Zur weiteren Verfolgung der mitgetheilten Thatsachen werde ich spec. Gewicht und Ausdehnung einer grösseren Zahl von Analogen des äthylsulfonsauren Aethyis und ebenso auch der Chloride der Schwefelsäure bestimmen.

Marburg, Septbr. 1870.

Ueber die Oxydation der Albuminate zu
Harnstoff;

von

O. Loew.

Die im Thierkörper so energisch vor sich gehende
Oxydation von Albuminaten zu Harnstoff, Kohlensäure,

der spec. Vol. um das Vielfache übersteigt und weitere Annahmen
nicht zulässig erscheinen.

290 Loew: Oxydation der Albuminate zu Harnstoff.

Wasser und Schwefelsäure ist ein Vorgang, der an und für sich einfach scheint, den aber — soweit er den Harnstoff betrifft — im Laboratorium nachzuahmen, uns noch nicht gelungen ist, trotzdem wir im Besitz so mannigfacher Oxydationsmittel sind.

Lässt man Salpetersäure auf Albuminate wirken, so kann a priori von einer Oxydation zu Harnstoff keine Rede sein, da die bei dem Process frei werdende salpetrige Säure den etwa primär gebildeten Harnstoff sofort wieder zerstören würde; ähnliche Umstände schliessen noch viele andere Oxydationsmittel aus. Von der Wirkung des Ozons liess sich noch am ehesten eine Oxydation zu Harnstoff hoffen, allein die Versuche von Gorup-Besanez scheinen nicht zum gewünschten Ziele geführt zu haben.

Nun publicirte zwar Béchamp¹⁾ im Jahre 1856, dass bei Anwendung von Kaliumpermanganat Harnstoff resultire, allein Städeler²⁾ konnte trotz seiner sorgfältigsten Versuche diese Angabe nicht bestätigen und glaubt, dass Béchamp eine Spur Benzoesäure für salpetersauren Harnstoff gehalten habe.

Béchamp wandte auf 1 Theil Albumin 7½ Theile Permanganat an und fügte von Zeit zu Zeit kleine Mengen Schwefelsäure zu, um die alkalische Reaction wegzunehmen; er bemerkte ausdrücklich, dass ohne den Zusatz der Schwefelsäure blos Spuren von Harnstoff erhalten würden. Ich hatte vor länger als einem Jahre genau die Versuche wiederholt, aber immer ein negatives Resultat erhalten.

Nun ist neuerdings³⁾ wieder eine Abhandlung von Béchamp erschienen, worin er seine frühere Angabe aufrecht erhält und noch ein verbessertes Verfahren angiebt, bei dem er indess die Schwefelsäure weglässt; nämlich man erwärme 10 Grm. Albumin mit 75 Grm. Permanganat und 2–300 Cc. Wasser, falle nach beendeter Reaction das Filtrat von Manganoxydhydrat mit basisch essigsaurem

¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 48; Jahresber. 1856.

²⁾ Dies. Journ. 72, 251; Jahresber. 1857.

³⁾ Compt. rend. 70, 866; Zeitschr. Chem., Juni 1870.

Blei aus, entbleie das Filtrat mit Schwefelwasserstoff genau, entferne nöthigenfalls den Ueberschuss des letzteren und füge zur filtrirten Flüssigkeit Quecksilberoxydnitrat und gleichzeitig Barytwasser hinzu; der Niederschlag wird gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das stark saure Filtrat mit Bariumcarbonat neutralisiert, verdunstet, mit Alkohol extrahirt, und so der Harnstoff krystallisiert.

Um diese viel versprechende Methode zu verificiren, habe ich genau nach dieser Vorschrift verfahren und zuerst constatirt, dass 10 Grm. Eiweiss nicht im Stande sind, 75 Grm. Permanganat zu zersetzen. Städeler fand bereits, dass 1 Theil Albumin $3\frac{1}{2}$ Theile Permanganat zersetzt, womit meine Beobachtungen übereinstimmen. Berechnet man die Menge Permanganat, die nach der Theorie nöthig ist, um den Stickstoff des Albumins in Harnstoff, den Rest des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Kohlensäure und Wasser, den Schwefel in Schwefelsäure umzuwandeln, so erhält man 73 Grm., allerdings eine der von Béchamp angenommenen Zahl nahe kommende, allein die Zersetzung geht eben nicht nach der Annahme Béchamp's vor sich, der Stickstoff entweicht theilweise als Gas, theilweise bleibt er als Ammoniak zurück, der Kohlenstoff entweicht nur zum Theil als Kohlensäure, ein anderer Theil bleibt in organischer Verbindung in der Flüssigkeit. Viele organische Verbindungen werden überhaupt von Permanganat wenig oder gar nicht afficirt, z. B. die Essigsäure und ihre Salze, andere wieder mit der grössten Leichtigkeit, wie Mono-chloressigsäure, Zucker, Oxalsäure. Es ist somit erklärlich, warum der von Béchamp so glatt berechnete Process nicht das erwartete Resultat giebt.

Führt man die Angaben Béchamp's aus, so wird durch Einführen des essigsauren Bleies essigsaurer Kalium in der Flüssigkeit bleiben, neben essigsaurem Ammoniak; wenn nun nachher Quecksilberoxydnitrat und Barytwasser hinzugefügt werden, so fällt basisches (und amidhaltiges) essigsaurer Quecksilber nieder. Nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhielt er ein saures Filtrat von Essigsäure, das mit Bariumcarbonat neutralisiert, verdunstet und

292 Credner: Ueber gewisse Ursachen der mit Alkohol extrahirt, etwas essigsauren Baryt an letzteren abgab. Salpetersäure lieferte allerdings mir — wie Béchamp — Krystalle von — salpetersaurem Baryt! —

Versuche mit Casein, Glutin, Syntonin gaben ebenfalls keinen Harnstoff, obwohl ich das Permanganat in verschiedenen Mengen anwandte; meistens konnte die Bildung von Essigsäure und Benzoësäure wahrgenommen werden; neben andern syrupösen Säuren schien noch Baldriansäure vorhanden zu sein.

Schliesslich versuchte ich noch, ob die Annahme Béchamp's, dass Harnstoff von Permanganat nicht angegriffen werde, auf Wahrheit beruhe, fand jedoch auch hier die Sachlage eine andere, indem Harnstoff, wenn auch langsam, beim Erwärmen mit Permanganat in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zerfällt.

City-College, New-York, September 1870.

Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalkes;

von

Dr. Hermann Credner,
Professor in Leipzig.

(Hierzu Tafel VII.)

I. Einleitende Bemerkungen.

Das Wesen eines Mineralindividuums äussert sich nicht allein in dessen streng gesetzlicher äusserer Form, sondern durchdringt und beherrscht die ganze Mineralsubstanz. Die verschiedenen Grade der Cohärenz der einzelnen Theilchen eines Krystalles in gewissen Richtungen (Spaltbarkeit), Härte, optische Eigenschaften mannigfacher und auffälligster Art, Wärmeleitung und endlich Thermoelektricität stehen im strengsten Abhängigkeitsverhältnisse zur Krystallgestalt. Vollkommene Verschiedenartigkeit zweier Krystallformen bedingt deshalb, auch wenn sie sich an ein und derselben

Mineralsubstanz äussern sollte, einen totalen Wechsel der wesentlichen, physischen Eigenschaften dieser letzteren, eine Erscheinung, welche als Dimorphie bezeichnet wird.

Welche Ursachen aber sind es, die den Impuls geben zur Krystallisation derselben Substanz in unter einander vollkommen unähnlichen zum Theil zwar von einer Grundform abzuleitenden, zum Theil aber auch durchaus verschiedenartigen Gestalten? Ein kleiner Beitrag zur Beantwortung dieser Frage mag in folgender Mittheilung über einige Beobachtungen und Versuche, welche sich auf die Krystallverschiedenheit des kohlensauren Kalkes beziehen, geliefert werden.

Am kohlensauren Kalke ist die als Dimorphie bezeichnete Eigenthümlichkeit, in zweierlei Systemen zu krystallisiren, in hohem Grade entwickelt, indem er in der Natur bald als Kalkspath, bald als Aragonit auftritt. Beide erweisen sich durch die Verschiedenartigkeit ihrer Krystallform, ihrer Spaltungsrichtungen, ihrer optischen Eigenschaften, ihrer Härte und ihres spec. Gewichtes, endlich durch ihr ungleiches Verhalten in höherer Temperatur, sowie bei Behandlung mit Säuren als vollkommen verschiedene Mineralspecies.

Die Tendenz des kohlensauren Kalkes zu wechselnder, ungleicher Krystallbildung betätigts sich aber nicht allein in seiner Dimorphie, sondern auch innerhalb der Grenzen einer jeden der genannten beiden Species in auffälligster Weise. So kann der äussere Habitus des Aragonites entweder durch Vorwalten des Prisma und des Brachypinakoides ein säulenförmiger, oder in Folge des alleinigen Auftretens von spitzen Pyramiden und Domen ein nadelförmiger oder spießiger sein. Der Kalkspath auf der anderen Seite ist reicher an Krystallgestalten als irgend ein anderes Mineral. Bereits vor 20 Jahren zählte Zippe 700 Formen desselben mit 42 verschiedenen Rhomboëdern, 85 Skalenoëdern, 7 Pyramiden und mehreren Prismen auf. Seitdem sind uns jedoch durch Hochstetter, Hessenberg, vom Rath u. A. noch zahlreiche neue Flächen und Combinationsformen bekannt geworden.

Beobachtungen über die Paragenesis des so ausserordentlich flächen- und formenreichen Kalkspathes an vielen Punkten seines Vorkommens überzeugten mich, dass zufällige Beimengungen seiner ursprünglichen Lösung auf den Habitus der resultirenden Krystalle modifcirend eingewirkt haben müssen. Die grosse Häufigkeit und die allgemeine Verbreitung des Kalkspathes bedingte die Möglichkeit der mannigfachsten Verunreinigungen der Lösung, aus welcher er entstand und somit einen, je nach den verschiedenen Vorkommen wechselnden Formen- und Flächenreichthum. So zeichnen sich gewisse mit Apophyllit vergesellschaftete Kalkspäthe, welche in den Silbererzgängen von Andreasberg auftreten, durch ihren Reichthum an verschiedenen Rhomboëdern und Skalenoëdern, ihre Durchsichtigkeit, ihren fast diamantartigen Glanz und die Schärfe ihrer Kanten aus. Das geübte Auge unterscheidet sie augenblicklich von den zwar gleichalterigen, aber paragenetisch nicht an Apophyllit gebundenen Krystallen, welche verhältnissmässig combinationsarm und meist auf die Flächen von ∞R , R_3 , — $\frac{1}{2}R$ zum Theil mit oR beschränkt sind. Genau denselben einfacheren Habitus haben die Kalkspäthe, welche aus den Erzgängen von Clausthal, Freiberg, Schneeberg, Pribram, Bräunsdorf und Dillenburg stammen, — es fehlt ihnen der Flächenreichthum, welche die in Andreasberg mit Apophyllit vergesellschafteten Kalkspäthe aufzuweisen haben. Schien der Flächenreichthum gewisser Andreasberger Kalkspäthe in causalem Zusammenhange mit dem Auftreten des Apophyllites zu stehen, so findet diese Annahme ihre Bestätigung in der Einfachheit des Krystallhabitus der Kalkspäthe aus den sechs erwähnten Bergwerksdistrikten, in welchen Apophyllit nicht vorkommt. Lässt sich dieses Abhängigkeitsverhältniss zwischen Krystallform, Flächenreichthum und Schärfe der Kalkpathindividuen einerseits und Vergesellschaftung mit Apophyllit andererseits in den einzelnen Andreasberger Gängen, ja an einzelnen Handstücken auf das Ueberzeugendste verfolgen, besonders wenn wir einen derartigen Habitus mit der Flächenarmuth der Kalkspäthe anderer

Vorkommen vergleichen, welchen Apophyllit fremd ist, so musste die Wahrscheinlichkeit, dass die apophyllitische Beimengung der Kalkspathsolution auf die Facies der resultirenden Krystalle modifizirend eingewirkt habe, zur ziemlichen Sicherheit reisen, als es sich zeigte, dass auch die ausserordentlich flächenreichen, scharfen und klaren, den Andreasbergern in dieser Beziehung so ähnlichen Kalkspäthe aus den Kupfergängen am Lake Superior an das gemeinschaftliche Vorkommen mit Apophyllit gebunden sind.

Hatte die Beimengung von Kalksilicat zur Kalkbicarbonatlösung einen derartigen Einfluss auf den Habitus der sich bildenden Kalkspathkrystalle ausgeübt, so durfte man auch auf ähnliche Beeinflussungen von Seiten anderer fremdartiger Substanzen schliessen. Namentlich musste sich die Vermuthung aufdrängen, dass die geringe Beimengung von Strontian, welche fast alle, und von kohlensaurem Blei, welche manche Aragonite zeigen, die Veranlassung zu dimorpher Ausbildung des kohlensauren Kalkes gegeben habe. Ferner sind die Paragenesis des Aragonites mit Gyps, sowie seine Pseudomorphosen nach diesem zu auffällige Erscheinungen, um nicht den Gedanken wach zu rufen, dass auch die Gegenwart von schwefelsaurer Kalksolution den kohlensauren Kalk zur Annahme aragonitischer Formen veranlassen möge, eine Vermuthung, in der ich durch Bocquerel's später zu erwähnenden Versuche noch bestärkt wurde.

Stellt sich die Wahrheit des aus der Paragenesis der kohlensauren Kalkmineralien gezogenen Schlusses heraus, dass fremdartige Beimengungen die Form der resultirenden Krystalle bestimmen, so erklärt sich zugleich die auffällige Seltenheit der reinen Grundrhomboeder des Kalkspäthes aus der nur in seltenen Fällen möglichen vollkommenen Reinheit der ursprünglichen Lösung.

Aus Rose's mit Erfolg gekrönten krystallogenetischen Untersuchungen am kohlensauren Kalke, wie er sie im Jahre 1837 beschrieb¹⁾), ging hervor, dass diese Substanz aus

¹⁾ Pogg. Ann. 42, 353 ff.

ihrer kalten Lösung als Kalkspath, aus heisser als Aragonit auskristallisiert, dass somit Temperaturverschiedenheit der Lösung des kohlensauren Kalkes dimorphe Zustände des letzteren bewirkt.

Von vielen Mineralogen wurde diese Thatsache zum allgemein gültigen Satze gestempelt; aller Kalkspath sollte sich aus kalter, jeder Aragonitkrystall aus heisser Solution gebildet haben, obwohl gewisse Aragonit- und Kalkspathvorkommen vor einer unbedingten Verallgemeinerung des besprochenen Satzes hätten warnen sollen. Unklar bleibt von jenem Standpunkte aus z. B. die Vorstellung über die Ursachen der Entstehung von Aragonit und Kalkspath, wo diese in dünnen Lagen vielfach mit einander wechseln.

Gerade solche Vorkommen sind es auch, welche Bischof zu dem Schlusse gelangen lassen¹⁾), dass sich Aragonit unter noch unbekannten Bedingungen auch unabhängig von der Temperatur bilden könne und dass sich wohl der meiste Aragonit aus kalten Gewässern abgesetzt habe. Es ist dies eine Ansicht, welche bereits im Anfange dieses Jahrhunderts aufgetaucht war, nur dass man damals die den Dimorphismus bewirkenden Bedingungen bereits zu erkennen vermeinte. Als Stromeyer im Jahre 1813 in vielen Aragoniten einen Strontian gehalt nachwies, sprach er, sowie Hauy und seine Anhänger, diese Beimengung als Ursache der Verschiedenheit von Aragonit und Kalkspath an. Andere erblickten hingegen in dem Fehlen des Strontians in vielen Aragoniten einen scheinbar unwiderleglichen Einwand gegen eine solche Ansicht. Als wenn der Natur nur ein Weg offen stünde, um zu demselben Ziele zu gelangen!

Vierzig Jahre später stellte Becquerel Versuche in ähnlicher Richtung an, indem er eine Gypsplatte in eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron setzte. Je nach der grösseren oder geringeren Verdünnung dieser Lösung verwandelte sich der Gyps in Kalkspath oder Aragonit.

¹⁾ Bischof, Geologie, 2. Aufl., 2, 119.

Krystallverschiedenheiten des kohlens. Kalkes. 297

Rose und Becquerel¹⁾ benutzten die Resultate dieses Versuches zur Deutung der Entstehung gewisser, in der Nachbarschaft von Gyps auftretenden Aragonite. Der Gyps sei durch doppelt kohlensaures Natron haltende Gewässer zersetzt worden, wodurch sich kohlensaurer Kalk gebildet habe, der mit dem schwefelsauren Natron fortgeführt worden sei und sich erst später in Form von Aragonit ausgeschieden habe.

Trotzdem die allgemeine Gültigkeit des Satzes, dass Temperaturunterschiede die alleinige Ursache der Dimorphie des kohlensauren Kalkes seien, mit Recht angefochten, vom Entdecker desselben auch nie in solcher Allgemeinheit hingestellt wurde, geriethen doch Stromeyer's und Becquerel's Ansichten und Versuche, so grosse Wichtigkeit sie auch für die Krystallogenesis hätten erlangen müssen, neben den Resultaten der Untersuchungen Rose's fast in Vergessenheit. Es ist dies um so auffälliger, als dem Chemiker eine grosse Reihe von Fällen bekannt sind, in denen durch Zusätze zur Lösung gewisser Salze, die Form der resultirenden Krystalle wesentlich modifizirt wird. So krystallisiert, um nur einige der geläufigsten Beispiele anzuführen, Kochsalz bei Zusatz von Harnstoff, statt wie gewöhnlich in Würfeln, in Oktaëdern und Hexakisoktaëdern, — Alaun bei Gegenwart von Alkalien und Ammoniak in Würfeln statt in Oktaëdern, bei Gegenwart von Salzsäure in Pentagondodekaëdern, und endlich Salmiak, statt in Oktaëdern und Ikositetraëdern, in Würfeln, wenn Harnstoff oder Cyanursäure und Salzsäure zugesetzt werden. —

Rose setzte seine Untersuchungen über die Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes in der eingeschlagenen Richtung fort. Er gelangte dabei zu Resultaten²⁾, welche den von ihm früher aufgestellten Satz sehr wesentlich modifiziren. In dem citirten Aufsatze wird gezeigt,

¹⁾ Bischof, Geologie, 2. Aufl., 2, 184.

²⁾ G. Rose, heteromorphe Zustände, III. Berl. Monatsh., 1860, S. 369 u. 575.

dass sich Aragonit auch bei gewöhnlicher Temperatur aus doppelt kohlensaurer Kalklösung ausscheiden könne, sobald diese stark verdünnt ist, — während sich auf der andern Seite Kalkspath bei gehinderter Verdunstung und steigender Temperatur der Solution auch aus warmer Lösung bildet. Der frühere Satz: aus warmer Lösung von doppelt kohlensaurer Kalke resultirt Aragonit, aus kalter Kalkspath, muss deshalb etwa wie folgt abgeändert werden: aus kalter Lösung scheidet sich Kalkspath aus, falls sie nicht allzusehr verdünnt ist, — aus warmer Aragonit, falls die Verdunstung eine ungehinderte ist; sind die genannten Bedingungen nicht gegeben, so entsteht in ersterem Falle Aragonit, im zweiten Kalkspath.

Diese Beobachtungen Rose's bestätigen die Behauptung Bischof's, dass die Bildung von Aragonit unabhängig von der Temperatur erfolgen könne, doch glaubte ich vermuten zu dürfen, dass die von Rose erkannten Umstände nicht die einzigen seien, unter welchen dies möglich ist. Die erwähnten Erfahrungen im Laboratorium über den Einfluss gewisser Substanzen auf die Krystallform anderer, die angedeutete Paragenensis des natürlichen kohlensauren Kalkes, sowie die fast constanten Verunreinigungen der einen Facies desselben durch ganz bestimmte Substanzen veranlassten mich vielmehr, den Satz: „Gewisse fremdartige Beimengungen zu Minerallösungen haben bestimmend oder modificirend auf die resultirende Krystallfacies eingewirkt“ auf dem Wege des Experimentes auf seine Richtigkeit zu untersuchen.

II. Krystallogenetische Versuche am kohlensauren Kalke.¹⁾

Herstellung der Lösung. Zu Krystallisationsversuchen am kohlensauren Kalke pflegte man sich vorzugs-

¹⁾ Ich fühle mich gedrungen, Hrn. Prof. Dr. Kolbe für die Zuvorkommenheit, mit welcher mir derselbe die zu meinen Versuchen nötigen

weise der Methode zu bedienen, aus einer Lösung von Chlorcalcium den kohlensauren Kalk durch kohlensaures Ammoniak zu füllen. Bei den von mir angestellten Versuchen ahmte ich die von der Natur eingeschlagenen Wege möglichst nach. Die Kalkspäthe, welche die Wandungen der Drusenräume, Spalten und Höhlungen auskleiden, verdanken zum grössten Theil ihren Ursprung folgendem, bekanntem Processe: Kohlensäure-haltige Wasser cirkuliren in kohlensauren Kalkhaltigen Gesteinen, lösen einen Theil des kohlensauren Kalkes auf und entführen denselben in Form einer mehr oder weniger gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke. Gelangt diese in Hohlräume, so entweicht ein Theil der Kohlensäure und kohlensaurer Kalk scheidet sich aus.

Aehnliche Wege verfolgte ich bei sämmtlichen von mir angestellten krystallogenetischen Untersuchungen am kohlensauren Kalke. Ich stellte zuerst auf bekannte Weise eine Lösung von Kalkbicarbonat her, indem ich isländischen Doppelspath in Salzsäure löste, den kohlensauren Kalk in ausserordentlich fein vertheiltem Zustande mit kohlensaurem Ammoniak aus der Solution von Chlorcalcium füllte, den Niederschlag abfiltrte, sorgfältig zuerst mit kohlensaurem Ammoniak, darauf mit destillirtem Wasser auswusch, dann denselben in destillirtes Wasser rührte, durch welches Kohlensäure 24 Stunden lang geleitet wurde. Der Strom dieses Gases besass, sobald Säure und Marmor im Generator öfters erneuert wurden, genügende Stärke, um die feinen krystallinischen Partickelchen von kohlensaurem Kalke, welche in dem von Kohlensäure gesättigten Wasser gelöst werden sollten, in dem Solutionsmittel suspendirt und somit in grösstmöglichen Contakte mit demselben zu halten.

Die vollkommene Reinheit der resultirenden doppelt kohlensauren Kalklösung, welche sich bei ruhigem Stehen-

Materialien und Apparate zu Gebote stellte, und mich überhaupt durch Rath und That unterstützte, meinen ergebensten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

300 Credner: Ueber gewisse Ursachen der
lassen durch Absatz der Trübe schnell geklärt hatte, wurde
spectralanalytisch nachgewiesen.

a) Versuche mit reiner kalter Lösung von doppelt kohlensaurem
Kalke.

Versuch j1. Ein $2\frac{1}{2}$ F. hoher und 4 Zoll weiter Glaszyylinder wurde mit kalter Lösung von reinem doppelt kohlensaurem Kalke gefüllt. In die Achse des Gefäßes wurde ein am Ende beschwerter und dadurch straff gespannter Faden gehängt in der Erwartung, dass an ihm Krystallindividuen von kohlensaurer Kalkerde anschliessen würden. Ich wählte einen so hohen Cylinder, um durch den Druck der Wassersäule das Entweichen der Kohlensäure und somit die krystallinische Ausscheidung des kohlensauren Kalkes so viel als möglich zu verlangsamen. Im Souterrain des Kolbe'schen Laboratoriums bei einer ziemlich constanten Temperatur, welche 13° R. nicht überstieg, aufgestellt, zeigten sich nach 14 tägigem Stehen lassen zwar an dem Faden nur da, wo er den Wasserspiegel schnitt, zarte krystallinische Ausscheidungen, dagegen war die ganze Oberfläche der Lösung von einem Netz von dendritischen, moosförmigen oder kettenartigen Krystallaggregaten bedeckt. Die in der Tiefe des Cylinders befindliche Flüssigkeit schmeckte noch stark säuerlich und enthielt noch doppelt kohlensauren Kalk in Lösung.

Erwiesen sich auch bei mikroskopischer Untersuchung und zwar 100—170 facher Vergrösserung die einzelnen, dicht aneinander gereihten Individuen durch gegenseitige räumliche Beeinflussung nur unvollkommen ausgebildet, so tragen doch die Enden der ästigen Verzweigungen in zahlreichen Fällen ausserordentlich scharfkantige und ebenflächige Rhomboeder. Dieselben sind so vollkommen wasserhell, dass man auf die eine Polecke sehend die Polkanten der entgegengesetzten Ecke ebenso scharf wie die nach Oben laufenden erkennt. Nach an zehn Individuen vorgenommenen Winkelmessungen mit Lesson's Mikrokrystallometer betrug der Winkel der untersuchten Rhomboeder $106, 107, 105, 100, 103, 100, 101, 104, 105, 102^{\circ}$.

Trotz der Schwankungen in dieser Zahlenreihe entfernt sich dieselbe von der für das Grundrhomboöder des Kalkspates erforderlichen Winkelgrösse nur um wenig, so dass man bei der Unzulänglichkeit der Messungen annehmen darf, dass sie in der That dem Grundrhomboöder entspricht. Der aus reiner kalter Lösung krystallisirende Kalkspath hat somit die Gestalt des Grundrhomboöders. In seltenen Fällen treten an diesem das Pinakoid oR, oder ein spitzes Rhomboöder zweiter Ordnung — mR, häufig aber neben diesen rhomboödrischen Formen radialstrahlige Scheibchen von Kalkspath auf. (Siehe Fig. 1, Taf. VII.)

Nach fernerem acht Tagen wurden die neugebildeten Ausscheidungen untersucht. Dieselben erwiesen sich neben dendritischen Krystallgruppen von undeutlichen Individuen als ausserordentlich zahlreiche isolirte, vollkommen wasserhelle und sehr scharfe Grundrhomboeder von Kalkspath.

In dem erst beschriebenen Versuche hat nicht allein die Stärke der Lösung, sondern auch die Länge des Kry-
stallisationszeitraumes ungünstig auf die Schärfe der resul-
tirenden Krystallindividuen eingewirkt, denn nach ferneren
14 Tagen waren die in der Lösung gelassenen Rhomboëder
zwar bedeutend gewachsen, hatten aber ihre Schärfe und
Wasserhelle eingebüßt. Nach weiteren 4 Wochen hatten
sie fast vollkommen kugelige Formen angenommen, wäh-
rend deutliche Rhomboëder selten zu finden waren.

Nach fernerem 6wöchentlichem Stehenlassen (in Summa 3 Monate) beginnen sich neben den abgerundeten rhomboedrischen Kalkspathen kleine zierliche z. Th. zu zweien unter schielem Winkel verwachsene, prismatische Kryställchen von Aragonit in ausserordentlich grosser Zahl zu bilden. (Siehe Fig. 2, Taf. VII.)

Versuch 2. Da sich aus Versuch 1 unter Anderem ergeben hatte, dass die Ausscheidung von kohlensaurem Kalke nur an der Oberfläche der Solution vor sich ging und deshalb hohe cylindrische Gefässer mit viel Inhalt entbehrlich seien, wurden zu den folgenden Versuchen Bechergläser von 180 Cc. Inhalt angewendet.

Bei Versuch 2 wurde das Becherglas mit gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke gefüllt. Bereits nach 3 tägigem Stehenlassen hatten sich auf der Oberfläche der Lösung kristallinische Ausscheidungen gebildet. Unter dem Mikroskope erwiesen sie sich als unregelmässige Ketten von rhomboödrischen z. Th. freilich abgerundeten Formen, zwischen welchen jedoch sehr viel wasserhelle, ausserordentlich scharfe Rhomboëder zerstreut liegen. An einigen Individuen tritt an den Polecken eine kleine dreieckige dunkle Fläche, das Pinakoid o.R. auf.

Versuch 3. In dem Becherglase wurden 100 Cc. gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit 80 Cc. destillirtem Wasser gemischt. Nach 3 Tagen ist die Oberfläche bedeckt von ausserordentlich zart dendritischen, sich vielfach verzweigenden und netzartig wieder vereinenden Ketten von selbst unter starker Vergrösse rung nur als kleine Pünktchen erscheinenden, mikrokristallinischen Ausscheidungen. Auf diesem Grunde treten zahlreiche grosse, wasserhelle Rhomboëder, einige wenige mit dem Pinakoide o.R. sowie kreisrunde, radialstrahlige Scheibchen stark hervor.

Versuch 4. In dem Becherglase wurden 50 Co. gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke mit 180 Cc. destillirten Wassers gemischt. Nach 3 Tagen haben sich ausserordentlich zarte, netzartige Ketten ausgeschieden, welche auf ein Glastüpfelchen gebracht nur wie ein Hauch erscheinen. Die Form der einzelnen Individuen ist trotz 170facher Vergrösserung nicht erkennbar. Erst nach ferneren 10 Tagen sind dieselben zu deutlichen Rhomboëdern herangewachsen.

Versuch 5. Ein Becherglas wird mit 180 Cc. gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke gefüllt und in einen Raum gestellt, wo die Flüssigkeit eine Temperatur von 20° R. annimmt, während die im vorhergehenden beschriebenen Versuche mit Solutionen von 13° R. angestellt worden waren. Die Resultate blieben dieselben.

Aus diesen übereinstimmenden Versuchen lässt sich folgern, dass der kohlensaure Kalk aus chemisch reiner,

gesättigter oder mässig verdünnter saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur als Kalkspath und zwar in Form des Grundrhomboëders, bei zunehmender Verdünnung der anfänglichen Lösung jedoch als prismatischer Aragonit krystallisiert, — ein Resultat, welches mit dem der früheren Versuche Rose's vollkommen harmonirt.

b) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von kieselsaurem Kali.

Versuch 6. Zu etwa 1000 Cc. Kalkbicarbonat-Lösung wird eine geringe Portion sehr stark verdünnter Lösung von kieselsaurem Kali getropft. Es bildet sich anfänglich eine geringe Trübung, die jedoch bald verschwindet. Nach 10 Tagen werden die Krystall-Ausscheidungen mikroskopisch untersucht. Sie ergeben sich durchweg als rein rhomboedrische Formen von ausserordentlicher Schärfe und Klarheit. Neben höchst scharfkantigen, reinen Rhomboëdern tritt vorzugsweise die Combination von Rhomboëder und Pinakoid, R.oR auf und zwar erscheint oR stets, in welcher Lage sich die Rhomboëder auch befinden mögen, als dunkle Fläche neben den wasserhellen durchsichtigen Rhomboëderflächen. Gruppenweise besitzen alle Rhomboëder oR, in andern Krystallgruppen tritt diese Fläche nur sehr vereinzelt auf. Das Pinakoid bildet entweder nur kleine dreieckige Abstumpfungen der Polecken des Rhomboëders, oder waltet so stark vor, dass die Kalkspath-individuen eine tafelförmige Facies annehmen. Auffällig sind die säulenförmig in die Länge gezogenen Rhomboëder, so dass vier Flächen von R eine Säule, die beiden anderen die Endflächen zu bilden scheinen. An dieser Verzerrung von R ist oR stets oder fast stets vorhanden.

Im Laufe der folgenden Tage wurden noch öfters die sich unterdessen gebildet habenden Ausscheidungen aus der Lösung herausgenommen. Ihre mikroskopische Untersuchung ergab constant dieselben Resultate wie die beschriebenen.

Versuch 7. Zu 120 Cc. von doppelt kohlensaurer Kalklösung werden 30 Tropfen sehr stark verdünnter Lü-

sung von kieselsaurem Kali zugesetzt. Die nach drei Tagen erfolgten krystallinischen Ausscheidungen auf der Oberfläche der Lösung ergaben sich als lauter isolirte, nicht kettenartig gruppirte, ausserordentlich scharfe und wasserhelle rhomboëdrische Formen von Kalkspath. Die Rhomboëder sind entweder ganz rein oder es tritt an ihnen das Pinakoid auf. Kurzsäulenförmige oder tafelartige Verzerrungen sind ziemlich häufig. Nicht selten sind die Rhomboëderflächen in der Richtung ihrer Diagonalen gebrochen, so dass sie wie ausserordentlich flache rhombische Pyramiden erscheinen. An die Stelle von R tritt somit eine rhomboëderähnliche Combination eines spitzen und eines flachen Scalenoëders.

Versuch 8. Zu 120 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden 18 Tropfen stark verdünnter Solution von Kalisilicat gesetzt. Dieser Versuch ergiebt fast genau dieselben Resultate wie der vorige, nur ist die Combination von zwei Skalenoëdern noch gewöhnlicher als bei jenem, und waltet vor der Combination von R.oR, welche aber immer noch häufig ist, vor.

Versuch 9. Einer Lösung von Kalkbicarbonat wird durch zwei dünne Faden stark verdünnte Solution von kieselsaurem Kali sehr langsam zugeführt. Wiederholte mikroskopische Untersuchungen der Krystallausscheidungen stimmen darin überein, dass sich die resultirenden rhomboëdrischen Formen durch Klarheit und Schärfe auszeichnen und dass, wie bei Versuch 6, 7 und 8, die Combination von R.oR eine ziemlich gewöhnliche ist. Es waltet dann entweder R oder oR vor, in letzterem Falle entstehen dicktafelartige Kryställchen.

Schlussfolgerung: Durch geringe Zusätze von kieselsaurem Kali zur Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke wird ein grösserer Flächenreichtum, namentlich aber eine ausserordentliche Klarheit und Schärfe der als Kalkspath auskristallisirenden kohlensauren Kalkerde bedingt.

Liess schon die Paragenesis der klaren, combinationsreichen Kalkspäthe von Andreasberg und vom Oberen See

Krystallverschiedenheiten des kohlens. Kalkes. 305

mit Apophyllit ahnen, dass die ausgezeichneten Eigenschaften des ersten von der Gegenwart von Kalisilikat in dessen ursprünglicher Lösung bedingt seien, eine Vermuthung, welche ich bereits in meiner geognost. Beschreib. v. Andreasberg, Zeit. d. deut. geolog. Gesell. 1865, S. 225, ausgesprochen habe, so findet eine derartige Annahme in den Resultaten der beschriebenen Versuche ihre nachträgliche, factische Bestätigung.

c) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von kieselsaurem Natron.

Versuch 10. Zu etwa 1000 CC. gesättigter Lösung von Kalkbicarbonat wird eine sehr geringe Portion, etwa 20 Tropfen, von stark verdünnter kieselsaurer Natronlösung tropfenweise zugesetzt. Nach 10 Tagen haben sich auf der Oberfläche Krystallketten gebildet, welche aus zum grössten Theile abgerundeten, rhomboödrischen Formen und nur vereinzelten scharfkantigen Rhomboödern mit durch $\frac{1}{2}$ R und oR abgestumpften Polkanten und Polecken bestehen.

Versuch 11. Zu 120 CC. einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke werden 25 Tropfen stark verdünnter Natronsilicatsolution gesetzt. Die sich nach drei Tagen gebildet habenden Ausscheidungen erweisen sich unter dem Mikroskope als Aggregate von dicht aneinander gedrängten, undeutlichen, grossen rhomboödrisch erscheinenden Individuen. Einzelne Krystalle sind jedoch schärfer ausgebildet. Liegen dieselben günstig, so erkennt man, dass jede Fläche in der Richtung der Diagonalen durch eine flache Kante gebrochen ist. Die rhomboöderähnlichen Krystalle sind demgemäß Combinationen von 2 Skalenoödern.

Versuch 12. Zu 120 CC. einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke werden 10 Tropfen stark verdünnter Solution von kieselsaurem Natron gesetzt. Nach 3 Tagen haben sich Gruppen von Krystallen ausgeschieden, welche sich unter dem Mikroskope als Rhomboeder erweisen, deren Kanten durch schmale Flächen von $\frac{1}{2}$ R abge-

stumpft sind. An manchen Individuen der eben genannten Combination treten außerdem noch Flächen eines spitzen Gegenrhomboëders untergeordnet auf. Auch kommt das Protoprisma in Combination mit dem Rhomboëder vereinzelt vor. Sämtliche Krystalle besitzen ausgezeichnete Schärfe und Wasserhelle.

Versuch 13. In ein Becherglas mit gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke wird ein unten mit Pergamentpapier überspannter Cylinder gehängt und mit sehr stark verdünnter Solution von kieselsaurem Natron gefüllt. Nach 14 Tagen werden die Krystallausscheidungen auf der Oberfläche des äusseren Gefäßes untersucht. Sie ergeben sich meist als kugelig abgerundete, rhomboedrische Gestalten. Gruppenweise sind die einzelnen Individuen scharf ausgebildet, ihre Polkanten und Polecken sind dann durch die helleren Flächen von oft und — $\frac{1}{2}$ R abgestumpft, während die Flächen von R dunkeler erscheinen.

Versuch 14. Einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalk wird durch zwei dünne Faden stark verdünnte Solution von kieselsaurem Natron zugeführt. Nach 14 Tagen haben sich zahlreiche außerordentlich scharfkantige, vollkommen wasserhelle Rhomboëder gebildet, deren Polecken, wenigstens bei der Mehrzahl der Individuen, durch ein dunkles dreiseitiges Pinakoid abgestumpft wird. Von Zeit zu Zeit wurden die sich inzwischen gebildet habenden Krystallausscheidungen untersucht und ergaben dieselben Resultate, wie die oben beschriebenen.

Kieselraures Natron in geringen Mengen zu doppelt kohlensaurer Kalklösung gesetzt, hat demnach einen ganz ähnlichen Einfluss auf die resultirenden Kalkspathkrystalle, wie kieselraures Kali.

d) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von Kali- und Natron-Silicat.

Versuch 15. Zu 120 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden je 10 Tropfen Kali- und Natron-Silicat-Solution gesetzt. Die schärferen der sich nach drei Tagen

Krystallverschiedenheiten des kohlens. Kalkes. 307

gebildet habenden, sonst meist undeutlichen und abgerundeten krystallinischen Ausscheidungen zeichnen sich durch ihren Combinationsreichthum aus. (Siehe Fig. 8, Taf. VII.) Mit dem Grundrhomboëder tritt ziemlich häufig das Protoprisma auf. An anderen Rhomboëdern werden die Pol- und Mittelkanten von zwei Skalenoëdern zugeschärf't, eine Combination, welche der in Naumann, Elemente d. Mineralogie, 7. Aufl., S. 249, Fig. 13 gegebenen Krystallgestalt bis auf die Horizontalität der Combinationskanten der Skalenoëder vollkommen entspricht. Sehr häufig verdrängen die eben erwähnten beiden Skalenoëder die Rhomboëderflächen vollkommen, so dass die schon früher besprochene dem Grundrhomboëder ähnliche Combination entsteht. Endlich treten Skalenoëder, anscheinend Grundrhomboëder, deren Flächen in der Richtung der von den Polecken auslaufenden Diagonale durch eine sehr flache Kante gebrochen sind, auf. Die Flächen dieser Skalenoëder erscheinen parallel den Mittelkanten fein gestreift.

Schlussfolgerung. Zusätze von Alkalisilicaten zu Kalkbicarbonatlösung haben nach obigen Versuchen einen grösseren Flächenreichthum, sowie grössere Schärfe und Klarheit der resultirenden Kalkspathkrystalle zur Folge.

Mit den oben beschriebenen Ergebnissen stimmen die Resultate einer Anzahl von Versuchen, welche Herr Dr. Teuchert in Halle a. d. S., veranlasst durch einen vorläufigen Bericht über meine Untersuchungen, angestellt hat. Er erhielt aus einer Chlorcalciumsolution durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von kiesel-saurem Kali ausserordentlich scharfe Kalkspathkrystalle, an welchen z. Th. mit blossem Auge die Flächen von R, oR und der dem Grundrhomboëder ähnlichen Combination von zwei Skalenoëdern erkennbar sind.

e) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalk bei Zusatz von doppelt kohlensaurem Strontian.

Mit kohlensaurem Ammoniak aus Chlorcalcium und salpetersaurem Strontian gefüllte Pulver von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Strontian wurden zugleich in zu-

fällig vorhandener, schwacher Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke suspendirt und durch diese ein starker Kohlensäurestrom 24 Stunden lang geleitet. Nachdem sich die Lösung durch Absatz der Trübe geklärt hatte, wurde eine geringe Portion derselben eingedampft und im Rückstande das Vorhandensein von Strontian neben der Kalkerde spectralanalytisch constatirt.

Versuch 16. Aus der gesättigten Lösung, deren Darstellung eben beschrieben worden ist, hat sich nach 5 Tagen ein dichtes Gewirre von lauter prismatischen und spießigen, sämmtlich längsgestreiften Krystallen ausgeschieden, welche zu radialstrahligen oder sternförmigen Gruppen zusammentreten. (Siehe Fig. 4, Taf. VII.) Die Flächen und Kanten der meisten Individuen sind nicht scharf und ausserdem noch durch Streifung verundeutlicht. Nur vereinzelt treten Individuen auf, welche die übrigen an Grösse bei Weitem überragen. Es sind dies Prismen, die durch Brachydomen zugeschärft werden.

Jede Andeutung rhomboëdrischer Formen, wie solche aus sämmtlichen vorherbeschriebenen Versuchen hervor-
gingen, fehlt.

In den ausgeschiedenen Krystallen wird spectralanalytisch Kalk und Strontian nachgewiesen. Sie sind demnach Aragonite.

Versuch 17. Eine Lösung, auf oben geschilderte Weise dargestellt, wurde mit gleichviel Solution von doppelt kohlensaurem Kalke gemischt. Nach 8 Tagen haben sich auf der Oberfläche der Solution Ketten von verhältnissmäßig sehr grossen Krystallen ausgeschieden. Der erste Blick in das Mikroskop überzeugt, dass man auch hier keinen Kalkspat mehr vor sich hat. Waren typische Kalkspatiformen das Resultat sämmtlicher im Vorhergehenden beschriebenen Versuche gewesen, mochten diese mit gesättigter, stark verdünnter, reiner oder mit kiesel-sauren Alkalien gemengter doppelt kohlensaurer Kalksolution angestellt sein, unter den Krystallausscheidungen aus unserer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalk und Strontian zeigt sich kein einziges Rhomboëder, es sind

vielmehr lauter stängeliche, spissige, namentlich aber keilförmige Gestalten. Die einzelnen Individuen sind büschelig oder rosettenförmig gestellt oder bilden kleine pallisadenförmige, zahnartig geordnete Reihen oder kettenförmige Aggregate, aus welchen dann nur einzelne Individuen deutlich hervortreten. Die keilförmigen und spissigen Krystalle, welche den Aragonit-Varietäten von Alston, Heidelbach und Camsdorf z. Th. ganz ausserordentlich ähneln, lassen sich ebenso wie diese als Combination einer spitzen Pyramide mit spitzem Brachydoma und Pinakoid oder stumpfem Doma deuten. (Siehe Fig. 5, Taf. VII.) An den stängeligen Individuen scheint das Prisma oder eine sehr spitze Pyramide in Combination mit einem flachen dachähnlichen Doma aufzutreten. Alle Krystalle sind parallel ihrer Hauptaxe gestreift, was durch Verwachsung zahlreicher in paralleler Stellung befindlicher Individuen hervorgebracht sein kann, oder auch die Folge von Zwillingsbildung sein mag.

Neben den beschriebenen keilförmigen treten gruppenweise Tausende von hanfkornähnlichen Krystallausscheidungen in dichtem Gewirre auf. In allen aber wurde spectralanalytisch neben Kalkerde Strontianerde in Spuren nachgewiesen.

Nach dem Beobachteten und hier Wiederholten ist es zweifellos, dass wir die Ausscheidungen der beschriebenen Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat als Aragonit anzusprechen haben.

Mit neu dargestelltem Materiale und bei mit den Jahreszeiten gewechselt habenden Temperaturverhältnissen wurde dieser Versuch wiederholt und ergab vollkommen dieselben Resultate wie der ältere.

Versuch 18. Auf einer Lösung wie die zu Versuch 17 angewendete, jedoch stark mit destillirtem Wasser verdünnt, bildeten sich Krystallausscheidungen von genau demselben Habitus wie der eben beschriebene, nur ging die Krystallisation langsamer vor sich. Sehr zierliche und deutliche Krystallchen hatten sich namentlich an einigen mikroskopisch zarten Füserchen abgeschieden. Neben dem

Aragonit treten einzelne isolirt liegende, sehr spitze Rhomboëder mit Pinakoid oder einem stumpfen Rhomboëder derselben Ordnung, also Kalkspathindividuen auf.

Waren zu Versuch 16, 17 und 18 Solutionen angewendet worden, welche durch gleichzeitige Lösung von gemengtem kohlensaurem Kalk und Strontian hergestellt waren, so wurden bei den noch zu beschreibenden Versuchen 19, 20, 21, 22 und 23 getrennt hergestellte Lösungen von doppelt kohlensaurer Strontianerde in verschiedenen Verhältnissen gemischt.

Versuch 19. 280 Cc. Solution von doppelt kohlensaurem Kalk werden mit 80 Tropfen Lösung von doppelt kohlensaurem Strontian versetzt. Nach 7 Tagen haben sich sehr verschiedenartige Krystallgebilde an der Oberfläche ausgeschieden. 1) Kalkspath in Grundrhomboëdern z. Th. rein, z. Th. mit Pinakoid, z. Th. mit durch zwei Skalenoëder zugeschräfsten Kanten. 2) Kalkspath in vollkommen kreisrunden, radialstrahligen, im Centrum mit einem durchsichtigen Punkte versehenen Scheibchen. 3) Hanfkornähnliche Spiesschen und garbenförmige Büschel, welche letztere von verdünnter Salzsäure weniger schnell aufgelöst werden als die Rhomboëder, trotzdem diese viel grösser sind. 4) Keilförmige, flach säulenförmige, längsstreifige und mit Vorliebe mit einander pallisadenartig verwachsene Krystalle, welche ebenso wie die sub 3) erwähnten Ausscheidungen nach ihrer Analogie mit den aus den vorigen Versuchen erhaltenen Krystallgebilden als Aragonit zu betrachten sind.

Versuch 20. 280 Cc. Kalkbicarbonatlösung werden mit 40 Tropfen Lösung von doppelt kohlensaurem Strontian versetzt. Nach 3 Tagen haben sich bereits einzelne grosse Rhomboëder, zahlreiche radialstrahlige Scheibchen, namentlich aber garbenförmige Büschel ausgeschieden, zu welchen im Laufe der nächsten Tage noch stachelige Krystallketten treten, die aus lauter Spiesschen bestehen, welche wie die Nadeln eines Kieferzweiges um eine centrale Axe geordnet sind und vereinzelte grössere keilförmige Individuen tragen. Letztere kann ich nach ihrer Aehnlichkeit mit den oben

beschriebenen nicht beanstanden, als Aragonit zu betrachten. Der Habitus dieser bei Zusatz von doppelt kohlensaurem Strontian resultirenden stacheligen Ketten, sowie der garbenförmigen Büschel weicht so durchaus von den aus reiner doppelt kohlensaurer Kalksolution erhaltenen rhomboödrischen Krystallgebilden ab, dass, selbst wenn der Nachweis des Aragonites nicht immer möglich ist, das überraschende derartiger Einwirkungen fremdartiger Zusätze nicht geschwächt wird.

Werden, wie im

Versuch 21 und 22 geschehen, zu 280 Cc. Kalkbicarbonat nur 15, resp. 10 Tropfen kohlensaurer Strontianlösung zugesetzt, so nimmt die Menge der rhomboödrischen Ausscheidungen zu, die der hanfkornähnlichen, namentlich aber der büscheligen Gebilde ab, während die keilförmigen Krystalle ganz verschwinden. Die rhomboödrischen Kalkpathindividuen sind in diesem Falle sehr combinationsreich, indem an ihm ausser dem Grundrhomboëder, sowohl das Pinakoid, wie skalenoödrische Kantenzuschärfungen in der grössten Klarheit auftreten.

Versuch 23. Einer Lösung von Kalkbicarbonat wird solche von doppelt kohlensaurem Strontian durch zwei dünne Fäden sehr langsam zugeführt. Die am 8., 8., 12. und 14. Tage auf einem Glasplättchen abgehobenen Ausscheidungen, welche die ganze Oberfläche hautartig bedecken, bestehen aus scharfen, wasserhellenden Rhomboëdern, oft mit Pinakoid, — aus zierlichen sechseckigen Rädchen und Scheibchen, vor Allem aber aus an Zahl bei weitem vorwaltenden, hanfkornähnlichen, spießigen Krystallchen und garbenförmigen Büscheln, wie sie bei jedem der oben beschriebenen Versuche durch einen Zusatz von doppelt kohlensaurem Strontian erzielt wurden. (Siehe Fig. 6, Taf. VII.)

Aus den letzt beschriebenen 8 Versuchen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen.

Aus einer gleichzeitig vorgenommenen Lösung von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Strontian in kohlensäurehaltigem Wasser krystallisiert der kohlensaure

Kalk durchweg und selbst bei müssiger Verdünnung als keilförmiger, prismatischer oder spissiger Aragonit aus.

Aus einer Lösung von Kalkbicarbonat, welcher man doppelt kohlensaure Strontianlösung zusetzt oder durch Dialyse zuführt, wird neben hanfkornähnlichem, spissigem und keilförmigem Aragonit auch rhomboëdrischer Kalkspath ausgeschieden und zwar desto mehr, je geringer der Zusatz von Strontianerde ist.

In den resultirenden Aragonitkristallen lässt sich spectralanalytisch neben dem Kalkgehalt eine Spur von Strontian nachweisen.

Solche Resultate machen es fast zweifellos, dass der geringe Strontiangehalt, welcher in zahlreichen natürlichen Vorkommen des Aragonites nachgewiesen wurde, zugleich die Ursache seiner ihn zum Aragonite stempelnden physischen Eigenschaften gewesen ist.

f) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von Gypssolution.

Versuch 24. Kohlensaurer Kalk und Gyps werden in Wasser suspendirt, durch welches Kohlensäure strömt. Aus der auf diese Weise erhaltenen Lösung haben sich nach 10 Tagen Krystallketten ausgeschieden, welche aus kleinen keilförmigen Individuen und zahlreichen stacheligen Nadeln bestehen. Neben ihnen treten ziemlich grosse deutlich rhomboëdrische Kalkspäthe (R.—mR) auf, so dass der Unterschied zwischen ihnen und den keil- und nadelförmigen Aragoniten sehr auffällig wird.

Ausser den kohlensauren Kalkkrystallethen lassen sich zarte, kleine Durchwachsungs-Zwillinge von Gyps erkennen.

Versuch 25. 90 Cc. von doppelt kohlensaurer Kalklösung werden mit ebensoviel Gypswasser gemengt. Es resultiren nach 3 Tagen lange, sich vielfach verzweigende und dann wieder vereinende, also netzbildende Ketten von spissigen, spitznadel förmigen, garbenähnlichen Krystallchen, zwischen welchen einzelne grössere Individuen eingereiht sind (s. Fig. 7, Taf. VII). Letztere müssen, wie dies früher geschehen, z. Th. als spitze Pyramiden mit spitzem

Doma oder mit Brachypinakoid, z. Th. als Prisma, Brachypinakoid und Brachydoma, endlich als Prisma und Brachydoma gedeutet werden, alle Formen aber sind, gerade wie die aus strontianhaltiger Lösung erhaltenen Krystallgebilde in der Richtung ihrer grössten Ausdehnung stark gestreift.

Löst man mit verdünnter Salzsäure den kohlensauren Kalk, so bleiben auf dem Glastäfelchen außerordentlich zarte, aber sehr deutliche Gypskryställchen, nämlich Durchkreuzungszwillinge mit beiderseitig einspringendem Winkel zurück.

Einige Tage später herausgenommene Parthien bestehen aus kettenförmigen Aggregaten zarter, spitzer und langer Nadeln, welche sich an ihrer Spitze häufig büschelig oder garbenähnlich zertheilen, dazwischen einzelne grössere Individuen, Combinationen von spitzer Pyramide und spitzem Brachydoma.

Versuch 26. 150 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden mit 30 Cc. Gypswasser gemischt. Die nach drei Tagen erfolgten Krystallausscheidungen bilden sich verzweigende Gruppen. Einzelne derselben bestehen aus fast lauter keilförmigen und nadelig prismatischen Individuen. An einigen der letzteren war die Combination von Prisma mit dem Brachypinakoide, einem spitzen Makrodoma und zuweilen dem Pinakoide oP, — sowie von spitzer Pyramide mit Pinakoid und Brachypinakoid und endlich von Prisma mit einem Brachydome zu beobachten (siehe Fig. 7). Andere kettenförmige Gruppen bestehen aus lauter spissigen oder nadelförmigen Individuen. Zwischen allen diesen augenscheinlich aragonitischen Gebilden treten isolirte Rhomboëder von Kalkspat meist in Combination mit oR oder —mR auf.

Die einige Tage später herausgefischten Krystallgruppen erweisen sich als stachelige Ketten von spitzen Nadeln mit einzelnen flach keilförmigen, fast tafeligen Krystallen, nämlich spitzen Pyramiden mit $\infty\bar{P}\infty$ und $m\bar{P}\infty$.

Versuch 27. Zu etwa 1000 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden 40 Tropfen gesättigter Gypsösolution gefügt. Nach 10 Tagen haben sich auf der Oberfläche

vereinzelte R von grosser Schärfe und Klarheit, oft mit oR, manchmal mit —mR, ebenso vereinzelte, sechsspeichige Scheibenchen und zwischen ihnen ausserordentlich zahlreiche zarte Spiesschen und Nüdelchen, welche z. Th. garbenförmig oder büschelig zusammentreten, ausgeschieden. In verdünnter Salzsäure lösen sich zuerst die grösseren Rhomböder und dann erst die Krystallnädelchen, während sehr kleine Gypskryställchen und zwar deutliche Durchkreuzungszwillinge zurückbleiben.

Diese Versuchsreihe berechtigt zu der Schlussfolgerung, dass eine Beimengung von schwefelsaurer Kalklösung zu Kalkbicarbonatsolution einem Theile des resultirenden kohlensauren Kalkes den Anstoss zu aragonitischer Ausbildung geben kann. Daraus und aus Berücksichtigung gewisser paragenetischer Verhältnisse mancher Aragonite, geht ferner hervor, dass auch in der Natur eine ähnliche Beeinflussung stattgefunden habe. Eine solche dürfte bei allen Aragoniten anzunehmen sein, welche wie die von Aragonien und aus den Pyrenäen mit Gyps verwachsen sind oder in dessen nächster Nachbarschaft auftreten, — ferner bei solchen, in welchen selbst schwefelsaurer Kalk nachgewiesen ist (Jacobsberg, Molina), — und endlich bei den Pseudomorphosen von Aragonit nach Gyps (Schaumkalk von Wiederstädt).

g) Versuche mit kalter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke bei Zusatz von Bleisalzen.

Versuch 28. In ein 600 Cc. haltendes Becherglas mit doppelt kohlensaurer Kalklösung, welcher etwas schwaches Schwefelwasserstoffwasser beigemengt ist, wird durch zwei Füden eine stark verdünnte Lösung von salpetersaurem Blei langsam zugeführt. Auf diese Weise sind, sobald man von dem wesentlichsten Factor, der Zeit, absieht, die Bedingungen der natürlichen Kalkspath- und Bleierzbildung hergestellt, wenn es sich in diesem Falle auch nur um Erzielung des erstgenannten Minerals handelt.

Nach einigen Tagen wurden die Ausscheidungen bei • 170facher Vergrösserung untersucht und ergaben sich

durchweg als rhomboëdrische Formen. Am häufigsten ist die Combination von zwei Skalenoëdern, welche einem Grundrhomboëder mit diagonal flach gebrochenen Flächen ähnelt. Da die zwei Scalenoëder horizontale Combinationskanten zu bilden scheinen, was bei der Kleinheit der Krystalle und der zum grossen Theile ungünstigen Stellung der einzelnen Individuen nicht mit vollkommener Sicherheit zu beobachten ist, so sind dieselben als $R_2 + \frac{1}{2} R_2$ anzusprechen. Nicht selten sind die eben beschriebenen Formen noch combinirt mit R, eine Combination, die je nach dem Vorwalten der Rhomboëder- oder Skalenoëderflächen als R mit skalenoëdrischer Zuschärfung der Pol- und Mittelkanten, oder als Auftreten der R-flächen an der Skalenoëderecombination bezeichnet werden kann. Weniger häufig tritt die skalenoëdrische Zuschärfung der Mittelkanten an R für sich allein auf, ziemlich gewöhnlich hingegen ist die Abstumpfung der Polecken durch oR.

Versuch 29. 600 Ce. doppelt kohlensaurer Kalklösung werden mit sehr schwachem Schwefelwasserstoffwasser gemengt; hierzu wird eine stark verdünnte Solution von salpetersaurem Blei getropft. Sind unter den nach wenig Tagen resultirenden Ausscheidungen auch rhomboëdrische, den vorher beschriebenen ähnliche Formen zu bemerken, die selbst kleinere Gruppen ganz ausschliesslich bilden können, so werden sie doch an Zahl bei weitem übertroffen durch spießig-garbenförmige oder büschelige Krystallgebilde, wie wir sie unter den aus strontianhaltigen Lösungen resultirenden Aragonitausscheidungen kennen gelernt haben (siehe Fig. 6) und genau so wie sie Rose als Absatz aus dem Harne des Kaninchens als Aragonit abbildet und beschreibt.

Versuch 30. Fein krystallinischer, mit kohlensaurem Ammoniak aus Chlorcalciumlösung gefällter kohlensaurer Kalk wird mit aus salpetersaurem Blei durch kohlensaures Ammoniak gefälltem Bleicarbonat in Wasser suspendirt und in einen hohen engen Cylinder gebracht, dann wird für mehr als 30 Stunden Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Nach Verlauf dieser Zeit wird eine geringe, als

316 Credner: Ueber gewisse Ursachen der

Probe herausgenommene Quantität der Lösung von eingeleitetem Schwefelwasserstoff schwach gebräunt. Bleicarbonat ist somit, wenn auch in geringer Menge, in der Solution enthalten.

Die nach 8 Tagen untersuchten Krystallausscheidungen besitzen durchweg den z. B. in Versuch 17 als aragonitisch bezeichneten lang keilförmigen, stark längs gestreiften Habitus, wie er bereits in Fig. 5 wiedergegeben ist.

Versuch 31. 150 Cc. genau derselben Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke und Bleicarbonat, wie die zum vorigen Versuche benutzte, wurde mit 30 Cc. doppelt kohlensaurer Kalklösung gemengt. Nach drei Tagen erweisen sich die krystallinischen Ausscheidungen als isolirte, rhomboedrische Individuen ($R.-mR$) mit abgerundeten Kanten, zwischen welchen zahllose, aber viel kleinere prismatische Krystalle, entweder einzeln, oder zu zweien unter scharfem Winkel durch einander gewachsen, zerstreut liegen. (Siehe Fig. 8, Taf. VII.) Dass dieselben die Aragonitsfacies des kohlensauren Kalkes repräsentiren, unterliegt keinem Zweifel. Nach fernerem 8 Tagen haben alle diese Ausscheidungen lang keilförmige Gestalt und kettenförmige Gruppierung angenommen. Nur selten sind dazwischen liegende rhomboedrische Formen.

Versuch 32. Zu der kohlensauren Kalklösung wird wenig stark verdünnte Bleicarbonatsolution, jede für sich dargestellt, zugesetzt. Es resultiren zahlreiche rhomboedrische Kalkspathkrystalle, und zwar fast durchgängig die dem Grundrhomboeder ähnliche Combination von 2 Skalennoëdern (wie oben bemerkt wahrscheinlich $R_2 \cdot \frac{1}{2} R_2$). Zwischen ihnen liegen noch zahlreichere spindel- oder spießförmige, zu Büscheln gruppierte, einander schräg durchwachsende, oder isolirte Krüttlchen, analog allem Obigen, von Aragonit.

Aus dieser Versuchsreihe geht auf das Ueberzeugendste hervor, dass kohlensaurer Kalk bei Gegenwart einer genügenden Menge von Bleisalzlösung als Aragonit auskristallisiren kann, eine Beobachtung, welche wir in der Natur durch das Vorkommen des Tarnowitzites (eines blei-

Krystallverschiedenheiten des kohlens. Kalkes. 317

haltigen Aragonites) bestätigt finden. Geringe Zusätze von Bleicarbonat bedingen hingegen nur einen grösseren Flächenreichthum des resultirenden Kalkspathes.

III. Allgemeine Schlussfolgerungen.

Ist auf der einen Seite durch Rose's Untersuchungen festgestellt worden, dass grössere oder geringere Stärke, sowie verschiedene Temperatur der Lösung heteromorphe Zustände des auskristallisirenden kohlensauren Kalkes bewirken, so ergiebt die oben mitgetheilte, aus Beobachtung der natürlichen Vorkommen der kohlensauren Kalkerde hergeleitete Versuchsreihe folgende nachträgliche Sätze:

1) Gewisse Zusätze zu den Mineralsolutionen beeinflussen die Krystallgestalt und den Flächenreichthum der resultirenden Mineralindividuen.

2) Einer und derselben Mineralsubstanz kann durch gewisse Zusätze zu ihren Solutionen der Impuls zur Bildung ganz verschiedener Mineralspecies gegeben werden.

3) Kohlensaurer Kalk, der aus kalter, reiner Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke, falls diese nicht allzu stark verdünnt ist, als Kalkspath kristallisiert, nimmt in Folge geringer Zusätze von kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Kalke oder kohlensaurem Strontian zum Theil die Gestalt des Aragonites an.

4) Die Verschiedenheit der Temperatur und Stärke der Lösung sind demnach nicht die einzigen Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes.

Es wird die weitere Aufgabe in dieser Richtung fortgesetzter Versuche sein:

1) Durch zahlreiche Versuche die formende, gewisse Krystallcombinationen oder dimorphe Formen bedingende Beeinflussung aller der Stoffe auf den kohlensauren Kalk festzustellen, welche in der Natur, wie sich aus ihrer Paragenesis mit Aragonit und Kalkspath herausstellt, möglicherweise einen solchen formgebenden Einfluss gehabt haben mögen.

2) Aus den Resultaten dieser Versuche Schlüsse zu ziehen über die Bedingungen, welche Substanzen erfüllen müssen, um namentlich heteromorphe Zustände anderer Substanzen zu bewirken, kurz eine Gesetzmässigkeit dieser Beeinflussung, einen bestimmten Zusammenhang zwischen formenden und bildsamen Stoffen zu erkennen.

Wie am kohlensauren Kalke wird sich auch an anderen Mineralkörpern eine formangebende Beeinflussung von Seiten fremdartiger Substanzen nachweisen lassen. Theilte mir doch Hr. A. Stelzner aus Freiberg bei Gelegenheit einer Besprechung der von mir am kohlensauren Kalke erzielten Resultate bereits mit, er ziehe aus der Paragenesis gewisser Quarze mit den aus fluor-, bor- oder chlorhaltigen Verbindungen entstandenen Mineralien der Zinn- und Titanformation den Schluss, dass der trapezoëdrische Habitus des gleichzeitig mit diesen auskristallisirenden Quarzes durch Gegenwart der sich bei Bildung der Zinnmineralien entwickelnden Fluorwasserstoffsaure bedingt sei.

Von einem derartigen neuen Gesichtspunkte aus betrachtet werden sich die Beispiele für die Beeinflussung gewisser bildsamer Substanzen durch fremdartige, formangebende rasch mehrhen und genügendes Material zur Aufstellung allgemein gültiger Gesetze liefern.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Sommer 1870.

Erläuterung der zugehörenden Tafel VII.

- Fig. 1. Kalkspath, meist R, zuweilen mit —mR oder oR, aus reiner, kalter, gesättigter Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke.
- Fig. 2. Abgerundete Kalkspatrhomboëder nebst zahlreichen prismatischen Aragonitkriställchen, aus stark verdünnter Kalkbicarbonatlösung.
- Fig. 3. Kalkspath in zahlreichen rhomboedrischen und skalenoedrischen Combinationen; aus Kalkbicarbonatlösung bei Zusatz von Alkalisilikaten.

- Fig. 4. Aragonit aus gesättigter Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat. (Versuch 16.)
- Fig. 5. Aragonit aus verdünnter Lösung von Kalk- und Strontianbicarbonat. (Versuch 17.)
- Fig. 6. Rhomboeder und sechsspeichige Rädchen von Kalkspath nebst hanfkornähnlichen, spissigen und garbenförmigen Krystallausscheidungen von Aragonit; aus Dialyse von doppelt kohlensaurer Strontian in Kalkbicarbonatlösung. (Versuch 28.)
- Fig. 7. Krystallkette von stacheligen, spissigen, büscheligen, sowie von grösseren deutlich ausgebildeten Aragoniten; aus Kalkbicarbonatlösung bei Zusatz von Gyps solution. (Versuch 25.)
- Fig. 8. Kalkspath (R. m.R) nebst zahlreichen prismatischen, spissigen Aragoniten; aus doppelt kohlensaurer Kalklösung bei Zusatz von Bleicarbonat. (Versuch 31.)

Ueber das Vorkommen des amorphen Quecksilbersulfids in der Natur;

von

Dr. Gideon E. Moore.

Während des Winters von 1867—1868 wurde meine Aufmerksamkeit von meinem geehrten Freunde Prof. J. D. Whitney, Staats-Geolog von Californien, auf ein eigenthümliches schwarzes Quecksilbererz gerichtet, welches er zuerst im Frühjahr 1863 auf einer geologischen Reise durch die Grafschaft Lake in Californien beobachte hätte. Durch seine höchst eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften wurde Prof. Whitney zu der Vermuthung geführt, dass es sich vielleicht bei weiterer Untersuchung als eine isomorphe Mischung von Quecksilbersulfid und Quecksilberselenid analog dem Onofrit von Haidinger erweisen möchte.

Ich übernahm dessen Untersuchung zugleich mit mehreren andern analytisch-chemischen Arbeiten für das „State geological survey“ von Californien. Da aber eine Verzögerung in der Ausgabe der Berichte dieser Anstalt eingetreten ist und die Resultate der Untersuchung von einigem Interesse sind, so habe ich mich zuletzt entschlossen, von der gütigen Erlaubniss des Hrn. Prof. Whitney Gebrauch zu machen und dieselben sogleich zu veröffentlichen.

Das Mineral kommt als Verkleidung, auf den Wandungen von Spalten und Höhlungen in einer eigenthümlichen kieselartigen Gangart vor und wird von kleinen Mengen von Eisen- und Kupferkies, derb und krystallisiert, und äusserst kleinen, aber vollkommenen cochenillerothen Krystallen von Zinnober begleitet.



Letztere, welche von prismatischem Habitus sind, bieten die Combination $3R$, $\frac{1}{2}R$ dar (s. nebenstehende Figur). Die Flächen, obgleich glänzend, geben sehr unvollkommene Spiegelungen; die Messungen, welche nur ausgeführt werden konnten, indem man die Spiegelung einer Lampenflamme beobachtete, sind infolge dessen nur annähernd genau.

Das Mittel aus sechs auf einander folgenden Messungen ist:

	Gef.	Ber.
$3R : 3R$	$120^\circ 14'$	120°
$3R : \frac{1}{2}R$	$137^\circ 42'$	$136^\circ 36'$

Bei der Mehrzahl der Exemplare war die Anordnung im Gange wie folgt:

Erst eine Schicht Eisenkies von mässiger Dicke, auf den Wandungen der Höhlung sitzend, darüber eine verhältnissmäßig starke Schicht des schwarzen Minerals, sehr unregelmässig in Dicke, und mit zahlreichen Höhlungen, auf deren Seiten die Zinnober-Krystalle aufgewachsen waren. Der Zinnober kommt auch in feinen Körnern vor, die an einigen Orten mit dem schwarzen Mineral so innig vermengt sind, dass es beinahe wie eine Zwischenstufe

zwischen beiden aussieht. Diese Erscheinung ist aber nur oberflächlich. Die Loupe zeigt immer eine scharfe Trennungslinie, denn der Zinnober findet sich stets krystallisiert oder krystallinisch, das schwarze Mineral dagegen immer amorph. Diese Beimischung machte es schwierig, genug von dem reinen Mineral zur Untersuchung zu erhalten. Aber mittelst Aussuchens mit der Loupe unter den kleineren Bruchstücken gelang es mir endlich, eine Probe zu erhalten, welche folgende Eigenschaften zeigte:

Ganz ohne Structur oder Spaltbarkeit. Bruch halbmuschelig bis uneben, mit glänzenden Bruchflächen. Sehr spröde, wenn geschlagen oder gebogen, doch zähe unter dem Messer. Im Achatmörser gerieben, wird das Pulver leicht zu einer festen Masse und nimmt eine hohe Politur und metallischen Glanz, ähnlich dem Graphit, an. Farbe grauschwarz. Glanz metallisch. Strich auf Porcellan rein schwarz. Geschnitten zeigt es eine glänzende Oberfläche. Härte ungefähr 3 von Mohs' Scala, etwas grösser als die des Zinnober, doch wegen Sprödigkeit schwierig genau zu bestimmen. Spec. Gewicht 7,701 bis 7,748; etwas verschieden in verschiedenen Exemplaren wegen beigemischten Zinnobers.

Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Zinnober. Im Kolben sublimirt es vollständig, mit Ausnahme eines ganz kleinen Rückstandes von Quarz und Eisenoxyd. Das schwarze Sublimat liefert ein zinnoberrothes Pulver, wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur des oberen Theils des Kolbens nicht erheblich niedriger ist, als der Sublimipunkt des Zinnobers. Der Versuch gelingt am besten im leeren Raum. Der Rückstand ist dann nicht Eisenoxyd, sondern Eisensulfid.

Eine qualitative Analyse zeigte blos Quecksilber, Schwefel und eine sehr kleine Menge Eisen und Kieselerde. Die quantitative Analyse wurde zweimal ausgeführt, wie folgt:

I. a) 1,4065 Grm. nach der Methode von Wöhler mittelst Chlor-gas zersetzt, lieferten 1,4180 Grm. BaSO_4 , 0,0086 Grm. unlös-

lichen Rückstand (Quarz). b) 0,8810 Grm. lieferten 0,8290 Grm. HgS und 0,0040 Grm. Fe₂O₃.

II. a) 1,4898 Grm. oxydiert mittelst Chlorgas in Lösung von kau-
stischem Kali, lieferten 1,5010 Grm. BaSO₄ und 0,0085 Grm.
Quarz. b) 1,2965 Grm. oxydiert mittelst Königswasser lieferten
1,2920 Grm. HgS und 0,0081 Grm. Fe₂O₃.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischer Zu-
sammensetzung:

	I.	II.	Mittel
S	13,79	18,84	18,82
Hg	85,69	85,89	85,79
Fe	0,33	0,45	0,39
Quarz	0,26	0,24	0,25
			100,25,

woraus folgt:

	Schwefel	
HgS	98,92	enthalten 18,64
FeS ₂	0,83	„ 0,44
Quarz	0,25	14,08
		100,00.

Demnach ist das Mineral nichts als Quecksilbersulfid, mit ein wenig beigemengtem Eisenkies und Gangart. Es bleibt noch zu untersuchen, was die Ursache der schwarzen Farbe, des Fehlens der krystallinischen Structur und des niedrigen specifischen Gewichtes ist, welche Eigenschaften das schwarze Mineral in so hohem Grade vom Zinnober unterscheiden. Trotz des sehr befriedigenden Ergebnisses der quantitativen Analyse wäre es doch möglich, dass Spuren von färbenden Substanzen sich bei dieser wie bei der qualitativen Analyse der Beobachtung entzogen haben könnten. Dass die Färbung nicht von der kleinen Menge beigemischten Eisenkieses herrührt, ist klar. Bealey¹⁾ z. B. fand bei der Analyse eines schönen rothen Zinnobers aus Californien 1,40 p.C. Eisen. Die einzigen flüchtigen Substanzen, welche vermutlich eine solche Färbung erzeugen könnten, wären Selen, Tellur (?), Arsen (?), Antimon²⁾) und endlich bitumenartige Verbindungen, wie die-

¹⁾ Dies. Journ. 55, 284.

²⁾ Wehrle, Ann. Chem. Pharin. 8, 181.

jenigen, welchen Idrialit seine Farbe verdankt. Die grosse Menge des Schwefelwasserstoffniederschlags, die man während der Analyse erhält, könnte wohl Spuren der Erstgenannten verborgen haben, und Kohlenstoffverbindungen würden sich natürlich erst bei besonderer Prüfung zeigen.

Es wurde deshalb der bei der quantitativen Analyse erhaltene schwefelsaure Baryt im Wasserstoffstrom geglüht, wie zur quantitativen Trennung des Selen vom Schwefel geschieht. Dabei fand eine ganz geringe Reduction zu Bariumsulfid statt. Das Pulver, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelte eine Spur Schwefelwasserstoff, erlitt aber keinen bemerkbaren Gewichtsverlust. Ferner wurden 3 Grm. mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um Selen- und Tellursäure zu seleniger und tellriger Säure zu reduciren, und darauf mit schwefriger Säure behandelt. Dabei entstand weder ein Niederschlag, noch eine Färbung der Flüssigkeit, selbst nicht nach langem Stehen. Ein Controlversuch, mit einem gleichen Gewicht des Minerals ausgeführt, dem zuvor einige Mgrm. Selen zugesetzt waren, lieferte eine ausgezeichnete Reaction.

3 Grm., mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen und darauf einer qualitativen Analyse unterworfen, lieferten keine Spur von Arsen, Antimon, oder irgend einer anderen Verunreinigung.

Das gepulverte Mineral gab an Aether kein Bitumen ab. 2,1751 Grm. wurden daher mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Verbrennungsproducte wurden, nachdem sie über eine lange Strecke von glühenden Kupferdrahtrollen gegangen waren, in Barytwasser geleitet. Kein Niederschlag entstand, bis gegen Ende der Verbrennung gereinigte Luft durch den Apparat gesogen wurde. Der unbedeutende Niederschlag, welcher sich alsdann zeigt, wurde schnell abfiltrirt, gewaschen und in Chlorwasserstoffsäure, der etwas Chlorwasser zugesetzt war, um etwaige schweflige Säure zu oxydiren, aufgelöst. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit von der Spur schwefelsauren Baryts

abfiltrirt, und der Baryt als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen. Der Niederschlag wog 0,0155 Grm., was 0,0010 Grm. Kohlenstoff oder 0,04 p.C. des ursprünglichen Minerals entspricht, welche Menge so klein ist, dass sie der unvollkommenen Reinigung der während der Verbrennung angewandten Luft zugeschrieben werden mag.

Keine chemische Ursache für die eigenthümliche Abweichung in Eigenschaften von Zinnober konnte daher entdeckt werden.

Quecksilbersulfid, wie es im Laboratorium bereitet wird, kommt in zwei verschiedenen Formen vor, welche zuerst von Berzelius als besondere isomerische Modificationen erkannt wurden. Die erstere dieser Formen ist der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn Schwefelwasserstoff in Lösungen von Quecksilberoxydsalzen geleitet wird. Die Zweite, welche aus der Ersteren durch anhaltendes Schütteln, Behandeln mit alkalischen Sulfiden u. s. w. gewonnen wird, bildet das rothe krystallinische Pulver, Zinnober. Letztere Modification allein ist bisher im Mineralreich beobachtet worden. Die Vermuthung schien mir nahe zu liegen, dass ich mit der Erstgenannten zu thun hatte, besonders da das sehr niedrige specifische Gewicht sich nicht durch die Annahme von Spuren von Unreinigkeiten erklären lässt. Der natürliche Zinnober besitzt ein spec. Gewicht von 8,0 bis 8,2, im Mittel 8,1. Somit berechnet sich das spec. Gewicht für eine Mischung von obiger Zusammensetzung zu 8,0165, es beträgt aber in Wirklichkeit nur 7,701.

Den schlagendsten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert die unmittelbare Ueberführung des Minerals in die rothe Modification. Eine kleine Menge wurde mit Wasser zum feinsten Pulver zerrieben, in einem Rohre mit einer starken Lösung von Kaliumpentasulfid eingeschmolzen und der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Am Morgen des dritten Tages hatte das Pulver, welches anfangs rein schwarz war, eine röthliche Farbe angenommen. Sobald keine weitere Veränderung zu beobachten war, wurde das Rohr geöffnet. Das Pulver zeigte

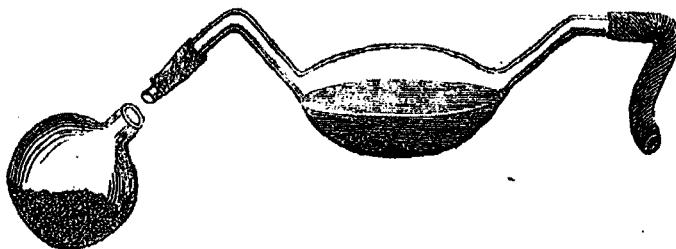
alsdann eine bräunlichrothe Farbe, zwar nicht mit der des künstlich bereiteten Zinnobers zu vergleichen, aber doch sehr befriedigend für Jemand, der mit den feineren Kunstgriffen vertraut ist, welche zur Erzeugung der schöneren Farbtöne bei letzterem erforderlich sind. Es war ausserdem vielleicht Alles, was in Rücksicht auf die sehr verschiedene Empfindlichkeit gegen chemische Wirkungen, welche zwischen einem natürlichen Mineral und einem künstlichen Niederschlag gewöhnlich besteht, zu erwarten war.

Es schien noch wünschenswerth, das spec. Gewicht des Minerals mit dem des schwarzen Niederschlags zu vergleichen; da aber keine Angaben über den Letzteren in den chemischen Werken zu finden sind, so war ich genötigt, dasselbe selbst zu bestimmen. Dies war nicht leicht. Der Niederschlag besitzt nämlich in hohem Grade die unangenehme Eigenthümlichkeit eine Luftschicht mit grosser Hartnäckigkeit zurückzuhalten, weswegen eine vollständige Benetzung mit Wasser auf gewöhnliche Weise kaum zu erreichen ist. Wenn man das Pulver mit Wasser kocht, so wird die Mischung mit fast explosiver Heftigkeit herumgeschleudert, und es bildet sich zugleich ein fettiges Hütchen, welches nicht zum Sinken gebracht werden kann. Versuche, die Luftpumpe auf gewöhnliche Weise zu gebrauchen, blieben wegen des starken Schäumens ebenfalls ohne Erfolg. Ich fand mich daher genötigt, Zuflucht zu einem kleinen Kunstgriffe zu nehmen, von welchem, da er möglicher Weise für Andere unter ähnlichen Verhältnissen nützlich sein dürfte, eine nähere Beschreibung nicht überflüssig erscheinen mag.

Reines Quecksilbersulfid wurde durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bereitet. Alle Vorsicht wurde gebraucht, um eine vollständige Sättigung zu bewirken, und nachdem der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde er durch wiederholtes Waschen mit reinem Kohlenstoffdisulfid von freiem Schwefel völlig befreit.

Eine gewogene Portion von sorgfältig getrocknetem Pulver wurde in einer Pyknometerflasche von dem gewöhn-

lichen Musteringebracht (s. die unten stehende Figur). Diese wurde alsdann mit einer Bunsen'schen Luftpumpe mittelst eines gebogenen Rohres verbunden, in dessen Mitte eine Kugel sich befand, welche Wasser genug enthielt, um die Flasche ungefähr bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Inhalts zu füllen. Die Verbindung zwischen Rohr und Flasche wurde durch eine feuchte Kautschuckhülse luftdicht gemacht. Bald nachdem die Pumpe in Thätigkeit gesetzt worden war und das Quecksilber im Manometer den höchsten Stand erreicht hatte, wurde der Apparat geneigt, wobei das Wasser ruhig aus der Kugel in die Flasche einfloss und das Pulver vollständig benetzte, ohne dass die kleinste Menge Schaum sich bildete. Es blieb nur noch



übrig, die Verbindung zwischen Apparat und Pumpe aufzuheben, die Flasche mit Wasser vollzufüllen, und nachdem die Temperatur des Waagezimmers erreicht worden war, zu wiegen.

Drei Bestimmungen, auf diese Weise mit resp. 1,9750, 3,8337 und 3,1150 Grm. ausgeführt, ergaben das spec. Gewicht 7,552, 7,551 und 7,558, im Mittel 7,552 mit Wasser zu 15° als Einheit¹⁾.

¹⁾ Es ist bemerkenswerth, dass dieses spec. Gewicht recht gut mit dem berechneten übereinstimmt. Aus dem spec. Gewicht von Quecksilber bei 0° 19,5959 (Regnault) und dem des rhombischen Schwefels 2,045 (Marchand und Scheerer) berechnet sich das Atomvolum des Quecksilbersulfids zu 15,1792, welches dem spec. Gewicht

Eine Menge Zinnober, dessen spec. Gewicht früher zu 8,090 bestimmt worden war, wurde nach der Methode von Fuchs¹⁾), durch Erhitzen, bis der Sublimipunkt eben erreicht worden war, und plötzliches Abkühlen durch Eintauchen in kaltes Wasser in die schwarze Modification übergeführt. (Das Erhitzen geschah in einer Atmosphäre von Kohlensäure.) Das Pulver leitet aber die Wärme so unvollkommen, dass keine augenblickliche Abkühlung durch seine ganze Masse bewirkt werden konnte. Die Umwandlung war daher unvollständig. Das dunkel grauschwarze Pulver besass ein spec. Gewicht von 7,980 und nahm beim Zerreiben eine röthliche Farbe an.

Ich meine, dass obige Thatsachen hinreichen, um die völlige Identität des fraglichen Minerals mit dem amorphen Quecksilbersulfid des Laboratoriums zu beweisen. Der kleine Unterschied im spec. Gewicht rührte theils von der Unmöglichkeit her, genug von dem Mineral für eine spec. Gewichtsbestimmung ohne Beimischung von Zinnober zu erhalten, theils wird derselbe etwa dadurch erklärlich, dass zwischen einem Mineral und einem künstlichen Niederschlag in dieser Hinsicht fast immer ein kleiner Unterschied besteht.

Um den Vergleich zu erleichtern, habe ich die Eigenschaften des natürlichen rothen und schwarzen und die des künstlichen schwarzen Quecksilbersulfids in folgender Tabelle zusammengestellt.

7,6428 entspricht. Noch vollkommener wird die Uebereinstimmung, wenn wir das spec. Gewicht des klinorhombischen Schwefels zu Grunde legen; wir erhalten dann 7,5188.

¹⁾ Pogg. Ann. 81, 581.

Roth (natürliche)	Schwarz (natürliche)	Schwarz (künstliche)
Krystallisiert oder kry- stallinisch.	Immer amorph.	Schweres schwarzes amor- phes Pulver. Nimmt beim Druck eine hohe Politur u. metallischen Glanz an. Durch Sub- limation erhalten, bie- tet es eine schwarze, metallglänzende, völlig amorphe Masse dar. (Fuchs. loc. cit.)
Spaltbarkeit, vollkom- men.	Ganz ohne Spaltbar- keit.	
Glanz, diamantartig, in den dunkleren Varie- täten ins Metallische übergehend.	Glanz, metallisch.	
Farbe, cochenilleroth.	Farbe, grauschwarz.	
Strich, scharlachroth.	Strich, schwarz.	
Spec. Gewicht 8,0—8,2.	Spec. Gewicht 7,701.	Spec. Gewicht 7,552.

Der Unterschied zwischen beiden Mineralien scheint mir grösser zu sein, als der zwischen verschiedenen Varietäten von einer und derselben Species. Ich kann nicht einsehen, warum die Regel, nach welcher Diamant und Graphit als verschiedene Species angeführt sind, nicht eben so gut in diesem Falle Anwendung finden sollte. Ich erlaube mir daher dieses Mineral als eine neue Species in die Wissenschaft einzuführen und ihm unter dem Namen *Metazinnober* (*Metacinnabarit*) eine Stelle anzugeben, die ihn von dem isomeren Zinnober sondert.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass das Mineral früher mit den dunkleren Varietäten des Zinnobers verwechselt worden ist. Von diesen wird es aber durch das gänzliche Fehlen krystallinischer Structur, sowie durch seinen schwarzen Strich und sein niedriges spec. Gewicht leicht zu unterscheiden sein.

Die Ordnung, nach welcher die Mineralien in dem Gange vorkommen, würde folgende Theorie der Bildung des Metazinnober begünstigen. Der Eisenkies war offenbar zuerst gebildet, vielleicht auf nassem Wege. Wenn nun in einen kalten so ausgefüllten Raum Quecksilbersulfiddämpfe eintreten, so werden sie sich nicht zur rothen, sondern zur schwarzen Modification condensiren, wie die Fuchs'-sche Methode zur Bereitung von Letzterem genügend beweist. Später, wenn die Temperatur der umliegenden

Masse etwas höher geworden ist, wird sich die rothe Modification zu bilden anfangen, und demgemäß finden wir auf allen Exemplaren, dass die feineren Krystalle derselben, als Ueberzug auf der schwarzen Modification vorkommen. Das feinkörnige Gemenge Beider dürfte entweder von einer intermediären Temperatur herrühren, oder, es könnte, was wahrscheinlicher ist, da es nicht in allen Exemplaren vorkommt und bisweilen zwischen zwei Schichten von fast reinem Metazinnober eingeschlossen ist, von einer allmählichen Veränderung in molekularem Zustand dieses Minerals zu Zinnober entstanden sein. Ausserdem gewinnt obige Theorie an Wahrscheinlichkeit noch durch die Thatsache, dass das Mineral in einem Gebiet kommt, welches an den auffallendsten Zeugnissen vulkanischer Thätigkeit reich ist¹⁾.

In der Bedington Quicksilver Mine, Lake county, California kommt das Mineral in bedeutender Menge vor, und nach Angabe des Präsidenten der Gesellschaft, Hrn. H. P. Livermore von San Francisco, dessen Güte ich das Material zur obigen Untersuchung verdanke, macht es das häufigste und werthvollste Erz in der Grube aus.

Berichtigung.

Als mir unlängst die Uebersetzung meiner Abhandlung über das Wachs von *Myrica cerifera* in Bd. 88, S. 301 dieses Journals zu Gesicht kam, bemerkte ich, dass eine Stelle falsch übersetzt ist. Die betreffende Stelle (S. 304) lautet: „Darnach (d. h. in Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse) besteht das Wachs von *Myrica cerifera* aus $\frac{1}{2}$ Palmitin und $\frac{1}{2}$ freier Palmitinsäure, gemischt mit ein wenig Laurinsäure oder Laurin.“

Hierzu bemerkt die damalige Redaction: „Der Verf. hat aber das in Alkohol Gelöste nicht auf Anwesenheit

¹⁾ S. Whitney's „Reports of the Geological Survey of California“. Vol. I. Geology. S. 80 ff.

330 Moore: Ueber das Wachs von Myrica cerifera.

von Glycerin untersucht. Auch ist Palmitin nicht ganz unlöslich in heissem Alkohol.“

Diese Bemerkung würde zutreffen, wenn obige Uebersetzung genau und vollständig wäre. Im Original (Sill. Am. J. 33, 819) lautet die Stelle wie folgt: „Since, according to Bostock, boiling alcohol dissolves only four fifths of the wax, the amount of palmitin present may be approximately stated at one fifth of the whole“; und deutsch: „Da, nach Bostock, siedender Alkohol nur vier Fünftel des Wachses auflöst, so darf die vorhandene Menge des Palmitins annähernd als ein Fünftel des Ganzen geschätzt werden.“

Unmittelbar darauf ist ausdrücklich gesagt „about one fifth part of palmitin,“ d. h. „ungefähr ein Fünftel Palmitin.“

Dass Palmitin (hier wird durchaus Tri-Palmitin gemeint) in siedendem Alkohol nicht ganz unlöslich ist, ist eine so allgemein bekannte Thatsache, dass ich es für ganz überflüssig hielt, dieselbe zu erwähnen, und ich begnügte mich daher, meine auf seine Unlöslichkeit gegründeten Schlüsse als nur annähernd anzugeben. Numerische Angaben über die Löslichkeit des Palmitins liegen uns nicht vor, aber nach Stenhouse (Ann. Chem. Pharm. 34, 54) ist es „in heissem Weingeist fast unlöslich.“ Eine quantitative Trennung des Glycerins wäre, wegen seiner leichten Zersetzbarkeit kaum zu erreichen. Bis die Vervollkommenung der analytischen Methoden uns eine genauere Scheidungsmethode in die Hände giebt, müssen wir uns mit annähernden Werthen begnügen, und nur als solche habe ich obige Resultate mitgetheilt.

Dr. Gideon E. Moore.

Ueber zwei neue Verbindungen des Nicotins
mit Zink- und Cadmiumchlorid;

von

Dr. Herm. Vohl in Cöln.¹⁾

Mit einer grösseren Arbeit über „die Bestandtheile des Tabakrauches und seiner Einwirkung auf den Thierorganismus“ beschäftigt, deren Resultate binnen kurzer Zeit veröffentlicht werden, wurde es als nothwendig erachtet, die Salze des Nicotins resp. die Doppel-salze desselben, einem genauen Studium zu unterwerfen. Es wurden dadurch die Angaben von Ortigosa (Ann. Chem. Pharm. 41, 114), Barral (dies. Journ. 26, 46) und Schlössing (Ann. ch. phys. 19, 28) zum grössten Theil bestätigt.

Da das Zinkchlorid mit vielen organischen Basen charakteristische Verbindungen bildet, so wurde das Nicotin auf sein Verhalten gegen neutrale und saure Zinkchloridlösung geprüft. Versetzt man eine weingeistige Nicotinlösung mit einer neutralen weingeistigen Zinkchloridlösung, so entsteht sofort ein starker weisser Niederschlag von basischem Zinkchlorid, resp. Zinkoxyhydrat. Setzt man der Mischung vorsichtig Salzsäure zu, so erhält man eine klare Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit stark glänzende Tafeln und Säulen absetzen. Dieselben gruppieren sich häufig zu Farrenkraut ähnlichen Krystallvegetationen. Das Salz ist luftbeständig, leicht in Wasser und schwerer in 80 % Weingeist löslich.

Aus einer siedenden Lösung in 80 % Weingeist erhält man es am besten in wohl ausgebildeten Krystallen.

Absoluter Alkohol und Aether lösen dasselbe fast gar nicht. Die Krystalle haben einen schwachen Geruch nach Nicotin, reagiren schwach sauer und sind farblos.

Ueber Schwefelsäure oder bei + 100° verlieren sie sämmtliches Krystallwasser; in letzterem Falle entweichen geringe Mengen von Nicotin.

¹⁾ In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte gebraucht.
(D. Red.)

.332 Vohl: Zwei neue Verbindungen des Nicotins etc.

Man kann dieses Salz ebenfalls erhalten, wenn man concentrirte weingeistige Lösungen von salzaurem Nicotin und Zinkchlorid vermischt.

Bei der Verbrennung des wasserfreien Salzes mit chromsaurem Bleioxyd ergaben 0,46 Grm. Substanz:

$$\begin{array}{ll} 0,54 \text{ Grm. CO}_2 = 32,02 \text{ C}, \\ 0,19 \text{ " HO } = 4,58 \text{ H}. \end{array}$$

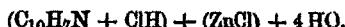
Ferner gaben 0,56 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt 6,68 Grm. (0,668 Grm.? D. Red.) Platinälsalmisk = 7,21 N.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,75 Grm. Substanz verwendet. Dieselben ergaben 1,173 Grm. AgCl = 38,66 Cl.

Zur Bestimmung des Zinks wurden verwendet 0,80 Grm. Substanz; es wurden erhalten 0,16 Grm. ZnO = 17,12 p.C. Zu.

	Gef.	Ber.
C	32,02	32,55
H	4,58	4,81
N	7,21	7,55
Cl	38,66	38,34
Zn	17,12	17,45
	99,89	100,00
Verlust	0,31	
	100,00	

0,86 Grm. des Salzes gaben 0,189 p.C. HO = 16,05 p.C. Dieses entspricht 4 At. Krystallwasser und das Salz hat demnach die Formel:



Das Cadmiumchlorid verhält sich ganz ähnlich zu Nicotin.

Das der Zinkverbindung entsprechende Cadmiumsalz erhält man wie jenes auf ganz gleiche Weise. Es kry stallisiert aus der weingeistigen Lösung in schönen concentrisch gruppirten Nadeln und Säulen.

Es ist leicht löslich in Wasser und 80 % Weingeist, unlöslich in Aether, enthält Krystallwasser und färbt sich an der Luft allmählich rothbraun.

Die Verbrennung von 0,44 Grm. des wasserfreien Salzes mit chromsaurem Bleioxyd ergab:

$$\begin{array}{ll} 0,46 \text{ CO}_2 = 28,51 \text{ p.C. C}, \\ 0,15 \text{ HO } = 4,01 \text{ " H}. \end{array}$$

Zur Stickstoffbestimmung wurden genommen 0,52 Grm. und es resultirten 5,40 Grm. (0,54 Grm.? D. Red.) Platinälsalmisk = 6,82 p.C. N.

Ritthausen u. Kreusler: Vorkommen etc. 333.

Bei der Chlorbestimmung ergaben:

$$0,61 \text{ Grm. } 0,85 \text{ Grm. AgCl} = 84,35 \text{ p.C. Cl},$$
$$0,70 \text{ " } 0,97 \text{ " } " = 84,81 \text{ " } "$$

im Mittel 84,88 p.C. Cl.

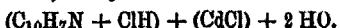
Zur Cadmiumbestimmung wurden genommen 0,85 Grm. und es wurden erhalten 0,25 Grm. CdO = 25,74 p.C. Cd. Das wasserfreie Salz enthält demnach in 100 Gewichtstheilen:

	Gef.	Ber.
O	28,51	28,72
H	4,01	3,88
N	6,92	6,70
Cl	34,88	38,95
Cd	25,74	26,80
	98,91	100,00
Verlust	1,09	
	100,00	

Die Wasserbestimmung ergab bei 0,88 Grm. (8,8 Grm.? D. Red.) Substanz = 0,68 Wasser = 7,84 p.C.

Die Rechnung verlangt bei 2 At. Krystallwasser 7,98 p.C. HO.

Dem Cadmiumsalze entspricht demnach die Formel:



Cöln, im Juli 1870.

Ueber Vorkommen von Amygdalin und einer
neuen dem Asparagin ähnlichen Substanz in
Wickensamen (*Vicia sativa*);

von

H. Ritthausen und Dr. U. Kreusler.

Wicken aus Attica in Griechenland, welche Hr. Prof. Körnicke als Samen der allgemein angebauten *Vicia sativa* bestimmt und freundlichst zur Disposition gestellt hatte, sollten zur Darstellung von Legumin verarbeitet werden. Als das Pulver derselben mit kaltem destillirten Wasser angerührt wurde, trat fast augenblicklich der Geruch nach Bittermandelöl und der eigenthümliche,

Geruch, welchen Blausäure entwickelt, auf und nahm dieser einige Zeit noch an Intensität zu. Obwohl nun über die Anwesenheit der bei Einwirkung des Wassers gebildeten Blausäure kein Zweifel sein konnte, wurde es doch für nöthig gehalten; noch durch andere Reactionen die Gegenwart derselben zu constatiren.

Man filtrirte von dem dünnen Brei, welcher stark roch, einen Theil Flüssigkeit ab, füllte daraus mit sehr geringem Ueberschuss an Schwefelsäure das Legumin und destillirte das Filtrat des Legumins. Nachdem ein kleiner Theil davon übergegangen war, wurden mit dem Destillat die bekannten Reactionen angestellt und erwiesen, dass Silberlösung einen weissen, käsigen Niederschlag, oxydhaltige Eisenvitriollösung nach Zusatz von Kali und Salzsäure blaues Ferrocyan Eisen gab, und dass nach dem Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium durch saures Eisenchlorid eine schön blutrote Färbung entstand.

Aus dem Auftreten der Blausäure musste auf einen Gehalt der Wicken an Amygdalin geschlossen werden, da ausser dieser Substanz keine bekannt ist, welche unter ähnlichen Umständen diese Säure liefern könnte. Die Möglichkeit dasselbe, wenn es gleich nur in geringer Menge vorhanden sein konnte, rein und krystallirt daraus zu erhalten, veranlasste verschiedene Versuche, die sämmtlich von Ritthausen ausgeführt wurden, es darzustellen nach dem Verfahren, welches Wöhler und Liebig für die Gewinnung aus bittern Mandeln empfohlen haben. Diese Versuche gaben allerdings nicht das gehoffte Resultat, führten aber zur Auffindung des unter II. etwas näher beschriebenen krystallisirten Körpers.

Je 1 Pfd. ziemlich feinen Wickenpulvers wurde mit zusammen 4 $\frac{1}{2}$ Liter Spiritus von 0,83 spec. Gewicht ausgekocht, die Abkochung bis auf $\frac{1}{2}$ abdestillirt und dann erkaltet; da sich nach längerer Zeit nur wenig einer weissen, klebrigen Substanz nebst etwas Fett abgesetzt hatte, so wurde, ohne diese zu trennen, Aether hinzugesetzt, so lange dieser die Ausscheidung vermehrte, und nach-

dem völlige Klärung eingetreten war, die Flüssigkeit abgegossen. Auf dem Boden der Flaschen fand sich eine klebrige, bräunliche Masse, die sich in wenig Wasser leicht auflöste und deren wässrige Lösung, über Schwefelsäure verdunstet, die gleiche klebrige Substanz gab, in welcher sich erst nach mehreren Monaten ein wenig krystallinische Substanz ausgeschieden fand. Diese letztere konnte durch Behandlung mit warmem schwachem Weingeist, in welchem sie sich langsamer als die klebrige Substanz auflöste, zum Theil isolirt, aber ihrem Ansehen und ihrem Verhalten nach nicht für Amygdalin gehalten werden.

Die klebrige Substanz, die offenbar ein Gemisch verschiedener Körper war, entwickelte mit Kalilauge gekocht reichlich Ammoniak, gab aber mit Mandelmilch keine Blausäure.

In Folge der letzteren Beobachtung ist die Annahme von der Anwesenheit eines amorphen Amygdalins ausgeschlossen; dagegen ist es wahrscheinlich, dass sich die vorhandene geringe Menge Amygdalin bei den Darstellungs-Operationen zersetzt hatte.

Der Nachweis eines Gehalts der untersuchten Wicken an Amygdalin gründet sich daher allein auf die thatsächliche Entwicklung von Blausäure und Bittermandelöl in Berührung mit Wasser und es muss diese Annahme so lange gelten, als nicht eine andere Quelle für diese Substanzen erwiesen werden kann.

Die griechischen Wicken wurden, um zu ermitteln, ob bei hiesigen klimatischen Verhältnissen der Gehalt an Amygdalin unverändert bleibt, von Hrn. Prof. Körnicke im Jahre 1869 im botanischen Garten der landwirthschaftlichen Akademie Poppelsdorf ausgesät; die geernteten Samen entwickelten die Blausäure in gleicher Stärke, wie die Originalsamen.

Wir untersuchten nun auch einige einheimische Wicken-sorten auf ihre Fähigkeit, beim Anrühren ihres Pulvers mit kaltem destillirtem Wasser Blausäure zu entwickeln und zwar 3 Sorten Wicken aus Schlesien und 2 Sorten von dem Versuchsfelde in Poppelsdorf; bei allen beob-

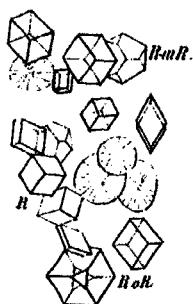
achteten wir das Auftreten der Blausäure durch den Geruch und konnten sie in den nach oben angegebener Weise bereiteten Destillaten durch Reactionen mit Sicherheit nachweisen; bei einer weissen Wicke (Hopetown) war der Geruch sehr schwach, doch gab das Destillat von 100 Grm. die Blausäure-Reaktionen.

Es scheint demnach, dass Amygdalin ein in Wicken häufig oder vielleicht allgemein vorkommender Bestandtheil ist, dessen Menge, die im Allgemeinen wohl gering ist, möglicherweise in Folge von Culturverhältnissen beträchtlich anwachsen kann, so dass diese Wicken als Nahrungsmittel für manche Thiergattungen vielleicht schädlich sind.

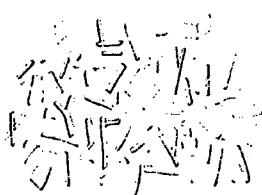
II. Ueber eine neue dem Asparagin ähnliche Substanz.

Von der oben erwähnten krystallinischen Substanz, deren Menge kaum ausreichte, um einige wenige Versuche damit zu machen, wurde von Ritthausen bei einem neuen Darstellungs-Versuch so viel erhalten, dass Nachstehendes darüber festgestellt werden konnte. Gewonnen wurde sie (von ca. 650 Grm., dem Rest der griechischen Wicken) aus der Aetherlösung, welche von der oben genannten klebrigen Fällung abgegossen war; nachdem der Aether und zuletzt der noch vorhandene Spiritus bis auf einen geringen Rest abdestillirt war, wurde der Flüssigkeitsrest wiederum mit viel Aether übergossen und durchschüttelt, hierbei eine bräunliche Flüssigkeit gefällt oder ungelöst zurückgelassen, in welcher sich nach 24 Stunden eine grössere Menge Federfahnen-ähnliche Krystalle, die unter dem Mikroskop als Bündel kleiner, farbloser und glänzender Prismen erkannt wurden, abgeschieden fanden. Nach Entfernung des fetthaltigen Aethers und mehrmaligem Waschen der Krystalle nebst wässriger Flüssigkeit mit reinem Aether, sammelte man die Krystalle auf dem Filter, wusch sie mit wenig Wasser und verdampfte die bräunliche Mutterlauge langsam über Schwefelsäure, wobei allmäthlich noch eine kleine Menge

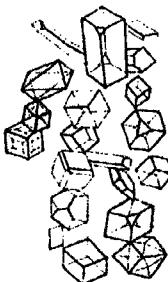
1.



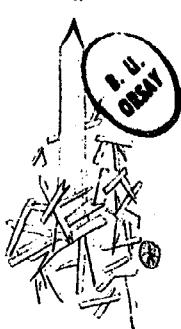
2.



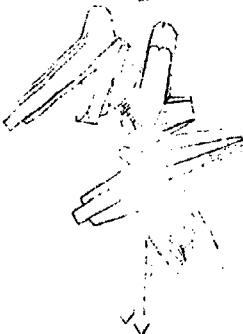
3.



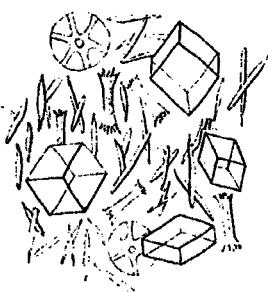
4.



5.



6.



7.



8.





Amygdalin u. eine dem Asparagin ähnl. Substanz etc. 337

ähnlicher Krystalle entstanden, die mit einiger Vorsicht von der verbliebenen Mutterlauge getrennt und gereinigt werden konnten.

Die Menge der zuerst gewonnenen Krystalle betrug 0,31 Grm.; da die Substanz sich unter dem Mikroskop als homogen und frei von anderweitigen Stoffen zeigte, wurde sie zu folgenden Bestimmungen verwandt.

1) 0,1415 Grm. (über SO_3 getrocknet) gaben 0,2025 CO_2 u. 0,081 H_2O
 $= 0,0562 \text{ C}$ und 0,009 H.

2) 0,129 Grm. gaben 0,154 Pt = 0,02179 N.

Daraus berechnet sich:		Ber. nach der empirischen Formel
		$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_6$:
C	39,08	C 38,4
H	6,84	H 6,4
N	16,89	N 16,8
O	37,74	O 38,4
	100,00	100,0.

Diese Zusammensetzung zeigt, wie auch die Krystallform und Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser schon vermuten lässt, dass die Substanz kein Amygdalin, wofür sie anfänglich angesehen wurde, ist, dagegen vielleicht ein dem Asparagin ähnlicher Körper. Die aus den Resultaten der Analyse berechnete empirische Formel könnte auf eine Beziehung zum Asparagin hinweisen: (2 Asparagin: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$), indessen ist diese wohl als Neue Substanz: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_6$, zufällig zu betrachten.

Bezüglich der Eigenschaften der Substanz konnte mit dem aus der Mutterlauge und aus der zuerst gefallten klebrigen Materie erhaltenen Theil noch Folgendes ermittelt werden. — Sie schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und zersetzt sich dann unter Aufblähen und Verbreitung von brenzlichem Holzgeruch mit Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle; bei starkem Glühen verbrennt sie vollständig und ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. — Sie löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht beim Erwärmen, krystallisiert aber sehr lang-

sam und schwierig wieder aus in fedrigen, aus Prismen zusammengesetzten Krystallen; in kochendem schwachem Weingeist ist sie leicht löslich, krystallisiert daraus nach dem Erkalten leichter, als aus Wasser; in starkem Weingeist von 0,85 spec. Gewicht ist sie auch in der Kochhitze schwer löslich, die heiss gesättigte Lösung gibt nach dem Erkalten keine Krystalle.

Sie ist völlig geschmacklos, zeigt eine schwach alkalische Reaction, indem wässrige Lösung rothes Lakmus-papier schwach bläut. Versuche zur Herstellung einer Verbindung mit Platinchlorid gaben kein entscheidendes Resultat; in einer mit alkoholischen Platinchlorid versetzten wässrigen Lösung bildeten sich innerhalb 24 Stunden einige dichte kleine Knollen, die krystallinische Textur zu haben schienen.

Deutet auch die Mehrzahl dieser Beobachtungen auf eine Aehnlichkeit mit Asparagin hin, so kann hierüber doch nicht eher mit einiger Sicherheit entschieden werden, bis gründlichere Studien über den Körper angestellt sind. Mangel an Material machte weitere Untersuchungen bis jetzt unmöglich.

Es wurde versucht, ob auch in andern, hier gebauten Wicken diese Substanz enthalten sei und daraus gewonnen werden könne, sie wurde aber bis jetzt nicht darin aufgefunden; die Entscheidung hierüber muss daher ebenfalls weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Laboratorium der Versuchsstation zu Poppelsdorf bei Bonn.

Ueber die Säuren der Samen der gelben
Lupinen (*Lupinus luteus*);

von

H. Ritthausen.

Bei Untersuchung des in den gelben Lupinen enthaltenen Proteinkörpers ergab sich, dass diese Samen sehr stark sauer sind, dass bei Behandlung derselben im gepulverten Zustande mit viel Wasser der Zusatz einer namhaften Menge Kali nöthig ist, um eine bleibende schwach alkalische Reaction hervorzubringen und erst, nachdem dies geschehen, grosse Mengen des Proteinkörpers, den ich Conglutin genannt habe, in Lösung gehen¹⁾. Zur Bestimmung der Natur dieser Säuren sind nun nachträglich folgende Untersuchungen ausgeführt worden, aus denen hervorgeht, dass Aepfelsäure und Oxalsäure die organischen Säuren sind, welche die genannten Samen enthalten.

Zur Auffindung und Gewinnung der etwa vorhandenen Säuren wurde die Flüssigkeit, aus welcher das Conglutin mit geringem Ueberschuss von Essigsäure gefällt war, und die ausser den zugefügten Substanzen, Kali und Essigsäure, den grössten Theil der phosphorsauren Salze der Samen enthält, benutzt. Sie wurde bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei noch eine geringe Menge Conglutin coagulirte und nachdem dies abfiltrirt war, durch Verdampfen im Wasserbade concentrirt.

A. Aepfelsäure.

I. Zu dieser stark rothbraun gefärbten Flüssigkeit setzte ich eine Lösung von neutralem essigsaurem Blei, so lange ein Niederschlag entstand, filtrirte diese Fällung, die, sehr voluminos, flockig und fast weiss, auch alle Phosphorsäure enthalten musste, und zersetzte nach genügendem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff.

¹⁾ Dies. Journ. 103, 79-81.

Die so erhaltene Säurelösung wurde nach Concentration durch Eindampfen im Wasserbade mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, die entstandene breiige Masse mit viel Wasser wiederholt und anhaltend gekocht und die Abkochungslösigkeit jedesmal filtrirt.

Aus diesen Lösungen wurde, nachdem überschüssiger Kalk durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Flüssigkeit und Abfiltriren des kohlensauren Kalks entfernt war, durch Verdampfen bis nahe zur Trockne, eine grössere Menge körnig krystallinischer Substanz erhalten, welche leicht als das Kalksalz einer organischen Säure erkannt wurde (I^a). Die Mutterlauge hiervon gab Reaction auf Phosphorsäure und auch die Lösung des Kalksalzes in Salpetersäure liess Spuren dieser Säure erkennen.

Den ausgekochten Rückstand behandelte ich, um den phosphorsauren Kalk zu lösen, mit warmer, stark verdünnter Essigsäure, von welcher so lange zugefügt wurde, als sich eine noch wahrnehmbare Einwirkung zeigte. Die Masse löste sich zum grössten Theile auf, doch blieb eine namhafte Menge ungelöst und erwies sich diese Substanz bei mikroskopischer Prüfung als aus langen feinen Nadeln bestehend, sehr ähnlich der in Pflanzenzellen häufig vorkommenden Formen des oxalsauren Kalks, Rhaphiden genannt, beim Erhitzen auf dem Platinblech als das Kalksalz einer organischen Säure (I^b). Die essigsaur Lösung, hauptsächlich phosphorsauren Kalk enthaltend, füllte ich nochmals mit essigsaurem Blei, so lange ein Niederschlag entstand, kochte unter Zusatz von viel Wasser und wenig Essigsäure anhaltend und filtrirte; das Filtrat gab erkaltend eine nicht erhebliche Quantität körnig krystallinisches Bleisalz, eine organische Säure und nur Spuren von Phosphorsäure enthaltend (I^c).

II. Da diese Beobachtungen auf Vorhandensein von Aepfelsäure und Oxalsäure hinwiesen, so wurde an einem andern Theil ursprünglicher Lösung auf folgendem etwas kürzeren Wege die Darstellung derselben mit gutem Erfolge versucht.

1) Zu der etwas concentrirten, durch geringen Ueberschuss an Essigsäure schwach sauren Conglutanmutterlauge fügte ich Chlorcalciumlösung und Ammoniak in der Weise, dass sie schwach sauer blieb und überliess sie nach gutem Durchröhren mehrere Tage sich selbst bei entsprechend niedriger Temperatur. Es fand sich darnach an den Wänden und an dem Boden der Gefässe eine geringe Menge sehr kleiner Krystalle im Gemisch mit wenig körniger Substanz abgeschieden; die Krystalle, welche sich beim Erhitzen auf Platinblech wie oxalsaurer Kalk verhielten, zeigten unter dem Mikroskop die Form von Quadratoctaëdern oder quadratischer Prismen mit Octaëderflächen an beiden Enden, welche Formen bei oxalsaurem Kalk in Pflanzenzellen oft beobachtet werden. Die Substanz löste sich in heißer, verdünnter Salzsäure leicht auf, wurde durch Ammoniak aus dieser Lösung wieder als feines Krystallmehl gefällt, das wiederum aus Quadratoctaëdern und Prismen bestand, und unlöslich war in Essigsäure. Die Oxalsäure wurde daraus, zusammen mit andern Niederschlägen, nach dem unter B. angegebenen Verfahren dargestellt.

2) Die von diesem Niederschlage abgenommene Flüssigkeit wurde nun bis zu kleinem Volumen abgedampft; schon bald nach dem Erhitzen schied sich eine krystallinisch körnige Masse ab, deren Menge bei fortschreitender Verdampfung ersichtlich zunahm. Die rückständige Masse filtrirte ich, nachdem sie einige Zeit kalt gestellt war, unter Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, entfernte die Mutterlauge und wusch dann mit warmem Wasser, die Waschflüssigkeiten für sich sammelnd; in letzteren fand sich etwas Kalksalz der organischen Säure, das durch Verdampfen wieder gewonnen wurde, gelöst. — Das Gemenge von muthmasslich äpfelsaurem und phosphorsaurem Kalk wurde nun in derselben Weise, wie der unter I. erhaltene Kalkniederschlag behandelt und so zwei, I^a und I^b ganz gleiche Salze erhalten (II^a und II^b), nur dass das Salz II^b viel feinere Nadeln bildete, als I^b. Ebenso gab die essigsäure Lösung nach Zusatz von Bleizucker-

342 Ritthausen: Ueber die Säuren der Samen

lösung bis zur vollständigen Ausfällung und Auskochen des Niederschlags mit viel Wasser, dem wenig Essigsäure zugesetzt war, ein krystallinisch-körniges, vollkommen weisses Bleisalz (II°).

Die Bleusalze I° und II° erschienen, obwohl geringe Mengen von Phosphorsäure enthaltend, rein genug, um sie ohne Weiteres zur Analyse verwenden zu können.

Bei 110° getrocknetes Salz wurde im Porzellanschiffchen im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt, der Rückstand an Bleioxyd und Blei im Schiffchen gewogen, beide auf bekannte Weise durch Essigsäure getrennt und das rückständige Blei wiederum gewogen.

1) 0,8488 Grm. gaben 0,4237 CO_2 und 0,075 H_2O = 0,1156 C und 0,00833 H und 0,566 Rückstand mit 0,168 Blei und 0,408 Bleioxyd, in Sa. = 0,587 Blei,

woraus sich berechnet: C 13,70
H 0,98
Pb 63,64.

Für die Analyse wurden noch zwei andere Bleisalze dargestellt und zwar aus den Kalksalzen I^α und II^α (die man vereinigt hatte) und II^β , indem man diese in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmung löste, klar filtrirte, mit Ammon dann schwach übersättigte, mit Bleizuckerlösung fällte; der mit warmem Wasser rein gewaschene Niederschlag von I und II^α wurde direct zur Analyse (2) verwendet, von II^β mit SH_2 zersetzt und die freie Säure nach Entfernung des SH_2 wieder mit Bleizucker gefällt, dieser Niederschlag dann analysirt (3).

2) 0,729 Grm. bei 130° getr. Subst. gaben 0,3678 CO_2 , 0,0658 H_2O = 0,1003 C, 0,00727 H; ferner 0,4858 Rückstand mit 0,3963 Bleioxyd und 0,0895 Blei = 0,4573 Pb.

3) 0,8879 Grm. gaben, bei 130° getr., 0,3456 CO_2 , 0,061 H_2O = 0,09427 C, 0,0068 H; Rückstand 0,4494 mit 0,293 Bleioxyd 0,1564 Blei = 0,4288 Pb.

Demnach haben die Präparate 1—3 die Zusammensetzung, verglichen mit der des trocknen neutralen äpfelsauren Bleies:

	Äpfels. Blei			
	1.	2.	3.	ber.
C	13,70	13,76	13,70	14,16
H	0,98	1,00	1,00	1,18
Pb	63,64	62,78	62,26	61,12

und ist die Annäherung an die Zusammensetzung des äpfelsauren Bleies so gross, dass man sie als Salze der Äpfelsäure ansehen muss. Da alle drei Präparate noch geringe Mengen phosphorsaures Blei enthielten, so musste die Bestimmung des Bleies ein wenig zu hoch ausfallen; es ist dieser Verunreinigung aber auch wohl theilweise zuzuschreiben, dass die Salze stets körnig-kristallinische Form besessen, beim Erhitzen unter Wasser nicht ganz vollständig schmolzen und sich sehr wenig in kochendem Wasser auflösten.

Ein durchaus befriedigendes Resultat bei der Analyse gaben die Kalksalze I^a, II^a und II^b, welche zusammen mehrmals umkristallisiert wurden, bis sie völlig weiss und frei waren von Phosphorsäure. Sie wurden, schwer löslich auch in kochendem Wasser, in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark übersättigt, wobei sich geringe Mengen Kalkphosphat in der Kälte abschieden; die nun klar filtrirte Lösung trübte sich, in kochendem Wasserbade erhitzt, bald und schied darnach in wenigen Minuten fast die ganze Menge des Salzes weiss und kristallinisch ab, während die färbenden und sonstigen Substanzen gelöst blieben. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisiren in dieser Weise erhielt ich das Kalksalz als blendend weisse, körnig-kristallinische Substanz. Es muss hierbei bemerkt werden, dass, wenn ich Ammoniak in grossem Ueberschuss anwandte, die Ausscheidung des Salzes erst nach längerer Zeit begann, nur langsam fortschritt, die Substanz aber in schönen, klaren, gut ausgebildeten Krystallen sich absetzte; dies Verhalten stimmt mit dem des neutralen äpfelsauren Kalkes überein. Die Analyse des ersten Salzes gab folgende Resultate:

0,798 Grm. gaben, bei 180° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet,
0,090 Grm. Verlust = 11,38 H₂O.

Das getrocknete Salz wurde im Platinschiffchen im Luft- und O.-strom verbrannt, als Rückstand verblieb hierbei reiner kohlen-saurer Kalk, durch unwägbare Mengen Kohle grau gefärbt.

344 Ritthausen: Ueber die Säuren der Samen

0,5985 Grm. gebr. Subst. gaben 0,4128 CO₂, 0,1104 H₂O und
0,8072 C₂CaO₃.

Hieraus berechnen sich einschliesslich des C im kohlens. Kalko:

	Neutr. äpfels. Kalk	
	C ₄ H ₄ Ca ₂ O ₅ :	
C	27,85	27,90
H	2,28	2,32
Ca	22,90	28,25
O	46,97	46,58
	100,00	100,00,

welche Zusammensetzung mit der des neutralen äpfelsauren Kalkes sehr gut übereinstimmt.

Eigenschaften der freien Säure. Nachdem ich mich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt hatte, dass die freie Säure, auch in nicht ganz reinem Zustande, dargestellt aus reinem Bleisalz, das durch Fällung eines Theils der Abkochung des Gemisches von Kalksalzen I (S. 340) mit Bleilösung erhalten war, — bis zur Syrupconsistenz abgedampft bei längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig krystallisierte, wurde aus reinem Kalksalz durch Zusatz äquivalenter Mengen Oxalsäure und Digestion in der Wärme, reine farblose Säure dargestellt. Bis zur Syrupdicke verdampft, krystallisierte sie nach einiger Zeit, über SO₃ stehend, vollständig in farblosen, glänzenden, zu Gruppen vereinigten Säulen. Diese lösten sich langsam, aber vollständig wieder in wenig Wasser auf. Eine Lösung von ca. 5 Grm. dieser krystallisierten Säure in 40 Cc. Wasser wurde in einem Soleil'schen Polarisations-Saccharimeter auf ihre optischen Eigenschaften untersucht, und constatirt, dass dieselbe nicht die geringste Wirkung auf polarisiertes Licht ausübt. Die Aepfelsäure der Lupinen ist demnach inactive Säure.

Vielleicht stehen die oben bezeichneten Eigenschaften des Bleisalzes der Säure mit dieser Thatsache in näherem Zusammenhange und sind nicht allein Folge der geringen Beimischung von phosphorsaurem Blei; da sich jedoch auf Grund der vorhandenen Angaben über die Eigenschaften

der Bleisalze activer und inactiver Säure Sicheres nicht sagen lässt und specielle Untersuchungen über diesen Gegenstand von mir bisher nicht ausgeführt sind, so kann dies nur als Vermuthung ausgesprochen werden. Erwähnen muss ich indess, dass auch die reinste Säure ein Bleisalz von den genannten Eigenschaften gab, und dieses auch beim Umkristallisiren in Wasser wieder in der körnig-kristallinischen Form erschien.

B. Oxalsäure.

Es ist bereits S. 341 angegeben worden, auf welche Weise aus Conglutinmutterlauge mittelst Chlорcalcium und Ammoniak ein Kalksalz erhalten wurde, das alle Eigenschaften der oxalsauren Kalkerde besass. Anfänglich wurden auch die in verdünnter Essigsäure ungelöst gebliebenen Kalksalze I^b und II^b für Oxalsäuresalze angesehen; II^b erwies sich jedoch als reiner neutraler äpfelsaurer Kalk, in I^b fanden sich nur sehr geringe Mengen des Oxalats, die durch Fällen aus saurer, stark verdünnter Lösung mit Ammoniak in der Kälte abgeschieden werden konnten.

In viel grösserer Menge wurde die Säure als Kalksalz in dem Niederschlage gefunden, welchen die durch ein feines Haarsieb geschlagene rohe Conglutinlösung aus Lupinen beim Decantiren während 16—28 Stunden abgeseszt hatte. Die mikroskopische Untersuchung liess darin neben Massen von zerrissenem Zellengewebe zahlreiche quadratische Blättchen, zuweilen von Briefcouvertform, erkennen; gewaschen und getrocknet hinterliessen Proben desselben beim Glühen auf Platinblech, wobei sie leicht verbrannten, grössere Mengen Asche, welche wesentlich aus kohlensaurer Kalkerde bestand.

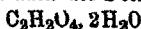
Hr. Dr. Kreusler stellte nun auf meinen Wunsch daraus grössere Mengen oxalsaurer Kalkerde dar und aus dieser reine, freie Oxalsäure, um deren Zusammensetzung dann durch Elementaranalyse festzustellen. Der Niederschlag wurde mit heißer, verdünnter Salzsäure erschöpft,

die filtrirten Lösungen mit Ammoniak neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert; die gefällte und unlösliche Substanz, nach dem Filtriren und Auswaschen nochmals dieser Behandlung unterworfen, verwandelte Hr. Dr. Kreusler schliesslich durch längere Einwirkung von Chlorkupfer in der Kälte in unlösliches oxalsaures Kupfer (und Chlor-calcium), welches dann durch SH_2 zersetzt wurde. Die vollkommen farblose Lösung gab etwas concentrirt bei langsamer Verdunstung über SO_3 schöne, grosse und klare Krystalle. Dieselben gaben bei der von Dr. Kreusler ausgeführten Analyse folgendes Resultat:

0,4195 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,2885 CO_2 und 0,1835 H_2O = 0,0787 C und 0,0204 H,

woraus sich als procentische Zusammensetzung berechnet:

Ber. nach der Formel:



C	18,76	19,05
H	4,86	4,76
O	76,88	76,19.

Darnach kann darüber, dass die Säure Oxalsäure sei, kein Zweifel sein.

Dass dieselbe in den Samen nicht als KalkerdeSalz, obwohl dies in dem obigen Niederschlage vorgefunden wurde, enthalten, sondern ebenso wie die Aepfelsäure zum Theil wenigstens an die alkaloidischen Substanzen, welche Eichhorn und Siewert¹⁾ als Bestandtheile der Lupinen nachgewiesen haben, gebunden ist, lässt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit wohl annehmen. Die Kalkerdeverbindung entsteht erst bei der Einwirkung des Wassers oder der in Wasser gelösten Oxalate auf die gleichfalls in Lösung gegangene phosphorsaure Kalkerde der Samen; bringt man zu frischen Lupinenschnitten bei Beobachtung unter dem Mikroskop Wasser, so sieht man bald quadratische Blättchen in einiger Menge auftreten, wogegen solche bei Anwendung einer anderen Flüssigkeit,

¹⁾ Nobbe, landw. Versuchsstationen 12, 306 u. 321.

z. B. Glycerin, nicht beobachtet werden. Herr Prof. Dr. Körnicke wiederholte diese Versuche auf meine Bitte mit demselben, stets gleichem Erfolge.

Der Umstand, dass die krystallisierte neutrale äpfelsaure Kalkerde in verdünnter Essigsäure schwer löslich ist, ebensowohl, wie dass sie in feinen, den sogenannten Rhaphiden sehr ähnlichen Nadeln erhalten werden kann, verdient vielleicht einige Beachtung. Es scheint wenigstens zulässig anzunehmen, dass die in Pflanzenzellen so häufig beobachteten Rhaphiden nicht immer oxalsäure Kalkerde sind, sondern auch aus äpfelsaurer Kalkerde, vielleicht auch einem Gemisch beider bestehen können¹⁾.

Laboratorium der Versuchsstation zu Poppelsdorf bei Bonn.

Ueber einige anorganische Superjodide;

von

Dr. S. M. Jörgensen.

Kaliumtrijodid.

Man scheint noch nicht darüber einig, ob eine Lösung von Jod in Jodkalium als eine Verbindung oder als eine einfache Auflösung aufgefasst werden soll. So meint Baudrimont²⁾, dass der Umstand, dass die wässrige Lösung durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff vollständig entfärbt wird, hinlänglich darthue, dass hier von einer Verbindung gar keine Rede sein könne, während Piffard³⁾ aus Versuchen von gewiss zweifelhafter Deutung die entgegengesetzte Anschauung vertheidigt. Endlich fanden

¹⁾ Es muss noch bemerk't werden, dass Dr. A. Beyer in seiner Arbeit: „über die Keimung der gelben Lupine“ (Nobbe, landw. Versuchsstationen (Jahrg. 1867), 9, 176) die Vermuthung ausspricht, dass die in den Lupinen enthaltene Säure Äpfelsäure sei, ohne sie jedoch nachzuweisen.

²⁾ Compt. rend. 51, 827.

³⁾ Chem. News 8, 42.

Dossier und Weith¹), dass das Jod aus einer solchen wässerigen Lösung auch durch einen Luftstrom entfernt werden kann, und schlossen daraus, dass hier nur eine einfache Lösung vorliege. — Meiner Meinung nach haben diese Versuche keine beweisende Kraft. Einmal ist es ja bekannt, dass eine sehr concentrirte Lösung von Jodkalium eine grössere Menge Jod zu lösen vermag als eine verdünntere, welche übrigens dieselbe Menge Jodkalium enthält. Durch Verdünnen der stärkeren Lösung fallen ja Jodkristalle heraus, welches darauf zu deuten scheint, dass die Verbindung von Wasser zersetzt wird, wie so viele Doppeljodure. Dann aber weiss man aus den Versuchen von Gernéz²), dass ein Strom eines indifferenten Gases auch gelöstes zweifach kohlensaures Kali in neutrales Salz umzuwandeln vermag, und man würde doch Anstand nehmen, eine Lösung von zweifach kohlens. Kali als eine Lösung von Kohlensäure in einfach kohlens. Kali zu betrachten. Die geringste Dissociationstendenz des Superjodids würde die Sache, auch unter der Voraussetzung einer Verbindung, ganz einfach erklären. Dasselbe gilt von der Wirkung des Schwefelkohlenstoffs u. s. w. auf die Lösung; und diese Auffassungsweise wird dadurch bestärkt, dass, wie ich gefunden habe, eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auch durch wiederholtes Schütteln mit einer concentrirten, wässerigen Jodkaliumlösung vollständig entfärbt wird. Während also die Sache bezüglich der wässerigen Lösung noch unentschieden ist und schwierig zu entscheiden sein dürfte, verhält es sich ganz anders mit der weingeistigen. Die nachstehenden Versuche beweisen, wie mir scheint, genugsam, dass Kaliumtrijodid in weingeistiger Lösung als eine Verbindung betrachtet werden muss.

Eine weingeistige³) Jodlösung gibt durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff so viel Jod an diesen ab, dass er

¹⁾ Zeitschr. Chem. 5, 379.

²⁾ Compt. rend. 64, 606.

³⁾ Weingeist von 90 p.C.

ganz schwarz erscheint. — Eine weingeistige Lösung von Kaliumtrijodid kann mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt werden, ohne dass dieses gefärbt wird. Jedenfalls ist die Färbung nur äusserst schwach röhlich. — Eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff wird durch Schütteln mit weingeistiger Jodkaliumlösung sehr leicht und vollständig entfärbt.

Eine wässrige Lösung von Jod in Jodkalium wird durch Schütteln mit Quecksilber unter Bildung von Quecksilberjodür entfärbt. Doch wird selbstverständlich nicht alles Jod als Jodür ausgeschieden, ein Theil bleibt als KJ, HgJ_2 in der Lösung, weil die Wirkung: $2 HgJ + KJ = KJ, HgJ_2 + Hg$ hier secundär stattfindet.

Die weingeistige Lösung von Kaliumtrijodid wird durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt, ohne dass auch nur eine Spur von Jodür ausgeschieden wird, indem $KJ_3 + Hg = KJ, HgJ_2$. Hält aber die Lösung mehr als 2 At. Jod auf 1 At. Jodkalium, so wird der Ueberschuss in Form von Jodür ausgeschieden.

Auch die folgenden Verhältnisse sprechen für diese Auffassung.

Kupferjodür ist bekanntlich unlöslich in Wasser und Weingeist. Digerirt man aber eine weingeistige Jodlösung mit Kupferjodür einige Stunden oder Tage bei gewöhnlicher oder einer 30° nicht übersteigenden Temperatur, so lösen sich nicht unbeträchtliche Mengen des Jodürs. Die Lösung hält sehr nahe 1 At. CuJ auf 9 At. Jod. In der Hitze wird weniger gelöst, und als ich das Jodür mit Jod und Weingeist ungefähr 20 Stunden auf 100° in verschlossenen Röhren erhitze, hielt die braune Flüssigkeit keine Spur Kupfer gelöst, während das Jodür krystallinisch geworden war. — Die Kupferlösung, mit Weingeist versetzt, wird nicht durch Wasser gefällt (sonst scheidet sich natürlich Jod aus); dagegen wird alles Jodür durch Zusatz von weingeistiger Jodkaliumlösung gefällt. Giesst man diese von Jodür ganz trübe Flüssigkeit in viel Wasser, so wird alles gelöst; hierdurch wird nämlich das gebildete Kalium-

350 Jörgensen: Einige anorganische Superjodide.

trijodid zersetzt, während die höhere Jodverbindung des Kupfers sich rückbildet.

Dass das Kupferjodür in weingeistiger Jodlösung sich löst, lässt sich schwierig in anderer Weise verstehen, als durch die Bildung eines Jodids (oder Superjodids), und dass Jodkalium aus der Lösung Jodür ausfällt, muss darin liegen, dass KJ in weingeistiger Lösung grössere Affinität zu Jod hat als Kupferjodür. Kaliumtrijodid in weingeistiger Lösung ist daher eine chemische Verbindung.

Dass die Kupferlösung wirklich ein Kupferjodid enthält, wird durch die folgenden Versuche dargethan.

Schlüttelt man die braune Lösung mit Quecksilber, so wird eine grosse Menge Quecksilberjodür gebildet. Die filtrirte Flüssigkeit ist schön grün und enthält daher wohl Cupricum und nicht Cuprosum. Dieses zeigt sich deutlich dadurch, dass sie auf Zusatz von weingeistigem Jodkalium Kupferjodür abscheidet, während die Flüssigkeit von Jod braun gefärbt wird und KJ_2HgJ_2 enthält. Durch freiwillige Verdunstung der grünen Lösung färbt sie sich immer dunkler und scheidet rothe Prismen ab. Diese halten Kupferjodür, werden durch Erhitzen dunkler, fast schwarz, und bei Abkühlung wieder roth. Mit Jodkalium behandelt geben sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen schnell Quecksilberjodid ab, während Kupferjodür zurückbleibt. Diese Krystalle sind derselbe Körper, welchen E. Meusel¹⁾ und Caventou und Willm²⁾ beschrieben haben.

Indessen sind diese Krystalle niemals eine bestimmte Verbindung, sondern, da sie durch und durch krystallinisch sind, wohl ein Gemenge von rothem Jodquecksilber mit Kupferjodür-Quecksilberjodid. In Producten verschiedener Darstellungen habe ich gefunden:

- 1) 5,5 p.C. Kupfer und 57,7 p.C. Jod (Rechn. für CuJ_2HgJ_2 5,77 und 57,81).

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1870, 123.

²⁾ Bull. soc. chim. 1870, 220.

Jörgensen: Einige anorganische Superjodide. 351

- 2) 11,61 p.C. Kupferjodür (Reohn. für CuJ, 8 HgJ₂ 12,26).
- 3) 8,12 p.C. Kupfer.
- 4) 8,4 p.C. Kupfer (Reohn. für CuJ, 4 HgJ₂ 8,16).

Dass hier ein solches Gemenge auftreten kann, liegt jedenfalls darin, dass die grüne Verbindung (vielleicht CuJ₂, HgJ₂) durch das gleichzeitig gebildete Quecksilberjodür fortwährend reducirt wird: CuJ₂, HgJ₂ + HgJ = CuJ, HgJ₂ + HgJ₂. Die rothe Verbindung bildet sich auch fortwährend beim Schütteln der grünen Lösung mit Quecksilberjodür, so dass schliesslich eine kupferfreie Lösung resultirt.

Cuprotetrammonium-Quecksilberjodid.

Setzt man zu der grünen, schwach erwärmten Lösung weingeistiges Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit blau und es scheiden sich grüne Krystalle aus, welche durch weingeistige Ammoniaklösung gewaschen, und geschützt vor dem Lichte getrocknet werden können. Durch längeres Auswaschen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Bildung eines amorphen Gemenges von Kupferjodür und Quecksilberjodid. Dasselbe geschieht durch Behandlung mit wüsserigen Säuren, selbst mit Essigsäure. In einer Mischung von Essigsäure und Weingeist lösen sie sich mit grüner Farbe.

- 1) Durch Erhitzen von 0,4486 Grm. der Krystalle auf dem Sandbade, zuletzt bis zum Glühen, blieben 0,0285 Grm. Kupferoxyd, welches, in Salpetersäure gelöst, nach Verdampfen der Säure und Glühen 0,0284 Grm. wogen = 5,0 p.C. Kupfer.¹⁾

¹⁾ Dass man in diesen und ähnlichen Verbindungen das Kupfer in dieser einfachen Weise genau bestimmen kann, geht aus mehreren der im Folgenden beschriebenen Analysen hinlänglich hervor. Ich habe versucht, ob Kupferjodür wirklich bei der Sandbadewärme gar nicht flüchtig sei, und die folgenden Bestimmungen schienen dafür zu sprechen.

- 1) 0,487 Grm. bei 100° getrocknetes, reines Kupferjodür gaben auf dem Sandbade mit einem einzelnen Bunsen'schen Brenner erhitzt und zuletzt geglättet 0,2035 Grm. CuO = 41,79 p.C.
- 2) 0,6415 Grm. gaben 0,2668 CuO = 41,65 p.C.
- 3) 0,7588 Grm. gaben 0,3166 CuO = 41,74 p.C.

Da die Rechnung 41,70 p.C. CuO verlangt, so glaubte ich, dass dieses sogar eine sehr genaue Methode sei. Indessen ist die scheinbare

352 Jörgensen: Einige anorganische Superjodide.

2) 0,4377 Grm. wurden mit Zink und Wasser gekocht. Aus der Lösung wurden 0,4770 Jodsilber ausgeschieden = 58,9 p.C. Jod.

Dieselbe Verbindung wird leichter erhalten durch Vermischen erwärmer Lösungen von KJ, HgJ₂ und schwefels. Cuprotetrammonium. Beim Abkühlen scheiden sich grüne, glänzende Krystalle ab, welche schnell mit Wasser gewaschen und im Vacuum neben Chlorcalcium, vor dem Lichte geschützt, getrocknet werden können.

3) 1,2749 Grm. wurden mit Zink und Wasser gekocht. Die durch ein Filtrum decantirte Flüssigkeit wurde auf 500 Cc. verdünnt. In 100 Cc., mit Salzsäure angesäuert, brachte Schwefelwasserstoff keine Trübung hervor. Das aus den übrigen 400 Cc. ausgeschiedene Jodsilber wurde in einem Chlorstrom in 0,8787 Chlorsilber übergeführt = 58,5 p.C. Jod. Aus der salpetärsalzsäuren Lösung der Metalle erhielt ich mit phosphoriger Säure 0,4682 HgCl = 81,2 p.C. Quecksilber.

4) 0,9392 Grm. gaben in derselben Weise 0,4994 Chlorsilber = 58,8 p.C. Jod.

5) 0,7880 Grm. verloren bei mehrätigem Erhitzen auf 185° alles Ammoniak und alles Quecksilberjodid und ließen 0,1175 reines Kupferjodür = 4,96 p.C. Kupfer.

	Ber.	1.	2.	3.	4.	5.
4 NH ₃	68	5,26	—	—	—	—
Cu	68,4	4,91	5,0	—	—	4,96
2 Hg	400	80,98	—	—	31,2	—
6 J	762	58,91	—	58,9	58,5	58,8



Genauigkeit nur ein Resultat zweier sich ausgleichender Fehler. Erstens verflüchtigt sich bei dem Glühen ein wenig Kupferjodür, und zweitens wird in dem schwer zu pulvernden Kupferjodür nicht alles Jod durch Sauerstoff verdrängt. Denn als ich das Kupferoxyd aus jenen drei Bestimmungen in den Tiegeln selbst mit Salpetersäure behandelte, die Säure durch gelindes Erhitzen austrieb und zuletzt glühte, erhielt ich 1) 0,1986 CuO = 40,78 p.C.; 2) 0,2601 = 40,55 p.C.; 3) 0,3065 = 40,26 p.C. Alles kommt hier auf den mehr oder weniger fein zertheilten Zustand des Kupferjodurs an. Aus einem Jodür, welches in den dünnen Schalen, wie es sich von einem Filtrum ablöst, unmittelbar verwendet war, konnte ich bei Weitem nicht so viel Jod austreiben (ich erhielt 48,35 p.C. Oxyd!), weil das gebildete Oxyd den Luftzutritt zum Jodüre verhindert. Alles Jodür dagegen, welches durch gelindes Erhitzen einer Verbindung zurückbleibt, lässt sich sehr leicht und vollständig in Oxyd durch bloses Rösten überführen.

Cuprotetrammoniumtetrajodid.

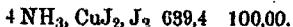
Wird die braune Lösung von Kupferjodür in jodhaltigem Weingeist auf 30° erwärmt, und fügt man auf dieselbe Temperatur erwärmte weingeistige Ammoniaklösung in nicht zu grosser Menge hinzu, so bildet sich im Verlauf einiger Stunden ein braunschwarzer, kristallinischer Niederschlag. Die Krystalle können mit kaltem Weingeist schnell gewaschen und neben Chlorcalcium getrocknet werden. An der Luft werden sie nach und nach oberflächlich matt und verlieren eine, doch sehr geringe Menge Jod. Die Krystalle bilden rhombische Tafeln von 74 bis 75° und 106° , welche das polarisierte Licht wie Turmalin absorbiren. Wenn der Polarisationsplan parallel mit der langen Diagonale liegt, so sind sie im durchfallenden Licht olivengrün; liegt er in der darauf senkrechten Richtung, so sind sie dunkelbraun, fast undurchsichtig. Auch treten andere rhombische, aber nach der einen Seitenlinie des Rhombus verlängerte Tafeln von 68° und 122° auf, welche ebenfalls das polarisierte Licht absorbiren. Diese sind aber olivengrün, wenn die Polarisationsebene parallel der kurzen Diagonale liegt, und braun in der darauf senkrechten Stellung. Betrachtet man die erste Form als $\frac{1}{2} \text{P}\infty$, so wird die letztere $\text{P}\infty$ (Rechn. $67,8^{\circ}$).

- 1) 0,8951 Grm. gaben durch vorsichtiges Rösten 0,1119 CuO, nach dem Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen 0,1118 CuO = 9,97 p.C. Kupfer.
- 2) 0,8962 Grm. wurden mit wässriger schwefliger Säure behandelt, der Ueberschuss von schwefliger Säure bei gelindem Erwärmen ausgetrieben; das Kupferjodür, bei 100° getrocknet, wog 0,2057 = 29,54 p.C. CuJ = 0,84 p.C. Kupfer. — Das aus dem Filtrate ausgeschiedene Jodsilber wurde in 0,4712 Chlorsilber verwandelt = 59,8 p.C. Jod.
- 3) 0,9920 Grm. gaben in derselben Weise 0,8672 Chlorsilber = 59,5 p.C. Jod.
- 4) 0,7095 Grm., wie 1) behandelt, lieferten 0,0884 und 0,0880 CuO = 9,90 p.C. Kupfer.
- 5) 1,0845 Grm. wurden mit schwefliger Säure behandelt, der Ueberschuss verjagt, das Filtrat vom Kupferjodür eingeengt und mit Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 2.

354 Jørgensen: Einige anorganische Superjodide.

Natronlauge zersetzt. Das Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, eingedampft u. s. w. Ich verbrauchte zum Titiren des Chlors 62,0 Cc. $\frac{1}{10}$ normale Silberlösung = 10,2 p.C. NH₃.

		Rechn.	1.	2.	3.	4.	5.	
4 NH ₃	68	10,63	—	—	—	—	—	10,2
Cu	68,4	9,92	29,78	9,97	—	—	9,90	—
J	127	19,86	—	29,54	—	—	—	—
J ₃	381	59,59	—	59,8	59,5	—	—	—



Cuprotetrammonium-Quecksilberjodid.

Wenn man die braunen Krystalle der oben beschriebenen Tetrajodide mit Weingeist übergiesst und metallisches Quecksilber hinzufügt, so verwandeln sie sich im Verlauf einiger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in eine blaue Krytallmasse, welche aus heissem weingeistigen Ammoniak umkrystallisiert und mit diesem gewaschen, blaue, glänzende, blätterige Prismen darstellt. War die Auflösungstemperatur zu hoch, so schiessen zuweilen nach den blauen Krystallen grüne Prismen von dem oben beschriebenen Quecksilberdoppelsalz an. Mit Wasser zersetzt sich die blaue Verbindung ziemlich leicht. Säuren scheiden ein Gemenge von Kupferjodür und Quecksilberjodid ab.

- 1) 0,4817 Grm. gaben durch vorsichtiges Rösten 0,0857 CuO, nach dem Auflösen in Salpetersäure und Glühen 0,0856 = 7,57 p.C. Kupfer.
- 2) 0,9570 Grm. wurden mit Wasser und Zink gekocht. Das aus dem Filtrate ausgeschiedene Jodsilber wurde in 0,6479 Chlor-silber verwandelt = 59,9 p.C. Jod. Die salpetersalzsäure Auflösung der Metalle gab mit phosphoriger Säure 0,2664 HgCl = 23,6 p.C. Quecksilber.
- 3) 0,8310 Grm. gab, wie 1) behandelt, 0,0808 und 0,0909 CuO = 7,48 p.C. Kupfer.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Vermischen der warmen Auflösungen von schwefelsaurem Cuprotetrammonium und 2 KJ, HgJ₂, am besten mit einem Ueberschuss von Jodkalium (sonst bildet sich leicht das grüne Quecksilberdoppelsalz). Beim langsamem Abkühlen scheidet sich das Salz in ziemlich grossen, aber undeutlich ausgebildeten

Jörgensen: Einige anorganische Superjodide. 355

blätterigen Prismen aus, welche zuerst mit Wasser, dann mit weingeistigem Ammoniak ausgewaschen werden.

- 4) 0,5562 Grm. gaben, wie 1) behandelt, 0,0527 und 0,0528 CuO = 7,55 p.C. Kupfer.
- 5) 0,8650 Grm. gaben in derselben Weise 0,0825 und 0,0821 CuO = 7,58 p.C. Kupfer.
- 6) 0,9612 Grm. verloren bei mehrtägigem Erhitzen auf 135° alles Ammoniak und Quecksilberjodid und liessen 0,2165 CuJ = 22,52 p.C. CuJ (Rechn. 22,69) = 7,51 p.C. Kupfer.

	Rechn.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
4 NH ₃	68	8,10	—	—	—	—	—
Cu	68,4	7,55	7,57	—	7,46	7,55	7,58
Hg	200	23,88	—	23,6	—	—	—
4 J	508	60,52	—	59,9	—	—	—

4 NH₃, CuJ₂, HgJ₂ 889,4 100,00.

Cuprotetrammoniumhexajodid.

Wenn man eine bis 50° erwärmte Lösung von salpetersaurem Cuprotetrammonium mit einer ebenfalls auf 50° erwärmten Lösung von Jod in Jodkalium vermischt und dann die Mischung möglichst schnell durch einen Planta-mour-Trichter in eine Flasche filtrirt, die in einem Wasserbade von 50° steht, so findet man nach einigen Stunden im Filtrate eine Menge schöner brauner Krystalle ausgeschieden, die indessen nicht getrocknet, wohl aber mit kaltem Wasser schnell gewaschen werden können. In einem verschlossenen Glase können sie längere Zeit unter Wasser aufbewahrt werden. Das Wasser färbt sich wohl nach und nach bräunlich; indessen ist es eine sehr kleine Menge von Jod, welche die Verbindung unter diesen Umständen verliert. Im Kleinen lässt sich dieses Superjodid in noch schönerer Form darstellen. Man hat nur nöthig die Lösung des krystallirten Sulphats in einem Probirgläschen gelinde zu erwärmen, eine ebenfalls lauwarme Lösung von Jod in Jodkalium hinzuzufügen, und schnell in ein anderes Probirgläschen zu filtriren. Nach einigen Minuten füllt sich die Flüssigkeit mit mehrere Centimeter langen und ein Paar Millimeter breiten, braunen, diamant-

356 Jörgensen: Einige anorganische Superjodide.

glänzenden Blättchen, welche indessen so dünn sind, dass sie beim Auswaschen zersetzt werden. Es bildet sich dieselbe Verbindung, ob man einen grossen Ueberschuss des Kupfersalzes oder der Jodlösung verwendet. Die Krystalle sind rectanguläre Tafeln, oft mit zwei entgegengesetzten, oft mit allen vier Ecken abgeschnitten. Der dadurch gebildete Rhombus hat den Winkel $76^{\circ} 30'$ und $103^{\circ} 30'$. Sie absorbiren das polarisierte Licht, aber nur bei einer gewissen Dicke und ziemlich schwach. Wenn die Längsaxe der Tafeln parallel der Polarisationsebene liegt, so zeigen sie sich im durchfallenden Licht dunkelbraun; in der auf dieser senkrechten Stellung undurchsichtig.

Wegen der leichten Zersetzung der Verbindung habe ich mich damit begnügen müssen, das Verhältniss zwischen Kupfer, Jod und Ammoniak zu bestimmen.

- 1) Ich behandelte die Verbindung mit wässriger schwefliger Säure, wodurch alles Kupfer, vgl. 3), als Kupferjodür ausgeschieden wurde, indem der Ueberschuss von schwefliger Säure bei ganz gelinder Wärme entfernt wurde. Ich erhielt 0,2108 bei 100° getrocknetes CuJ und 0,7648 in Chlorsilber verwandeltos Jodsilber.
- 2) Aus einer anderen Portion wurde das Kupfer in derselben Weise ausgeschieden. Das eingedampfte Filtrat wurde durch Kochen mit Natron zersetzt. Zum Titiren des gebildeten Chlorammoniums wurden 29,5 Cc. verbraucht, während das Jodkupfer 0,1380 Grm. wog.
- 3) In einer dritten Portion der Verbindung wurden 0,4970 Grm. Kupferjodür gefunden oder 0,1655 Kupfer und 83,15 Jod. Das Filtrat wurde zu 500 Cc. aufgefüllt. In 200 Cc. wurden 0,7290 in Chlorsilber umgebildetes Jodsilber gefunden, oder für alle 500 Cc. 1,8129 Grm. Jod. Andere 100 Cc. wurden mit Schwefelsäure gesättigt, um womöglich noch vorhandenes Kupfer auszufüllen. Das Ausgeschiedene war aber ganz unwägbar. Die nicht filtrirte Flüssigkeit wurde beim gelinden Erwärmen zur Trockene eingedampft und der Rückstand geäugt. Der Platiniegel nahm aber nicht ein volles Milligramm an Gewicht zu. Also ist die Kupferbestimmung als Jodür in diesem Falle vollständig genau, und die Verbindung hält keine Unreinigkeiten, ihre Bestandtheile sind nur Kupfer, Ammoniak, Jod und vielleicht Wasser. Die letzten 200 Cc. wurden zur Ammoniakbestimmung verwendet. Das Chlorammonium verbrauchte 41,82 Cc. $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung oder für alle 500 Cc. 104,57 Cc.

Jörgensen: Einige anorganische Superjodide. 357

Aus 1) geht hervor, dass die Verbindung auf 1 Aeq. Kupfer (= 31,7) 2,92 Aeq. Jod hält; aus 2), dass sie auf 1 Aeq. Kupfer 1,91 Aeq. Ammoniak hält; aus 3), dass sie auf 1 Aeq. Kupfer 2,93 Aeq. Jod und 2,00 Aeq. Ammoniak hält.

		Rechn.	Gef. im Mittel.
4 NH ₃	68	7,61	7,74
Cu	68,4	7,10	7,27
6 J	762	85,29	84,99
4 NH ₃ , CuJ ₂ , J ₄	893,4	100,00	100,00

Ob das Superjodid noch Wasser hält, ist nicht zu entscheiden.

Quecksilberhexajodid.

Man fügt zu einer weingeistigen, auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumtrijodid einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, in kaltem Wasser gelöst, dann kaltes Wasser und lässt das Ganze 1/4 Stunde stehen. Der braune kristallinische Niederschlag wird mit kaltem Wasser möglichst schnell gewaschen, bis das Waschwasser, mit schwefliger Säure entfärbt, auf Zusatz von Schwefelammonium nur noch ganz wenig dunkler wird. Auf diese Weise dargestellt, hält der Niederschlag, wie mit dem Mikroskop deutlich zu erkennen ist, nur äusserst geringe Mengen von Quecksilberjodid. In ganz reinem Zustande, glaube ich, ist es nicht möglich diese Verbindung darzustellen. In grösseren Krystallen, aber dann immer mit rothem und gelbem Quecksilberjodid verunreinigt, erhält man die Verbindung durch Vermischen der warmen Lösungen von weingeistigem Kaliumtrijodid und wässrigem Quecksilberchlorid und langsames Abkühlen. Zuerst bilden sich Krystalle von gelbem Jodquecksilber, welche sich nach und nach in Superjodid verwandeln. Die Krystalle bilden rhombische Tafeln, gewöhnlich sind die spitzen Winkel abgeschnitten. Die Winkel des Rhombus sind 66° und 112 bis 113°. Sehr häufig kommen Zwillinge vor mit dem einspringenden Winkel = 114°. Sie absorbieren kräftig das polarisierte Licht. Liegt die Polarisationsebene der kurzen

358 Jörgensen: Einige anorganische Superjodide.

Diagonale des Rhombus parallel, so zeigen sie sich in durchfallendem Licht ganz licht havannahbraun, in der auf dieser senkrechten Stellung, selbst in sehr dünnen Blättchen, vollständig undurchsichtig.

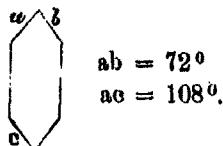
Die Verbindung wird durch Weingeist und durch wässiges Jodkalium fast augenblicklich zersetzt, im ersten Falle bleibt rothes Quecksilbertrijodid zurück, im letzten erfolgt vollständige Lösung. Selbst durch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser zersetzt diese sehr unbeständige Verbindung sich in geringem Grade. Auch verliert dieses Superjodid an der Luft nach und nach Jod. Mit Zink und kaltem Wasser gibt es eine farblose Lösung von Jodzink, während alles Quecksilber ausgeschieden wird.

Ich habe mich begnügen müssen, das Verhältniss zwischen Quecksilber und Jod zu bestimmen.

- 1) Aus einer Portion des noch feuchten Niederschlags wurden 8,4491 Grm. Jodsilber erhalten, welche in 3,9395 Grm. Chlor-silber verwandelt wurden, und 1,0625 Grm. Quecksilberchlorür. Auf 1 At. Quecksilber = 200 kommen daher 6,08 At. Jod.
- 2) Aus einer anderen Portion wurden 6,1398 Grm. Jodsilber (8,7465 Chlorsilber) und 1,0015 Quecksilberchlorür erhalten. Auf 1 At. Quecksilber hält die Verbindung also 6,12 At. Jod.

Die Formel der Verbindung ist daher HgJ_6 .

Diese Verbindung ist mit dem gelben Quecksilberjodid vollständig isomorph. Dieses bildet nämlich rhombische Blätter von $65^{\circ} 30'$ und 114° . (Dieselben Winkel fanden Mitscherlich und Schiff.) — Auch die oben genannten Superjodide von Cuprotetrammonium sind mit einander isomorph und isomorph mit dem Jodür desselben Radicals. Uebergiesst man krystallisiertes essigsäures Kupferoxyd mit starkem Ammoniakwasser, so löst das Salz sich fast augenblicklich unter starker Wärmeerzeugung. Fügt man zu dieser Lösung festes Jodkalium unter Schütteln, so scheidet das Jodür $4\text{ NH}_3\text{CuJ}_2\text{H}_2\text{O}$ sich in sehr dunkelblauen, fast schwarzen Tafeln von beistehender Form aus.



Betrachtet man ac als $\frac{1}{2} \bar{P}OO$, so berechnet $\bar{P}OO$ sich zu $89^\circ 4'$, während Hahn¹⁾ fand $\bar{P}OO = 89^\circ 44'$.

Für $4\text{ NH}_3, \text{CuJ}_2, \text{J}_2$ ist $ab = 74 - 75^\circ$, $ac = 108^\circ$. Auch kommt hier eine andere Form vor, wo $ac = 68^\circ$.

Für $4\text{ NH}_3, \text{CuJ}_2, \text{J}_4$ ist $ab = 76^\circ 30'$, $ac = 103^\circ 30'$.

Ich habe ausserdem gefunden, dass ein ähnliches Verhältniss zwischen der Krystallform der Jodide und Superjodide sehr häufig vorkommt, und werde die hierher gehörenden Data in nächster Zukunft veröffentlichen. Es ist mir daher wahrscheinlich, dass das Quecksilbersuperjodid, welches genau die Form des gelben Quecksilberjodids hat, ein Superjodid von dieser Modification des Jodquecksilbers ist.

Bezüglich der rothen Modification des Jodquecksilbers bin ich geneigt, dieses selbst für ein Superjodid zu halten. Einmal absorbiert es wie die ganze Reihe von Superjodiden das polarisierte Licht, obwohl nicht sehr kräftig. Wenn die Polarisationsebene parallel der einen Seite des Quadrats liegt, so zeigt der Krystall sich im durchfallenden Licht dunkler (oft purpurroth); in der auf dieser senkrechten Stellung lichter (oft fast lichtgelb). Verdoppelt man die Formel des rothen Jodquecksilbers (und dass es in der That eine complicirtere Zusammensetzung hat als das gelbe, dafür spricht die von Weber²⁾ beobachtete Wärmeerzeugung beim Uebergange der gelben Modification in die rothe), so erscheint es als ein Superjodid des Quecksilberjodurs. Nun kennt man zwar das Quecksilberjodür nicht im krystallirten Zustande; aller Wahrscheinlichkeit nach ist es aber mit Quecksilberchlorür isomorph.

¹⁾ Liebig's u. Kopp's Jahresber. 1859, 128.

²⁾ Pogg. Ann. 100, 127.

Dieses ist aber eben mit dem rothen Quecksilberjodid isomorph. Beide sind quadratisch und während der Polkantenwinkel der Pyramide bei dem Chlorür $98^{\circ} 11'$ ist, hat das rothe Jodid den Polkantenwinkel $96^{\circ} 24'$.

Laboratorium der Polytechnischen Lehranstalt zu Kopenhagen, d. 1. Novbr. 1870.

Ueber die Zusammensetzung des Plumbostib und Embrithit¹⁾;

von

August Frenzel.

Im Jahre 1837 veröffentlichte Breithaupt die Charakteristik zweier neuen Glanze von der Algatschinski-Grube bei Nertschinsk, des Plumbostib und Embrithit. Nach Plattner, welcher das chemische Verhalten derselben feststellte (dies. Journ. 10, 442), sind beide Verbindungen von Schwefelblei mit Schwefelantimon. Plattner bestimmte jedoch den Antimon- und Schwefelgehalt nicht, sondern gab nur folgende Gehalte an:

	Plumbostib.	Embrithit.
Blei	58,8	58,50
Kupfer	—	0,80
Silber	—	0,04
Arsen	geringe Menge	—
Eisen	sehr wenig	—

Auf Wunsch des Hrn. Prof. Weisbach analysirte ich vor Kurzem beide Mineralien und erhielt dabei nachstehende Resultate:

A. Plumbostib.

	a.	b.	c.
Blei	58,64	59,44	—
Kupfer	0,88	0,88	—
Antimon	19,49	21,48	21,34
Schwefel	18,04	18,14	—
	98,05	99,94.	

¹⁾ In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte. (D. Red.)

Berechnet man aus den Metallgehalten der Analyse b die zugehörigen Schwefelmengen, so bekommt man Folgendes:

Schwefelblei	68,62 — 9,18 S	9,40	3,333 ...
Halbschwefelkupfer . .	1,10 — 0,22 S		
Dreifachschwefelantimon	29,93 — 8,45 S ₃		
		2,82	1.
		17,85.	

Mithin verhalten sich die Schwefelmengen der Basen zu der des Antimons, wie 3,333:1 oder, was dasselbe ist, wie 10:3.

Man hätte demnach für den Plumbostib die Formel



aufzustellen, welche erfordert:

Blei	60,59
Antimon	21,58
Schwefel	17,88
	100,00.

Das spec. Gewicht fand ich bei zwei Wägungen 6,12, bei einer dritten 6,22.

B. Embrithit.

	d.	e.
Blei	59,30	59,43
Kupfer	0,80	—
Antimon	21,47	—
Schwefel	18,08	—
	99,85.	

Den gefundenen Metallgehalten der Analyse d entsprechen folgende Schwefelmengen:

Schwefelblei	68,47 — 9,17 S	9,89	3,84
Halbschwefelkupfer . .	1,02 — 0,22 S		
Dreifachschwefelantimon	29,91 — 8,44 S ₃		
	2,81		1.
		17,83.	

Wir haben hier dasselbe Verhältniss der Sulphobasen zur Sulphosäure und demgemäß auch für den Embrithit die Formel



aufzustellen. Das spec. Gewicht wurde zu 6,32 gefunden, Temperatur 14°.

Die Analysen liefern mithin das interessante Resultat von der völlig gleichen Zusammensetzung beider Mineralien, oder lassen es überhaupt zweifelhaft erscheinen, ob wir zwei verschiedene Species vor uns haben. Krystallisiert kennt man beide nicht; der Hauptunterschied besteht in der Structur, in der Farbe, sowie in der Tenacität und Spaltbarkeit. Es ist nämlich der Plumbostib mild in's Spröde, der Embrithit mild. Während die Farbe des Plumbostib zwischen bleigrau und stahlgrau steht, ist der Embrithit rein bleigrau. Der Plumbostib kommt in krumm- und breitstänglichen, langfaserigen Aggregaten und spanförmigen Bruchstücken vor, der Embrithit zeigt feinkörnige Structur. Wenn man am Plumbostib eine zweifache Spaltbarkeit bemerkt, hingegen der Embrithit nach einer Richtung spaltbar erscheint, so ist zu bedenken, dass man unter Umständen auch bei körnigem Bleiglanz von den drei Spaltungsrichtungen nur eine wahrnimmt. Die Schwankungen des spec. Gewichts von 6,12 bis 6,32 sind bei Körpern von so hohem Gewicht nichts Aussergewöhnliches. Die Härte ist genau gleich, nämlich 2 $\frac{1}{2}$, Mohs. Sollte sich vielleicht noch die Identität beider Mineralien herausstellen, so dürfte es wohl am zweckmässigsten sein, den nicht viel sagenden Namen Plumbostib fallen zu lassen. Freilich ist auch die Bedeutung des Namens Embrithit: schwer, gewichtig, gegenüber ähnlichen Verbindungen, seit Entdeckung noch schwererer, wie des Geokronit (1839) und des Meneghinit (1852), grundlos geworden. Demungeachtet dürfte doch wohl der Name Embrithit auch fernerhin geeigneter erscheinen.

Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Das pulverisierte Mineral versetzte ich mit Salpetersäure und, nachdem sich ein weisser Rückstand gebildet, mit Chlorwasserstoffsäure, bis eine klare Lösung erfolgte. Derselben wurde Aetzkali bis zur alkalischen Reaction und Schwefelkalium zugefügt, sodann Schwefelwasserstoff durch-

geleitet. Das Ganze erwärmte ich einige Zeit, filtrirte den Niederschlag und füllte im Filtrate das Schwefelantimon mit verdünnter Schwefelsäure aus. Von diesem bei 100° getrockneten Schwefelantimon oxydierte ich einen Theil mit rauchender Salpetersäure, dampfte die Säuren vorsichtig ab, glühte stärker und wog das antimonsaure Antimonoxyd aus; die Analyse ergab einen Antimon-Verlust, weswegen die Bestimmung erfolgte.

Das Schwefelblei mit Schwefelkupfer wurde in Salpetersäure gelöst, das Blei durch Eindampfen mit Schwefelsäure abgeschieden und das Kupfer wieder durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Das Filtrat vom Schwefelantimon ergab bei beiden Mineralien nur Spuren von Eisen; der Embrithit liess außerdem eine Spur Silber erkennen. Arsen konnte weder im Plumbostib noch Embrithit nachgewiesen werden.

Allerdings gerathe ich damit und mit dem Bleigehalte des Embrithit in Widerspruch mit Plattner, allein doppelte Bestimmungen lassen jeden Zweifel fallen.

Zur Schwefelbestimmung diente eine besondere Portion. Die Aufschliessung geschah durch Schmelzen mit der dreifachen Menge Soda und Salpeter, Auslaugen der Schmelze mit heissem Wasser etc. Der schwefelsaure Baryt wurde nach vorherigem Glühen nochmals mit Chlorwassersäure behandelt und sodann ausgewogen.

Die Reihe der Schwefelantimonblei-Verbindungen ist nun folgende:

1) Kilbrickenit	6 PbS, Sb ₂ S ₃	mit 69,92 Pb 13,80 Sb 16,28 S
2) Geokronit	5 PbS, Sb ₂ S ₃	, 66,92 „ 16,60 „ 16,48 „
3) Meneghinit	4 PbS, Sb ₂ S ₃	, 63,89 „ 18,82 „ 17,29 „
4) Plumbostib	10 PbS, 3 Sb ₂ S ₃	, 60,59 „ 21,53 „ 17,88 „
5) Embrithit		
6) Boulangerit	3 PbS, Sb ₂ S ₃	, 58,75 „ 23,08 „ 18,17 „
7) Heteromorphit	2 PbS, Sb ₂ S ₃	, 50,49 „ 29,90 „ 19,61 „
8) Jamesonit	3 PbS, 2 Sb ₂ S ₃	, 44,93 „ 35,01 „ 20,66 „
9) Plagionit	5 PbS, 4 Sb ₂ S ₃	, 40,89 „ 38,28 „ 21,33 „
10) Zinckenit	PbS, Sb ₂ S ₃	, 35,64 „ 42,21 „ 22,15 „

Hr. Prof. Weisbach macht darauf aufmerksam, dass diese Mineralien in der Farbe weder den Stich in's Rothe, wie der Bleiglanz, noch den Stich in's Blaue, wie der Antimonglanz, zeigen, vielmehr fast alle merklich dunkler sind und sich mehr dem Stahlgrauen nähern.

Freiberg, den 14. November 1870.

Ueber die Bestimmung des Phosphors im Roh-eisen, Stahl und Stabeisen;

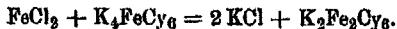
von

F. Kessler.

Die bisher aufgestellten Methoden der Trennung des Phosphors vom Eisen auf nassem Wege gehen davon aus, entweder in einer alkalischen Flüssigkeit eine unlösliche Verbindung eines der beiden Körper zu bilden und den andern gelöst zu halten, oder in saurer Lösung zuerst den Phosphor zu fixiren. Eine Methode der letzten Art, die Molybdänsäuremethode ist es, welche sich in neuerer Zeit gegenüber Methoden der ersten Art vorzügliche Gel-tung verschafft und sich in so fester Gestalt ausgebildet hat, dass die innerhalb der letzten Jahre publicirten, auf diesen Gegenstand bezüglichen, neuen Vorschläge der Analytiker wesentlich in nur kleinen Modificationen derselben bestehen. Sie ist zuverlässig genug für die strengsten Anforderungen der Technik, sie bedarf aber zu ihrer Aus-führung einen Aufwand von Zeit und Mühe, wie kaum die directe Bestimmung eines anderen Hauptheandtheils des Eisens.

Dieser oft gerügte Uebelstand veranlasste mich, auf einem in der obigen Classification angeleiteten noch nicht betretenen Wege, nämlich durch die Fällung des Eisens und der begleitenden Metalle in saurer Lösung, die Trennung derselben vom Phosphor zu versuchen. Als Aus-

gangspunkte für einen solchen boten sich dar die wohlbekannten Reactionen der beiden Blutlaugensalze einerseits gegen die beiden Zustände des Eisens als Ferrosom oder Ferrioum andererseits in drei wirksamen Combinationen. Zwei davon, welche directe Entstehung von Berlinerblau zur Folge haben, erwiesen sich alsbald wegen unerspriesslicher Volumenosität dieser Producte als ungeeignet. Mithin blieb das Versuchsfeld eingeschränkt auf Benutzung der einen Reaction:



Geht man von der Forderung aus, dass 1 p.C. Phosphor im Roheisen u. s. w. angegeben werde durch 1 Dgrm. schliesslich daraus zu erhaltendes Magnesiumpyrophosphat, so hat man, da dieses 27,93 p.C. Phosphor enthält, 2,793 — oder mit einem nach Ermessen später zu corrigitrenden Fehler von $\frac{1}{100}$ des wahren Phosphorgehaltes 2,8 — Grm. Roheisen in Arbeit zu nehmen. Oder, da auch hier das bedeutende Volumen des Niederschlags zur Methode der partiellen Filtration drängt, insbesondere am günstigsten die Hälfte der ganzen Flüssigkeit zu filtriren ist, so wird die doppelte Menge, 5,6 Grm. Roheisen, erforderlich sein. Zur Ausfällung der darin enthaltenen Metalle sind im Maximum nicht weniger als 42 Grm. krystallisiertes Ferrocyankalium nöthig und der hierdurch entstehende Niederschlag wird, das etwa chemisch gebundene Wasser ungerechnet, im Maximum 34 Grm. betragen.

Man sieht hieraus, dass eine Correction wegen des Volums dieses Niederschlags unvermeidlich ist. Da mir keine Angaben über sein spec. Volumen zu Gebote standen, so ermittelte ich dieses durch die folgenden Versuche, in welchen ich die Verhältnisse gleich so wählte, wie sie nach obigem Plane eintreten sollten.

11 Grm. weichen Eisendrahts wurden in Salzsäure, 84 Grm. Ferrocyankalium in Wasser gelöst und jede der beiden Lösungen auf 500 Ce. verdünnt. Das spec. Gewicht der ersten wurde = 1,055, das der anderen = 1,093 gefunden. Von jeder wurden 250 Ce. abgemessen und in

366 Kessler: Bestimmung des Phosphors

einem 500 Cc. Kolben vereinigt. Das Gesamtvolum betrug jetzt 505 Cc. Die Flüssigkeit wurde durch trockenes Papier filtrirt und das spec. Gewicht des Filtrats = 1,093 gefunden.

Hieraus berechnet sich erstens die Menge der Flüssigkeit:

$$250 (1,055 + 1,093) - 34 = 503 \text{ Grm.},$$

dann das Volum des Niederschlags

$$505 - \frac{503}{1,093} = 18 \text{ Cc.}$$

Es ergiebt sich also, dass, um 250 Cc. Filtrat als Hälfte des Ganzen zu rechnen, man die mit dem Niederschlage gemengte Flüssigkeit vorher auf 518 Cc. zu verdünnen hat. Man mag auch dieses Volum von 517,5 bis 518,5 variiren lassen, je nachdem man in 5,6 Grm. Rohsubstanz etwas weniger oder mehr Metall als in den oben angewendeten 5,5 Grm. Eisendraht vorauszusetzen hat.

Noch eine andere Fehlerquelle ist zu erwägen, ehe ich zur Beschreibung der Methode im Ganzen übergehe. Ich bediente mich bei meinen Versuchen nämlich absichtlich des grosskrystallisirten Ferrocyanaliums der Rohfabriken, und es war der Gehalt der constant angewandten Menge dieses Salzes an Phosphaten oder einer anderen Verunreinigung, welche schliesslich das Gewicht des erlangten Magnesiumpyrophosphats vermehren konnte, zu untersuchen. Dies geschah, indem eine abgemessene Menge Eisenchloridlösung, welche 5,58 Grm. Eisen und keinen Phosphor enthielt, in eben der Weise wie die anderen Probemischungen mittelst Ferrocyanalium auf Phosphor geprüft wurde. Hierbei ergab sich anstatt des Magnesiumammoniumphosphats eine kleine Menge einer gelben, flockigen Substanz, welche incl. Filterasche einen Glührückstand von 1 Mgram. hinterliess. Es wurden daher bei allen Versuchen mit Ferrocyanalium anstatt der sonst auf 0,0005 Grm. festgestellten Filterasche 0,0010 Grm. von dem Resultate in Abzug gebracht.

Nach diesen Vorbemerkungen werde ich die folgende Beschreibung des Ganges der Phosphorbestimmung nur durch kurze gelegentlich eingeschaltete Begründung einzelner Operationen zu unterbrechen haben.

56 Dgrm. hinreichend zerkleinertes Eisen — für Roh-eisen genügt Durchsieben durch ein Sieb von 0,5 Mm. Maschenweite — werden in einem mit Griff und Ausguss versehenen und mit einem Uhrglase bedeckten Porzellantiegel — Casserolle — von 11 Cm. oberem Durchmesser und 13 Cm. Tiefe mit 60 Cc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht übergossen. Nachdem die erste heftige Wirkung vorüber ist, erwärmt man den Tiegel gelinde, so dass die Salpetersäure theils langsam in Dämpfen entweicht, theils noch fortwährend oxydiren einwirken kann. Wenn so nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden die Masse im Tiegel beginnt dickflüssig zu werden und zu spritzen, erwärmt man den Tiegel unbedeckt über einem Rundbrenner bei etwas stärkerem Feuer, indem man ihn beständig umschwenkt, so dass die Masse völlig eintrocknet. Dies nimmt bei Vermeidung allen Verlustes etwa 10 Minuten in Anspruch. Alsdann wird der Griff des Tiegels in einen Halter gespannt und der Tiegel über starkerem Feuer bis zum Glühen erhitzt.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt, soweit er sich mechanisch leicht ablösen lässt, in einem Platintiegel gebracht und dort, um den Kohlenstoff vollständig zu oxydiren, zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Was an den Wänden des Porzellantiegels haften blieb, hatte eben dort schon die nötige hohe Temperatur erfahren.

Der Inhalt des Platintiegels wird jetzt in den Porzellantiegel zurückgebracht und dort, indem man den Tiegel wieder bedeckt, mit 35 Cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in gelinder Wärme behandelt, bis alle Bestandtheile, mit Ausnahme der vollkommen farblos zurückbleibenden Kieselsäure, gelöst sind.

Dieses Aufschliessungsverfahren erspart die gesonderte Behandlung eines bei der Aufschliessung durch Königs-

wasser oft auftretenden, möglicherweise Phosphor haltenden Rückstandes.

Demnächst wird die Flüssigkeit ohne Filtration in einen Kolben mit 518 Cc. Marke gebracht und auf etwa 200 Cc. verdünnt. Man versieht den Kolben mit einem Kautschukpfropfen, dessen eine Durchbohrung einen Glassstab als Ventil, dessen andere eine Glasröhre fasst, welche einerseits in den Hals des Kolbens bis zu dessen beginnender Erweiterung hinabreicht, andererseits mit einem selbst-regulirenden Schwefelwasserstoff-Apparat communicirt.

Man öffnet das Ventil auf einige Augenblicke, schwenkt den Kolben stark um, ohne dass die Flüssigkeit empor-schlägt, und wiederholt beide Operationen abwechselnd, so oft, bis das dichtere Zusammenballen des Schwefels oder dessen schon bei geringem Kupfergehalte des Eisens plötzlich eintretende Bräunung die Beendigung der Reduction anzeigen.

Bei nicht allzu rücksichtsvoller Schonung des im Schwefelwasserstoff-Apparate generirten Gases, dessen fremde Beimengungen eine öftere Beseitigung durch die hier vor-zunehmende „Ventilation“ erfordern, gelingt es diese Opera-tion in fünf Minuten auszuführen. Eine Reduction mit-telst eines Sulfids würde mit allem, was sich daran knüpft, bei weitem längere Zeit in Anspruch nehmen.

In den Kolben bringt man sodann 200 Cc. einer Ferro-cyankaliumlösung, welche 210 Grm. des krystallisirten Salzes in 1 Liter enthält, verdünnt auf 518 Cc. und filtrirt durch ein trockenes Falten-Filter ordinären Papiers von 27 Cm. Durchmesser unter Bedeckung des Trichters. Man füllt das Filter gleich soweit an, dass alles Papier von der Flüssigkeit getränkt wird, fängt die ersten trübe durch-laufenden 20—30 Cc. gesondert auf und setzt dann erst einen 250 Cc. Messkolben unter.

Diese Filtration ist verhältnissmässig der langwierigste Theil des ganzen Verfahrens, indem sie 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden beansprucht.

Nach der Füllung des Kolbens wird der Inhalt des-selben in ein Becherglas gegossen, in welchem sich bereits

10 Cc. einer Lösung von Magnesiumsulfat von 200 Grm. im Liter befinden, und starke Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss zum Ganzen gefügt.

Bei Phosphorgehalten von 0,20 p.C. beginnt die Ausscheidung von Magnesiumammoniumphosphat fast augenblicklich, bei 0,05 p.C. in etwa 15 Minuten, bei 0,02 p.C. in einer Stunde. Der Sicherheit wegen liess ich alle Füllungen über Nacht stehen.

Man findet den Magnesiumniederschlag, je geringer seine Menge ist, desto deutlicher von dünnen Lagen einer grauen, flockigen Substanz bedeckt. Dieser Körper, augenscheinlich ein Zersetzungssproduct der vorher in der Flüssigkeit vorhandenen freien Ferrocyanwasserstoffsaure, wird indessen durch eine der nachfolgenden Operationen, die nach den Erfahrungen von Kubel¹⁾ und Heintz²⁾ bei jeder Bestimmung des Phosphors als Magnesiumpyrophosphat erforderlich sind, beseitigt.

Ohne Rücksicht also auf diese Verunreinigung bringt man alles, soweit es nicht fest an den Wänden des Glases haftet, auf ein kleines Filter, wäscht mit Ammoniak von 0,98 spec. Gewicht annähernd aus und löst dann das an den Glaswänden und auf dem Filter Befindliche in Salpetersäure von 1,035 spec. Gew. wieder auf, wobei auf dem Filter eine unlösliche blaue Cyanverbindung zurückbleibt.

Die salpetersaure Lösung wird sodann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und nach dem vollständigen Absetzen des nun reinen Magnesiumammoniumphosphats letzteres auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Ammoniak von 0,98 spec. Gew. bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, getrocknet, geäugt und gewogen.

Nach Abzug der constanten Tara — in meinem Falle 0,0010 Grm. — entspricht jedes Decigramm geäugten Magnesiumpyrophosphats einem Procente — genauer 0,9975 p.C. — Phosphor.

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 8, 125 u. f.

²⁾ Ebend. 9, 16 u. f.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode analysirte ich nach derselben Flüssigkeiten, welche bereitet waren durch Mischung zweier normirter Lösungen in verschiedenen Verhältnissen, nämlich eines constanten Volums einer Lösung von phosphorfreiem Eisenchlorid und eines veränderlichen Volums einer Lösung von Natriumphosphat. Zur Herstellung der ersten diente ein Eiseinoxid, das wiederum bereitet war durch Füllen einer Eisenchlorür-lösung mit Oxalsäure, sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags durch Schütteln mit Wasser in einer verschlossenen Flasche, Decantiren und Wiederholung dieser Operationen bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaction in den Waschwassern, Trocknen des Oxalats und Rösten desselben zu Eiseinoxid. Von diesem wurden 160 Grm. in 700 Cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Nach einem Titirversuch gaben 5 Cc. dieser Lösung 0,558 Grm. reines Eisen. Die Phosphatlösung enthielt 6,45 Grm. durch gestörte Krystallisation gereinigtes und zwischen Papier gut getrocknetes Natriumphosphat — $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ — in 1 Liter. 50 Cc. davon sollten liefern 1 Dgrm. Magnesiumpyrophosphat.

Diesen Versuchen parallel gingen drei andere Reihen von controllirenden Versuchen. In der ersten unterwarf ich die meisten der in der Hauptreihe untersuchten Mischungen der Phosphorbestimmung mittelst Molybdänsäure. Indem ich mich hierbei veranlasst fand das übliche Verfahren etwas abzukürzen, muss ich diese Abänderung zunächst begründen.

Man findet allgemein die Ansicht verbreitet, es sei nicht rathsam bei Aufsuchung von geringen Phosphorgehalten im Eisen die Chloridlösung unmittelbar mit Molybdänlösung zu behandeln: es müsse zuerst ein Theil des Eiseinoxids zu Oxydul reducirt, die Phosphorsäure an den Rest gebunden und in dem so erhaltenen gewissermaassen concentrirt phosphorsauren Eiseinoxid nun der Phosphor bestimmt werden. Auf diesen Abschnitt der ganzen Methode beziehen sich auch die Modificationen

von Lippert¹⁾, Spiller²⁾ und Mück³⁾), deren im Eingange gedacht wurde. Dagegen hat Fresenius, welcher im Jahre 1848 dieses Concentrationsverfahren im Prinzip zu anderen Zwecken aufstellte⁴⁾), und auf dessen Veranlassung es vermutlich in die im Jahre 1851 von Sonnenschein⁵⁾ aufgestellte Molybdänsäuremethode eingefügt wurde, später, im Jahre 1864⁶⁾), durch eine Reihe von Fundamentalversuchen nachgewiesen, dass die Abscheidung des Molybdänsäurephosphats nicht im Mindesten durch selbst schwach saures Eisenchlorid verhindert werde, sondern höchstens durch viel überschüssige Salzsäure. Insbesondere finden sich bei den drei zuletzt aufgeföhrten Versuchen von Fresenius, wo die relativ grössten Eisenmengen, nämlich „auf 200 Th. Eisen 1 Th. Phosphorsäure“ — P_2O_5 — oder auf 100 Eisen 0,218 Phosphor vorhanden sind, durch directe Bestimmung mittelst Molybdänsäure

$$0,216 - 0,216 - 0,212$$

Phosphor. Der immer noch kleine Verlust beim dritten Versuch aber wird nur durch absichtlich zugesetzte überschüssige Salzsäure veranlasst.

In Anbetracht dieser Erfahrung trug ich kein Bedenken, bei meinen Phosphorbestimmungen nach der Molybdänsäuremethode in folgender Weise zu verfahren. Die auf Phosphor zu untersuchende Eisenchloridlösung wurde im Wasserbade soweit verdunstet, dass sich schon ein grosser Theil basischer Salze als feste Masse ausschied, und wurde dann der Rückstand mit mindestens 100 Cc. Molybdänsäurelösung — nach Fresenius bereitet — aufgenommen. Alle basischen Salze lösten sich leicht in der Kälte. Der bei 40—45° vollständig erlangte Absatz wurde dann mit unverdünnter Molybdänsäurelösung so

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 2, 45 u. 46.

²⁾ Ebend. 5, 224 u. 225.

³⁾ Ebend. 7, 417 u. 418.

⁴⁾ Dics. Journ. 45, 258 u. f.

⁵⁾ Ebend. 58, 342 u. f.

⁶⁾ Zeitschr. anal. Chem. 3, 446—452.

lange gewaschen, bis das Filtrat mit Ammoniak keine Spur von Eisen mehr anzeigen, und auf die gewöhnliche Weise in Magnesiumpyrophosphat verwandelt, welches stets eisenfrei ausfiel.

Zur Begründung der Richtigkeit dieses Verfahrens verweise ich noch besonders auf die unten angeführten Versuche Nr. 12 und Nr. 13. Während bei ersterem das Molybdänsäurephosphat bald nach der Erreichung der Temperatur von 40° sich auszuscheiden begann, nach vierstündigem Erwärmen abfiltrirt wurde und genau die berechnete Menge Magnesiumpyrophosphat lieferte, war bei dem zweiten auch nach achtständigem Erwärmen noch keine Spur von Trübung zu bemerken.

So wenig also in Abrede gestellt werden soll, dass das Concentrationsverfahren gewisse Vortheile in der Praxis darbieten mag, eben so sehr muss doch beachtet werden, dass man auch ohne dasselbe genaue Resultate erzielen kann.

In einer zweiten Reihe controllirender Versuche bestimmte ich den Phosphorgehalt von verschiedenen Volumen meiner Phosphatlösung mit Ausschluss von Eisen, indem ich den Phosphor erst in die Molybdänverbindung, dann in Magnesiumpyrophosphat überführte.

In der letzten Reihe wurde der Phosphorgehalt der Phosphatlösung direct durch Magnesiumsalz ermittelt.

Bei allen diesen Controllversuchen betrug das Volum der Flüssigkeit, aus welcher der erste Magnesiumniederschlag fiel, vor dem Uebersättigen mit Ammoniak 250 Cc. und befanden sich darin auch 15 Cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 10 Cc. Magnesiumsulfatlösung, so dass die Umstände denen der Hauptversuche möglichst ähnlich waren.

Zur Wiederauflösung des ersten Niederschlags und zum Auswaschen des Filters wurden in den Fällen, wo 1 Dgrm. Magnesiumpyrophosphat zu erwarten war, 180 Cc., in den übrigen 60 Cc. Salpetersäure von 1,035 spec. Gew. verwendet.

In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate sämtlicher Haupt- und Controllversuche nach den verschiedenen Reihen geordnet.

I. Hauptreihe.**Methode durch Ferrocyanalkalium.**

Nr. des Versuchs.	Angewendet		Dgrm. Magnesiumposphat.	
	Cc. Eisenchlorid.	Cc. Natriumphosphat.	Ber.	Gef.
1	50	100	1,000	0,990
2	50	100	1,000	1,000
3	50	15	0,150	0,150
4	50	10	0,100	0,105
5	50	10	0,100	0,100
6	50	5	0,050	0,055
7	50	2	0,020	0,025

II. Erste Controllreihe.**Methode durch Molybdänsäure.**

8	25	50	1,000	1,005
9	25	50	1,000	1,005
10	25	5	0,100	0,110
11	25	5	0,100	0,110
12	25	1	0,020	0,021
13	25	0	0,000	0,000

III. Zweite Controllreihe.**Methode durch Molybdänsäure.**

14	0	50	1,000	1,010
15	0	50	1,000	0,995
16	0	5	0,100	0,110
17	0	5	0,100	0,100

IV. Dritte Controllreihe.**Directe Methode.**

18	0	50	1,000	0,995
19	0	50	1,000	1,005
20	0	5	0,100	0,105
21	0	5	0,100	0,105.

Da 50, resp. 25 Cc. Eisenchloridlösung 5,58, resp. 2,79 Grm. reines Eisen enthielten, so repräsentiren die in den beiden ersten Reihen aufgeführten „Decigramme Magnesiumpyrophosphat“ ziemlich nahe eben so viele Procente Phosphor im Eisen und man erkennt hiermit leicht, dass die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate um höchstens eine Einheit in der zweiten Decimalstelle des Phosphorprozentgehaltes von der berechneten Menge abweichen. Dass die berechnete Menge auch die wahre ist, wird durch die Resultate der Reihe IV nachgewiesen.

Mit Ausnahme der Versuche Nr. 3, 6, 7, 12 und 13, welche nachträglich gemacht wurden, hatte ich, um nicht Veränderung der Phosphatlösung zu erleiden, alle Reihen gleichzeitig begonnen, neben einander bis zum Trocknen der Niederschläge zu Ende geführt, zuletzt diese gegliüht und gewogen. Indem hierbei der Fall in Aussicht genommen war, dass die Reihen I, II und IV keine genügende Uebereinstimmung zeigen würden, konnten die Resultate der Reihe III zur Entdeckung der Fehlerquelle führen. Ich hegte namentlich, weil ich bisher in den von mir untersuchten Eisen- und Stahlsorten noch niemals keinen Phosphor gefunden hatte, den Verdacht, die geringsten Phosphorgehalte rührten schliesslich aus der Molybdänsäure her. Dieser Verdacht wurde durch die ursprünglichen 16 Versuche nicht bestätigt und schliesslich durch die Versuche Nr. 12 und 13 gänzlich beseitigt.

Nachträglich bestimmte ich noch den Phosphorgehalt dreier verschiedener Eisensorten vergleichungsweise nach der Ferrocyankalium- und nach der Molybdänsäuremethode.

A ist ein schwach melirtes Roheisen aus der Gegend von Dortmund von ungefähr 92,4 p.C. Eisen und 2,3 p.C. Mangangehalt; B ein weisses Roheisen von kleinblätterig spiegeliger Textur aus der Gegend von Duisburg mit ungefähr 81,3 Eisen, 12,5 Mangan, 0,6 Kupfer, 1,5 Silicium; C eine ordinäre Stahlschreibfeder, bezeichnet „Hinks, Wells & Co. 499 F. Albata Pen.“

Gef. nach Methode:	Procente Phosphorgehalt		
	A	B	C
Ferrocyanalkalium	1,025	0,185	0,035
Molybdänsäure	1,020	0,185	0,030.

Die Resultate beweisen, dass auch die dem Eisen beigemengten fremden Metalle keine Fehler hervorbringen.

Zum Schluss möchte ich in Bezug auf die in Vorschlag gebrachte neue Methode die Befürchtung aussprechen, dass dieselbe gewiss Manchem, der an feinere analytische Arbeiten gewöhnt ist, äusserst roh, namentlich wegen der Massenhaftigkeit des Niederschlages von Ferrocyanaleisenkalium, erscheinen wird. Ueberwindet man jedoch das sich hiergegen einstellende Vorurtheil, so wird man bemerken, dass die ganze uniforme Behandlung, welche nach dieser Methode allen Eisensorten bis zur Aufsammlung des ersten Magnesiumniederschlages zu Theil wird, eine gewisse Sicherheit gewährt. Erst von da an wird das individuelle Urtheil des Analytikers in Anspruch genommen, um die Menge des Niederschlages zu taxiren und danach die Menge der lösenden Salpetersäure zu bemessen — einerseits gross genug, um eine Verunreinigung des zweiten Magnesiumniederschlages durch Magnesiumhydrat zu verhindern, andererseits nicht so gross, um eine erhebliche Menge gelöst bleibendes Magnesiumammoniumphosphat zu verlieren. Dass eine geschickte Compensation dieser beiden Fehlerquellen wesentlich die Erlangung guter Resultate bedinge, ist durch das, was in den letzten Jahren über die Eigenschaften dieser Verbindung geschrieben worden, bereits hinlänglich bekannt.

Iserlohn, den 15. November 1870.

Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrides;

von

Carl Schultz-Sellack.

(Aus Pogg. Annalen der Physik und Chemie 1870, 189, 480.)

Die vielfach sich widersprechenden älteren Angaben über die Eigenschaften des Schwefelsäure-Anhydrides hat Marignac zusammengestellt und berichtigt¹⁾. Derselbe fand das Verhalten des Schwefelsäure-Anhydrides in der That nicht unveränderlich, und nahm deshalb zwei Modificationen desselben an. Diese werden charakterisiert:

- 1) Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet bei 46° und erstarrt bei 0° schnell zu einer Masse, welche gleich nach dem Erstarren bei 18° zum grössten Theile schmilzt.
- 2) Das Anhydrid ist nach längerem Aufbewahren nicht mehr schmelzbar, verflüchtigt sich erst bei 100° und verdichtet sich zu flüssigem Anhydrid.

H. L. Buff²⁾ hat später für Schwefelsäure-Anhydrid angegeben: Siedepunkt $46 - 47^{\circ}$, Erstarrungspunkt 25° , Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohre $29,5^{\circ}$ unter gewöhnlichem Luftdruck bedeutend höher; letztere Angabe ist unwahrscheinlich, da in dem zugeschmolzenen Rohre durch die Dampfspannung bei $29,5^{\circ}$ nur eine geringe Druckvermehrung stattfindet.

Schwefelsäure-Anhydrid, aus rauchender Schwefelsäure gewonnen und durch Destillation über eine Schicht von Phosphorsäure-Anhydrid im zugeschmolzenen Glassgefäß völlig gereinigt, zeigt folgende Eigenschaften.

Kühlt man das flüssige Anhydrid ab, so wird ein eingetauchtes Thermometer bei 16° stationär und die Flüssigkeit erstarrt in langen durchsichtigen Prismen; zuweilen lässt sich die Flüssigkeit bis nahe an 0° abkühlen und

¹⁾ Ann. chim. [3] 80, 193.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 151.

erstarrt dann beim Schütteln plötzlich, indem das Thermometer auf 16° steigt. Die durchsichtigen Prismen schmelzen bei derselben Temperatur und man erhält häufig wieder eine unveränderte Flüssigkeit. Zuweilen aber bleiben in der geschmolzenen Masse weisse Flocken zurück, welche sich zu Warzen von feinen weissen Nadeln vergrössern, und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit in eine verfilzte weisse Masse verwandelt; das Thermometer ist während dieses Vorganges *nicht stationär*. Dieselbe Umwandlung geschieht nach einiger Zeit stets, wenn man das flüssige Anhydrid bei Temperaturen unter 25° aufbewahrt; bei Temperaturen über 27° bleibt das flüssige Anhydrid unverändert, und wenn ein Theil desselben sich bei niedrigerer Temperatur umgewandelt hatte, so schreitet die Umwandlung bei dieser Temperatur nicht weiter fort.

Erwärmst man die feste Masse, in eine Glasmöhre eingeschmolzen, von allen Seiten gleichmässig, so bleibt sie noch bei 50° unverändert fest, bei höheren Temperaturen wird sie allmählich flüssig, um so schneller, je höher die Temperatur ist, aber selbst wenn ein eingeschlossenes Thermometer 80° zeigt, ist fortgesetztes Erhitzen nöthig. Das Flüssigwerden des festen Anhydrides ist also keine Schmelzung im gewöhnlichen Sinne, so wenig wie die Bildung des festen weissen Anhydrides aus dem flüssigen ein Erstarren im gewöhnlichen Sinne, vielmehr eine molekulare Umwandlung anderer Art, welche innerhalb gewisser Temperaturgrenzen vor sich geht. Die aus dem festen Anhydrid erhaltene Flüssigkeit zeigt die Eigenschaften, welche oben für das flüssige Anhydrid angegeben sind.

Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid erfährt durch Wärme eine ausserordentlich starke Ausdehnung; wenn man flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid in einer cylindrischen Röhre von 20° auf 100° erwärmt, so sieht man die Flüssigkeitssäule um mehr als $\frac{1}{2}$ sich vergrössern. Durch Beobachtung an einem mit dem Anhydrid gefüllten Dilatometer fand ich das Volumen zwischen 25° und 45° von 1 auf 1,055 zunehmen; daraus berechnet sich der mittlere scheinbare Ausdehnungscoefficient für 1° zu 0,0027. Ein wenig

kleinerer Werth kann aus den von Buff¹⁾) angegebenen Bestimmungen abgeleitet werden. Das Schwefelsäure-Anhydrid hat also von allen bekannten Flüssigkeiten, unterhalb der Siedetemperatur, den grössten Ausdehnungscoefficienten, welcher *mehr als zwei Drittel von dem der Gase* beträgt. Nur bei Temperaturen weit oberhalb ihres Siedepunktes zeigt flüssige Kohlensäure und andere Flüssigkeiten einen so grossen Ausdehnungscoefficienten.

Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet unter 760 Mm. Quecksilberdruck bei 46°; bei 20° beträgt sein Dampfdruck etwa 200 Mm. Quecksilber. Das vollständig in den festen Zustand umgewandelte Anhydrid zeigt, in das Vacuum gebracht, keine wahrnehmbare Dampfspannung, es bildet indessen sehr allmählich Dampf. Zerbricht man ein mit dem festen Anhydrid gefülltes Kugelchen in einem luftleeren zugeschmolzenen Glassgefäß, so findet man bei 20° nach 8 Tagen eine Dampfspannung von 30—40 Mm. Quecksilber. Bei erhöhter Temperatur ist die Dampfbildung reichlicher; wenn man diesen Dampf abkühlt, so erhält man das flüssige Anhydrid. Wenn man deshalb festes Anhydrid, welches in einem Rohr eingeschlossen ist, erwärmt, während ein Theil des Gefäßes kalt bleibt, so verdichten sich an diesen Stellen die gebildeten Dämpfe zu einer Flüssigkeit und man kann auf diese Weise schon bei 30° eine scheinbare Schmelzung des festen Anhydrides beobachten.

Lässt man grössere Mengen des flüssigen Anhydrides in den festen Zustand übergehen, so zeigen dieselben noch nach längerem Aufbewahren, im Vacuum sogleich eine beträchtliche Dampfspannung; man kann daraus schliessen, dass die Umwandlung in den festen Zustand erst nach langer Zeit vollendet ist.

Der Dampf sowohl des flüssigen als des festgewordenen Anhydrides zeigt die normale Dichte; dieselbe wurde 2,74 bis 2,77 gefunden (berechnet SO₃ 2,76). Um die Dampfdichte des festen Anhydrides zu bestimmen, wurde in

¹⁾ Buff, l. c.

einer luftleeren Glaskugel, an welche ein 1 M. langes, 4 Mm. weites Glasrohr angeschmolzen war, ein Kugelchen der Substanz zerbrochen; wenn sich nach längerer Zeit Dampf gebildet hatte, wurde die Spannung desselben nach Öffnung des Rohres unter Quecksilber gemessen, das Rohr nahe der Kugel abgeschnitten und die Menge des Dampfes in der Kugel durch Zersetzen mit Wasser und Fällung als schwefelsaures Barium bestimmt.

Man kann hiernach zwei Zustände des Schwefelsäure-Anhydrides charakterisiren:

1) α -Schwefelsäure-Anhydrid, erstarrt bei $+16^{\circ}$ in langen farblosen Prismen, welche bei derselben Temperatur schmelzen, siedet bei 46° .

2) β -Schwefelsäure-Anhydrid, entsteht bei Temperaturen unter 25° aus dem ersten, bildet außerordentlich feine weiße Nadeln; es bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählich Dämpfe, welche die Beschaffenheit des Dampfes der ersten Modification haben; es wird bei Temperaturen über 50° allmählich flüssig und wieder in die erste Modification übergeführt.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse beider Modificationen sind sehr verschieden. Flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ist mit Schwefelsäurehydrat in jedem Verhältniss mischbar. Enthält die Mischung auf 10 Th. Anhydrid 1—2 Th. Säure, so scheidet sich daraus allmählich β -Anhydrid aus; enthält die Mischung mehr Säure, so giebt sie selbst bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; steigt die Säuremenge bis auf 5 Th. gegen 10 Th. Anhydrid, so können aus der Mischung Krystalle von Doppelschwefelsäure erhalten werden. Das β -Anhydrid löst sich in Schwefelsäure außerordentlich langsam auf.

Mit Schwefigsäure-Anhydrid ist flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ebenfalls in jedem Verhältniss mischbar; ist Schwefigsäure-Anhydrid im Ueberschuss, so erhält man auch bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; aus einer Mischung gleicher Theile setzt sich beim Abkühlen β -Anhydrid ab, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder löst; überwiegt die Menge des Schwefelsäure-

Anhydrides, so wird ein Theil der Mischung auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Eine chemische Verbindung beider Anhydride, welche H. Rose¹⁾ vermutete, scheint nicht zu bestehen; indessen kann man auf eine starke Anziehung zwischen beiden schliessen aus der Erhöhung des Siedepunktes. Eine Mischung aus gleichen Theilen beider Anhydride siedet bei + 5°; Zinncchlorid, SnCl_4 , welches mit Schwefelsäure-Anhydrid ebenfalls mischbar ist, erhöht den Siedepunkt, nur bis etwa — 5°; aber auch durch Beimischung von Aether wird der Siedepunkt der schwefligen Säure bedeutend erhöht.

Schwefelkohlenstoff ist bei 80° mit flüssigem Schwefelsäure-Anhydrid vollkommen mischbar, bei niedrigeren Temperaturen ist die Mischbarkeit beschränkt; bei 15° nimmt jede der Flüssigkeiten nur etwa $\frac{1}{8}$ von der anderen auf. Eine Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefelkohlenstoff siedet bei 34°. Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure-Anhydrid wirken chemisch auf einander ein, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäurehydrat; nach siniger Zeit scheidet sich aus der Mischung eine braune zähflüssige Masse ab.

Man könnte geneigt sein, das β -Schwefelsäure-Anhydrid als polymere Modification aufzufassen, da eine Anzahl organischer Verbindungen ähnliche Umwandlungen ihrer physikalischen Eigenschaften unter Verdichtung des Moleküls zeigen. Die Cyanursäure, welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze das dreifache Molekulargewicht der Cyansäure zuzuschreiben ist, entsteht innerhalb gewisser Temperaturen aus dieser, und bildet in hoher Temperatur allmählich Dämpfe von Cyansäure²⁾. Ebenso können die Aldehyde, die Chlor- und Bromsubstitute des Aethylens, in einen Zustand übergehen, aus welchem sie nur durch Verdampfung wieder in den normalen Zustand zurückgeführt werden.

¹⁾ Pogg. Ann. 39, 178.

²⁾ Troost & Hautefeuille, Compt. rend. 67, 1345.

Berichtigung.

Die russische chemische Gesellschaft hat¹⁾), in ihrer Sitzung vom 8/20. Octbr. d. J., für nöthig erachtet, ihr Bedauern auszusprechen über meine Abhandlung „die Begründung der Chemie durch Lavoisier“²⁾) und über die Abhandlung Kolbe's „Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich“³⁾) angeblich, weil durch diese Abhandlung in das Gebiet der Wissenschaft ein derselben fremdes Element eingeführt werde.

Die Hrrn. N. Zinin, A. Butlerow, D. Mendelejeff, A. Engelhardt glaubten überdem, diesem Bedauern auch in weiteren Kreisen einen vernehmlichen Ausdruck geben zu müssen: Nr. 271 der St. Petersburger Zeitung bringt eine Erklärung der genannten Herren, worin dieselben ihre Indignation über jene Abhandlungen an den Tag legen.

Nach dieser Erklärung ist es weniger der sachliche Inhalt jener Aufsätze, welcher das Bedauern der russischen Chemiker veranlasst, als vielmehr die nach ihrer Supposition jenen Abhandlungen zu Grunde liegenden Motive und die ihrer Ansicht nach übel gewählte Zeit ihrer Veröffentlichung. Die Herren setzen nämlich voraus, diese Aufsätze seien hervorgerufen durch die jetzt zwischen Deutschland und Frankreich waltende Feindseligkeit. Der Siegerrausch, sagen sie, sei in Deutschland so unwiderstehlich, dass selbst friedliche Männer der Wissenschaft davon hingerissen, zum Streite begeistert werden, um den Feind nicht blos mit Feuer und Schwert, sondern auch mit Wort und Gedanken und selbst auf Kosten der Wissenschaft und Wahrheit zu bekämpfen. Vor einigen Monaten sei es möglich und gerecht gewesen, den Ansprüchen der Wurtz'schen Histoire des doctrines chimiques entgegenzutreten; zu jener Zeit würde dies einfach als richtiges oder unrichtiges Streben nach geschichtlicher Wahrheit aufgefasst worden sein, wer aber so lange geschwiegen habe, der sollte

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1870, 873.

²⁾ Dies. Journ., [2] 2, 1.

³⁾ Ebend. [2] 2, 178.

auch noch länger zu schweigen verstehen, denn in den Worten, die nun geredet werden, könnten sie von ihrem neutralen „von Blut und Siegesrausch freien Standpunkt aus“ nicht umhin, Abwesenheit des feinen Humanitätsgefühls und Erbitterung zu erblicken. Um die Befprechung dieses wissenschaftlichen Gegenstandes in einer politischen Zeitung zu motiviren, heisst es zu Ende jener Erklärung, die objective Beobachtung führe zu dem bedeutungsvollen Schluss: selbst Männer der exacten Wissenschaft können die feinen Humanitätsgefühle einbüßen, sobald ihr Land von einer leidenschaftlichen Erregung bewältigt ist. Von dieser Seite betrachtet, sei diese Sache nicht nur für den Chemiker sondern für Jedermann belehrend und das bittere Gefühl, mit dem sie die Abhandlungen von Volhard und Kolbe gelesen, werde einem jeden freistehenden und objectiv anschauenden Manne verständlich.

Dem objectiv Anschauenden oder besser dem das Object wirklich Anschauenden dürfte es nicht wohl entgangen sein, dass meine Abhandlung „Die Begründung der Chemie durch Lavoisier“ abgedruckt ist im Juliheft dieses Journals, welches in den ersten Tagen des Juli im Buchhandel erschien und auf seinem Titelblatt deutlich die Bemerkung aufweist: „Geschlossen am 1. Juli.“

Am 1. Juli aber hatten wir in Deutschland von einem bevorstehenden Krieg mit Frankreich noch nicht den Schatten einer Ahnung.

Selbstverständlich war meine Abhandlung einige Zeit vor dem 1. Juli d. J. geschrieben; sie befand sich in der That schon am 1. Mai d. J. in Händen der Redaction dieses Journals. Ich könnte noch hinzufügen, dass der wesentlichste Inhalt meiner Abhandlung den Gegenstand zweier öffentlicher Vorträge bildete, mit welchen ich meine Vorlesungen für das Wintersemester 1869/70 im November 1869 einleitete.

Die Voraussetzung der russischen Chemiker, meine Abhandlung sei von Blutdurst und Siegesrausch hervorgerufen und beeinflusst, erweist sich sohin als gänzlich

irrig und der einzige Vorwurf, den mir dieselben machen, wird damit gegenstandlos.

Ueber den sachlichen Inhalt meiner Abhandlung verbreitet sich die Erklärung jener Herren nicht. Wenn dieselben sagen, meine Abhandlung sei wenig dazu angehan den Ruhm Lavoisier's erheblich zu verkleinern, so kann ich denselben nur beistimmen; eine solche Verkleinerung war auch nicht Zweck meiner Abhandlung. Ich habe den grossartigen und dauernden Einfluss Lavoisier's auf die Entwicklung unserer Wissenschaft nirgends bestritten, aber ich suchte eine Erklärung für die sonderbaren Widersprüche in der Geschichte dieses merkwürdigen Mannes, für die unverständlichen Fehler in die er versunken. Diese Erklärung schien mir darin gesucht werden zu müssen, dass Lavoisier kein Chemiker war. Man darf nur die Arbeiten Scheele's vergleichen mit denen Lavoisier's, um sogleich zu verstehen was hiermit gemeint ist: der erstere war geübt chemische Fragen zu stellen und sie auf experimentellem Wege zu lösen, der Andere verstand diese Kunst nicht. Dies ist nicht zu verwundern, da Lavoisier weder ärztliche noch pharmaceutische Bildung genossen hatte, die Chemie aber damals ausschliesslich in den Händen von Aerzten und Apothekern war. Wenn ich sage, Lavoisier war kein Chemiker, so ist dies kein Tadel oder Vorwurf, wohl aber giebt er den Schlüssel zum Verständniss der wissenschaftlichen Thätigkeit dieses ausgezeichneten Mannes.

Es ist auch nichts weniger als unerhört, dass die gänzliche Umgestaltung einer Wissenschaft von einem Dilettanten ausgeht; die Geschichte der Wissenschaften zeigt vielmehr, dass gar nicht selten der durchgreifendste Einfluss auf eine Wissenschaft ausgeübt wird von Männern, die, eben weil sie nicht vom Fach sind, von den althergebrachten, die Gedanken der Fachmänner beherrschenden Anschauungen der Schule frei bleiben und sich die volle Klarheit und Folgerichtigkeit des Denkens, die Unbefangenheit des Urtheils bewahren. So salten wir in unseren Tagen die wichtigste Umgestaltung der Mechanik ausgehen von

einem Arzte, Dr. J. R. Mayer, der weder Physiker ist, noch Mathematiker. Und ebenfalls in unseren Tagen erfuhr die Physiologie eine Umwälzung, nicht weniger durchgreifend und erfolgreich, als diejenige, welche Lavoisier in der Chemie bewirkte, durch einen Chemiker, der auf den Namen eines Physiologen nicht Anspruch macht, noch machen kann.

Was die Abhandlung Kolbe's¹⁾ „Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich“ anlangt, so verdankt dieselbe, ebensowenig wie die meinige, ihre Entstehung nationaler Feindseligkeit, Erbitterung und Siegesrausch, vielmehr ist ihre Beziehung zu der meinigen nicht zu verkennen. Einige Bemerkungen, welche ich über Wurtz' *Histoire des doctrines chimiques* in der Einleitung meiner Abhandlung machte, lenkten die Aufmerksamkeit des Hrn. Prof. Kolbe von Neuem auf diesen Gegenstand und veranlassten ihn zu einer sofortigen Kritik jener Schrift, deren erste Phrase der Geschichte der Chemie geradezu in's Gesicht schlägt. Die gedachten Herren sagen selbst, dass die russischen Chemiker diese Phrase mit Erstaunen gelesen hätten; Hr. Prof. Kolbe hat seinem Erstaunen Worte gelichen, was die russischen Chemiker nicht gethan haben, dies ist der Unterschied; es ist verständlich, dass die russischen Chemiker in jener Phrase keine Beleidigung finden, da zur Zeit Lavoisier's die russische Chemie noch keine Rolle in der Geschichte gespielt hat.

Wenn Prof. Kolbe darauf hindeutet, dass in Wurtz's Verfahren auch in der Wissenschaft zu Tage kommt, was der französischen Nation im Blute zu liegen scheint, nämlich Eroberung mit etwas Raub verbunden, so genügt eben jene Phrase „La chimie est une science française“ allein schon, um diese Andeutung zu rechtfertigen.

München, den 1. December 1870.

Jacob Volhard.

¹⁾ Ich stimme dem, was Hr. Prof. Volhard oben berichtigend sagt, vollkommen bei, und finde mich nicht bemüßigt, auf die vielen Ungereimtheiten in dem schülerhaften Elaborate der vier Petersburger Chemiker weiter etwas zu erwiedern.

H. Kolbe.

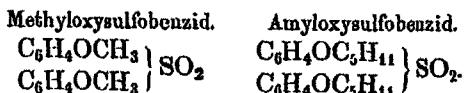
Ueber einige weitere Derivate von Oxysulfo-
benzid;

von

J. Annaheim.

(Vorl. Notiz.)

Wie durch Behandlung von Oxysulfobenzid mit Jodäthyl die in diesem Journal [2] 1, 14 von mir beschriebene Verbindung: $C_6H_4, OC_2H_5 \} SO_2$, das Aethyloxysulfobenzid, entsteht, so bildet sich durch ähnliche Behandlung des Oxysulfobenzids mit Jodomethyl und Jodamyl die entsprechende Methyl- und Amyl-Verbindung:



Das Methyloxysulfobenzid ist isomer mit dem von Cahours auf anderem Wege erhaltenen Sulfanisolid, ob vielleicht identisch, wird die spätere ausführlichere Untersuchung ergeben.

Es ist mir ferner gelungen, neben der früher von mir beschriebenen Chlorverbindung des Oxysulfobenzids die sehr schön krystallisirenden Bromverbindungen von Oxysulfobenzid und Aethyloxysulfobenzid darzustellen.

Wie das Aethyloxysulfobenzid wird sich auch die entsprechende Methyl- und Aethyl-Verbindung nitrieren lassen. Ich bin mit der Untersuchung dieser Körper eben beschäftigt, und hoffe die Resultate derselben bald ausführlicher mittheilen zu können.

Stuttgart, den 21. November 1870, Laboratorium des Hrn. Prof. Marx.

Ueber die chemische Constitution der Diglycolsäure und verwandter Verbindungen;

von

H. Kolbe.

Die Zusammensetzungswise der von Heintz¹⁾ vor zehn Jahren entdeckten, anfangs von ihm „Paräpfelsäure“ genannten Diglycolsäure, welche kurz darauf Wurtz²⁾ durch Oxydation des sogen. Diäthylenalkohols erhielt, ist verschieden interpretirt worden. Ich selbst³⁾ habe, da mich die Vorstellungen, welche Heintz⁴⁾ über ihre Constitution ausgesprochen hatte, nicht befriedigten, versuchweise die Hypothese aufgestellt, die Diglycolsäure möchte Oxymethyl-Malonsäure sein, d. h. zur Malonsäure in gleicher Beziehung stehen, wie die Oxymethyl-Essigsäure (Heintz's Methoxacetsäure) zur Essigsäure.

Heintz⁵⁾ hat diese Hypothese auf Grund neuer von ihm gemachter Versuche als unannehmbar verworfen, und ich selbst bin gegenwärtig der Meinung, dass die noch darzustellende Oxymethyl-Malonsäure mit der Diglycolsäure nicht identisch, sondern blos isomer ist.

Bei dem Versuche, meine jetzigen rectificirten Ansichten über die Zusammensetzungswise der Diglycolsäure und der verwandten Verbindungen darzulegen, befindet sich mich wieder in Verlegenheit deshalb, weil ich nicht weiss, und aus den von Heintz aufgestellten Formeln nicht zu entnehmen vermag, welche Gedanken diese Formeln ausdrücken sollen.

¹⁾ Dies. Journ. 79, 239, und 85, 267.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 136.

³⁾ Zeitschr. Chem. (1807) 10, 47.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 257 ff.

⁵⁾ Ebend. 147, 188.

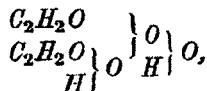
der Diglycolsäure u. verwandter Verbindungen. 387

Heintz stellt (Ann. Chem. Pharm. 130, 260) für die Diglycolsäure die Formel: $C_2H_2O\{O\}O\{H\}O$ auf, und spricht sich über deren Bedeutung mit folgenden Worten aus:

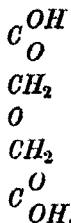
„Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass ich die Diglycolsäure als Glycolsäure: $C_2H_2O\{O\}O$ ansche, in welcher ein Äquivalent extraradikalener Wasserstoff's durch das einatomige Radical der Glycolsäure: $C_2H_2O\{H\}O$ vertreten ist, und da der extraradikale Wasserstoff desselben in der Diglycolsäure durch Metalle leicht ersetzt werden kann, so muss das Radical Aciglycolyl ($C_2H_2O\{O\}$) oder besser $CO\{H\}O$ als entferntes Radical dieser Säure angesehen werden.“

Es ist mir ungeachtet dieser Erläuterung schlechterdings unmöglich, die chemische Vorstellung, welche jene Formel der Diglycolsäure symbolisch ausdrückt, zu fassen, und ebenso wenig verstehe ich, was Heintz (Ann. Chem. Pharm. 147, 190 u. 191) über das Verhältniss seiner typischen Formel der Diglycolsäure zu der von Claus aufgestellten Structurformel sagt.

„Es ist klar,“ sagt er, „dass die Formel:



welche ich für die Diglycolsäure in Anwendung gebracht habe, und die, welche Claus aufstellt, nämlich die Structurformel:

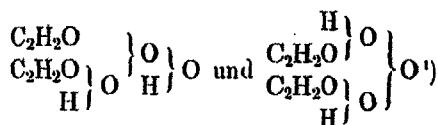


die als solche natürlich weiter reicht, bis zu der Grenze des überhaupt Darstellbaren, im Grunde dasselbe ausdrücken. (?) Wenigstens das steht fest, dass beiden Formeln zu entnehmen ist, dass in der Diglycolsäure ein Atom Sauerstoff die Bindung zweier gleicher Kohlenstoff enthaltender Atomcomplexe übernimmt. In der ersten Formel sind diese gleichen Atomcomplexe



erscheint das eine HO in jener von dem eigentlich dazu gehörenden $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ getrennt. Das ist indessen ganz nebensächlich (?) und durch die Art und Weise, wie die typischen Formeln aufgebaut zu werden pflegen, veranlasst etc."

Einen weiteren Commentar zu seinen Formeln gibt Heintz in derselben Abhandlung, S. 192, indem er für die aus dem Diglycolsäurediamid entstehende Diglycolsäure die Formeln:



aufstellt, und hinzufügt:

„Diese beiden Formeln für die Diglycolsäure drücken offenbar im Wesentlichen dasselbe aus (?), obgleich sie in der Form verschieden erscheinen.“

Ich bekenne, dass ich für solche Elasticität der Formulirungen kein rechtes Verständniss habe, und ich sehe mich dadurch ausser Stande, sie bei diesem Versuche, meine Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Diglycolsäure nicht allein durch Formeln auszudrücken, sondern auch durch Worte deutlich auszusprechen, weiter in Betracht zu ziehen.

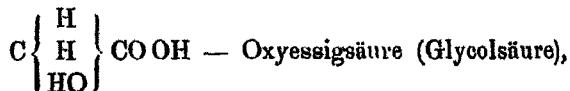
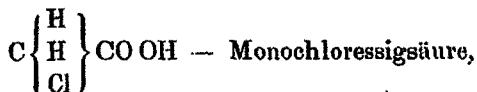
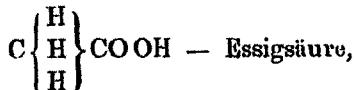
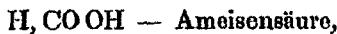
¹⁾ Diese Formel würde nach Heintz's Schreibweise, wenn ich darin nicht irre, der symbolische Ausdruck für die Zusammensetzung des mit der Diglycolsäure isomeren Glycolsäureanhydrids sein.

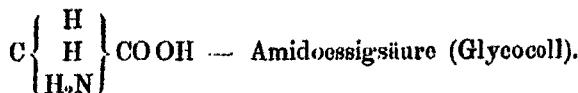
Von der, wie ich glaube, allgemein getheilten Vorstellung ausgehend, dass die Kohlensäure und die Ameisensäure das nämliche, aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff bestehende zweiwerthige Radical: CO besitzen, und dass die Ameisensäure Hydrocarbonsäure sei (die Formel: HCOOH gelte als symbolischer Ausdruck ihrer Beziehung zur Kohlensäure), betrachte ich die Essigsäure als Ameisensäure, welche an Stelle des einen Wasserstoffatoms das einwertige Methylradical enthält, und drücke diese Vorstellung durch die Formel: $(\text{CH}_3)\text{COOH}$ aus.

Bezüglich der Substitutionsprodukte der Essigsäure, z. B. der Monochloressigsäure, theile ich nicht die Vorstellung derer, welche, wie die Formel: $\text{CH}_2\text{Cl}\text{COOH}$ ausspricht, der Ansicht sind, dass darin Methylen und Chlor neben einander enthalten sind, sondern ich bin der Meinung, dass, wenn das Chlor in die Stelle des eliminierten Wassersoffatoms des Methyls eintritt, letzteres selbst als einwertige stabile Atomgruppe fortbestehen bleibt.

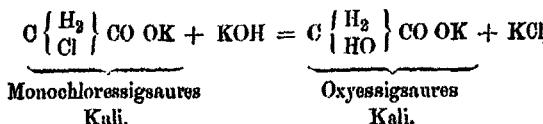
In gleichem Sinne betrachte ich die Glycolsäure als Oxyessigsäure, d. h. als Essigsäure, deren Methyl an Stelle von 1 At. Wasserstoff 1 At. Hydroxyl besitzt, das Glycocoll als Amidoessigsäure, d. i. Essigsäure, worin 1 At. Amid die Stelle von 1 At. Wasserstoff ihres Methyls einnimmt.

Ich habe nachstehende Formeln gewählt, um diese Vorstellungen auszudrücken:





Die Substituirung des Chlors der Monochloressigsäure durch Hydroxyl vollzieht sich nach folgender leicht verständlichen Gleichung:



Es versteht sich von selbst, dass das Chloratom in einem Molekül Monochloressigsäure nicht durch ein zweiwerthiges Radical substituiert werden kann. Dies schliesst aber die Möglichkeit nicht aus, dass zweiwerthige Radikale nicht zwei Atome Chlor in zwei Molekülen Monochlor-essigsäure sollten vertreten können.

Zu den Verbindungen dieser Art, welche in der anorganischen Chemie durch die Nordhäuser Schwefelsäure:

$(\text{SO}_2 > \text{O})^{\prime\prime} \text{OH}$ repräsentirt sind, gehört die Diglycolsäure.

Sie ist, wie die Monochloressigsäure und Oxyessigsäure, ein Substitutionsproduct der Essigsäure, mit dem Unterschiede, dass sie nicht wie jene von einem, sondern von zwei Molekülen Essigsäure derivirt.

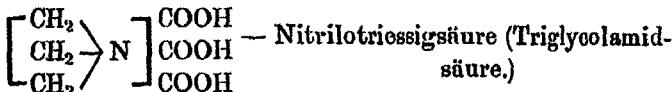
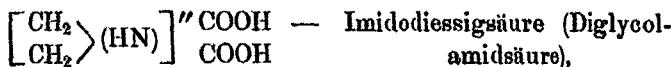
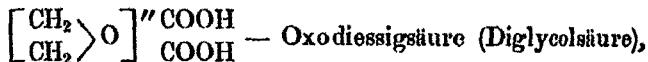
Ich betrachte sie als Diessigsäure, deren jedes ihrer zwei Methylatome an Stelle von 1 At. Wasserstoff die einwertige Hälfte eines Sauerstoffatoms enthält. Eben dieses untheilbare Sauerstoffatom ist es, welches die beiden substituirten Methylatome, und damit den ganzen Atomcomplex der zwei Atome Essigsäure zusammenhält.

In diesem Sinne bezeichne ich die Diglycolsäure als Oxo-diessigsäure¹⁾ und wähle die Formel: $\left[\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{O} \end{array} \right]^{\prime\prime} \text{COOH}$ zum symbolischen Ausdruck jener Vorstellung.

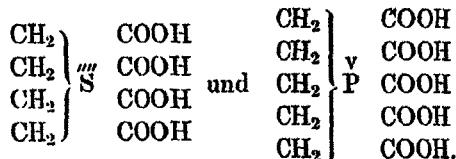
¹⁾ Ich umgehe hier absichtlich den Namen Oxydiessigsäure, weil derselbe zu einer Missdeutung Veranlassung geben könnte, da man

Die von Heintz Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure genannten Verbindungen sind der Oxodiessigsäure analog constituirte Derivate der Essigsäure. Erstere ist Imidodiessigsäure, d. i. Diessigsäure, worin das zweiwerthige Imid: NH dieselbe Rolle spielt, wie der zweiwerthige Sauerstoff in der Oxodiessigsäure, letztere ist dreibasische Nitrilo-Triessigsäure, nämlich dasjenige Derivat von drei Molekülen Essigsäure, welches an Stelle von je 1 At. Wasserstoff der drei Methylatome derselben je ein Drittheil des dreiwerthigen Stickstoffatoms als sie zusammenbindende substituirende Grösse enthält.

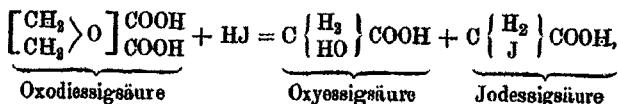
Folgende Formeln sollen diese Vorstellungen veranschaulichen:



Jene Zusammensetzungsverhältnisse eröffnen die Aussicht auf die Entdeckung noch anderer Verbindungen ähnlicher Constitution, unter diesen auch solcher, welche vier-, fünf- oder sechswerthige Elemente, in eben so vielen Essigsäuremolekülen je ein Methylwasserstoffatom substituiren, enthalten, z. B. einer vierbasischen Sulfuro-Tetraessigsäure und fünfbasischen Phosphor-Pentaessigsäure von der Zusammensetzung:

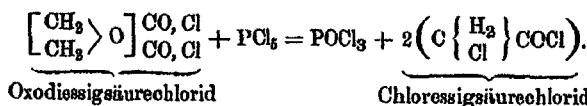


Fassen wir die Diglycolsäure im Sinne obiger Formeln als Oxodiessigsäure auf, so gewinnt die Annahme ziemliche Wahrscheinlichkeit, dass dieselbe bei Behandlung mit Jodwasserstoffssäure nicht direct in Oxyessigsäure und Essigsäure zerfällt, sondern dass sie durch Assimilation der Elemente von Jodwasserstoff sich zunächst in Glycolsäure und Jodessigsäure spaltet,



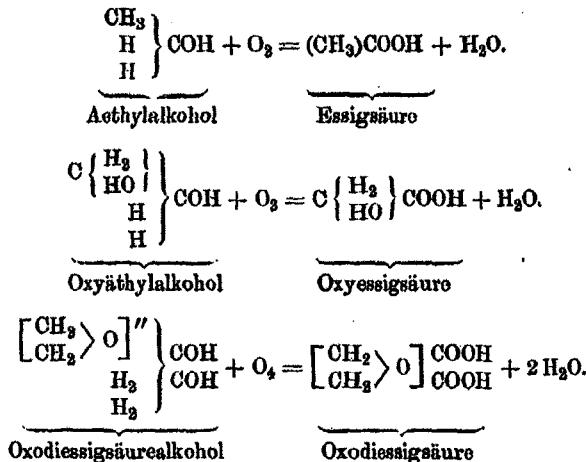
welche letztere dann mit mehr Jodwasserstoff sich in Jod und Essigsäure umsetzt.

Ferner ist zu erwarten, dass die Oxodiessigsäure von fünffach Chlorphosphor, wenn derselbe nicht im Ueberschuss vorhanden ist, zuerst in Oxodiessigsäurechlorid; $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{CO, Cl}$ übergeführt wird, und dass dieses bei weiterer Behandlung mit Chlorphosphor sich unter Bildung von Phosphoroxychlorid in zwei Moleküle Monochloressigsäurechlorid spaltet:



Ich lasse in meinem Laboratorium in dieser Richtung eben Versuche anstellen.

Wurtz hat bekanntlich die Diglycolsäure durch Oxydation der von ihm Diäthylenalkohol genannten Verbindung mittelst Platinschwarz und Salpetersäure gewonnen, und sie gilt seitdem als die zum Diäthylenalkohol in ähnlicher Beziehung stehende Säure, wie die Essigsäure dem Aethylalkohol, die Glycolsäure dem Oxyäethylalkohol gehört. Diese letzteren Beziehungen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Ob Wurtz's Diäthylenalkohol eben diese Zusammensetzung hat, glaube ich bezweifeln zu dürfen. Ich werde bei einer anderen Gelegenheit diesen interessanten Körper, wie überhaupt die Glycole eingehend besprechen, und darzulegen suchen, dass der Oxydationsprocess jenes Diäthylenalkohols zu Diglycolsäure weniger einfach verläuft, als obige Gleichung ausspricht.

Ueber die Zusammensetzung des Palmkernfettes;

von

A. C. Oudemans, jr.

Es ist allgemein bekannt, dass das orangefarbige Palmfett oder Palmöl von einer Palmsorte herstammt, welche an der ganzen westlichen Küste von Afrika wächst und von den Botanikern Avoira Elais (syn. *Elaeis guineensis*) genannt wird.

Die Eingebornen bereiten das Fett ausschliesslich aus dem Fruchtfleische, und zwar auf sehr unvollkommene

394 Oudemans: Ueber die Zusammensetzung

Weise; die harten vom Fruchtfleische befreiten Kerne werden von ihnen nicht benutzt und fanden bis vor wenig Jahren gar keine Verwendung. Jetzt werden sie auf den Schiffen, welche das Palmöl transportiren, in den Zwischenräumen zwischen den Füssern geborgen, auf diese Weise ohne viel Platz einzunehmen nach Europa übergeführt und daselbst ausgepresst. Je nach der mehr oder weniger sorgfältigen Bearbeitung bekommt man daraus ein fast weisses oder gelblich gefärbtes Fett in ziemlich grosser Menge.

In den letztvergangenen Jahren hat die Bereitung dieses Palmkern-Fettes einen so grossen Aufschwung genommen, dass dadurch ein sehr erheblicher Einfluss auf den Preis anderer Fettarten ausgeübt wird. Es wird vorzüglich bei der Seifenbereitung als Surrogat für das etwas theuerere Cocosfett benutzt.

Im Handel unterscheidet man je nach den Orten, woher sie kommen, verschiedene Arten Palmkerne; so z. B. Lagos-, Congo-, Aera-, Benin-, Loanda-, Shezbro-Palmkerne, u. s. w. Sie geben nicht alle ein gleich vorzügliches Fett.

Wir besitzen bisher nur wenige Angaben, den Fettgehalt der Palmkerne betreffend; und es scheint, dass derselbe im Allgemeinen sehr verschieden ist.

Von Prof. J. W. Gunning wurde vor einigen Jahren eine Untersuchung über den Fettgehalt der Palmnüsse in ihrem Ganzen unternommen.¹⁾ Er fand im Fruchtfleische 38 p.C. oraniengelbes, bei 26° schmelzendes Fett; in den Kernen nur 21 p.C. Fett. Die geschälten Kerne betrugen 20,2 p.C. und das Fruchtfleisch 28,7 p.C. der frischen Frucht. Nach einer mir von einem Fabrikanten gegebenen Mittheilung liefern die Palmkerne beim Pressen in der Fabrik 35—45 p.C. Fett.

Eine oberflächliche Untersuchung über die Beschaffenheit des Palmkernen-Fettes reicht hin, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass es in seiner Zusammensetzung vom

¹⁾ De Volksvlyt. Tydschrift voor nyverheid, landbouw, handel en Scheepvaart 1861. Blz. 247.

Palmöl abweiche; bisher aber ist über den Grund der Verschiedenheit beider Fette noch nichts bekannt geworden.

Dieser Umstand und die hohe Bedeutung der erwähnten Fettart für Handel und Industrie gaben mir Veranlassung, sie einer genauen chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Ergebnisse derselben sind im Folgenden zusammengestellt:

1 $\frac{1}{2}$, Kgrm. Palmkern-Fett wurden mit Kali verseift, und aus der Seife die Fettsäuren durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Nach dem Erkalten waren dieselben so fest geworden, dass sie von der unteren Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser gewaschen werden konnten.

Der grösste Theil (ungefähr) derselben wurde in einer verzinnten kupfernen Blase mit Wasser anhaltend destillirt, die übergehende Flüssigkeit vorsichtig abgekühlt und gesammelt. Dabei wurde stets für Ersatz des verdampfenden Wassers gesorgt.

Das etwa 4 Liter betragende wässrige Destillat bestand aus einer hellen, schwach nach flüchtiger Fettsäure riechenden Flüssigkeit (A), worauf eine relativ sehr geringe Menge einer festen Fettsäure (B) schwamm.

Die Flüssigkeit wurde mit Baryt gesättigt; dabei schied sich zugleich eine geringe Menge eines in Wasser kaum löslichen Bariumsalzes ab (C). Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt bis zu einem Volum von ungefähr 50 Cc. abgedampft. Beim Erkalten setzte sich eine sehr geringe Menge (einige Centigramme) eines krystallinischen Bariumsalzes ab, das, nach seinen Eigenschaften und seiner Löslichkeit in Wasser, nichts anderes sein konnte als Barium-Caprylat. Mit Salzsäure zersetzt lieferte es eine geringe Menge einer ölichen Säure, welche ganz den Geruch der Caprylsäure besass, bei starker Abkühlung erstarnte und bei + 10° wieder schmolz. Die Menge derselben war zu gering, um das Resultat durch eine Analyse zu bestätigen.

diese Weise von Oelsäure (deren Anwesenheit durch eine vorläufige Untersuchung constatirt war) zu trennen. Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden auf dem Filter bei einer niedrigen Temperatur (das Thermometer zeigte in der freien Luft, wo das Filter stand, + 3°) mit schwachem Weingeist ausgewaschen. Endlich wurde der Inhalt des Filters in Weingeist von 93 p.C. gelöst und nach der Heintz'schen Methode einer fractionirten Präcipitation mit Barium-Acetat unterworfen.

Die ersten Niederschläge lieferten Säuren, welche, nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist, folgende Schmelzpunkte zeigten:

Nr. 1	58°
„ 2	52°
„ 3	51°
„ 4	58°
„ 5	52°
„ 6	50°
„ 7	49°
„ 8	46°
„ 9	46°.

Die Säuren Nr. 10—22 krystallisirten nicht mehr aus Alkohol von 80 p.C. beim Erkalten aus, und zeigten beim Verdunsten der weingeistigen Lösung die eigenthümlichen Efflorescenzen, woran man die Laurinsäure erkennt.

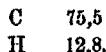
Nichts war natürlicher als die Voraussetzung, dass man es hier hauptsächlich mit einem Gemenge von Myristinsäure und Laurinsäure zu thun hatte; dennoch glaubte ich aus der Art des Krystallisirens und aus der geringen Löslichkeit der Säuren Nr. 1—6 schliessen zu müssen, dass sie jedenfalls auch Palmitinsäure enthielten.

Diese Vermuthung wurde bald bestätigt, als ich die Säuren Nr. 1—5 vereinigte, das Gemisch zweimal aus Alkohol krystallisierte und danach wieder durch fractionirtes Praecipitiren mit Magnesium-Acetat in verschiedene Theile trennte. Ich bekam jetzt folgendes Resultat:

A	Schmelzpunkt	58°
B	"	57°
C	"	58°
D	"	61°
E	"	61,5°
F	"	61°
G	"	60°
H	"	56°
I	"	52°
K	"	48°
L	"	45°

Der Umstand, dass die ersten Fettsäuren A, B, C und D nach dem Krystallisiren aus Alkohol einen desto niedrigeren Schmelzpunkt hatten, je nachdem sie aus früher präcipitirten Magnesium-Salzen stammten, that dar, dass diese ersten Säuren Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure in gewissem Verhältnisse sein mussten. Jedenfalls wird dies durch die Analyse der zusammen noch zweimal aus Alkohol krystallirten Säuren A und B bestätigt. Die gereinigte Säure schmolz bei 57°.

0,1718 Grm. davon gaben 0,4759 Grm. CO₂ und 0,2211 Grm. H₂O, oder



Nach Heintz gehört der Schmelzpunkt von 57° einem Gemenge von gleichen Theilen Stearinsäure und Palmitinsäure (C 75,6 — H 12,6) an.

In Bezug auf die Anwesenheit von Stearinsäure musste ich mit diesem Ergebnisse zufrieden sein; denn ich hatte keine Aussicht, durch eine nochmals unternommene Trennung der geringen zu Gebote stehenden Menge Material, reine Stearinsäure bereiten zu können.

Gehen wir jetzt zu den Säuren D—G über. Die Schmelzpunkte dieser Säureportionen zeigten schon zur Genüge, dass sie aus Palmitinsäure bestanden: was ausserdem durch die Resultate folgender Analysen bestätigt ward.

- 1) 0,1775 Grm. der Säure D gaben 0,4882 Grm. CO₂ und 0,2256 Grm. H₂O.

- 2) 0,2015 Grm. der Säure E gaben 0,5542 Grm. CO_2 und 0,2291 Grm. H_2O .
- 3) 0,2202 Grm. der Säure F gaben 0,6073 Grm. CO_2 und 0,2499 Grm. H_2O .
- 4) 0,2206 Grm. der Säure G gaben 0,6072 Grm. CO_2 und 0,2483 Grm. H_2O .

Hieraus berechnet man folgende Procente an C und H:

	1.	2.	3.	4.	$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{O}_2$
C	75,0	75,0	75,2	75,0	75,0
H	12,7	12,6	12,6	12,5	12,5

Ich habe mich vergeblich bemüht, in den verschiedenen Gemengen H—L und in den übrig gebliebenen Mutterlaugen Myristinsäure zu finden.

Jedesmal, wenn ich eine Säure, die unter 62° schmolz, von Neuem nach der Methode von Heintz behandelte, stiess ich auf Palmitinsäure und Laurinsäure. Wenn in dem Palmkern-Fette Trimyristin vorkommt (und dies ist mir nicht unwahrscheinlich), so ist es gewiss doch nur in geringer Menge darin vorhanden.

Es ist zuvor schon bemerkt worden, dass die Säuren aus den Barium-Salzen Nr. 10—22 aus starkem Weingeist beim Erkalten nicht krystallisirten. Nachdem ich auch darin vergeblich Myristinsäure gesucht hatte, blieb mir weiter Nichts zu thun, als darin mit Gewissheit Laurinsäure nachzuweisen. Dazu wurden die weingeistigen Lösungen der Säuren Nr. 10—22 gemischt, mit Kali gesättigt, die Seifenlösung auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft und das Residuum anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das mit dem Wasser Uebergegungene erwies sich als reine Laurinsäure. Es schmolz bei 43°, konnte nicht durch fractionirtes Präcipitiren mit Barium-Aacetat in heterogene Theile getrennt werden und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- 1) 0,1996 Grm. des Präparates gaben 0,5255 Grm. CO_2 u. 0,2180 Grm. H_2O .
- 2) 0,2020 Grm. gaben 0,5330 Grm. CO_2 und 0,2201 Grm. H_2O .
- 3) 0,2115 Grm. gaben 0,5561 Grm. CO_2 und 0,2300 Grm. H_2O .

400 Oudemans: Ueber die Zusammensetzung

Hieraus berechnet man folgende Procente an C und H:

	1.	2.	3.	$C_{18}H_{34}O_2$
C	71,8	71,9	71,7	72,0
H	12,1	12,1	12,1	12,0

Die Anwesenheit der Oelsäure wurde auf folgende Weise constatirt:

Ungefähr 200 Grm. Palmkern-Fett wurden verseift; die Seife wurde in Wasser gelöst und mit Blei-Aacetat präcipitirt. Die an der Luft getrockneten Bleisalze wurden mit Aether ausgezogen, und aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure das Blei als Bleichlorid niedergeschlagen; die ätherische Lösung von Oelsäure wurde im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade destillirt.

Ich erhielt so ein dickflüssiges Liquidum, das durch Einleiten von Salpetrigsäure-Anhydrid bald fast ganz erstarre; die breiige Masse, einige Male aus Weingeist kry stallisirt, lieferte eine weisse krystallinische Säure, die in allen Eigenschaften mit Elaidinsäure übereinstimmte. Sie schmolz bei 45° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2070 Grm. gaben 0,5893 Grm. CO_2 und 0,2280 Grm. H_2O .

	Gef.	$C_{18}H_{34}O_2$
C	76,6	76,6
H	12,2	12,1

Aus dem oben Mitgetheilten erhellt, dass das Palmkern-Fett hauptsächlich aus Glyceriden der Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure besteht, und nur sehr geringe Mengen von Tricaprin, Tricaprylin und Tricaproin (vielleicht auch von Trimyristin) enthält.

Es schien mir wünschenswerth, wenn auch nur annähernd, die relative Menge der wichtigsten Bestandtheile zu bestimmen. Dazu habe ich mich folgender Methode bedient:

1) Einige Gramme des Fettes wurden verseift; die Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die ganze

Flüssigkeit jetzt mit einem Ueberschuss von Natrium-carbonat auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde noch ein paar Stunden bei 120° getrocknet, gepulvert und mit warmem absolutem Alkohol erschöpft. Die vereinigten filtrirten alkoholischen Lösungen konnten nichts anderes enthalten, als die gesammten Natriumsalze der Fettsäuren nebst Glycerin. Sie wurden mit ein wenig Wasser vermischt, um die beim Erkalten ausgeschiedene gallertartige Seife zu lösen, und mit Bleiacetat niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und unter einem Exsiccator vollkommen getrocknet. Jetzt wurde die Masse mit trocknem und reinem Aether erschöpft, die ätherische Lösung durch ein bei 100° getrocknetes Filter gegossen, und letzteres mit reinem Aether sorgfältig ausgewaschen.

Das Filtrat wurde verdampft, und der auf 100° getrocknete Rückstand als Blei-Oleat in Rechnung gezogen. Das Filter bei 100° getrocknet und gewogen, zeigte eine Gewichtszunahme den relativen Gehalt von Bleisalzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ anzeigen.

2) Die eben genannten Bleisalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ wurden durch Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedenen Fettsäuren durch Lösen in Aether von Bleichlorid getrennt. Weiter wurde das Gewicht der gelüsten Säuren durch Verdampfen und Trocknen auf 100° bestimmt und die ganze Menge derselben in einer Retorte so lange mit Wasser destillirt, als noch Flüchtiges überging. Diese Operation dauerte einige Tage, wiewohl nur etwa 2 Grm. der rohen Masse in die Retorte gebracht wurden.

Das Destillat (Laurinsäure mit Spuren von Capron-, Capryl- und Caprinsäure enthaltend) wurde mit einem Ueberschuss von Kali verdampft, die Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Fettsäure durch Schütteln mit Aether abgesondert.

Durch Verdampfen der ätherischen Lösung und Trocknen bei 80° wurden die reinen Fettsäuren gewonnen.

Auf diesem Wege erfuhr ich also die relative Menge der flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren, welche

402 Oudemans: Ueber die Zusammensetzung etc.

letztere nach Schätzung aus $\frac{1}{8}$ Stearinsäure und aus $\frac{7}{8}$ Palmitinsäure bestanden.

Ich lasse die Ergebnisse der Untersuchung folgen:

I. Blei-Oleat gefunden	1,066,
Bleisalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ gefunden . . .	3,100.
II. Fettsäure $C_nH_{2n}O_2$ gewogen	1,806,
Flüchtige Fettsäuren, durch Destillation mit Wasser daraus erhalten	1,089.

Nimmt man an, dass das Palmkern-Fett aus neutralen Glyceriden besteht, so folgt:

1) dass die Menge (3,100) der Bleisalze von $C_nH_{2n}O_2$ aus 1,758 Grm. Blei-Laurat und 1,342 Grm. Blei-Palmitat plus Blei-Stearat bestand,

2) dass mit der gefundenen relativen Menge der Bleisalze folgende relative Menge von Glyceriden correspondiren:

$$\begin{aligned} 1,066 \text{ Grm. Blei-Oleat} &= 0,817 \text{ Tri-Olein}, \\ 1,758 \text{ „ Blei-Laurat} &= 1,236 \text{ Tri-Laurin}, \\ 1,342 \text{ „ Blei-Palmitat } &\} = 1,009 \text{ Tri-Palmitin} + \text{Tri-} \\ &\quad + \text{Blei-Stearat } \} \text{ Stearin.} \end{aligned}$$

Der Prozentgehalt des Fettes an den verschiedenen Hauptbestandtheilen ist dann folgender:

Tri-Olein . . .	26,6 p.C.
Tri-Stearin	
Tri-Palmitin	
(Tri-Myristin?)	
Tri-Laurin	
Tri-Caprin	
Tri-Caprylin	
Tri-Caproin	

33,0 „

40,4 „

Diese Rechnungsweise mag vielleicht bedenklich scheinen, wenn man erwägt, dass ich die Menge der Stearin-säure nur nach einer rohen Schätzung zu 78 angenommen und dass ich auch alle flüchtigen Fettsäuren als Laurin-säure betrachtet habe.

Man überzeugt sich jedoch leicht, dass ein grosser Fehler, der bei dieser rohen Schätzung gemacht wird, auf das letztere Resultat nur wenig influiert und bei einer Analyse, wie ich sie hier vorgenommen habe, gar keine Bedeutung hat. So stellt sich heraus, dass wenn man die ganze Menge der nicht flüchtigen Fettsäuren als Stearinäure in Rechnung bringt, die relativen Mengen sich in folgender Weise ändern:

Tri-Olën etc. 27,0 p.C.
Tri-Stearin etc. 31,7 „
Tri-Laurin etc. 41,3 „

Delft, März 1870.

Ueber das Leuchten des Phosphors;

von

W. Müller in Perleberg.

(Aus Pogg. Annalen 141, 95 ff.)

Wenn auch die zuletzt über diesen Gegenstand veröffentlichten Untersuchungen in ihren Resultaten nicht mehr auseinander gehen, so erschien es doch nicht unfruchtbar in abgeänderten Versuchen von Neuem auf denselben einzugehen, weil die der heutigen entgegenstehende Ansicht durch so bedeutende Forscher wie Berzelius und Marchand vertreten ist.

Der leichteren Uebersicht wegen sei der Stand der Dinge hier noch einmal kurz dargelegt. Berzelius sprach zuerst die Ansicht aus, um das Leuchten im luftleeren Raume und in sauerstoffgasfreien Gasen zu erklären, dass neben der langsamen Oxydation des Phosphors auch die Verdunstung eine Ursache des Leuchtens sei. Fischer¹⁾ dagegen führte alles Leuchten auf Oxydation zurück und erklärte eine Beimengung von Sauerstoff in allen Gasen

¹⁾ Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 1, 496.

zum Leuchten des Phosphors für nothwendig. Marchand¹⁾ kam in Folge einer neuen Untersuchung auf die Ansicht von Berzelius zurück. Er brachte Wasserstoff im Ruhezustand und strömend mit Phosphor zusammen und sah den letzteren stets leuchten, dasselbe geschah im Torricelli'schen Vacuum. Auch fand Marchand den Phosphor noch im Sauerstoffgase bei einer Temperatur von — 12° leuchten, während J. Davy angegeben hatte, dass im Sauerstoffgase und in vierfach verdichteter Luft bei gewöhnlicher Temperatur kein Leuchten stattfinde.

Graham machte ferner die Entdeckung, dass eine geringe Menge vieler namentlich leicht oxydirbarer Gase der atmosphärischen Luft beigemengt, das Leuchten und die Oxydation in derselben aufhält, und er sah die Ursache davon bei den Gasen von der erwähnten Eigenschaft in der concurrirenden Anziehung, welche dieselben auf den Sauerstoff ausüben.

Schrötter²⁾ wiederholte Marchand's Versuch mit ganz entgegengesetztem Erfolge, er konnte im Torricelli'schen Vacuum selbst bei der Sublimation des Phosphors kein Leuchten beobachten. Ebenso unterblieb das Leuchten beim Wasserstoffgase, wenn dasselbe vorher mit Kupferspänen erhitzt war.

Meissner³⁾ fand ebenfalls den Phosphor im Torricelli'schen Vacuum nicht leuchtend, auch über denselben hinströmende von Sauerstoffgas freie Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure zeigten die Erscheinung nicht.

Der Zweck der nachfolgend beschriebenen Versuche war nun einerseits nach der Ursache des Leuchtens vom Phosphor überhaupt zu forschen, andererseits sollte das Verhalten des Phosphors zu reinem Sauerstoff, zu Gemengen desselben mit indifferenten Gasen, sowie zu den das Leuchten hindernden Stoffen geprüft werden.

¹⁾ Dies. Journ. 50, 1.

²⁾ Wien. Acad. Ber. 9, 414.

³⁾ Nachr. d. Königl. Ges. d. Wissenschaft. zu Göttingen 1862, 213.

Der zu den Versuchen benutzte Phosphor war aus käuflichem durch Destillation erhalten, er bildete in Berührung mit atmosphärischer Luft sofort weisse Nebel und leuchtete stark. Wurde ein solcher Phosphor in eine Atmosphäre von etwa 50 Cc. Wasserstoffgas, welches nach der gewöhnlichen Methode aus Zink und Schwefelsäure hergestellt war, hineingebracht, so leuchtete er jedes Mal mehrere Stunden lang. Es wurde nun der Versuch gemacht, dem Wasserstoff vor dem Zusammentreffen mit Phosphor allen etwa beigemengten Sauerstoff durch eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure zu entziehen. Zu dem Zwecke wurde ein kleiner Glaskolben mit der Auflösung gefüllt, unter Wasser umgestürzt und dann die Kupferlösung zum Theil durch Wasserstoff verdrängt. Der Wasserstoff blieb so in einer grossen Fläche mit dem Kupferchlorür in Berührung, und dieselbe wurde auch durch öfteres Umschütteln noch vermehrt. 7 Stunden später wurde eine an einen Draht befestigte Phosphorkugel von unten durch die Flüssigkeit hindurch in das Wasserstoffgas gebracht, es zeigte sich sogleich ein lebhaftes Leuchten. Der Versuch wurde noch zwei Mal wiederholt, das Resultat blieb dasselbe.

Darauf wurde eine Abänderung dahin getroffen, dass als Sauerstoff entziehendes Mittel frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat zur Verwendung kam. Der vorher benutzte Glaskolben wurde durch Vermischen einer ziemlich concentrirten Eisenvitriollösung mit Kalilauge, mit einem dicken Brei des Hydrates, angefüllt, welchen Brei dann später das zugegebene Wasserstoffgas zum Theil verdrängte. Nach 4 Stunden wurde eine an einen Glasstab angeschmolzene Phosphorkugel in das Wasserstoffgas hingeführt und jetzt war gar kein Licht zu bemerken. Herausgenommen und an die Luft gebracht, leuchtete der Phosphor ganz lebhaft. Auch als in einem neuen Versuche das Wasserstoffgas nur 2 Stunden mit dem Oxydul zusammen gewesen war, konnte bei der Berührung mit Phosphor keine Spur von Licht wahrgenommen werden.

In einem dritten Versuche waren 100 Cc. Wasserstoff mehrere Stunden mit Eisenoxydulhydrat in Berührung,

406 Müller: Ueber das Leuchten des Phosphors.

eine Phosphorkugel wurde hinzugebracht, ohne dass ein Leuchten sich bemerklich machte, und nun wurde eine Luftblase von ungefähr $\frac{1}{10}$ Cc. zugegeben. Sofort zeigten sich hell leuchtende Wolken und deutliche Nebel, auch $\frac{1}{4}$ Stunde später waren noch leuchtende Wolken zu bemerken, nach einer halben Stunde war alles dunkel. Als eine grössere Quantität Luft zu dem Wasserstoff hinzutrat, zeigte sich zuerst eine helle Wolke, dann sogleich ein starkes Leuchten an der Oberfläche des Phosphors.

Bei einem folgenden Versuch, wo ebenfalls 100 Cc. Wasserstoff verwandt waren, wurde in ähnlicher Weise wie bei früheren Versuchen von Berthollet und Davy der Phosphor, nachdem er längere Zeit in der Wasserstoffatmosphäre gehalten war, aus derselben entfernt und jetzt erst $\frac{1}{10}$ Cc. Luft zugesetzt. Wiederum bildeten sich leuchtende Wolken, die erst nach einiger Zeit verschwanden. Ein zweiter Zusatz von $\frac{1}{10}$ Cc. Luft bewirkte ein einmaliges Aufleuchten, dann war es dunkel und weitere Zusätze von Luft brachten gar keine Lichtentwickelung mehr hervor.

Aus diesen leicht ausführbaren Versuchen geht auf das Bestimmteste hervor, dass die Oxydation die alleinige Ursache des Leuchtens ist. Es zeigt sich, dass eine sehr geringe Menge Sauerstoff im Stande ist, die Erscheinung selbst auf längere Zeit hervorzurufen, und darin liegt die Erklärung für die entgegengesetzten Resultate früherer Untersuchungen. Jedesmal mischen Phosphordämpfe dem Wasserstoffgas sich bei, wie der letzte Versuch besonders deutlich darthut, aber diese Verdunstung geht ohne jede Lichterscheinung vor sich, erst der Zutritt von Luft bewirkt Verbrennung und Leuchten und zwar führt die Art der Erscheinung sowohl wie namentlich auch die letzten Versuche darauf, *in dem verbrennenden Phosphordampfe die alleinige Ursache des Leuchtens zu suchen*.

J. Davy beobachtete, dass der Phosphor mit Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck zusammen gebracht nicht leuchtet, und über die langsame Oxydation wird

angegeben¹⁾), dass sie in reinem Sauerstoffgase weit weniger lebhaft erfolgt, als in der Luft und in anderen Gemengen.

Um nun von der Lebhaftigkeit dieser Oxydation eine Vorstellung zu bekommen, wurde Phosphor in einer durch Wasser abgespererten Retorte mit einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgase umgeben. Es war durchaus kein Licht oder Nebel zu bemerken, ebensowenig eine Abnahme im Volumen des Gases, obgleich der Versuch wochenlang fortgesetzt wurde. Als darauf die Retorte aus dem Wasser herausgenommen wurde, so dass die Luft frei einströmen konnte, fing der Phosphor nach einiger Zeit an zu leuchten, und es bildeten sich Nebel. Eine Wiederholung des Versuchs hatte denselben Erfolg. Dann wurde von Neuem Sauerstoff aus chlorsaurem Kali entwickelt und durch eine Glasröhre geleitet, in der sich ein Stück vorher an der Luft stark leuchtenden reinen Phosphors befand, und die Röhre schliesslich an beiden Enden zugeschmolzen. Diese Röhre blieb der Zimmertemperatur von etwa 16° ausgesetzt vom 11. October bis zum 31. December, am letzteren Tage wurde sie unter Wasser geöffnet, und wiederum zeigte sich in der Gasmenge keine Abnahme, beim nachherigen Hinzutreten von Luft begann das Leuchten und die Nebelbildung.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass *der Phosphor durch Sauerstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen gar nicht oxydiirt wird.*

Schweigger wie J. Davy geben an, dass der Phosphor in dem durch die Luftpumpe oder durch Beimengung fremder Gase verdünnten Sauerstoffgase bei gewöhnlicher Temperatur leuchtet und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je grösser die Verdünnung ist.²⁾

Um den Grad der Verdünnung, bei welchem das Leuchten beginnt, für die gerade vorhandene Temperatur von 10—11° kennen zu lernen, wurde möglichst sorgfältig dargestellter Sauerstoff mit feuchtem Phosphor in

¹⁾ Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 1, 489.

²⁾ Schweigger's Journal, 40, 16.

eine oben zur Aufnahme des Phosphors rechtwinkelig umgebogene und durch Quecksilber abgesperrte Glasröhre gebracht. Durch Heben und Senken der Röhre war also der Druck beliebig zu ändern. Bei den nicht leicht zu vermeidenden kleinen Veränderungen der Temperatur und bei der Schwierigkeit den Anfang des Leuchtens sofort wahrzunehmen, wurde eine grosse Genauigkeit für das Endresultat nicht erwartet, indessen gestaltete sich der Versuch günstiger als vermutet war. Das Leuchten des Phosphors wurde zuerst beobachtet als das Quecksilber in der Glasröhre 35 Cm. über das Niveau des absperrnden Quecksilbers gestiegen war, so dass bei dem vorhandenen Barometerstand der Druck ungefähr 41 Cm. betrug. Durch Abkühlung des Phosphors dadurch, dass ein wenig Schnee auf die Glasröhre gelegt wurde, wurde das Licht sehr bald zum Erlöschen gebracht, kurze Zeit nach Entfernung des Schnees zeigte es sich wieder. Nun wurde das Quecksilber in der Glasröhre bis auf 30 Cm. heruntergebracht und 12 Stunden auf dieser Höhe erhalten. Das Leuchten wurde dadurch bald beendigt, auch die Nebel verschwanden und das Volumen des Sauerstoffs blieb während der ganzen Zeit ungeändert. Es fand also entschieden keine Einwirkung statt, und sie wurde ebenso wenig bemerkt, als das Quecksilber auf eine Höhe von 32 Cm. gebracht war und bei einer Temperatur von 10° mehrere Stunden in derselben verblieb. Bei einem Quecksilberstand von 33 Cm. zeigte sich dann der Phosphor in zwei aufeinander folgenden Versuchen leuchtend, und ein Gegendruck von 34 Cm. Quecksilber liess die vorhandenen circa 10 Cc. Sauerstoff in mehreren Stunden bis auf einen ganz geringen Rückstand verschwinden. Unter Berücksichtigung der Tension des mit dem Sauerstoff gemengten Wasserdampfes ergiebt sich somit, dass bei der genannten Temperatur das Leuchten des Phosphors beginnt, wenn der Sauerstoff ungefähr um $\frac{1}{6}$ seines Volumens ausgedehnt ist.

Um die Wirkung beigemengter, indifferenter Gase zu prüfen, wurde Phosphor in einer einerseits zugeschmolzenen, anderseits durch Wasser abgesperrten Glasröhre mit

10 Zoll (Cubikzoll? d. Red.) Sauerstoff zusammengebracht. Der Wasserstand hielt sich mehrere Wochen unverändert, dann wurde 1 Zoll Wasserstoff zugesetzt. Dabei zeigte jede Blase des in der Glasröhre aufsteigenden Wasserstoffgases ein lebhaftes Leuchten, und in dem abgesperrten Sauerstoffgase kamen Nebel zum Vorschein, die erst nach einiger Zeit verschwanden. Der Wasserstand blieb indessen auch jetzt 5 Tage lang in derselben Höhe. Ein zweiter Zoll Wasserstoff zeigte dasselbe Leuchten beim Aufsteigen und dieselben Nebel in dem abgesperrten Gasgemenge, am folgenden Tage wurden $\frac{1}{8}$ Zoll Wasserstoffgas zugegeben, und die Erscheinungen wiederholten sich. Als jetzt aber bald nachher noch $\frac{1}{8}$ Zoll Wasserstoff in der Glasröhre aufstiegen, zeigte sich das Leuchten erst in der Nähe der oboren Wasseroberfläche. Die Phosphordämpfe haben sich also, ohne sich zu oxydiren, in der Sauerstoffatmosphäre ausgebreitet — eine schon von Berthollet und J. Davy beobachtete Erscheinung — sie sind dann von dem Wasser absorbiert und werden durch die das Wasserstoffgas verunreinigende Luft oxydiert. Es tritt das recht deutlich durch die letzten Versuche hervor; wenn in kurzer Zeit mehrmals nach einander Wasserstoff zugegeben wird, so leuchten nur die ersten Blasen *wenig* in der Glasröhre; durch sie wird der wenige hierher gelangte Phosphor oxydiert, die später aufsteigenden Blasen leuchten erst in der Nähe der mit Phosphordämpfen gesättigten Gasatmosphäre; hier ist natürlich die Menge des absorbierten Phosphors am grössten und ausserdem am wenigsten oxydiert, da der hierher gelangende Wasserstoff vorher schon von der beigemengten Luft abgegeben hat.

Da die Löslichkeit des Phosphors oder vielleicht besser der Phosphordämpfe in Wasser und das Leuchten eines solchen Wassers bei Zutritt von Luft nicht bei früheren Angaben verzeichnet gefunden wurde, so war dieser Punkt einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Wasser, in welchem Phosphor einige Zeit gelegen hatte, leuchtete beim Einblasen von warmer atmosphärischer Luft oder besser von mit Luft verunreinigtem Wasserstoff, welcher als vorzüg-

liches Reagens auf freien Phosphor empfohlen werden kann. Als ein Stück Phosphor in eine Retorte gegeben, dieselbe mit Wasser gefüllt und unter Wasser umgestürzt wurde, zeigten bald nachher in dem Halse der Retorte aufsteigende Wasserstoffblasen gar kein Licht, wie auch ein zweiter Versuch bestätigte. Nachdem der Phosphor selbst nur einige Stunden lang in dem Wasser gelegen hatte, wurden die eintretenden Wasserstoffblasen beim Aufsteigen hell leuchtend. Weil bei einem nachträglich angestellten Versuche das Leuchten nach 6 stündiger Berührung des Wassers mit dem Phosphor nicht zu bemerken war, so wurde bei drei Wiederholungen desselben zwei Tage gewartet, bevor Wasserstoff eingeleitet wurde, und nun dauerte das Leuchten der nach einander aufsteigenden Blasen lange Zeit fort, während die ganze Oberfläche des Wassers im Innern der Retorte von Zeit zu Zeit erglühte. Um indessen jeden Zweifel, dass etwa mechanisch fortgerissene Phosphortheilchen hier wirksam wären, zu beseitigen, wurde noch das folgende Experiment versucht. Ein Theil eines gut leuchtenden Wassers¹⁾ wurde in ein Probienglas filtrirt, das letztere durch Wasser abgesperrt und dann Wasserstoffblasen zugeleitet. Auch jetzt zeigte sich deutliches Leuchten, und der sich oben sammelnde Wasserstoff war voll von Nebeln. Es war somit die Löslichkeit des Phosphors in Wasser erwiesen.

Bei der Fortsetzung des erwähnten Versuchs zeigte sich bei erneutem Zusatz von Wasserstoff immer wieder das Leuchten im Wasser, aber die Oxydation des ursprünglich angewandten Sauerstoffs war auch durch Beimengung des fünffachen Volumens an Wasserstoff nicht zu erzielen. Als schliesslich noch das doppelte Volumen Stickstoff zugegeben wurde, verschwand der vorhandene Sauerstoff unter starkem Leuchten.

¹⁾ Man verschafft sich dasselbe recht zweckmässig aus dem Sperrwasser einer Retorte, in der sich Wasserstoff in Berührung mit Phosphor befindet. Das Wasser der Vorlage selbst ist weniger geeignet, es scheint den Phosphor und zwar sehr schnell an die äussere Luft abzugeben oder zu oxydiren.

Von Neuem wurde gut leuchtender Phosphor mit Sauerstoff und der vierfachen Menge Stickstoff zusammengegeben. Dieser Stickstoff war durch Erhitzen von Phosphor in atmosphärischer Luft erhalten. Auffallender Weise war auch jetzt in mehreren Tagen weder Leuchten, noch irgend eine Veränderung zu bemerken.

Dieser Versuch wurde zweimal wiederholt und dabei der Sauerstoff mit der vierfachen und fünffachen Menge des in der erwähnten Weise dargestellten Stickstoffs gemengt. Der Erfolg war derselbe, der Phosphor blieb dunkel und das Gasvolum unverändert.

In abgeänderter Weise wurde darauf Stickstoff durch langsames Verbrennen von Phosphor aus atmosphärischer Luft bereitet. Derselbe wurde mit $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und der gleichen Menge seines Volumens Sauerstoff gemengt mit Phosphor zusammen gebracht. In allen vier Fällen bildeten sich sofort Nebel unter Leuchten des Phosphors, und der Sauerstoff verschwand vollständig.

Die abweichenden Resultate der beiden Versuchsreihen wurden in einer die Verbrennung hindernden Beimengung des durch Erhitzen gewonnenen Stickstoffs, in gleichzeitig gebildetem Phosphorwasserstoff, vermutet, da die Bedingungen für das Entstehen dieses Gases gegeben waren, indem dasselbe nach den Erfahrungen von J. Davy beim Erhitzen phosphoriger Säure und Wasser sich entwickelt. In der That wurde auch die Anwesenheit eines das Leuchten hindernden Gases in dem fraglichen Stickstoff nachgewiesen, denn eine geringe Menge desselben zu einem abgesperrten Luftvolumen, in welchem stark leuchtender Phosphor lag, zugemischt, bewirkte das sofortige Erlöschen des Phosphors.

Derselben Ursache wurde das Ausbleiben des Leuchtens in folgendem wie auch in dem oben erwähnten analogen Falle zugeschrieben. Ein Stückchen Phosphor war einige Tage mit Sauerstoff in Berührung gewesen und es wurde bei gewöhnlicher Temperatur gewonnener Stickstoff portionsweise bis zum mehrfachen Volumen des Sauerstoffs zugesetzt, ohne dass irgend eine Änderung eingetreten

412 Müller: Ueber das Leuchten des Phosphors.

wäre. Der unter Einwirkung des Lichts aus Phosphor und Wasser entstehende Phosphorwasserstoff¹⁾) wird hier die Oxydation verhindern.

Bei Feststellung desjenigen Verhältnisses von Sauerstoff und Stickstoff, bei welchem unter gewöhnlichen Umständen die Oxydation des Phosphors erfolgt, wurden anfänglich ganz widersprechende Resultate erhalten.

Bei einer Temperatur von 17° wurde an einem Gemenge aus einem Raumtheil Stickstoff und zwei Raumtheilen Sauerstoff in dem einen Falle durchaus keine Einwirkung wahrgenommen, in dem anderen verschwand der Sauerstoff vollständig, ja selbst Gemenge aus 4 Ce. Stickstoff und 11 $\frac{1}{4}$ Ce. Sauerstoff, aus 2 $\frac{1}{2}$ Ce. Stickstoff und 12 $\frac{3}{4}$ Ce. Sauerstoff verloren ihren Sauerstoff vollständig.

Es richtete sich die Aufmerksamkeit nun auf die Beschaffenheit des angewandten Sauerstoffs. Derselbe war aus chlorsaurem Kali zum Theil mit, zum Theil ohne Anwendung von Braunstein hergestellt. Nach den Angaben von Vogel²⁾ und von Poggendorff³⁾ ist diesem Sauerstoff Chlor beigemengt, durch Chlor aber konnte die chemische Thätigkeit eingeleitet und durch möglicher Weise gebildetes Ozon fortgesetzt werden. Aus einer Reihe verschiedenartiger Versuche spricht der folgende bestimmt zu Gunsten der Ansicht, dass ein Theil des benutzten Gases zum Phosphor eine stärkere Verwandtschaft hat.

23 $\frac{1}{4}$ Ce. Sauerstoff, die durch Erhitzen von mit Braunstein nicht vermengtem chlorsaurem Kali gewonnen waren, wurden, durch 2 $\frac{1}{2}$ Ce. Stickstoff verdünnt, mit Phosphor zusammengebracht. Der Phosphor fing an zu leuchten und das Gasvolumen nahm ab. Nach 19 Stunden waren 2 $\frac{1}{2}$ Ce. des Gases verschwunden, nach 29 Stunden 2 $\frac{1}{2}$ Ce. und das Leuchten war jetzt sehr schwach geworden, nach 43 Stunden 3 Ce. und das Leuchten hatte vollständig aufgehört.

¹⁾ Gmelin, 5. Aufl., 1, 588.

²⁾ Report. Pharm. [3] 3, 145.

³⁾ Pogg. Ann. 77, 17.

In den folgenden 24 Stunden war nicht die geringste Veränderung mehr zu bemerken und eben so wenig in den nächsten 16 Tagen, während das Volumen des Stickstoffs auf mehr als das Vierfache vom Volumen des vorhandenen Sauerstoffs gebracht war.

Durch die Annahme, dass dem von J. Davy in verschiedenen Versuchen benutzten Sauerstoffgase, welches thatsächlich zu verschiedenen Zeiten bereitet wurde, bald Chlor beigemengt war, bald nicht, klärt sich die sonst unbegreifliche Thatsache, dass der Phosphor in dieser Atmosphäre bald gar nicht leuchtete, bald schwach, bald ein sehr helles Licht verbreitete, in der einfachsten Weise auf.

Es war zu erwarten, dass chlorhaltiger Sauerstoff durch längeres Stehen bei Wasserabsperrung rein werden müsste, und in der That zeigte ein solcher Sauerstoff mit Stickstoff und Phosphor zusammengebracht nichts von dem eben beschriebenen Verhalten. Daher wurde fernerhin nur Sauerstoff verwandt, der in der bezeichneten Weise gereinigt war.¹⁾

4,6 Cc. Sauerstoff mit 7,6 Cc. Luft gemengt, so dass im Ganzen gleichviel Sauerstoff und Stickstoff vorhanden war, brachten nach kurzer Zeit den Phosphor zum Leuchten und zur Nebelbildung. Jetzt wurde ein dem vorhandenen nahezu gleiches Volumen an Sauerstoff zugesetzt, nämlich 6,5 Cc., die Gase durch wiederholtes Schütteln gemengt und wieder mit dem Phosphor zusammengebracht, es zeigte sich nicht die geringste Einwirkung. Als allmählich bis 7,6 Cc. Luft zugegeben wurden, begann die Oxydation des Phosphors von Neuem. Eine geringe Abkühlung der Glasröhre durch Wasser unterbrach dieselbe, ein schwaches Erwärmen der abgekühlten Röhre durch Anfassen mit der Hand liess sie sofort wieder beginnen. Somit schien für die vorhandene Temperatur von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ die Menge des Stickstoffs eben ausreichend, um den Sauer-

¹⁾ Auch bei dem oben beschriebenen Versuche mit Sauerstoff und Phosphor über Quecksilber hatte der Sauerstoff einige Zeit über Wasser gestanden.

414 Müller: Ueber das Leuchten des Phosphors.

stoff zur Einwirkung zu bringen. Es waren aber auf 9 Cc. Stickstoff 13,5 Cc. Sauerstoff vorhanden oder auf 1 Raumtheil Stickstoff 1,5 Raumtheile Sauerstoff. In einem anderen Falle kamen auf 8,3 Cc. Stickstoff 12,1 Cc. Sauerstoff, das Verhältniss war also wieder 1:1,5.

Als freier Stickstoff mit Sauerstoff gemengt wurde, wiederholten sich die obigen Erscheinungen bei einem Verhältniss der beiden Gase von 1:1,6, alles bei derselben Temperatur von $17\frac{1}{2}^{\circ}$, für welche also in runder Zahl 1 Raumtheil Stickstoff und $1\frac{1}{2}$ Raumtheile Sauerstoff das letzte noch wirksame Gemenge ausmachen. Wie oben angegeben, musste der freie Sauerstoff bei einer Temperatur von 10° um $\frac{4}{5}$ seines Volumens ausgedehnt werden, wenn er auf Phosphor einwirken sollte und es scheint somit unter Berücksichtigung des bei den verschiedenen Versuchen vorhandenen Temperaturunterschiedes die Verdünnung des Sauerstoffs durch Abschwächung des Drucks oder durch Beimengung von Stickstoff gleichen Erfolg zu haben.

Es schien nicht unwichtig, das Verhalten des mit einem andern Gase gemengten Sauerstoffs mit dem beschriebenen zu vergleichen. Wasserstoff wurde mit Sauerstoff im Verhältniss von 1:1 $\frac{1}{2}$ Raumtheilen gemischt und mit Phosphor zusammengegeben, ohne dass in zwei Tagen irgend eine Aenderung eingetreten wäre. Auch ein Gemenge von $8\frac{1}{4}$ Raumtheilen Wasserstoff und von 10 Raumtheilen Sauerstoff blieb 66 Stunden hindurch unwirksam, als jedoch nachher noch 1 $\frac{3}{4}$ Raumtheile Wasserstoff zugesetzt wurden, begann die Oxydation unter schwachem Leuchten des Phosphors. Die Lebhaftigkeit dieser Oxydation war nach dem Steigen des Wassers in der Glashöhre zu beurtheilen, und wenn auch kleine Schwankungen der Temperatur, welche durchschnittlich zu 16° angenommen werden muss, nicht ohne Einfluss auf den Process bleiben konnten, so giebt uns doch die folgende Zusammstellung annähernd ein Bild von der Veränderlichkeit des Oxydationsvermögens nach dem verschiedenen Verhältnisse der beiden Gase.

Verhältniss der gemengten Gase. Wasserstoff	Sauerstoff	Zahl der Stunden, die bis zur Aenderung verlossen sind.
10 Raumtheile	10 Raumtheile	Anfang d. Versuches
—	9	44 Stunden
—	8	23 "
—	7	9 "
—	6	16 "
—	5	12 "
—	4	2½ "
—	3	2 "
—	2	2 "
—	1	1½ "
—	0	6 "

Von der Zeit an, wo das Verhältniss 10:6 erreicht war, verbreitete der Phosphor ein sehr lebhaftes Licht.

Als auffallend ist bei diesem Versuche noch hervorzuheben, dass die 66stündige Berührung des Phosphors mit dem Gasgemenge nicht die früher beobachteten nachtheiligen Folgen für die spätere Oxydation hervorgerufen hatte.

Bei 16° muss also der Sauerstoff mit dem gleichen Volumen Wasserstoff verdünnt sein, wenn er auf Phosphor einwirken soll.

Um zu erfahren, ob die für diese Einwirkung auf Phosphor nothwendige Verdünnung des Sauerstoffs der Eigenthümlichkeit des Phosphors zugeschrieben werden muss, oder ob sie auch für andere Oxydationen förderlich ist, wurde eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt, in denen das Verhalten des reinen Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft verschiedenen oxydationsfähigen Körpern gegenüber verglichen wurde. Zwei an dem einen Ende abgeschlossene an dem anderen durch Wasser, Kalilauge oder Quecksilber abgesperrte Glasröhren waren mit Sauerstoff resp. Luft gefüllt und wurden in demselben Sandbade erwärmt. In dieselben wurden der Reihe nach Kohle, Schwefel, Arsenik, Antimon, Kalium, Eisen, Schwefeleisen, Kupfer, Blei hineingebracht und die Temperatur der beginnenden

Oxydation beobachtet. Das war nun freilich nicht leicht, indem der Sauerstoff nur ganz allmählich aufgenommen wird; aber weder bei der Verwendung der Gase im feuchten noch im trocknen Zustande konnte mit Bestimmtheit ein Fall constatirt werden, in welchem der reine Sauerstoff früher eingewirkt hätte als die atmosphärische Luft, während einzelne Versuche mit Eisen, Kupfer und Arsenik für das Gegentheil sprachen. Demnach erscheint überhaupt der reine Sauerstoff als der mit der geringeren Verwandtschaft begabte.

Bei Aufnahme der Frage, in welcher Weise kleine Mengen gewisser Stoffe das Leuchten und die Oxydation des Phosphors hindern, wurde von der oben gezogenen Schlussfolgerung ausgegangen, dass nur der Phosphordampf oxydiert wird und dadurch Licht erzeugt. Es wurde demgemäß zuerst geprüft, ob jene Stoffe das Verdunsten des Phosphors hindern. Um einen Anhaltepunkt zu gewinnen, für die Menge des unter gewöhnlichen Verhältnissen verdunsteten Phosphors, wurde ein Stückchen von 0,186 Grm. in eine Atmosphäre von 75 Cc. Wasserstoff gebracht, 6 Tage nachher betrug das Gewicht 0,185 Grm. In einem anderen Falle hatte der Phosphor 16 Tage in einer gleichen Atmosphäre von 75 Cc. Wasserstoff gelegen, und auch jetzt betrug der Gewichtsverlust nur 1 Mgrm. Wurde dagegen in die Atmosphäre des Wasserstoffs ein Körper gebracht, der sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphor verbindet, so war die Verdunstung bedeutend beträchtlicher. Als ein paar Plättchen Jod der Atmosphäre ausgesetzt waren, zeigte sich am baldigen Zerfliessen derselben zu einer braunen Flüssigkeit die Einwirkung der beiden Körper auf einander und 0,118 Grm. Phosphor verloren in 5 Tagen 3 Mgrm. Dieser Versuch war beiläufig eine neue Bestätigung für die Ansicht, dass das Verdunsten des Phosphors kein Licht hervorruft, im anderen Falle wäre zu erwarten gewesen, dass durch das Einbringen von Jod in die mit Phosphordampf gesättigte Atmosphäre das Leuchten von Nenem begonnen hätte, was keineswegs der Fall war.

Als bei Fortsetzung der obigen Versuche der Wasserstoffatmosphäre Aether zugesetzt wurde, so dass von vorn herein alles Leuchten unterblieb, war nach 6 Tagen eine Abnahme am Gewicht des Phosphors nicht zu erkennen, aber beim Zusatz von Leuchtgas verlor der Phosphor in 17 Tagen 1 $\frac{1}{2}$ Mgrm., und außerdem zeigte das Sperrwasser nach der Oxydation durch Salpetersäure sehr deutlich die Reactionen auf Phosphorsäure. Die Verdunstung des Phosphors wird also durch die das Leuchten unterdrückenden Stoffe nicht verhindert. Zur Erklärung der Wirkung dieser Stoffe bleibt nur noch übrig anzunehmen, dass dieselben entweder, wie Graham meint, den Sauerstoff beeinflussen oder den Phosphordampf oder auch beide. Um darüber zu entscheiden, wurde ein Stückchen Phosphor auf 24 Stunden in eine Atmosphäre von Wasserstoff gebracht, das anfängliche Leuchten war längst verschwunden, und nun wurde ein Gemenge aus 3 Theilen Leuchtgas und 1 Theil Luft zugesetzt, es zeigte sich eine lebhafte Lichtentwickelung, die jedoch sehr bald verschwand und durch wiederholten Zusatz von Luft nicht erneuert werden konnte. Daraus wurde gefolgert, dass die Anziehungskraft des Leuchtgases auf den Sauerstoff der Luft dessen Einwirkung auf Phosphordampf nicht hemmt und ferner, unter Berücksichtigung der Erfahrung, dass der Phosphor durch Leuchtgas am Verdunsten nicht gehindert wird, angenommen, dass die Anziehung zwischen dem Leuchtgas und Phosphordampf Oxydation und Leuchten des letzteren beim Zutritt von Sauerstoff hindert. Diese Ansicht fand noch eine Bestätigung in dem folgenden Versuche. Ein Stückchen Phosphor wurde in eine Atmosphäre von 130 Ce. Wasserstoff gegeben, und nachdem das Leuchten aufgehört hatte, noch einige Zeit gewartet, so dass die Atmosphäre mit Phosphordämpfen sich sättigen konnte. Darauf wurden zuerst 35 Ce. Leuchtgas, 2 Stunden nachher Luft hinzugesetzt, und jetzt zeigte sich auch beim ersten Hinzutreten der letzteren keine Spur von Licht, der Phosphordampf war durch das Leuchtgas gebunden.

Ueber Benzoldisulfosäurechlorid und Thioresorcin;

von

Dr. O. Pätzschke.

(Vorläufige Mittheilung.)

Das Chlorid der Benzoldisulfosäure bildet sich leicht durch Einwirkung von PCl_5 auf getrocknetes benzoldisulfosaures Natron.

Es ist fest und wird aus der ätherischen Lösung in grossen, farblosen, spröden Krystallen erhalten, welche bei 62° schmelzen.

Zinn und Salzsäure wirken nach gelindem Erwärmern heftig auf das Chlorid ein. Das Reductionsproduct lässt sich mit Wasser dampfen destilliren und geht in farblosen Oeltropfen über, welche meist schon im Kühler krystallinisch erstarren.

Das gereinigte Product schmilzt bei 27° und siedet bei ungefähr 243° .

Es besitzt einen durchdringenden, dem Benzolsulfhydrat ähnlichen Geruch.

Die alkoholische Lösung der Verbindung giebt mit essigsaurer Blei einen orangefarbenen Niederschlag, welcher einer Bleibestimmung zufolge nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{Pb}$ zusammengesetzt ist.

Ebenso geben Kupfersalze eine gelblich-grüne, Silbersalze eine hellgelbe Fällung.

Die Analyse der Verbindung gab der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_2$ entsprechende Zahlen; ihr chemisches Verhalten charakterisiert sie als Phenylsulfhydrat.

Da nun durch Versuche von R. Garrik (Zeitschr. Chem. N. F. 5, 550) nachgewiesen ist, dass die Benzoldisulfosäure beim Schmelzen mit Kali Resorcin giebt, so ist obige Verbindung als Resorcin aufzufassen, in welchem das O durch S vertreten ist; sie kann demnach als Thioresorcin bezeichnet werden.

Wernicke: Ueber die durch Electrolyse etc. 419

Die ausführliche Untersuchung des Benzoldisulfosäurechlorids und seiner Abkömmlinge behalte ich mir vor.

Ebenso werde ich versuchen, dem Thioresorcin isomere Verbindungen darzustellen.

Ich bemerke noch, dass Hr. Berg händler im hiesigen Laboratorium die entsprechenden Versuche in der Naphtalinreihe ausführt.

Leipzig, d. 12. Decbr. 1870, Laboratorium des Hrn. Prof. Kolbe.

Ueber die durch Electrolyse darstellbaren Superoxyde;

von

W. Wernicke.

(Aus Pogg. Annalen, 141, 109.)

Bei der electrolytischen Zersetzung der Auflösungen von Metallsalzen zwischen Platinelectroden wird gewöhnlich an der positiven Polplatte Sauerstoff frei; in manchen Fällen jedoch tritt keine Gasentwickelung ein, sondern der Sauerstoff bildet mit einem Bestandtheile des gelösten Salzes eine Verbindung, welche sich am positiven Pole abscheidet. Solche Verbindungen sind zuerst aus Silber¹⁾ und Bleisalzen²⁾, aus denen sie sich am leichtesten bilden, später auch aus Mangan³⁾, Wismuth⁴⁾ und unter besonderen Umständen aus Nickel- und Kobalt⁵⁾, zuletzt aus Palladiumsalzen⁶⁾ erhalten werden. Ausser für die Theorie der Electrolyse haben diese Körper auch insofern

¹⁾ Ritter, Gilb. Ann. 2, 82.

²⁾ Bequerel, Ann. de Chim. 8, 405. 1848. — Beetz, Pogg. Ann. 61, 209. 1844.

³⁾ Böttger, Pogg. Ann. 50, 45. 1840.

⁴⁾ Poggendorff, Pogg. Ann. 76, 586. 1843.

⁵⁾ Fischer, Kast. Arch. 16, 219. 1829.

⁶⁾ Wöhler, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Gött. (1868) Nr. 8.

ein Interesse gehabt, als manche von ihnen sich so regelmässig auf die Polplatte absetzen, dass sie die schönsten Farben dünner Blättchen zeigen, eine Eigenschaft, welche seit *Nobili* bekannt ist und für Blei technische Verwerthung gefunden hat. — In Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung sind sie, sowohl diejenigen, welche in dünnen Schichten Interferenzfarben zeigen, als auch die anderen, bei denen diese Farben bisher nicht erzielt werden konnten, für Superoxyde gehalten und mit den entsprechenden Formeln PbO_2 , PdO_2 , MnO_2 u. s. w. geschrieben worden, wahrscheinlich, weil man sie dem aus Silberlösung erhaltenen Präparat analog zusammengesetzt annahm, für welches, soviel mir bekannt, allein Analysen vorliegen¹⁾. — Bei der Bestimmung der specifischen Gewichte der durch Electrolyse erhaltenen Interferenzschichten, die ich für den Zweck der Auffindung der Brechungsindices und der Dispersion des Lichtes (Pogg. Ann. 139, 182) vornehmen musste, ergaben sich jedoch erhebliche Differenzen von den wirklichen Superoxyden, und da sich auch nach sorgfältigem Trocknen beim Erhitzen stets Wasser bildete, so schien der Wasserstoff in den untersuchten Verbindungen nothwendig und der electrolytische Process ein anderer als der gewöhnlich angenommene zu sein.

Ich habe seitdem die electrolytische Bildung der Superoxyde durch Ausdehnung der Untersuchungen auf verschiedene Metalle, Lösungen und Stromstärken genauer studirt und stelle die Resultate in der folgenden Arbeit dar.

1. Blei.

Der Zersetzungss-Apparat bestand aus zwei Daniell'schen Elementen, in deren Schliessungskreis die zu untersuchende Lösung, ein Nadelgalvanometer und ein Commutator eingeschaltet wurden. Die Lösungen befanden sich in einem parallelepipedischen Glastrog; den positiven Pol bildete eine quadratische Platinplatte, den negativen zwei

¹⁾ Gmelin, Handb. d. Chem. 8, 576; Mahla, Ann. Chem. Pharm. 82, 289; Pharm. C.-Bl. 1852, S. 385.

kleinere, zu beiden Seiten centrisch und parallel aufgehängte Platinbleche. Bei dieser Anordnung überzieht sich die Anode mit einer überall fast gleich dicken Schicht, die nur an den äussersten Rändern etwas stärker ist. Zur Untersuchung gelangten alkalische, neutrale und saure Lösungen von verschiedener Concentration und zwar

I) weinsaures Bleioxyd-Natron mit möglichst wenig überschüssigem Alkali, dessen Darstellung ich in Pogg. Ann. 139, 4 beschrieben habe. Die aus der alkalischen Flüssigkeit nach etwa 12 stündiger Einwirkung des Stromes erhaltene Schicht stellt einen glänzend blauschwarzen Körper dar, der sich durch Biegen des Bleches in Form dünner Blättchen loslösen lässt.

Um zunächst die hygroscopischen Eigenschaften festzustellen, wurden diese Blättchen mehrere Tage lang an der Luft getrocknet; ihr Gewicht betrug alsdann 3,8039 Grm. Als der Körper darauf im Vacuum längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, hatte er 0,0575 Grm. an Gewicht verloren, so dass als das Normalgewicht 3,7464 Grm. angenommen werden muss. Diese lieferten, im Wasserbade 1 Stunde lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt, einen Gewichtsverlust von 0,0677 Grm. Der kleine Porcellantiegel, welcher diese Menge enthielt, blieb dann mit seinem Inhalt 2 Stunden an der Luft stehen und nahm während dieser Zeit nur 0,0110 Grm. an Gewicht zu. Aus diesen Daten ergiebt sich, dass die Substanz schon bei 100° Hydratwasser verliert. — Der Tiegel wurde darauf bis zur schwachen Rothgluth erhitzt und $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Der Rückstand, reines gelbes Bleioxyd, zeigte einen Gewichtsverlust von 0,4338, also eine Differenz von 0,4915 Grm. vom Normalgewicht der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz.

Berechnet man den Gewichtsverlust, welchen 3,764 Grm. PbO_2 , H_2O durch Reduction auf PbO erleiden müssen, so ergiebt sich die Zahl 0,4952, welche mit der gefundenen hinreichend übereinstimmt. — Eine zweite Bestimmung, mit 1,8261 Grm. der Substanz angestellt, gab ebenfalls

422 Wernicke: Ueber die durch Electrolyse

ein bis zur zweiten Decimale mit der berechneten Zahl identisches Resultat.

Der aus der alkalischen Lösung erhaltene Körper ist demnach das Hydroxyd $PbO_2 \cdot H_2O$.

Das specifische Gewicht dieser Verbindung, bestimmt mittelst eines 4,9112 Grm. Wasser von 15° fassenden Pyknometergläschens, ergab sich mit zwei zu verschiedenen Zeiten aus derselben Lösung dargestellten Präparaten zu 6,301 und 6,232, Mittel 6,267.

II) Neutraler Lösung von salpetersaurem Blei in 8 Theilen Wasser.

1) Durch 36stündige Einwirkung des Stromes wurde auf die positive Platinplatte eine starke Schicht von etwa $\frac{1}{5}$ Mm. Dicke niedergeschlagen. Während der Zeit ihrer Bildung wurde die anfangs glänzend blauschwarze Schicht immer matter und stellte zuletzt einen festen schwarzgrauen Körper dar. 10,461 Grm. desselben wurden nach dem Trocknen unter der Luftpumpe in das oben genannte Pyknometer von 4,9112 Inhalt gebracht; dasselbe nahm noch 3,780 Grm. Wasser auf; hieraus berechnet sich das specifische Gewicht zu 9,045.

Mit einer weit geringeren Quantität ergab die Wiederholung des Versuchs dieselbe Zahl 9,045.

Beim Erhitzen einer Probe im Reagensglase wurde nur eine geringe Spur von Wasser erhalten. 2,3380 Grm., durch Glühen in Bleioxyd übergeführt, lieferten einen Gewichtsverlust von 0,1660 Grm.; demgemäss ist der Körper fast reines Bleisuperoxyd, von welchem 2,3380 Grm. einen Gewichtsverlust von 0,1675 erfordern. Hiernach lag die Vermuthung nahe, dass das salpetersaure Bleioxyd als wasserfreies Salz auch in Lösung von dem Strome als solches behandelt würde; da indess freie Salpetersäure dem Hydrat allmählich langsam Wasser entzieht, so wurden zur Feststellung, welche von beiden Möglichkeiten der Wahrheit entspreche, die folgenden Versuche angestellt.

2) Von einer dünneren glänzenden Schicht, welche durch 6stündige Einwirkung des Stromes aus einer etwas verdünnteren Lösung von salpetersaurem Blei erhalten war,

ergab sich das specifische Gewicht (bestimmt von 0,8902 Grm. Substanz) zu 7,690. Die Analyse lieferte einen Wassergehalt, der zwischen $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{2}$ Aeq. lag, aber keinem einfachen Bruchtheile eines Aequivalentes entsprach.

3) Ein dritter Versuch, bei welchem eine noch verdünntere Lösung von salpetersaurem Blei (1 Thl. trocknes Salz auf 16 Wasser) zu einer nur etwa 50 halbe Wellenlängen dicken Schicht zersetzt wurde, lieferte eine Verbindung, deren Wassergehalt fast $\frac{3}{4}$ Aequivalent und deren specifisches Gewicht 6,856 war.

Aus den Versuchen II, 1, 2, 3 geht hervor, dass die Menge des wasserfreien Bleisuperoxyds um so grösser ist, je länger die Zeitdauer der Electroylse und je concentrirter die Flüssigkeit ist. Man muss hieraus schliessen, dass im salpetersauren Blei durch den Strom zuerst Bleisuperoxydhydrat gebildet wird und das erhaltene wasserfreie Präparat nur ein secundäres Product ist, herrührend von der Einwirkung der um den positiven Pol sich ansammelnden freien Säure, welche dem Hydrat leichter als anderen ähnlich constituirten Körpern, z. B. dem Mangansuperoxydhydrat, Wasser entzieht.

In Uebereinstimmung hiermit zeigen auch die dünnen farbigen Schichten aus verschiedenen Lösungen dieselben Interferenzspectren. Für die Brechungsindices des aus salpetersaurem Blei erhaltenen Körpers wurden nach der a. a. O. beschriebenen Methode die Zahlen

$n(D) = 2,225$; $n(C) = 2,104$; $n(B) \doteq 2,011$
gefunden; die Brechungsexponenten für das aus der alkali-schen Lösung erhaltene Hydrat waren

$$n(D) = 2,229; \quad n(C) = 2,110; \quad n(B) = 2,049^1).$$

III) *Wasserfreies Bleioxyd als Anode.* Um mich über den Vorgang der Electroylse, namentlich über das Eingehen der Elemente des Wassers in das Superoxyd, weiter

¹⁾ Diese beiden Zahlen sind zufolge der daselbst angegebenen Constantenbestimmung für die durch einen Druckfehler irrthümlich angegebenen 2,010 und 1,802 zu setzen.

aufzuklären, brachte ich ein etwa 4 Quadratcm. grosses, 1—3 Mm. dickes Stück wasserfreies Bleioxyd, an einen Platindraht gebunden, als positiven Pol in ein Zersetzungsgefäss, welches mit wenig Natron (1 : 100) leitend gemacht Wasser und als negative Polplatte, ein Platinblech enthielt. Der electrolytische Sauerstoff greift das Bleioxyd an; die gelbe Farbe desselben wird zuerst graubraun an den Berührungsstellen des Drahtes und von dort breitet sich die Oxydation allmählich über die ganze Oberfläche aus. Das zu diesem Versuche taugliche Bleioxyd erhält man durch Erhitzen von pulverisiertem salpetersaurem Blei in einer kleinen Porcellanschale bei einer Temperatur, bei welcher zwar das salpetersaure Salz, nicht aber das Bleioxyd zum Schmelzen kommt. Auf diese Weise resultirt es als feste harte Masse, welche die Electricität gut leitet, aber doch hinreichend vom electrolytischen Sauerstoff durchdrungen wird. Nach 5 Tagen wurde das in einen brauner Körper verwandelte Bleioxyd unter Wasser fein pulverisiert, sorgfältig ausgewaschen, zuerst unter einer Glocke über Schwefelsäure, dann 36 Stunden über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet.

Nachdem eine Probe dieses ganz trocknen Pulvers, im Reagensgläse erhitzt, die Wände des oberen Theiles desselben mit Wassertröpfchen bedeckt hatte, wurden 1,886 Grm. im Porcellantiegel gegläüht. Der Gewichtsverlust betrug 0,187 Grm., während der aus der Formel $PbO_2 \cdot H_2O$ berechnete die Zahl 0,199 verlangt.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass das wasserfreie Bleioxyd während der Electrolyse die Elemente des Wasserstoffsuperoxyds aufnimmt.

Wendet man stärkere Ströme an, so wird unter allen Umständen, gleichgültig, ob man alkalische Lösungen oder neutrale Salze oder wasserfreies Oxyd anwendet, weniger Sauerstoff aufgenommen; bei noch stärkeren Strömen (ich bin bis zu 6 Bunsen'schen Elementen gegangen) erhält man reines Bleioxydhydrat unter schäumender Sauerstoffentwicklung.

2. Mangan.

Zersetzt man die nicht zu concentrirte Lösung irgend eines Manganoxydulsalzes mittelst des beim Blei beschriebenen Apparates, so bildet sich am positiven Pol der dem Bleisuperoxydhydrat entsprechende Körper mit derselben Leichtigkeit. Alkalische Lösungen sind hier nicht gut anwendbar, weil durch den Einfluss des Alkali das Oxydul-salz aus der Luft Sauerstoff annimmt.

Einige Vorversuche stellten zunächst heraus, dass, um constante Resultate zu erhalten, noch etwas schwächere Ströme als beim Blei, und nicht allzustarke Schichten verwendet werden müssen. Die allmählich an Einfluss gewinnenden secundären Vorgänge, namentlich die um den positiven Pol mit der Zeit sich ansammelnde Säure, bewirken nämlich, dass der Niederschlag allmählich sauerstoffärmer wird und dafür etwas basisches Oxydsalz einschliesst. Vorzugweise findet das Eingehen der Säure in den Niederschlag bei der Zersetzung des essigsauren Manganoxyduls statt. Für die Analysen wandte ich aus diesem Grunde nur Schichten von etwa der dreifachen Dicke derjenigen an, welche noch Licht durchlassen (50 halbe Wellenlängen). Unter diesen Vorsichtemassregeln zeigte sich der Sauerstoffgehalt des Superoxyds (mit Eisenvitriol und über-mangansaurem Kali geprüft) constant.

1) *Essigsaurer Manganoxydul* (1 Th. Salz auf 24 Wasser). Eine 40 bis 50 halbe Wellenlängen (D in der Substanz) starke Schicht des durch 10stündige Einwirkung des Stroms erhaltenen Niederschlages wurde vom Platinblech abgelöst und der aus schwarzen glänzenden Flittern bestehende Körper an der Luft bei 15° getrocknet. 0,2922 Grm. hiervon, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure behandelt, verloren 0,0175 Grm. an Gewicht; die übrig bleibenden 0,2747 ergaben nach halbstündigem starken Glühen einen Gewichtsverlust von 0,0744 Grm. Berechnet man, wie viel 0,2747 Grm. $MnO_2 \cdot H_2O$ durch Reduction auf $MnO^{4/3}$ an Gewicht verlieren müssen, so ergiebt sich ein berechneter Verlust von 0,0749, der mit dem gefundenen 0,0744 fast

völlig übereinstimmt. Der aus dem essigsauren Salz erhaltenes Körper hat demnach die Zusammensetzung MnO_2 , H_2O . Sein spec. Gewicht ergab sich durch Untersuchung der auf dem Platinblech festhaftenden Schicht zu 2,465, mittelst des Pyknometers zu 2,663, Mittel 2,564.

2) *Salpetersaures Manganoxydul*. Die Lösung wurde hier, um zu sehen, ob die Säure während der Electrolyse auf das Mangansuperoxydhydrat ähnlich wie auf die Bleiverbindung wasserentziehend wirkt, concentrirter genommen, nämlich 1 Th. Salz auf 10 Wasser. Die erhaltenen schwarzen Schichten zeigten sich in optischer Beziehung mit den aus dem essigsauren Salz erhaltenen völlig identisch; ihr specifisches Gewicht wurde zu 2,596 gefunden. Durch das Trocknen unter der Luftpumpe reducirten sich 0,6124 Grm. auf 0,5671, welche bei 100° sich auf 0,5236 verringerten. Nach Verlauf von 6 Stunden, während welcher Zeit der Tiegel auf der Wage blieb, war das Gewicht indess wieder auf 0,5410 gestiegen. Diese Zahlen zeigen zunächst, dass die Verbindung bei 100° bereits Wasser verliert; dann mögen sie als Beispiel dienen, wie nothwendig bei Feststellung des Wassergehalts das Trocknen unter der Luftpumpe ist. Nach dem Glühen betrug der Gewichtsverlust der 0,5671 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Körpers 0,1611 Grm., während die Reduction von 0,5671 MnO_2 , H_2O auf $MnO^{4/5}$ die Zahl 0,1543 verlangt. Die Vergleichung der beobachteten Zahl mit der berechneten zeigt, dass die Salpetersäure nicht, wie beim salpetersauren Blei, während der Electrolyse wasserentziehend wirkt, und dass der aus dem salpetersauren Manganoxydul dargestellte Körper das Hydroxyd MnO_2 , H_2O ist.

3. Wismuth.

Während vom Blei und Mangan die Superoxyde sich fast bei allen löslichen Salzen mit Leichtigkeit bilden, so müssen bei den folgenden Metallen besondere Lösungen angewandt werden, um den an der positiven Electrode ausgeschiedenen Körper homogen und rein zu erhalten, wofür

die zu Anfang auftretenden Interferenzfarben der dünnen Schichten das beste Kriterium sind.

Poggendorff (Pogg. Ann. 74, 586) hat gezeigt, dass eine polirte und arsenfreie Wismuthplatte als Anode in einer concentrirten Kalilösung in Folge der Bildung von Superoxyd allmählich die Farben der Newton'schen Ringe annimmt. Für die optische und chemische Untersuchung ist es indess nothwendig, die dünnen Schichten auf Platin zu erhalten. Die folgende Lösung hat sich für diesen Zweck am besten bewährt:

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd (durch Verdünnen der Auflösung des Metalls in Salpetersäure niedergeschlagen) ist wie alle Wismuthsalze in Alkali unlöslich, löst sich aber in beträchtlicher Menge darin, wenn zugleich weinsaures Alkali vorhanden ist. Man trägt das basische Wismuthsalz am besten in eine Lösung von neutralem weinsaurem Natron (kohlensaures Natron mit Weinsäure neutralisiert) ein, welches ich als das beste Auflösungsmittel erkannt habe. Aus dieser Lösung scheidet indess der Strom noch keine Verbindung von constanter Zusammensetzung ab; man muss sie erst mit kaustischer Natronlauge versetzen, welche einen Theil des Wismuthoxyds wieder fällt, wenn vorher zu viel zugesetzt war. 50 Grm. salpetersaures Wismuth, 60 weinsaures Natron und 40 Aetznatron in 500 Cc. Wasser sind ein passendes Verhältniss.

Aus dieser Lösung scheidet der Strom zweier Daniell's (s. den beim Blei beschriebenen Zersetzungss-Apparat) zuerst Schichten ab, deren Farben an Schönheit denen des Bleies und Mangans nicht nachstehen. Die erste Farbenreihe ist analog den Farben der Newton'schen Ringe matt; dann aber wiederholen sie sich dreimal in fast gleicher Pracht und noch bei der achten Reihe sind deutlich Grün und Roth zu unterscheiden. Diese gehen bei weiterem Wachsen in ein Kupferroth und schliesslich in ein glänzendes Schwarz über. Der Strom darf nicht stärker sein, als so dass zwischen dem zweiten Erscheinen derselben Farbe (Wachsen der Schicht um eine halbe Wellenlänge) 15—20 Minuten verfliessen. Wenn sogleich die erste

Farbenreihe glänzend ist, so kann man schon hieraus schliessen, dass der Niederschlag nicht homogen ist; es tritt alsdann nach kurzer Zeit Sauerstoffentwicklung ein und es entsteht an der Anode ein lockerer brauner Körper, welcher weniger Sauerstoff enthält. Dies gilt übrigens von allen Metallen: sind die dünnen Schichten rein und homogen, so ist stets die erste Reihe der Farben, gleichwie die der Newton'schen Ringe, weit weniger glänzend als die zweite und dritte.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde die positive Platinplatte des Zersetzungss-Apparates durch den Strom mit einer stärkeren schwarzen Schicht bedeckt. Dieselbe lässt sich nach dem Trocknen leicht abreiben und liefert dann kleine braunschwarze Schuppen, die äusserlich das krystallinische Aussehen des gewöhnlichen Anilin-präparates haben, aber nichts weniger als krystallinisch sind. 0,8112 Grm. der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz wogen mit dem Wasser des kleinen Pyknometers 5,5768 Grm., woraus sich das specifische Gewicht zu 5,571 berechnet.

Der Körper verhält sich ganz wie ein Superoxyd; er entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem sich Wismuthchlorid auflöst. Schon beim Erhitzen unter 100° geht Wasser fort. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 0,7865 Grm. der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz im Porcellantiegel erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand; der Rückstand war Wismuthoxyd und der Gewichtsverlust betrug 0,0781 Grm. Die Zusammensetzung BiO_2 , H_2O verlangt einen Gewichtsverlust von 0,0793.

Wendet man stärkere Ströme an als solche, vermöge deren die aus der beschriebenen Lösung erhaltenen Schichten schneller als in 15 Minuten um $\frac{1}{2}$ Wellenlänge wachsen, so erhält man unter Sauerstoffentwicklung gelbbraune Schichten, die mit Salzsäure weniger Chlor geben; bei noch grösserer Stromstärke ist der Niederschlag an der positiven Polplatte pulverförmig und rein weiss. Derselbe erwies sich als Wismuthoxyhydrat.

4. Kobalt.

Wird eine neutrale oder saure Lösung eines Kobaltsalzes zwischen Platinplatten zersetzt, so entwickelt sich in der Regel am positiven Pole freier Sauerstoff, ohne dass derselbe mit dem Metall der Lösung eine Verbindung ein geht. Nur bei grosser Stromdichtigkeit, die man erhält, wenn man statt der Platten Drähte anwendet, überzieht sich der positive Poldraht mit einer pulverförmigen braunen Substanz, welche die Eigenschaften eines Superoxyds zeigt. Diese Beobachtungen sind schon von Fischer¹⁾ 1829 gemacht; weiter scheint meines Wissens über den Gegenstand nichts bekannt geworden zu sein. Das aus gewöhnlichen Kobaltlösungen dargestellte Pulver zeigte sich nicht von constanter Zusammensetzung; durch Bestimmung des mit der Salzsäure entwickelten Chlors ergab sich, dass der Sauerstoffgehalt mit der Zeit abnimmt.

Zur Darstellung des reinen Körpers bereitet man zunächst durch Kochen von Weinstein und frisch gefälltem Kobaltoxydul mit Wasser das dem Brechweinstein entsprechende Doppelsalz von weinsaurem Kobaltoxydul und weinsaurem Kalk. Man erhält so eine hellpurpurrothe Flüssigkeit, welche indess nur wenig Salz gelöst enthält; der grösste Theil der Doppelverbindung senkt sich als rosenrothes Pulver zu Boden. Nach dem Erkalten giebt man so lange Natronlösung hinzu, bis sich der Niederschlag eben zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst hat. Die Concentration habe ich so gewählt, dass aus 40 Grm. salpetersaurem Kobaltoxyd 500 Cc. Zersetzungslflüssigkeit erhalten wurden. Es scheint indess die Concentration sehr wesentlich nicht zu sein, da jene Lösung, nachdem bereits durch den Strom mehr als die Hälfte des Kobalts ausgeschieden war, immer noch gute Resultate gab.

In dünneren Schichten erscheint der aus dieser Flüssigkeit electrolytisch auf Platinblech niedergeschlagene Körper in den prächtigsten Interferenzfarben, welche denen des

¹⁾ Fischer, Kastn. Arch. Bd. 16, 1829.

Bleis, Mangans und Wismuths an Farbenpracht nicht nachstehen, an Dauerhaftigkeit aber dieselben zu übertreffen scheinen. Wendet man denselben Apparat und dieselbe Stromstärke an, die zur Zersetzung der Bleilösungen diente, so erscheint dieselbe Farbe nach 17 bis 20 Minuten, einer Zeit, welche für die Bildung eines constanten Präparates nicht verkürzt werden darf.

Nachdem die Farben des Spectrums¹⁾ sich 8 bis 9 Mal, zuletzt nur noch Rothbraun und Graugrün, wiederholt haben, geht die Farbe der Schicht durch Dunkelpurpurroth in ein glänzendes Schwarz über. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe löst sich der Körper leicht in kleinen Schuppen von der Platinplatte los. Diese entwickeln, mit Salzsäure übergossen, Chlor und geben mit Schwefel- oder Salpetersäure dunkelbraune Auflösungen, welche durch Erhitzen prächtig blau werden.

Zur Bestimmung des specificischen Gewichts wurden 0,4602 Grm. in das Pyknometer gebracht und dann dasselbe mit Wasser gefüllt²⁾; das Gewicht von Substanz plus Wasser betrug 5,1865, woraus sich das specificische Gewicht = 2,493 ergiebt. Ein zweiter, nach derselben Methode angestellter Versuch, gab 2,524; ein dritter nach der anderen

¹⁾ Um die schönen Farben dieser Kobaltverbindung auch ohne Platinplatten zu fixiren, kann man oxydirbare Metalle, Messing oder Kupfer, anwenden, wenn dieselben vorher galvanisch mit einem dünnen Platinüberzuge versehen sind. Die hierzu geeignete Platinlösung erhält man dadurch, dass man eine verdünnte Auflösung von Platinchlorid (1:100) bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Natron versetzt. Der schwache Strom eines oder zweier Kupfer-Zink-Elemente überzieht Kupferblech innerhalb 12 bis 30 Minuten mit einer festhaftenden Platin-schicht, auf welcher sich die Kobaltfarben ebenso schön wie auf Platinplatten bilden.

In Wismuthlösung hingegen würden dieselben platinirten Kupferbleche vom electrolytischen Sauerstoff durchdrungen und das Kupfer darunter aufgelöst; zur Fixirung der Wismuthfarben mussten Messing oder Kupfer vorher vergoldet werden. In neutralen und sauren Lösungen halten aber auch die Vergoldungen der positiven Polplatte nicht dicht.

²⁾ Um Luftbläschen zu vertreiben, darf nicht erhitzt werden, weil der Körper hierdurch Wasser verliert und seine Dichtigkeit sich erhöht.

Methode, wobei als Träger der Schicht ein 0,9871 Grm. schweres Platinblech diente, 2,417; — Mittel 2,483.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 0,5812 Grm. der trockenen Substanz in einem Kugelrohr im Wasserstoffstrom geglüht; das erhaltene metallische Kobalt wog 0,3316 Grm. Berechnet man aus der Formel Co_2O_3 , 2 H_2O den Metallgehalt, so ergiebt sich 0,3278 Grm. Kobalt, ein Werth, der mit dem gefundenen hinreichend übereinstimmt.

5. Nickel.

Die Bildung von Nickelsuperoxyd durch Electrolyse eines löslichen Nickelsalzes ist wie die des Kobalts zuerst von Fischer a. a. O. nachgewiesen; es entsteht auf diese Weise ebenso schwierig wie das Kobaltoxyd und überhaupt nur bei grosser Stromdichte unter fortlaufender Sauerstoffentwicklung. Reiner und in grösserer Quantität habe ich es erhalten aus dem Doppelsalze von weinsaurem Nickeloxyd und weinsaurem Kali, dessen Darstellung der beim Kobalt beschriebenen analog ist. Es bildet sich indess auch so schwieriger als das Kobalsuperoxydhydrat; überschüssiges Alkali scheint seine Bildung ebenso wie freie Säure zu beeinträchtigen.

Das specifische Gewicht der vom Platinblech gelösten und unter der Luftpumpe getrockneten braunschwarzen Schichten, mittelst des kleinen Pyknometers bestimmt, ergab sich als Mittel aus drei Versuchen, deren Resultate 2,685, 2,732 und 2,814 waren, zu 2,744.

Durch Bestimmung des mit Salzsäure entwickelten Chlors mittelst Eisenvitriols und übermangansauren Kalis wurde der Sauerstoffgehalt am besten entsprechend der Formel Ni_2O_3 , 2 H_2O , obwohl ein wenig geringer gefunden. Diese Beobachtung eines zu kleinen Sauerstoffgehalts macht man auch bei den im Vorigen beschriebenen Verbindungen, besonders, wenn die Stromstärke zu gross ist; sie ist stets von einem geringen Gehalt des Superoxyds an Oxydsalz begleitet, welches das Wasser in den Superoxydhydraten, wie es scheint, vertreten kann.

Die Bestimmung des Wassergehalts, wie beim Kobalt ermittelt, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Trocknes Präparat.	Gef.	Ber. aus $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Metall.
0,1364	0,0746	0,0785	
0,1518	0,0912	0,0884	
0,1152	0,0631	0,0672.	

Demnach entspricht der Körper der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Resultate.

Die Hauptresultate der bisherigen Untersuchung sind folgende:

1. Die aus alkalischen oder neutralen Metalllösungen durch Electrolyse abgeschiedenen sogenannten Superoxyde sind Hydrate von der Zusammensetzung $\text{R}\text{O}, \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{R}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$. Der geringere Wassergehalt, den einige, wie das aus salpetersaurem Blei erhaltene Superoxyd, unter Umständen zeigen, wird durch den secundären Einfluss der freien Säure am positiven Pole bewirkt, welche dem Niederschlag allmählich Wasser entzieht.

2. Zusammensetzung und spezifische Gewichte der untersuchten Körper sind folgende:

Bleisuperoxydhydrat	$\text{Pb O}_2, \text{H}_2\text{O} = 6,267$
Mangansuperoxydhydrat	$\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O} = 2,564 - 2,596$
Wismuthsuperoxydhydrat	$\text{Bi O}_2, \text{H}_2\text{O} = 5,571$
Kobaltsuperoxydhydrat	$\text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O} = 2,483$
Nickelsuperoxydhydrat	$\text{Ni}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O} = 2,741.$

3. Diese Körper erscheinen bei dünnen Schichten in den prächtigsten Interferenzfarben, welche für die Bestimmung der Brechung und namentlich der Dispersion des Lichtes geeignet sind. Für die technischen Zwecke der Metallchromie sind besonders die neuen Farben des Kobaltsuperoxydhydrats wegen der Leichtigkeit ihrer Herstellung und ihrer Beständigkeit hervorzuheben.

4. Sämmliche Verbindungen werden nur durch schwache Ströme gebildet. Bei grösserer Stromstärke als die angegebene enthalten die am positiven Pole entstehenden Niederschläge weniger Sauerstoff; bei hinreichender Stromintensität wird nur Sauerstoff frei, ohne dass derselbe mit dem Metall in der Lösung eine Verbindung eingeht.

Eine Erklärung dieser ungewöhnlichen Erscheinung, dass der in grösserer Menge und Dichtigkeit auftretende Sauerstoff weniger oxydirenkt wirkt, will ich nicht mit Bestimmtheit hinstellen. Bei Berücksichtigung aller Einzelresultate der Untersuchung scheint es indess am wahrscheinlichsten, dass bei stärkeren Strömen zugleich mit dem Superoxydhydrat auch Wasserstoffsuperoxid gebildet wird, welche beiden Körper sich gegenseitig in Sauerstoff und Oxydhydrat zersetzen. Für diese Annahme spricht namentlich der Umstand, dass sich nicht nur in alkalischen Lösungen, sondern selbst in sauren, wie von salpetersaurem Mangan und Blei, bei grosser Stromintensität Oxyhydrate oder basische Oxyde am positiven Pole abscheiden.

[Ueber die Superjodide der Alkaloide¹⁾];

von

Dr. S. M. Jörgensen.

Dass die Alkaloide mit Jod braune, in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Körper bilden, ist schon lange bekannt. Im Jahre 1830 beschloss die Polizei zu Paris, die zahlreichen, herrenlosen Hunde durch kleine Kuchen, welche eine gewisse Menge Krähenaugen enthielten, zu tödten. Indessen geschah es natürlich hierbei öfters, dass auch Hunde, welche ihre Herren ungern verloren, auf diese Weise ihren Tod fanden. Man suchte daher nach einem wirksamen Gegengift. Guibourt²⁾ schlug gepulverte Gallüpfel vor;

¹⁾ Diese Arbeit liegt schon seit dem 9. April 1869, wo sie als Doctor-dissertation an der Universität zu Kopenhagen vertheidigt wurde, in dänischer Sprache gedruckt vor. (S. M. Jörgensen.)

²⁾ Journ. de Pharm. 15, 360 u. 381.

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

434 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Donné¹) Jodtinctur. Später scheint der Letztere (wie aus einer Bemerkung von Bouchardat²) hervorgeht) eine Lösung von Jod in Jodkalium als allgemeines Gegengift gegen Alkaloide angewandt zu haben, „car il forme avec eux des précipités insolubles dans les acides étendus.“ Bouchardat nahm die Untersuchung vom chemischen Gesichtspunkt auf. Er wollte wissen, von welcher Natur die hier gebildeten braunen Niederschläge seien. In der eben citirten Notiz im l'Institut macht er auch einige kurze diese Sache betreffende Angaben. Sie sind, sagt er, Verbindungen derselben Art wie Ammoniumsuperjodid. Sie können in krystallinischer Form erhalten werden „en variant les procédés de préparation et de purification“, und es ist klar, dass er wenigstens einige davon analysirt haben muss, denn er fügt hinzu, dass „pour plusieurs d'entre eux il existe non seulement un iodure d'iodhydrate, mais encore un biiodure.“ Dies ist alles, was man in chemischen Zeitschriften von diesen Verbindungen angeführt findet. Weiteres wissen auch so ausführliche Werke wie von Gmelin und Gerhardt nicht mitzutheilen. Indessen finden sich in einer pharmakodynamischen Arbeit von Bouchardat³) einige nähere Angaben, welche jedoch nur Morphin, Chinin, Strychnin und Bruoin betreffen. Ausserdem sind die hier mitgetheilten analytischen Data von der Art, dass eine Vergleichung mit der ursprünglichen Quelle (welche Bouchardat hier nennt: Annuaire de therapeutique 1842), welche mir aber nicht zugänglich gewesen ist, sehr wünschenswerth erscheint.

Ich will die Angaben Bouchardat's kurz anführen:

Von Morphin bemerkt er⁴), dass es mit Jod in Jodkalium einen krystallinischen Niederschlag giebt, welcher aus purpurbraunen Blättern besteht, und welcher auf

¹) Journ. de Ch. méd. 5, 494.

²) L'Institut 7, 858. 1839.

³) Manuel de matière médicale de therapeutique et de pharmacie.

4 Edit. 1864. 2 Vol.

⁴) Man. mat. méd. 1, 42.

Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 435

1 At. Morphin 2 At. Jod enthält. Er führt zwei Analysen an: 1 Grm. gab 8,339 Grm. Jodsilber; 2 Grm. gab 1,684 Grm. Jodsilber. Die erstere Analyse enthält einen offensären Druckfehler; die letztere stimmt wohl ungefähr mit der Formel Bouchardat's, aber keineswegs mit der Zusammensetzung der Verbindung, was später dargethan werden soll.

Der Körper, welchen Bouchardat als iodure d'iodhydrate de quinine¹⁾ bezeichnet, ist aus schwefelsauren Chinin dargestellt. Die glänzenden Blätter, welche er durch Umkrystallisation aus Weingeist erhalten hat, sind daher Herapathit, ein Superjodid von schwefelsaurem Chinin, und gehört nicht zu den hier zu beschreibenden Superjodiden.

Das Trijodid von Strychnin beschreibt Bouchardat ziemlich genau²⁾), aber als ein Dijodid, wovon er 3 Analysen anführt: 1 Grm. gab 0,881 AgJ; 2 Grm. gaben 1,986; 1 Grm. gab 0,802; d. h.: 47,61, 53,66 und 48,34 p.C. Jod; Bouchardat berechnete 43,15, 42,99 und 43,20 p.C. Jod. Das Trijodid enthält, wie ich durch mehrere Analysen nachgewiesen habe, 53,21 p.C. Jod. Auch hier enthalten die Angaben Bouchardat's wahrscheinlich Druckfehler.

Auch das Trijodid von Brucin beschreibt Bouchardot als Dijodid³⁾). Er führt zwei Analysen an, welche recht gut mit dieser Formel stimmen, giebt aber selbst zu, dass die Verbindung Jodür enthalten habe.

Während also die Angaben Bouchardat's im Einzelnen und im Quantitativen keinen sonderlichen Werth haben, wenigstens nicht in der Form, worin sie mir zugänglich gewesen, hat Bouchardat das unzweifelhafte Verdienst, zuerst hervorgehoben zu haben, dass diese Körper nicht als Verbindungen von den Alkaloiden mit Jod sondern von den jodwasserstoffsauren Salzen mit Jod aufzufassen sind.

¹⁾ *Man. mat. méd.* 2, 384.

²⁾ *Ebend.* 1, 195 Not.

³⁾ *Ebend.* 1, 202 Not.

Wie wenig Aufmerksamkeit indessen die Arbeit Bouchardat's bei den Chemikern hervorgerufen hat, geht am Deutlichsten daraus hervor, dass Anderson, welcher 1851 Codeintriiodid (s. u.) und 1854 Papaverintriiodid (s. u.) darstellte, Verbindungen, welche offenbar mit den Superjodiden Bouchardat's analog sind, diese Verbindungen als directe Verbindungen von Jod mit den Alkaloiden beschreibt. So fasst Werthheim¹⁾ noch 1864 sein Nicotintriiodid auf. Und Perrins, welcher 1862 das Triiodid des Berberins darstellte, lässt es als zweifelhaft dahin gestellt sein, ob es als „jodwasserstoffsaures Bijodobererin“ oder als „Berberintriiodid“ (im Sinne Anderson's) aufzufassen sei²⁾. Jedoch hatte schon weit früher (1854) Weltzien³⁾ das Teträthylammoniumtetrajodid und einige andere analoge Körper entdeckt; R. Müller⁴⁾ hat hernach die Arbeit Weltzien's fortgesetzt und die Trijodide einiger anderen Ammoniumbasen untersucht. Diese konnten nur als Verbindung des Jodids mit Jod betrachtet werden, und es ward folglich mehr als wahrscheinlich, dass auch die ähnlichen Verbindungen, welche die Alkaloide mit Jod bilden, in derselben Weise aufgefasst werden müssen. Diese Anschauung theilt auch W. Tilden⁵⁾, welcher die Superjodide des Caffeins untersuchte und dieselben ganz im Sinne Bouchardat's betrachtet.

Superjodide von natürlichen und aus solchen gebildeten Basen.

I. Superjodide der Opiumbasen.

Morphintetrajodid: $C_{17}H_{19}NO_3HJ_4$.

Man versetzt eine verdünnte (saure oder neutrale) Lösung von salzaurem Morphin mit einer Lösung von Jod

¹⁾ Wien. Akad. Ber. 47, 2, 307.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 184.

³⁾ Ebend. 91, 33; 99, 1.

⁴⁾ Ebend. 108, 1.

⁵⁾ Chem. Centr. 1865, 993.

in Jodkalium, welche auf 1 At. Morphin 8 At. freies (d. h. mit Stärke nachweisbares) Jod enthält. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Jodkalium scheidet sich die Verbindung gleich krystallinisch ab. Jedenfalls wird der Niederschlag schnell dunkler und krystallinisch. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und im Vacuum getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als zerrissene, in rechten oder fast rechten Winkeln gebrochene Blätter oder als federförmige Krystallaggregate. Im durchfallenden polarisierten Licht erscheinen die Krystalle licht- oder dunkelbraun, je nach der Stellung des Polarisationsplanes.

Zur Bestimmung des Jods wurde die Verbindung einige Zeit mit Zink und starkem Ammoniakwasser bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, die völlig klare Lösung vom Zink abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen und die Lösung zuerst mit Silberlösung, dann mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Das gebidete Jodsilber wurde zuletzt im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelt.

- 1) 0,3413 Grm. gaben 0,2465 Chlorsilber.
- 2) 0,4826 " " 0,3449 "
- 3) 0,6806 " " 0,4700 "
- 4) 0,3028 " " 0,2189 "
- 5) 0,3270 " " 0,2851 "
- 6) 0,2541 " " 0,1822 "

Die Bestimmungen 1 und 2 sind mit einem Product ausgeführt, welches aus neutralem salzsaurer Morphin mit einem zur vollständigen Fällung nicht hinreichenden Menge Kaliumsuperjodid ausgeschieden war. Die 4 letzten Bestimmungen sind mit Niederschlägen aus sauren Lösungen ausgeführt, 3 und 4 mit der berechneten Menge, 5 und 6 mit einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Es bildet sich, wie man sieht, immer dieselbe Verbindung, nämlich:

	Ber.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C ₁₇ H ₁₈ NO ₃ H	286	86,02					
4 J	508	63,98	63,9	63,3	63,0	63,9	63,6
							63,5
	794	100,00					

438 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloiden.

Die Verbindung enthält unverändertes Morphin. — Setzt man zu der mit schwefliger Säure entfärbten weingeistigen Lösung Wasser und dunstet den Weingeist ab, so fällt durch Erhitzen mit kohlsaurem Natron kristallinisches Morphin nieder, welches ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und auf's Neue gefällt, völlig farblos erhalten wird.

0,5424 Grm. so dargestelltes und bei 90° getrocknetes Morphin verloren bei 120° 0,0324 Grm. Wasser = 6,0 p.C. (Ber. für 1 Mol. H₂O = 5,94 p.C.)

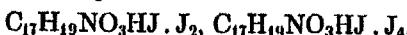
Das getrocknete Morphin wurde in schwacher Salzsäure gelöst. Die Lösung färbte sich mit einem Tropfen verdünnten Eisenchlorid tief blau und mit Jodsäurelösung tief braun.

Drei Viertel des Jods sind loser gebunden, das eine Viertel ist als Jodwasserstoff vorhanden.

0,4648 Grm., in Weingeist gelöst, wurden durch 18,0 Co. ⅔/₁₀ normales unterschwefligsaurer Natron entfärbt = 49,2 p.C. freies Jod. (Ber. 48,00)

0,6404 Grm. verbrauchten 24,3 Co. = 48,0 p.C. freies Jod.

Die Verbindung ist daher wahrscheinlich:

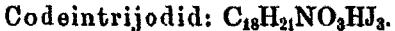


Sie löst sich etwas, obwohl schwierig in kaltem Wasser¹⁾. Beim Kochen löst sich mehr, aber gleichzeitig giebt die gelbe Flüssigkeit Joddämpfe aus, während der ungelöste Theil der Verbindung schmilzt oder wenigstens zusammenbackt. In Weingeist, besonders in warmem, löst sie sich leicht. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet ein Theil sich krystallisch, das Meiste aber theorartig ab. Auch in kaltem und besonders in kochendem Aether ist die Verbindung leicht löslich, diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten nur einen Theer. In kaltem und kochendem Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist das Tetrajodid unlöslich.

¹⁾ Wie vollständig das Morphin in dieser Weise aus einer Lösung ausgeschieden werden kann, zeigt folgender Versuch: 3,4 bei 60° getrocknetes krystallisiertes Morphin gab einen deutlich krystallischen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen, Pressen und Trocknen (zuerst im Vacuum, dann bei 50°) 8,71 Grm. wog (Ber. 8,89), d. h. fast 98 p.C. der berechneten Menge betrug.

Aus einer warmen, starken Jodkaliumlösung lässt es sich dagegen mit Leichtigkeit umkrystallisiren. Man erhält so fast schwarze, centimeterlange, federförmige Aggregate (gef. 68,6 p.C. Jod).

Die weingeistige Lösung wird von Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung, von schwefiger Säure ohne Ausscheidung, durch Schütteln mit Quecksilber unter Bildung eines Gemenges von Quecksilberjodür und einem in kochenden Weingeist löslichen Quecksilberjodiddoppelsalz entfärbt. Von starkem Ammon oder Natron wird die Verbindung schon in der Kälte gelöst; von salpetersaurer Silberlösung leicht und vollständig zersetzt.



Ist schon von Anderson¹⁾ beschrieben. Die optischen und krystallographischen Eigenschaften sind von Haidinger²⁾ studirt. Anderson giebt indessen die Formel $C_{18}H_{21}NO_3J_3$, während die unten mitgetheilten Versuche zu der in der Ueberschrift angeführten Formel führen. Ich stellte den Körper dar durch Fällen von salzaurem Codein mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, welches auf 1 At. Codein 2 At. freies Jod enthielt. Der ausgewaschene im Vacuum getrocknete Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop als kurze Nadeln, welche im durchfallenden polarisierten Lichte verschiedenfarbig sind. Wenn die Längenaxe parallel mit dem Polarisationsplane liegt, so sind sie dunkelbraun, liegt sie senkrecht darauf, licht braungelb³⁾. Der Niederschlag löst sich leicht in Weingeist, besonders in warmem, und die Lösung giebt beim Stehen die dreiseitige Tafel Anderson's mit allen ihren krystallographischen und optischen Eigenschaften. Die gefällte und die aus Weingeist krystallisierte Verbindung sind gleich zusammengesetzt.

¹⁾ Edinb. new. philos. Journ. 50, 103.

²⁾ Pogg. Ann. 80, 558.

³⁾ Der Kürze wegen werden ähnliche Verhältnisse im Folgenden so bezeichnet werden: || (dunkelbraun), + (licht braungelb).

440 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

- 1) 0,3778 Grm. der gefällten gaben, in derselben Weise wie Morphintetrajodid analysirt, 0,2379 Grm. Chlorsilber.
- 2) 0,4012 Grm. der krystallisirten Verbindung gaben 0,2515 Grm. Chlorsilber.

	Ber.	1.	2.
C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ H	300	44,06	
3 J	381	55,95	55,7
		55,5	
	681	100,00.	

Da aber das eine Jodatom von Jodkalium herröhrt, so muss es als Jodwasserstoff zugegen sein. Das geht aus folgenden Versuchen hervor.

Beim Kochen mit Wasser löst sich die gepulverte Verbindung in merklicher Menge, die Lösung giebt gleich reichliche Joddämpfe. Das noch Ungelöste wird nach und nach teigig. Erwärmt man aber mit einer grossen Menge Wasser bis gegen den Kochpunkt, so erhält man schliesslich eine fast farblose Lösung. Diese, im Wasserbade zur Trockne eingedampft, lässt einen Rückstand, dessen heißer wässriger Auszug durch langsames Erkalten fast farblose, sternförmig gruppierte lange Nadeln liefert, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren völlig farblos werden. Sie bestehen aus jodwasserstoffsaurerem Codein.

0,6738 Grm. (bei 100° getrocknet) wurden mit einer bekannten Menge frisch gefällten und ausgewaschenen Chlorsilbers behandelt. Dieses nahm 0,1401 an Gewicht zu. Die Verbindung hielt aber 28,8 p.C. Jod. (Ber. für Cod. HJ, H₂O = 28,54.)

Durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt sich die weingeistige Lösung unter Bildung eines in heißem Weingeist leicht löslichen Doppelsalzes, welches beim Erkalten als ein blassgelbes Krystallpulver abgeschieden wird (unter dem Mikroskop Gruppen von schön doppelbrechenden, an den zwei Enden unsymmetrischen Prismen.).

1,2932 Grm. des Trijodids wurden in heißer weingeistiger Lösung mit einem bekannten Gewicht Quecksilber geschüttelt. Nach volliger Entfärbung der Lösung wurde das Quecksilber mit heißem Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es hatte 0,3885 Grm. an Gewicht verloren. 1 At. des Trijodids hat folglich 1,03 At. Hg = 200 aufgenommen.

Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 441

Das Quecksilbersalz verliert selbst bei 140° kein Wasser. —



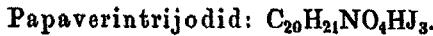
wird auf ähnliche Weise wie Morphintetrajodid dargestellt, nur muss man einen grossen Ueberschuss von Kaliumsuperjodid verwenden. Mit kaltem Wasser (worin es übrigens ziemlich leicht löslich ist) gewaschen, gepresst und im Vakuum getrocknet, bildet es eine grünlichgraue, verfilzte Masse von Krystallnadeln. || braungelb; + undurchsichtig.

1) 0,4060 Grm. gaben 0,9098 Grm. Chlorsilber.

2) 0,8145 " " 0,2406 " "

	Ber.	1.	2.
$C_{18}H_{21}NO_3H$	800	82,09	
5 J	685	67,91	67,5
		67,7	
	985	100,00	

Die Verbindung ist sehr wenig stabil. Beim längeren Stehen unter Wasser sowie beim Umkristallisiren aus Weingeist bilden sich Krystalle vom Trijodid (gef. 55,5 p.C. Jod; ber. 55,95). Schüttelt man die weingeistige Lösung mit Quecksilber, so erhält man ein Gemenge von Quecksilberjodür und dem unter Codeintrijodid genannten Quecksilberdoppelsalz. Das Pentajodid ist sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Beim Kochen mit den letztgenannten Flüssigkeiten zersetzt es sich nach und nach unter Freiwerden von Jod. Von kaltem kaustischen Natron wird die Verbindung kaum angegriffen; beim Kochen schmilzt sie zu einem schwarzen Theer, welcher beim fortgesetzten Erhitzen alles Jod an das Natron abgibt und Tropfen von geschmolzenem Codein hinterlässt. Von salpetersaurer Silberlösung wird sie schon in der Kälte zersetzt.



Von Anderson¹⁾) dargestellt, und als $C_{20}H_{21}NO_4J_3$ beschrieben. Ich habe die Verbindung wie Codeintrijodid

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 94, 285.

442 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

dargestellt. Wie Anderson erhielt ich purpurrothe rectangularen Prismen, welche bei Stehen unter der weingeistigen Mutterlauge bei wechselnden Temperaturen ziemlich beträchtliche Dimensionen annahmen. Ueber die optischen Verhältnisse finde ich keine Angabe. Sie sind: || purpurrot, + fast undurchsichtig mit klarem Reflex.

0,3902 Grm. gaben 0,2820 Grm. Chlorsilber.

	Ber.	Gef.
C ₂₀ H ₃₁ NO ₄ H	340	47,16
3 J	381	52,84
		52,6
	721	100,00.

Bei dieser Bestimmung füllte sich die ammoniakalische Flüssigkeit mit farblosen Krystallen von Papaverin.

0,2075 Grm. des aus diesem dargestellten, bei 100° getrockneten Chlorplatindoppelsalzes gaben 0,0971 = 17,9 p.C. Platin. (Ber. 18,0.)

Das Trijodid enthält 2 At. Jod loser gebunden, das dritte in Form von Jodwasserstoff.

0,7315 Grm. Trijodid wurden in heißer weingeistiger Lösung mit einem bekannten Gewicht Quecksilber geschüttelt. Dieses verlor 0,2002 an Gewicht. 1 At. Trijodid hat folglich 0,99 oder 1 At. Hg = 200 aufgenommen.

Das so gebildete Quecksilberjodiddoppelsalz krystallisiert beim Erkalten der weingeistigen Lösung in quadratischen Tafeln, durch eine flach quadratische Pyramide zugeschrägt. Schwach blassgelb und glasglänzend.

Narcotintrijodid: C₂₂H₂₃NO₇HJ₃.¹⁾

Man fällt salzaures Narcotin durch Kaliumsuperjodid, wäscht den licht braungelben voluminösen Niederschlag durch Decentration aus (wobei er dunkler wird und beträchtlich an Volum verliert, indem er krystallinisch wird) und löst ihn in Weingeist. Die Lösung kann durch schwache Wärme beschleunigt werden; diese darf jedoch die Siede-

¹⁾ Die Narcotinformel von Matthiessen und Forster. Man findet öfters die Angabe, dass Narcotin beim Schmelzen 1 Dgrm. Wasser verliere. Dies ist nicht der Fall. 1,884 Grm. (bei 110° getrocknet) wurden geschmolzen. Sie hatten nur 1 Mgrm. an Gewicht verloren.

hitze des Alkohols nicht erreichen (s. u.). Beim Erkalten und Stehen scheidet sich ein Theil des Trijodids in schwarzen, fast centimeterlangen, rhombischen Tafeln ab. Doch dauert er sehr lange, bevor auch nur der grössere Theil sich ausgeschieden hat. Weit schneller, dann aber auch in kleineren Krystallen, erhält man die Verbindung, wenn man die kalte, weingeistige Lösung des Narcotins mit Salzsäure versetzt, dann mit einer wässerigen Lösung von Jod in Jodkalium, jetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Beim Umrühren und Stehen scheidet sich dann die Verbindung in kleinen, aber sehr glänzenden, rhombischen Blättern ab, und die Flüssigkeit wird klar. Man fügt nun von Neuem Wasser hinzu und erhält durch Wiederholung dieses Verfahrens fast die letzte Spur von Trijodid in krystallischem Zustande. Die gesammten Niederschläge werden mit Wasser, dann mit schwachem Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet. Schwarze rhombische Tafeln oder dünne Blättchen. Die Winkel des Rhombus sind $108^{\circ} 30'$ und $71^{\circ} 30'$. Die Krystalle absorbiren kräftig das polarisierte Licht: || licht gelb, + dunkelbraun, fast undurchsichtig (wenn die längere Diagonale als Längenaxe betrachtet wird). Schmilzt beim Kochen mit Wasser; in trocknem Zustande fängt es aber erst bei 109° an zu schmelzen, und erst gegen 120° ist die Masse völlig zu einem schwarzen Theer geschmolzen.

0,3952 Grm. gaben 0,2118 Grm. Chlorsilber.

0,4724 " " 0,2585 " "

Ber. 1. 2.

$C_{22}H_{33}NO_2H$	414	52,08	
3 J	381	47,92	47,4
		47,6	
	795	100,00	

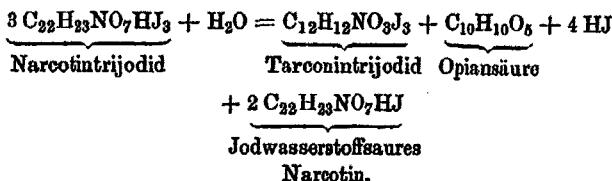
Die Verbindung hält unverändertes Narcotin. — Die mit schwefeliger Säure entfärbte und mit Wasser versetzte weingeistige Lösung wurde zur Verjagung des Weingeistes eingedampft. Durch Uebersättigen mit Ammon entstand ein blendend weisser, krystallischer Niederschlag von Narcotin, woraus mit gehöriger Vorsicht das Chlorplatin-narcotin dargestellt wurde. 0,3408 Grm. von diesem (bei

444 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloiden.

100° getrocknet) lieferten 0,0547 Grm. = 16,0 p.C. Platin (Ber. 15,91).

Das Trijodid löst sich ziemlich leicht in Weingeist; beim Kochen wird es in sehr merkwürdiger Weise zer-setzt (s. u.). — Die braune Lösung wird wie Morphintetra-jodid von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff ent-färbt, von Quecksilber ohne Ausscheidung. Von starkem Natron oder Ammon wird die Verbindung schon in der Kälte unter Ausscheidung von Nareotin zersetzt.

Spaltungsprodukte des Narcotintriiodids. — Nur durch Fällen mit Wasser in der genannten Weise erhält man das Narcotintriiodid völlig rein. Hat man die weingeistige Lösung auch nur schwach erwärmt, so sind die beim Stehen sich bildenden Krystalle immer mit rothbraunen Nadeln vermischt, wovon sie übrigens leicht durch Schlemmen mit Aether getrennt werden können. Diese rothen Nadeln bilden sich weit reichlicher bei längerem Kochen der mit Wasser etwas verdünnten Lösung. Beim Abkühlen scheiden sie sich allein oder jedenfalls zuerst aus. Auch durch Schütteln des mit Jod in Jodkalium gefällten und ausgewaschenen Narcotintriiodids mit einem Gemenge von Weingeist, Aether und Wasser und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Schicht scheiden dieselben Nadeln sich ab. Sie bilden das Triiodid einer neuen Base, eines Spaltungsproducts von Narcotin. In Zusammensetzung und einzelnen Eigenschaften steht diese Base dem Cotarnin nahe. Ich nenne sie daher Tarconin, obwohl sie als ein Ammoniumoxydhydrat eigentlich Tarconiumoxydhydrat genannt werden sollte. Die Spaltung, in Folge deren dieser neue Körper sich bildet, wird aus folgender Gleichung ersichtlich:



Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 445

Das Filtrat von den rothen Nadeln reagirt stark sauer, nach 24 bis 48 Stunden hat sich gewöhnlich eine nicht unbeträchtliche Menge Narcotintrijodid ausgeschieden, welches von Neuem mit Weingeist gekocht wird, wodurch die Flüssigkeit von ausgeschiedenen Superjodiden sich trübt. Aber durch wiederholtes Schütteln mit Aether bildet sich eine dunkle leichtere alkoholisch ätherische Schicht, welche alle vorhandenen Superjodide enthält, während die untere alkoholwisserige Flüssigkeit ganz farblos wird. Diese letztere wird auf dem Wasserhade erwärmt, bis der Geruch von Weingeist und Aether verschwunden ist, dann sättigt man die stark saure Flüssigkeit mit Barytwasser. Hierdurch wird eine sehr bedeutende Menge Narcotin ausgeschieden. Das Filtrat wird auf ein kleines Volum eingeengt. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure erstarrt in wenigen Augenblicken das Ganze zu einer Krystallmasse von Opiansäure. Nach 24 Stunden ist diese völlig ausgeschieden. Sie wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Baryt reagirt.

Das Filtrat von der Opiansäure enthält ausser den zugesetzten Körpern Jodwasserstoff in reichlicher Menge (etwas mehr als 3 At. auf jedes ausgeschiedene Atom Narcotin). Nach obiger Gleichung sollte es 3 At. Jodwasserstoff enthalten. Diese Flüssigkeit enthält aber auch Jodwasserstoff-Tarconin; denn indem der freie Jodwasserstoff nach und nach von der Luft oxydirt wird, scheidet sich beim Stehen eine nicht ganz geringe Menge Tarconintrijodid in mehrere Centimeter langen, diamantglänzenden Nadeln ab. Die obige Gleichung ist daher nicht ein ganz genauer Ausdruck der Wirkung, indem nicht nur das Narcotin-, sondern auch ein Theil des Tarconintrijodids reducirt wird. Jedoch ist dies sowohl im Verhältniss zu dem ausgeschiedenen Narcotin als zu dem gebildeten Tarconintrijodid eine sehr untergeordnete Wirkung.

Das so secundär gebildete Tarconintrijodid findet sich auch, obwohl in sehr geringer Menge, in der Opiansäure. Diese wurde daher auf dem Filter mit ganz schwachem

446 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Ammoniakwasser behandelt, welches das Superjodid wohl schwarz färbt, aber nicht auflöst. Das farblose Filtrat wurde mit Salzsäure schwach übersättigt; jetzt schied sich die Opiansäure ganz rein aus; nach dem Auswaschen wurde sie aus heissem Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet, wobei die Nadeln nicht an Glanz einbüßten.

0,2785 Grm. der Opiansäure gaben 0,5811 Grm. CO₂ und 0,1244 Grm. H₂O.

	Ber.	Gef.
C ₁₀	120	57,14
H ₁₀	10	4,76
O ₅	80	38,10
C ₁₀ H ₁₀ O ₅	210	100,00

Ausserdem war die Säure sehr schwer löslich in kaltem Wasser; sie schmolz bei 144,5° (drei Bestimmungen gaben dasselbe Resultat; der Schmelzpunkt der Opiansäure wird zu etwa 140° angegeben); das Ammoniaksalz gab beim Abdampfen eine in Wasser unlösliche Masse (Opiammon); das neutrale Barytsalz gab weder mit Silber- noch mit Bleisalzen eine Fällung; die freie Säure löste dagegen kohlensaures Bleioxyd und kohlensaures Silberoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure; über ihrem Schmelzpunkt erhitzt, zog sich die Säure an den Wänden des Glasrohres hinauf; dann gab sie weisse, wie Vanille riechende Dämpfe. Ich betrachte sie daher als mit der gewöhnlichen Opiansäure identisch.

Ich vermuthe, dass das gleichzeitig gebildete Superjodid Cotarninsuperjodid sei. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass dies nicht der Fall war.

Tarconintrijodid: C₁₂H₁₂NO₃J₃.

Wird auf die angegebene Weise dargestellt. Lüsst sich leicht aus Weingeist umkristallisiren. Schöne, rothbraune Nadeln. || braun, + hellgelb. — Die prachtvollen rothvioletten Nadeln sind nach Hjortdahl¹⁾ rhombische

¹⁾ Overs. over det K. D. Vidensk. Selsk. Skr. 1869, Nr. 3, 317.

Prismen mit den Winkeln für $\alpha\text{O}\text{P} = 43^\circ 14'$ (Mittel von 6 Messungen) und $139^\circ 29'$ (Mittel von 4 Messungen). — In trockenem Zustande lässt die Verbindung sich unverändert auf 100° erhitzen. Sie schmilzt bei $151\text{--}152^\circ$.

1)	0,2665	Grm.	gaben	0,2829	Grm.	CO_2	und	0,0525	Grm.	H_2O .
2)	0,3268	"	"	0,2824	"	"	"	0,0667	"	"
3)	0,3684	"	"	0,3234	"	"	"	0,0778	"	"
4)	0,3292	"	"	0,2893	"	"	"	0,0648	"	"
5)	0,3945	"	"	0,2812	"	Chlorsilber.				
6)	0,3282	"	"	0,2360	"					
				Ber.	1 u. 5.	2 u. 6.	3.	4.		
	C ₁₂	144	24,04	23,8	23,6	23,9	24,0			
	H ₁₂	12	2,00	2,19	2,27	2,34	2,19 ¹⁾			
	N	14	2,84							
	O ₃	48	8,01							
	J ₃	881	63,61	63,2	63,6					
		599	100,00.							

In starkem warmem Weingeist löst die Verbindung sich ziemlich reichlich, scheidet sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Auch eine Mischung von Weingeist und Aether löst sie ziemlich leicht, in reinem Aether aber ist sie schwer löslich. Die braune weingeistige Lösung wird wie die des Morphintetrajodids von schwefriger Säure und Schwefelwasserstoff entfärbt, von Quecksilber unter Abscheidung eines schweren, in warmem Weingeist leicht löslichen Doppelsalzes (s. u.). Setzt man zu der mit schwefriger Säure entfärbten Lösung Wasser, verjagt den Weingeist durch Erhitzen und digerirt die Lösung mit Chlorsilber, so erhält man eine salzaure (schwefelsäurehaltige) Lösung der Base. Aber diese Lösung wird weder durch Ammor, noch durch Natron, noch beim Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt, sie hält daher weder eine der bekannten Opiumbasen, noch Cotarnin. — Beim Stehen mit starkem Natron wird das Trijodid unter Bildung von gelben Pseudomorphosen (des Jodids?) zerstetzt; von starkem Ammon wird es augenblicklich schwarz

¹⁾ Die Formel für Cotarnintrijodid, welches 2 At. Wasserstoff mehr enthält, fordert 2,33 p.C. Wasserstoff.

448 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

gefärbt; beim Stehen bilden sich braunrothe Pseudomorphosen eines nicht weiter untersuchten Körpers.

Um andere Tarconinverbindungen darzustellen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise. Das umkristallisierte und gepulverte Trijodid wird mit Schwefelwasserstoffwasser geschüttelt; wenn der Geruch verschwunden, sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas, schüttelt von Neuem und wiederholt diese Behandlung. In sehr kurzer Zeit verschwindet das Trijodid und macht einem sich leicht absetzenden Niederschlag von Schwefel Platz. Aus dem Filtrat wird der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erhitzen entfernt, dann digerirt man es bei schwacher Hitze mit frisch gefälltem Chlorsilber. Die vom Jodsilber filtrirte Flüssigkeit enthält nur das salzaure Salz mit Ueberschuss von Salzsäure.

Die lichtgelbe Lösung fluorescirt. Hr. Christiansen, Assistent am hiesigen physikalischen Laboratorium, theilt mir freundlichst darüber Folgendes mit: „Unter gewöhnlichen Verhältnissen fluorescirt die Flüssigkeit mit bläulichgrüner Farbe. Wirft man durch eine Linse mit kurzem Focalabstand verdichtetes Sonnenlicht darauf, so ist die Fluorescenz an der Oberfläche blau, in den tieferen Schichten grünlich. Bildet man auf die in einem Gefässe mit planen Wänden gesammelte Flüssigkeit ein deutliches Spectrum, so werden die dunklen Linien im ultravioletten Theil des Spectrums sichtbar, ungefähr bis P; doch geht die Fluorescenz noch beträchtlich weiter. Sie fängt ziemlich plötzlich bei G an, ist in der Nähe von H am stärksten und nimmt dann wieder ziemlich schnell ab.“

Selbst die concentrirte Lösung wird von Natron nicht gefällt; sie färbt sich damit röthlich, doch tritt diese Farbenveränderung in verdünnteren Lösungen nicht ein. Diese alkalische Lösungen fluoresciren noch kräftiger als die sauren. Auch nicht durch Ammon noch durch Kochen mit kohlensaurem Natron wird die salzaure Lösung gefällt. Dagegen lässt die Base sich durch frisch gefälltes Silberoxyd in freiem Zustande erhalten. Die so gebildete Lösung reagirt stark alkalisch, sie treibt Ammoniak aus

Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloiden. 449

den Ammoniumsalzen aus, fluorescirt und trocknet im Vacuum zu einer gelben, amorphen, oder jedenfalls äusserst undeutlich krystallinischen Masse ein. Diese, mit Wasser befeuchtet und der Luft ausgesetzt, zieht Kohlensäure an und bildet ein krystallinisches kohlensaures Salz. Die Lösung der freien Base fällt Aluminium-, Zink- und Kupfersalze; sie fällt Quecksilberchlorid weiss; beim Erhitzen löst sich der Niederschlag und beim Erkalten scheiden sich Nadeln von Tarconinquecksilberchlorid ab (s. u.); mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sie einen schwarzen Niederschlag. Jene Thatsachen begründen die Ansicht, dass die Base eine Ammoniumbase sei.

Die salzaure Lösung giebt, neben Kalk verdunstet, das gelbe krystallische Chlorid. Aus einer nicht allzu verdünnten Lösung derselben fällt

Platinchlorid: Tarconinplatinchlorid als lichtgelben Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskopie als Rosetten von feinen Nadeln zeigt. Sehr schwer löslich in Wasser, doch fluorescirt die wässrige Lösung, obwohl schwach. Auch in warmem Weingeist ist es schwer löslich; beim Erkalten krystallisirt es in sternförmig vereinigten Nadeln. Es verändert seine Farbe nicht beim Trocknen (Cotarninplatinchlorid wird beim Trocknen roth); ist völlig löslich in kochendem Ammon (Cotarninchlorid ist darin unlöslich). Selbst aus so verdünnten Lösungen, dass der Niederschlag erst beim Stehen sich bildet, sind die Krystalle immer mikroskopisch (Cotarinplatinchlorid scheidet sich aus solchen Lösungen in halbcentimeterlangen Nadeln ab). Das bei 100° getrocknete Salz verliert selbst bei 140° nicht an Gewicht.

1) 0,3461 Grm. gaben 0,4297 Grm. CO_2 und 0,0990 Grm. H_2O .

2) 0,2550 " " 0,3182 " " 0,0761 " "

3) 0,2069 " " 0,2580 " " 0,0620 " "

4) 0,3637 " " 0,4522 " " 0,1000 " "

5) 0,5907 " " 0,1360 " Platin.

6) 0,6098 " " 0,1405 " "

7) 0,4587 Grm. wurden mit gebrannten Kalkspath geglüht; das entwickelte Ammoniak sättigte 10 Cc. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure.

450 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkoloide.

Nach dem Auflösen des Kalkes in verdünnter Salpetersäure fand ich 0,4663 Grm. Chlorsilber.

	Ber.	1 u. 7.	2 u. 8.	3 u. 9.	4.
C ₂₄	288	34,03	38,9	34,0	34,0
H ₂₄	24	2,84	3,18	3,31	3,35
N ₂	28	3,81	8,10		
O ₆	96	11,34			
Pt	197,4	23,32		23,02	23,04
Cl ₆	213	25,16	25,1		
2 C ₁₂ H ₁₂ NO ₃ , PtCl ₆	846,4	100,00.			



Goldchlorid fällt: Tarconingoldchlorid, als lichtgelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop eine moosähnliche Masse verzweigter Nadeln bildet. In kochendem Wasser löslich; beim Erkalten wird Gold reducirt, während ein Theil des Salzes in schönen gelben Nadeln sich abscheidet. In Weingeist löslich und wird am leichtesten schön krystallinisch erhalten durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung des salzauren Salzes, mit Weingeist und Goldchlorid versetzt.

0,2950 Grm. (bei 100° getrocknet) liessen 0,1034 Grm. = 35,1 p.C.
Gold (Ber. für C₁₂H₁₂NO₃AuCl₄: 35,37 p.C.)

Quecksilberchlorid fällt: Tarconinquecksilberchlorid, als reichlichen weissen Niederschlag. In heissen Lösungen bildet sich sogleich kein Niederschlag; beim kurzen Stehen aber erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen, äusserst schwach- blässgelben, seideglänzenden Nadeln, welche dem Cotarninquecksilberchlorid völlig ähnlich sind. Unter dem Mikroskope dünne, rectanguläre, doppelbrechende Prismen.

Jodquecksilberkalium fällt: Tarconinquecksilberjodid, als reichlichen weissgelben Niederschlag, in warmem Weingeist leicht löslich. Bei einer nicht hinlänglichen Menge von Weingeist schmilzt das Ungleoste zu einem gelben Oel. Das Geloste scheidet sich beim Erkalten als verfilzte Masse von langen, feinen, gelben Nadeln ab.

¹⁾ Cotarninplatinchlorid, welches 2 At. Wasserstoff mehr enthält, fordert 3,29 p.C. Wasserstoff.

Jodkalium fällt: **Jodwasserstofftarconin**, als Rosetten von lichtgelben Nadeln (Jodwasserstofftarconin ist nach How¹⁾) ein nicht krystallisirbares Öl). Die Fällung ist sehr unvollständig. Direct aus dem Trijodid wird diese schön und leicht krystallisirende Verbindung erhalten, wenn man das Trijodid längere Zeit mit einer grossen Menge von Wasser kocht, wobei es fortwährend Jod verliert und zuletzt eine lichtgelbe Lösung giebt, woraus beim Abdampfen das Jodid krystallisirt; oder noch leichter beim Kochen des Trijodids mit wässriger schwefliger Säure, wobei ebenfalls eine gelbe Lösung erhalten wird, aus welcher beim Erkalten das Jodid krystallisirt. (Wird Cotarnintri-jodid in derselben Weise behandelt, so krystallisirt nichts aus.) Am besten lässt man die Flüssigkeit in einer wohl verkorkten Flasche mit einem kleinen Ueberschuss von schwefliger Säure erkalten, weil die gelbe Flüssigkeit natürlich überschüssigen Jodwasserstoff enthält, welcher sich an der Luft oxydirt, so dass das Jodid wieder theilweise in Trijodid übergeht; letzteres krystallisirt übrigens unter diesen Umständen in sehr schönen, langen, gelbbraunen Prismen. Die Lösung des Jodids fluorescirt nur schwach.

Sulfocyanalkalium erzeugt beim Stehen das Sulfocyanat als dünne, lichtgelbe Nadeln. Die Fällung ist sehr unvollständig.

Jod in Jodkalium bildet einen braunen, voluminösen Niederschlag des Trijodids.

Jodwismuthkalium²⁾ fällt Tarconinwismuthjodid als scharlachrother, amorpher Niederschlag. Auf diese Weise

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 897.

²⁾ Wird einfach gebildet, indem man salpetersaures Wismuthoxyd in eine starke Lösung von Jodkalium bis zur bleibenden Trübung giesst und diese durch ein wenig Jodkalium löst. Beim Stehen scheidet der Salpeter sich grösstentheils ab und wird abfiltrirt. Diese Lösung, zu warmem Weingeist gesetzt, trübt sich nicht, und kann als Reagens für Alkaloide gewöhnlich ebenso gut gebraucht werden wie die, welche Drageendorff (Zeitschr. anal. Ch. 5, 406) empfiehlt und auf eine weit umständlichere Weise darstellt. In vielen Fällen benutzt man vortheilhaft eine Lösung von Wismuthoxydhydrat in Jodwasserstoffsäure.

452 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloiden.

dargestellt ist die Verbindung indessen nicht rein. Wendet man dagegen eine Lösung von Jodwasserstofftarconin an (aus Trijodid und Schwefelwasserstoff u. s. w. s. o.), so ist das Wismuthdoppelsalz rein, scheint aber nicht krystallinisch. Aber versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung von jodwasserstoffsäurem Tarconin mit reichlichem Weingeist und dann die kochende Flüssigkeit unter Schütteln nach und nach mit Jodwismuthkalium oder Jodwismuthwasserstoff, so scheidet sich ein glänzender, krystallinischer Niederschlag ab, von eben so schöner Farbe wie Quecksilberjodid. Beim Erkalten scheidet sich noch mehr aus. Er wird zuerst mit stärkerem, dann mit schwächerem Weingeist gewaschen und anfangs bei schwacher Wärme, zuletzt bei 100° getrocknet. Bei dieser Temperatur giebt übrigens die bei 40° getrocknete Verbindung kein Wasser ab. — Dieser schöne Körper wird noch leichter dargestellt, indem man die heiße, weingeistige Lösung des Trijodids durch Jodwismuthkalium füllt. Die Flüssigkeit wird dunkler von freiem Jod, und die rothen Krystalle scheiden sich schnell ab. Hier sehen wir also ein Superjodid durch eine wirkliche Doppelersetzung umgebildet werden: $C_{12}H_{12}NO_3J_3 + KBiJ_4 = C_{12}H_{12}NO_3BiJ_4 + KJ_3$.

Die Analyse ist sehr einfach. Durch Kochen mit kohlensaurem Ammon wird das Salz in basisch kohlensauren Wismuthoxyd, Jodammonium und jodwasserstoffsaures Tarconin zersetzt. Das basische kohlensaure Wismuthoxyd enthält kein Jod, das fluorescirende Filtrat kein Wismuth.

1) 0,4121 Grm. gaben 0,1026 Wismuthoxyd und 0,2505 Chlorsilber.

2) 0,4292 " " 0,1080 " " 0,2620 "

	Ber.	1.	2.
$C_{12}H_{12}NO_3$	218	23,40	
Bi	210	22,43	22,3
4 J	508	54,27	53,8

$C_{12}H_{12}NO_3J, BiJ_3$ 936 100,00.

Wird nicht von kaltem Wasser angegriffen; durch Kochen wird die Verbindung etwas lichter und bräunlich;

doch behalten die Krystalle ihren Glanz. Unlöslich in Asther und in kaltem Weingeist, selbst in kochendem Weingeist sehr schwer löslich. Von Ammon und Natron wird die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Kalte schwache Salzsäure scheint ohne Wirkung, warme concentrirte löst das Salz vollständig zu einer blass-gelben Flüssigkeit, welche in viel Wasser gegossen erst beim Stehen basisches Chlorwismuth abscheidet.

Der Fall steht vereinzelt da, dass eine Verbindung dieser Art krystallinisch ist. In wässerigen sauren Lösungen geben alle Alkaloide mit Jodwismuthkalium amorphe Niederschläge (Dragendorff). Auch ich habe nur amorphe Niederschläge erhalten durch Versetzen der heissen weingeistigen Lösungen von salzsaurem Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Chinidin (Pasteur), Narcotin, von Jodäthylstrychnin, Jodäthylbrucin, Jodäthylchinin u. m. mit Jodwismuthkalium oder Jodwismuthwasserstoff. Salzsaures Morphin und Veratrin werden unter diesen Umständen nicht gefällt. Jodwasserstoffsaures Cotarnin giebt dagegen einen scharlachrothen, krystallinischen Niederschlag, welcher dem Tarconinsalz sehr ähnlich sieht, und salzsaures Berberin einen feinen, krystallinischen, seideglänzenden, rothgelben Niederschlag. Bezüglich einiger Ammoniumbasen von Alkoholradicalen s. u.

In einer warmen weingeistigen Lösung von Tarconin-trijodid erzeugt übrigens:

Jodantimonwasserstoff¹⁾) einen rothgelben, krystallischen Niederschlag von Tarconinantimonijodid. Cotarnin-trijodid verhält sich ähnlich; unter dem Mikroskope können jedoch die Krystalle kaum verwechselt werden.

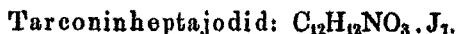
Bromwismuthwasserstoff erzeugt schöne hellgelbe Nadeln. Cotarnintrijodid giebt einen hellgelben amorphen Niederschlag.

Bromantimonwasserstoff erzeugt beim Stehen glänzende gelbe, wie die Haarkronen des Taraxacums geordnete Nadeln, welche schnell zu einer Länge von ein paar

¹⁾ = Antimonoxyd in Jodwasserstoff gelöst.

454 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloiden.

Centimeter wachsen. Das Cotarninatrijodid giebt unter denselben Bedingungen ein amorphen Niederschlag, welcher beim Stehen in unansehnliche, undeutliche Rosetten übergeht. —



Man versetzt das Trijodid mit Weingeist, dann mit festem Jod. Beim Erhitzen schmilzt das Ganze weit unter dem Siedepunkt des Weingeistes zu einem schwarzen Theer. Dieser wird einige Male mit Weingeist ausgekocht, um Ueberschuss von Jod zu entfernen. Dann versetzt man mit Weingeist, kocht auf, giesst ab, versetzt aufs Neue mit Weingeist u. s. w., sammelt alle diese Flüssigkeiten und lässt sie 24 Stunden in einem lose zugedeckten Becherglase stehen. Man findet dann eine Menge oft centimeterlanger dünner Krystallblätter ausgeschieden, welche, mit schwachem Weingeist gewaschen, im Vacuum getrocknet werden. Die Mutterlauge wie die ersten Auszüge geben gewöhnlich beim Stehen eine neue Menge derselben Verbindung¹⁾.

Bei genauem Einhalten dieses Verfahrens hat es keine Schwierigkeit, diesen Körper darzustellen. Versucht man aber z. B. die geschmolzene Masse durch einmaliges Auskochen mit einer grössten Menge Weingeist aufzulösen, so wird es nothwendig sein längere Zeit zu kochen, und hierbei scheint die Verbindung zersetzt zu werden, denn beim Stehenlassen erhält man als Hauptproduct nur Trijodid.

Das Heptajodid bildet prächtige graugrüne, metallglänzende rhombische Blätter mit Winkeln $118^{\circ} 30'$ und $61^{\circ} 30'$ oder lange, sehr flache Nadeln. Das optische Verhalten ist für die Nadeln: || lichtrothbraun, + undurchsichtig mit grünlichem Reflex. Dasselbe Verhalten zeigen

¹⁾ Wird Cotarninatrijodid ganz auf dieselbe Weise behandelt, so erhält man wohl auch eine geschmolzene Masse, aber die durch Auskochen mit Weingeist gewonnene Flüssigkeit scheidet bei kurzem Stehen das unveränderte Trijodid aus.

Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide. 455

die rhombischen Blätter, je nachdem der Polarisationsplan parallel der einen Seitenlinie des Rhombus oder in der darauf senkrechten Stellung liegt. Die Verbindung fängt bei 67° zu schmelzen an, wird dann zühe, so dass sie erst etwas über 70° völlig geschmolzen erscheint.

1) 0,2662 Grm. geben 0,2878 Chlorsilber.

2) 0,2975 " " 0,2679 "

		Ber.	1.	2.
C ₁₂ H ₁₂ NO ₃	218	19,69		
7 J	889	80,31	79,1	79,7
		1107	100,00.	

Fast unlöslich in schwachem, und jedenfalls schwerlöslich in kaltem starkem Weingeist. Erwärmst man, so schmilzt die Verbindung und löst sich dann zu einem sehr dunkelbraunen Flüssigkeit. Diese wird durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wie Morphintetrajodid entfärbt, von Quecksilber unter Bildung von Quecksilberjodür und von einem in heissem Weingeist löslichen Doppelsalze, welche nach Filtration beim Erkalten sich in Gruppen von lichtgelben Nadeln abscheidet, aber doch nicht mit dem oben beschriebenen Tarconinquecksilberjodid identisch scheint.

Durch Behandeln mit Aether verlieren die Krystalle augenblicklich ihren Glanz (während der Aether braun wird), und werden schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen, in rothbraune, in Aether so gut wie unlösliche Pseudomorphosen verwandelt. Wiederholt man die Behandlung mit Aether ein paar Mal, so wird dieser nur sehr wenig gefärbt; und die Pseudomorphosen geben jetzt, in heissem Weingeist gelöst, beim Erkalten Krystalle vom Trijodid.

Cotarnintriiodid: C₁₂H₁₄NO₃HJ₃.

Das Cotarnin wurde auf die von Wöhler, Matthiessen und Foster¹⁾ angegebene Weise dargestellt. Die Lösung in schwacher Salzsäure wurde durch Jod in Jodkalium gefällt und der Niederschlag in heissem Weingeist gelöst.

¹⁾ Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 50, 1. — Matthiessen u. Foster, Chem. Centr. 1864, 186.

456 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloiden.

Bei langsamem Erkalten scheiden sich dann mehrere Centimeter lange braune Nadeln ab, welche dem Tarconintrijodid sehr ähnlich sind: || braun, + lichtbraungelb. — Sie wurden freundlichst von Hrn. Hjortdahl¹⁾ gemessen. Derselbe beschreibt sie als kleine, aber blanke und spiegelnde rhombische Prismen von $43^{\circ} 23'$ (Mittel von 15 Messungen dreier Krystalle). — Die Verbindung schmilzt bei 142° .

0,2866 Grm. gaben 0,2062 Grm. Chlorsilber.

	Ber.	Gef.
C ₁₂ H ₁₉ NO ₃ H	220	88,61
3 J	381	63,39
		63,6
	601	100,00.

Leicht löslich in heissem Weingeist. Die dunkelbraune Lösung wird von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff wie Morphintetrajodid entfärbt, von Quecksilber unter Bildung eines in heissem Weingeist löslichen Doppelsalzes, welches beim Erkalten in gelben, isolirten Krystallen sich abscheidet, mit den durch Fällen von salzaurem Cotarnin mit Jodquecksilberkalium, Auflösen in heissem Weingeist und Stehen gebildeten augenscheinlich identisch. — Beim Kochen mit wässriger schwefliger Säure löst sich das Trijodid vollständig; beim Erkalten scheidet sich Nichts (kein jodwasserstoffsaurer Salz) ab, bei Zusatz von Natron dagegen krystallinisches Cotarnin. Durch Behandeln des Trijodids mit Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffgas und durch Schütteln des Filtrats mit Chlorsilber, erhält man eine nicht fluorescirende Flüssigkeit, welche bei Zusatz von Natron krystallisches Cotarnin abscheidet. — Beim Kochen mit Wasser löst sich eine kleine Menge des Trijodids unter Entwicklung von Joddämpfen, das Uebrige schmilzt zu einem schwarzen Theer. Starkes Natron scheint die Verbindung in der Kälte nicht zu zersetzen; in der Hitze scheiden sich Tropfen von geschmolzenem Cotarnin ab. Uebergiesst man die Krystalle mit starkem Ammoniakwasser, so werden sie gleich schwarz, behalten aber ihren Glanz.

¹⁾ Vgl. Tarconintrijodid.

Bei fortgesetztem Kochen lösen sie sich vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit. (Das Tarconintriiodid bildet mit starkem Ammon beim Kochen denselben rothbraunen Körper wie beim Stehen damit). Von salpetersaurem Silber wird Cotarnintriiodid schon in der Kälte, leicht und vollständig bei schwacher Hitze zersetzt.

Narceinsesquijodid: $(C_{23}H_{29}NO_9)_2H_2J_3$.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass der in verdünnter Lösung von salzaurem Narcein durch Kaliumsuperjodid hervorgebrachte Niederschlag sich nicht ohne Zersetzung aus Weingeist umkrystallisiren lässt, und auserdem, dass das Superjodid dieses Alkaloids in Wasser leichter löslich ist als die schon beschriebenen. Die salzaure Narceinlösung wurde daher mit Wasser so stark verdünnt, dass Kaliumsuperjodid keinen Niederschlag darmit bildete, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, welche auf 1 At. Narcein 2 At. freies Jod enthielt, versetzt, und, lose zugedeckt, längere Zeit hingestellt. Nach einigen Wochen fand sich die Flüssigkeit mit Gruppen von feinen Nadeln erfüllt, welche in der Flüssigkeit lichtblau, auf einem Filter gesammelt bronzebraun erschienen, welche letztere Farbe sie nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum behielten. Unter dem Mikroskop bildeten sie sehr dünne rectanguläre Prismen: || vollständig farblos, + vollständig undurchsichtig.

1) 0,2492 Grm. gaben 0,0850 Grm. Chlorsilber.

2) 0,3237 " " 0,1082 " "

	Ber.	1.	2.
$(C_{23}H_{29}NO_9)_2H_2J_3$	928	70,89	
3 J	381	29,11	30,1 29,6
		1809	100,00.

Ziemlich leichtlöslich in heissem Weingeist. Die braune Lösung wird wie gewöhnlich von schwefriger Säure und Schwefelwasserstoff entfärbt, von Quecksilber ohne Ausscheidung. Die weingeistige Lösung des Quecksilberdoppel-salzes gab auf Zusatz von Wasser einen reichlichen, weissen

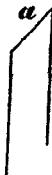
458 Jörgensen: Ueber die Superjodide d. Alkaloide.

Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen wieder löste. Beim Erkalten schied er sich amorph ab. Beim Kochen mit Wasser löst sich das Sesquijodid theilweise unter Entwicklung von Joddämpfen. Von Ammon oder Natron wird es beim Stehen zu farblosen Flüssigkeiten gelöst.

Das Sesquijodid enthält unverändertes Narcein.

Die durch Schwefelwasserstoffwasser entfärbte weingeistige Lösung wurde filtrirt, zur Verjagung des Weingesetes erhitzt, mit Chlorsilber digerirt, und das Filtrat mit Platinchlorid gefällt; der nach und nach krystallinisch werdende Niederschlag wurde bei 120° getrocknet.

0,4752 Grm. liessen 0,0705 = 14,84 p.C. Platin (Ber. 14,78).


Die mit Jodtinctur versetzte weingeistige Lösung des Sesquijodid schied bei sehr langem Stehen braune Nadeln von beistehender Form aus (ab = etwa 50%). || undurchsichtig, + braun.

0,9369 Grm. gaben 0,1745 Grm. Chlorsilber oder 45,8 p.C. Jod (Ber. für Narceintriiodid, $C_{23}H_{29}NO_9HJ_3$, 45,1 p.C. Jod).

Diese Verbindung wird durch Kochen mit Weingeist unter Bildung eines in Weingeist fast unlöslichen bläulichen Pulvers zersetzt, welches auch beim Kochen des durch Kaliumsuperjodid in Narceinsalzen hervorgebrachten Niederschlags mit Weingeist sich abscheidet.

Indessen muss ich bemerken, dass ich nur mit sehr kleinen Mengen dieses kostspieligen Alkaloids gearbeitet habe. Seine Superjodide scheinen jedoch so eigenthümliche Verhältnisse zu zeigen, dass es mir sehr lieb sein würde, wenn Andere, welche vielleicht über grössere Mengen disponieren, diese Untersuchung aufnehmen wollten.

Laboratorium der polytechn. Lehranstalt zu Kopenhagen, d. 19. Debr. 1870.

(Wird fortgesetzt.)

Wasserfreies normales und saures Natron-sulphit;

von

C. Schultz-Sellack.

Das schwefligsäure Natron krystallisiert in Verbindung mit 7 Mol. H_2O ; ein Salz mit 10 Mol. H_2O , welches Muspratt angibt, habe ich nicht erhalten können. Es zeigt bekanntlich die Erscheinung der übersättigten Lösung wie das Natron-sulphat; während aber dieses aus der übersättigten Lösung zuweilen in Verbindung mit 7 Mol. H_2O erhalten wird, welche beim Schwefligsäuresalz unter gewöhnlichen Umständen entsteht, scheidet sich aus der übersättigten Lösung des Sulphits beim Abkühlen kein anderes Salz aus.

Das schwefligsäure Natron hat wie das Sulphat ein Maximum der Löslichkeit und scheidet sich in der Wärme als wasserfreies Salz aus, wie schon Rammelsberg bemerkt hat. Das wasserfreie Salz ist an der Luft vollkommen unveränderlich, beim Uebergießen mit Wasser bückt das Salzpulver zusammen, indem sich Hydrat bildet. In etwas deutlicheren Krystallen erhält man das wasserfreie Salz auch bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum aus der Lösung abgeschieden, wenn diese einen grossen Ueberschuss von Natronhydrat enthält. Auch das Sulphat scheidet sich aus einer stark alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei aus.

Wasserfreies saures schwefligsäures Natron, $Na_2SO_3 + SO_2$, wird durch Uebersättigen einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefriger Säure erhalten; das Salz scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in Krystallen aus. Diese dem bekannten Kalisalze entsprechende Verbindung wurde von Endemann¹⁾) schon

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 337.

460 Cahours u. Gal: Einwirkung der Phosphine
früher beiläufig bei einer complicirteren Reaction erhalten.
Das Salz zersetzt sich an der Luft allmählich unter Ver-
lust von schwefliger Säure.

Ueber die Einwirkung der Phosphine und Ar-
sine auf die Chloride von Platin, Palladium
und Gold;

von

A. Cahours und H. Gal.

(Im Auszuge aus Compt. rend. 70, 1882 und 71, 208.)

Triäthylphosphin und Palladiumchlorür. — Im Anschluss an ihre Untersuchung über „neue Platin-derivate der Phosphorbasen“, welche S. 213 mitgetheilt sind, haben Cahours und Gal gefunden, dass das Palladiumchlorür gegen Triäthylphosphin sich ganz ähnlich verhält, wie das Platinchlorür. Auch hier gewinnt man unter gleichen Umständen schliesslich ein gelbes, in Wasser unlösliches, aber in siedendem Alkohol lösliches Salz, welches sich aus dieser Lösung beim Erkalten in schönen schwefelgelben Prismen absetzt. Aether löst nur wenig davon. Bei freiwilliger Verdunstung des Aethers krystallisiert es in grossen durchsichtigen bernsteingelben Prismen.

Es ist nach der Formel $[P(C_2H_5)_3]_2PdCl_2$ zusam-
gesetzt (und wohl ähnlich constituirt, wie die S. 218 als
Plat-Triäthylphosphoniumchlorid bezeichnete Platinverbin-
dung); es theilt mit letzterer die Eigenschaft, sic leicht in
mit Triäthylphosphin geschwängertem Wasser zu einer farb-
losen Flüssigkeit zu lösen. Dieses neue Salz zersetzt sich
beim Stehen der wässerigen Lösung wieder in Triäthyl-
phosphin und jene gelbe Palladiumverbindung.

Triäthylphosphin und Goldechlorid. — Wird
eine concentrirte Lösung des letzteren mit Triäthylphosphin
versetzt, so verliert sie allmählich ihre Farbe und ist
zuletzt ganz farblos. Wird darauf das Ganze einige Mi-

nuten lang auf nahezu 100° erhitzt und hernach mit Wasser vermischt, so trübt sich die Flüssigkeit und setzt einen weissen krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe ist in Alkohol löslich und krystallisiert beim Verdunsten dieser Lösung in sehr schönen, langen, farblosen Prismen.

Diese Verbindung ist nach der Formel: $[P(C_2H_5)_3]^nAuCl$ zusammengesetzt.

Trimethylphosphin und Platinchlorid. — Das Verhalten des Trimethylphosphins gegen Platinchlorid ist dem des Triäthylphosphins (s. S. 213) ganz gleich. Es resultiren zwei Producte, eine gelbe und eine weisse Verbindung von analoger Zusammensetzung, wie die mittelst Triäthylphosphin erhaltenen Körper. Durch die Löslichkeit der gelben Verbindung in Aether und durch die Unlöslichkeit der weissen in dieser Flüssigkeit lassen sich beide leicht und vollkommen trennen. Erstere krystallisiert aus Aether in durchsichtigen, bernsteingelben Prismen. Ueberhaupt zeigen beide in ihrem chemischen Verhalten völlige Uebereinstimmung mit den correspondirenden Aethyl-Verbindungen. Sie sind nach der Formel: $[P(CH_3)_3]_2PtCl_2$ zusammengesetzt.

Triäthylarsin und Platinchlorid. — Wird eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, und dann tropfenweise unter starkem Schütteln mit Triäthylarsen versetzt, so verliert die Flüssigkeit unter ziemlichen Erhitzen ihre dunkle Farbe, und wird zuletzt bräunlichgelb. Die Reaction ist dann beendet.

Beim Abkühlen setzen sich daraus alsbald schwefelgelbe Krystalle ab, ein Gemenge zweier Körper, von denen der eine sich mit Leichtigkeit in Aether löst, der andere darin vollkommen unlöslich ist.

Die ätherische Lösung setzt bei freiwilliger Verdunstung in einer flachen Schale dicke vollkommen durchsichtige, bernsteingelbe Krystalle ab, welche mit dem mittelst Triäthylphosphin gewonnenen gelben Salze isomorph sind und derselben überhaupt völlig gleichen.

Sie haben die Zusammensetzung: $[As(C_2H_5)_3]_2PtCl_2$.

Aus der kochenden alkoholischen Lösung setzt sich diese Verbindung in undurchsichtigen, dünneren, schwefelgelben Prismen ab.

Das in Aether unlösliche Salz wird von siedendem Alkohol leicht aufgenommen, und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen hellgelben Prismen ab, oder wenn die Lösung sehr langsam erkaltet, in dünnen oft mehrere Centimeter langen Prismen. Es hat gleiche Zusammensetzung wie jene andere bernsteingelbe Substanz.

Beide Verbindungen verhalten sich gegen alkoholische Lösungen von Bromkalium, Jodkalium und essigsaurem Kali den correspondirenden Phosphorverbindungen gleich. Nur scheint das gelbe Salz sich nicht ebenso wie die entsprechende Phosphorverbindung in die weisse Varietät umzuwandeln.

Das gelbe und weisse Salz verbinden sich mit Triäthylarsin zu der dem Reiset'schen Salze correspondirenden Verbindung von der Zusammensetzung $[As(C_2H_5)_3]_4PtCl_2$.¹⁾

Triäthylarsin und Palladiumchlorür. — Das Verhalten des Chlorpalladiums gegen Triäthylarsin und die dabei auftretenden Erscheinungen sind dieselben, wie bei der Vereinigung des Chlorpalladiums mit Triäthylphosphin. Das Product ist ein mit der analogen Phosphorverbindung isomeres Salz von der Zusammensetzung: $[As(C_2H_5)_3]_2PdCl_2$, welches in orangegelben, vollkommen durchsichtigen schönen Prismen kralltisirt.

Triäthylarsin und Goldchlorid. — Wird eine alkoholische Lösung von Goldchlorid tropfenweise mit Triäthylarsin versetzt, so tritt Erhitzung und zugleich Entfärbung ein. Die Erhitzung ist aber dabei möglichst zu vermeiden, weil im andern Falle Gold sich metallisch ausscheidet, und der Process damit ungünstig verläuft. Aus der farblosen filtrirten Lösung setzen sich bei freiwilliger Verdunstung prächtige, farblose Prismen ab, ganz ähnlich denen, welche durch Einwirkung von Triäthyl-

¹⁾ Diese Verbindung hat jedenfalls dieselbe Constitution wie die entsprechende Phosphorverbindung, vergl. S. 220. (H. K.)

phosphin auf Chlorgold erhalten werden; nur sind sie grösser und haben stärkeren Glanz. Ihre Zusammensetzung: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AuCl}$ entspricht der der analogen Phosverbindung.

Das Triäthylstilbin soll sich gegen obige Metallchloride im Allgemeinen dem Triäethylphosphin und Triäthylarsin ähnlich verhalten.

Ueber vierfach-Bromkohlenstoff;

von

Thomas Bolas u. C. E. Groves.

(Im Auszuge aus Chem. Soc. J. 1870 [2] 8, 161.)

Von den Verbindungen des Kohlenstoffs und Broms sind schon einige bekannt, doch ist der vierfach-Bromkohlenstoff CBr_4 bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Der zweifach-Bromkohlenstoff wurde vor vielen Jahren von Löwig¹⁾ bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Brom auf Alkohol und Aether gewonnen. Völkel²⁾ gelang es indessen nicht, ihn auf diesem Wege zu erhalten. Im Jahre 1862 nahm Lennox³⁾ den Gegenstand auf und entdeckte das vierfach gebromte Aethylen C_2Br_4 , welches er durch wechselseitige Einwirkung von Brom und Kalhydrat auf Aethyleu erzielte. Das Tribromid C_2Br_6 schliesslich wurde von Reboul⁴⁾ aus dem Aethylendibromid durch Substitution erhalten.

Es ist uns gelungen, nun auch den vierfach-Bromkohlenstoff darzustellen, und zwar nach verschiedenen Methoden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 8, 292.

²⁾ Ebend. 41, 119.

³⁾ Ebend. 122, 126.

⁴⁾ Ebend. 124, 271.

Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff.

Die Beobachtung Kolbe's, dass Brom auf Schwefelkohlenstoff nicht einwirkt, wenn es damit eine beträchtliche Zeit lang auf 150—180° erhitzt wird, und dass sich Bromkohlenstoff ebensowenig zu bilden scheint, wenn die Gase gemischt durch eine rothglühende Röhre geleitet werden, können wir vollkommen bestätigen. Gleichwohl kann die Bromirung des Schwefelkohlenstoffs auf zweierlei Weise erzielt werden, indem man ihn nämlich entweder bei Gegenwart von Bromjod oder von dreifach-Bromantimon der Einwirkung von Brom unterwirft. Es verdient bemerkt zu werden, dass alles zu unsren Versuchen angewandte Brom völlig frei von Chlor war. —

Die Darstellungsmethode ist folgende: 2 Theile Schwefelkohlenstoff, 14 Theile trockenes Brom und 3 Theile Jod werden zusammen während ungefähr 48 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wird darauf in eine Flasche gespült, ein Ueberschuss von Sodalösung hinzugefügt, und das Gemisch so lange destillirt, bis kein Bromkohlenstoff mehr mit dem Wasser übergeht. Dieses wird gesammelt und so gut wie möglich von der anhängenden Feuchtigkeit befreit, dann in einer kleinen Menge heissen Alkohols gelöst, filtrirt und erkalten gelassen, worauf es in grossen glänzenden Blättern krystallisiert.

Es ist nöthig, das Kochen der alkoholischen Lösung zu vermeiden, weil das beträchtlichen Verlust zur Folge haben würde.

Da bei Gegenwart einer geringen Menge unveränderten Schwefelkohlenstoffs das Destillat nach der Trennung vom Wasser leicht flüssig bleibt, so setzt man es, um diesen verdunsten zu lassen, am besten der Luft aus; der vierfach-Bromkohlenstoff bleibt dann im festen Zustande zurück.

Statt des Bromjods kann auch Dreifachbromantimon angewandt werden, und zwar nimmt man auf 4 Theile des letzteren 7 Theile Brom und 1 Theil Schwefelkohlenstoff.

Nach Beendigung der Reaction wird der Inhalt der

Röhre auf dieselbe Weise behandelt wie bei Anwendung von Bromjod. Die erwähnten Reactionen vollziehen sich, wenn auch langsam, bei 100°.

Bromkohlenstoff aus Brompikrin.

Bei der Einwirkung von bromirenden Agentien auf Brompikrin erhielten wir ebenso wie bei Schwefelkohlenstoff vierfach-Bromkohlenstoff. Da sich indessen das Brompikrin selbst unter dem Einfluss von Hitze spaltet, unter Freiwerden von Brom und Ausgabe von salpetrigsauren Dämpfen, so ist es vorzuziehen, anstatt die Reagentien in zugeschmolzenem Rohre zu erhitzen, die Operation in einer Flasche vorzunehmen, welche mit einem Digestionsrohre versehen ist.

Bei Anwendung von Bromantimon als Reagens wurden folgende Verhältnisse gewählt: auf 12 Theile dreifach-Bromantimon kamen 10 Theile Brompikrin und 8 Theile Brom. Die Reaction ist im Allgemeinen nach Verlauf von ungefähr 36 Stunden beendet. Dieser Zeitpunkt ist leicht festzustellen dadurch, dass man eine kleine Menge des Inhaltes der Flasche neutralisiert. Ist noch eine Spur Brompikrin vorhanden, so giebt sich dieselbe durch den charakteristischen Geruch zu erkennen. Wenn die Reaction beendet ist, wird der Inhalt der Flasche neutralisiert und in ähnlicher Weise, wie oben bei der Darstellung des Bromkohlenstoffs aus Schwefelkohlenstoff angegeben, behandelt. Die Menge, welche man auf diesem Wege erhält, ist indessen im Verhältnisse zur Menge der angewandten Substanz gering. Dies lässt sich kaum anders erwarten, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit unter dem Einflusse der Wärme sich Brompikrin spaltet. Die Ausbeute an Bromkohlenstoff beträgt gewöhnlich weniger als 40% des angewandten Brompikrins. Auch bei dieser Reaction lässt sich statt des Bromantimons Bromjod anwenden, doch vollzieht sich die Reaction bei weitem weniger rasch.

Bromkohlenstoff aus Bromoform.

Wie aus Schwefelkohlenstoff und aus Brompikrin, so lässt der Bromkohlenstoff sich auch durch Einwirkung der

oben erwähnten bromirenden Mittel auf Bromoform gewinnen.

Um die Substitution des einen noch übrigen Wasserstoffatoms in Bromoform durch Brom zu bewirken, sind folgende Verhältnisse gewählt: 2 Theile Bromoform, 3 Theile Brom und 1 Theil Jod wurden während ungefähr 24 Stunden in zugeschmolzenem Rohre auf 150—160° erhitzt. Letzteres wurde mehrmals geöffnet, um die während der Reaction gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen zu lassen. Sobald kein Gas beim Oeffnen der Röhre auftrat, wurde der Inhalt neutralisiert und destillirt.

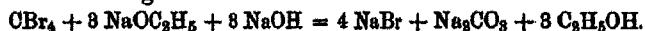
Bei Anwendung von Antimonbromid wurde die Reaction so geleitet wie bei der von Bromjod, und zwar 2 Theile Bromoform, 2 Theile Brom und 3 Theile Antimonbromid in Wechselwirkung gesetzt.

Der Bromkohlenstoff ist ein fester weißer Körper; er krystallisiert in glänzenden bei 91° schmelzenden Blättchen. Aus dem Brompikrin dargestellt zeigte er einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 93°, was wahrscheinlich von der Gegenwart einer kleinen Menge dreifach-Bromkohlenstoffs: C_2Br_6 herrührt, welcher durch Zersetzung des Brompikrins entsteht. Er besitzt einen ätherischen Geruch, etwas an den des vierfach-Chlorkohlenstoffs erinnernd, und hat einen süßlichen Geschmack.

Er ist fast unlöslich in Wasser, an welches er indessen seinen Geruch und Geschmack abgibt, aber außerordentlich löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlor-kohlenstoff, Chloroform, Bromoform, Benzol und Petroleum. Auch in heissem Alkohol löst er sich sehr leicht und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab.

Beim Erhitzen erfährt die alkoholische Lösung Zersetzung, unter Bildung von Aldehyd und Bromwasserstoff-säure. Ein Versuch, uns dieser Reactionen zu bedienen, um den Bromgehalt des Bromkohlenstoffs zu bestimmen, führte nicht zum Ziele, da die Zersetzung wie es scheint, selbst nach längerem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenem Rohre, unvollständig bleibt. — Die alkoholische Lösung brennt mit blassgrüner Flamme.

Während der Bromkohlenstoff von kaltem Alkohol nur langsam angegriffen wird, bewirken alkoholische Kali- und Natronlösung eine rasche Zersetzung im Sinne folgender Gleichung:



Bei gewöhnlicher Temperatur wird er von wässriger Kali- und Natronlauge nicht verändert und nur sehr langsam bei 100° , aber von 150° an aufwärts geht die Reaction mit immer grösserer Schnelligkeit vor sich, nach der Gleichung: $\text{CBr}_4 + 6 \text{KOH} = 4 \text{KBr} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Schwefelsäure, die in der Kälte nicht einwirkt, bewirkt beim Erhitzen langsame Zersetzung unter Bildung von Phosgen.

Bei gehöriger Vorsicht kann er unverändert sublimirt werden, doch wenn die Dämpfe durch eine rothglühende Röhre geleitet werden, spaltet sich ein grosser Theil in die constituirenden Elemente: der Kohlenstoff wird in der Röhre abgeschieden und das Brom destillirt über; übrigens tritt hierbei auch eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz auf, welche in ihren Reactionen und ihrem hohen Schmelzpunkt mit dem von Reboul beschriebenen sogen. dreifach-Bromkohlenstoff übereinstimmt.

Verhalten des vierfach-Bromkohlenstoffs gegen reducirende Mittel.

Eine kalte gesättigte alkoholische Lösung von Bromkohlenstoff mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, lässt eine beträchtliche Menge der Substanz in fein zertheiltem Zustande niederfallen. Auf Zusatz von Natriumamalgam verschwindet nach und nach dieses Präcipitat, und an seine Stelle tritt ein Oel, welches abgeschieden, getrocknet und der Analyse unterworfen wurde. Nach dem Ergebnisse derselben erwies sich das ölige Product als eine Mischung von Bromoform und Methylen dibromid. Durch Behandlung mit Bromjod liess es sich wieder in vierfach-Bromkohlenstoff verwandeln.

Das Verhalten des vierfach-Bromkohlenstoffs gegen Ammoniak und verschiedene Silbersalze soll Gegenstand der weiteren Untersuchung sein.

Ueber Brompikrin;
von Denselben.

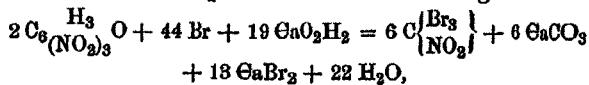
(Im Auszuge aus Chem. Soc. J. 1870 [2] 8, 153.)

Die Darstellung einer beträchtlichen Menge Brompikrins gab uns Veranlassung, einmal die vortheilhafteste Bereitungsmethode und dann einige der noch nicht beschriebenen Eigenschaften dieses Körpers festzustellen.

Diese Substanz wurde von Dr. Stenhouse entdeckt, als er die Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure¹⁾ studirte, er fand es aber geeigneter, sie in ähnlicher Weise wie das Chlorpikrin darzustellen.

Nach zahlreichen Versuchen fanden wir als die beste Darstellungsmethode folgende: 4 Theile Kalk werden mit 50 Theilen Wasser gelöscht, die Masse in eine Glasflasche gebracht und erkalten gelassen. Darauf werden unter stetem Bewegen nach und nach 6 Theile Brom hinzugefügt und genau Acht gegeben, dass die Temperatur nicht steigt. Zu der so gebildeten Bromverbindung des Kalks wird dann 1 Theil Pikrinsäure gefügt, und die Mischung aus einem Metallgefässe rasch destillirt. Die ganze Menge des gebildeten Brompikrins ist in dem ersten Viertel des Destillats enthalten. Dasselbe wird nun vom Wasser getrennt und mittelst Chlorcalciums getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene Menge variierte zwischen 46,5 und 49,5 p.C. vom angewandten Brom. Die theoretische Ausbeute entsprechend der Gleichung:



beträgt 50,8 p.C.

Um Verlust an Brom zu vermeiden und um gleich in einer Operation ein reines Product zu erhalten, erwies es sich als nothwendig, mehr Pikrinsäure und beträchtlich mehr Kalk zu nehmen, als die obige Gleichung verlangt.

Die Analyse hat mit der Formel CBr_3NO_2 gut übereinstimmende Zahlen gegeben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 308.

Brompikrin ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit; wir fanden, dass die reine Substanz beim Abkühlen zu einer Masse prismatischer Krystalle erstarrt, welche bei $10,2^{\circ}$ schmelzen. Es ist nötig, dass das bei der Darstellung zur Verwendung kommende Brom frei ist von Chlor, weil sonst das Product einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, welchen es wahrscheinlich der Gegenwart von Chlorpikrin verdankt.

Während das Brompikrin unter gewöhnlichem Luftdruck, wie Stenhouse gefunden hat, beim Erhitzen bis zum Siedepunkt sich rasch zersetzt, kann es im Vacuum ohne Veränderung zu erleiden destillirt werden.

Brompikrin ist ein auffallend schwerer Körper, von 2,811 spec. Gewicht bei $12,5^{\circ}$. — Es wird von kalter Schwefelsäure nicht zersetzt.

Es besitzt außerdem ein grosses Lichtzerstreuungsvermögen und sein Refractionsindex für die Linie D ist bei 20° ungefähr 1,57. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Petroleum, Aether und Alkohol, aus welchem es sich durch Wasser abscheiden lässt.

Jod wird nur wenig davon aufgenommen und bildet damit eine violett gefärbte Lösung; in kleiner Menge besitzt es auch die Fähigkeit Indigo zu lösen. Naphthalin ist ausserordentlich löslich darin besonders beim Erwärmen.

Ueber ein neues Chlorplatin;

von

Sidney A. Norton.

(Vorl. Notiz.)

Wird 1 Mol. Platinchlorid ($PtCl_4$) in wässriger Lösung mit einer Lösung von 2 Mol. salpetersaurem Silber vermischt, so fällt die von A. Cammeille¹⁾ beschriebene gelbe Verbindung von Platinchlorür mit Chlorsilber: $PtCl_4 + AgCl$ nieder. Die davon abfiltrirte gelbrothe Flüssig-

¹⁾ Compt. rend. 63, 553. — Zeitschr. anal. Chem. 6, 121.

470 Norton: Ueber ein neues Chlorplatin.

keit enthält kein Silber; beim Eindampfen giebt sie Säuredämpfe in reichlicher Menge aus, und setzt schliesslich, wenn sie durch Erhitzen hinreichend concentrirt war, nach kürzerem oder längerem Stehen über Schwefelsäure schöne grosse und wohl ausgebildete rothe Krystalle ab, welche klinorhombisch zu sein scheinen.

Die Vermuthung, dass diese Krystalle das salpetersaure Salz von Chlorplatinoxyd, nämlich $(PtCl_2) \frac{ONO_2}{ONO_2}$ seien, hat sich als irrig erwiesen; sie enthalten keinen Stickstoff, sondern nur Platin und Chlor, und zwar im Verhältniss wie das Platinchlorid, und Wasser.

Dieses gewässerte Chlorplatin unterscheidet sich von dem gewöhnlichen festen Platinchlorid dadurch, dass es an der Luft nicht zerfliesst, im Gegentheil erleiden die Krystalle an trockener Luft eine geringe Efflorescierung, und ferner sehr wesentlich dadurch, dass ihre selbst concentrirte wässerige Lösung durch Salmiak nicht gefällt wird. Erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen beginnt nach und nach Ausscheidung von Platinsalmiak.

Der Versuch, jene Verbindung durch Eindampfen einer überschüssige Salpetersäure enthaltenden Platinchloridlösung darzustellen, hat ein negatives Resultat gegeben. — Dieselbe ist vielleicht eine dem gewässerten Platinchlorid isomere Verbindung von gewässertem salzsauren Platinoxyd: $PtO_2 \cdot 4 HCl + aq$ oder salzaurem Chlorplatinoxyd: $(PtCl_2)O \cdot 2 HCl + aq$. — Ich bin mit der genaueren Untersuchung dieser Frage eben noch beschäftigt und beabsichtige auch andere Metallchloride in ähnlicher Weise mit salpetersaurem Silber zu behandeln.

Leipzig, d. 24. Decbr. 1870, Laboratorium des Prof. Kolbe.

Berichtigungen zu Bd. 2.

- S. 349, Z. 12 u. 13 v. o. ist zu setzen: $2 HgJ + 2 KJ = 2 KJ, HgJ_2 + Hg$, statt: $2 HgJ + KJ = KJ, HgJ + Hg$.
S. 353, Z. 16 v. u. ist zu setzen: $67^{\circ} 8'$, statt: $67,8^{\circ}$.
S. 368, Z. 16 v. u. ist zu setzen: Sulfits, statt: Sulfids.
S. 375, Z. 17 v. u. ist zu setzen: ganz, statt: ganze.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs
1870.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge

Band 1 und 2.

Sachregister.

A.

- Aceton, neue Abkömmlinge des selben von Glutz 1, 141.
Acetone, Darstellung derselben mittelst Quecksilber-Diphenyl von Otto 1, 144.
Acridin von Graebe und Caro 2, 188.
Äpfelsäure im Samen der gelben Lupinen (Ritthausen) 2, 889.
Aether, über die Ae. der Sulfonsäuren von Carius 2, 262.
Asthydroxysulfobenzid (Annaheim) 1, 14.
Aethylsulfonaures Aethyl, spezifisches Gewicht und Ausdehnung desselben von Carius 2, 279.
Albuminate, über Oxydation d. A. zu Harnstoff von Loew 2, 289.
Alkalioide, über die Superjodide der Al. von Jörgensen 2, 489.
Alkoholgährung (v. Liebig) 1, 35.

- Amidosäuren, über einige neue Abkömmlinge aromatischer Am. von Griess 1, 233.
Amidosulfophenol von Glutz und Schrank 2, 223.
Amygdalin, über das Vorkommen des A. im Wickensamen von Ritthausen und Kreusler 2, 933.
Amylsäthionsäure von Falk 2, 272.
Anthracenorange, neues Derivat des Anthracens von Boettger 2, 130.
Anthrachinon, Verhalten zu naszierendem Wasserstoff von Boettger 2, 133.
Arsen, einfache Methode, dasselbe vom schmutzigen Ueberzuge zu befreien von Boettger 2, 134.
Arsine, über die Einwirkung der A. auf die Chloride von Platin, Palladium und Gold, von Cahours und Gal 2, 460.
Asbolan, über einen lithionhaltigen sog. As. von v. Kobell 1, 482.

Asparagin ähnliche Substanz im Wockensamen von Ritthausen und Kreusler 2, 383.
Aufgaben der Mineralchemie von Kolbe 1, 1.

B.

Berichtigung von Moore 2, 329 —, von Volhard 2, 381.
Bernsteinsäuren, über die isomeren, von Byk 1, 21.
Bleiplatin-Sulfoplatinat (Schneider) 2, 165.
Bleisuperoxydhydrat (Wernicke) 2, 420.
Bromanil von Stenhouse 2, 98, 103.
Bromansäure (Stenhouse) 2, 106; — Einwirkung von Brom auf Br. 2, 107.
Bromhydroanil (Stenhouse) 2, 104.
Bromkohlenstoff, über vierfach Br. von Bolas und Groves 2, 463.
Bromnitrobenzolsulfosäure, über B. und einige Derivate derselben von Fricke 2, 225.
Brompirrin, über Br. von Bolas und Groves 2, 468.

C.

Carboxamidohippursäure (Griess) 1, 235.
Carboxamidosalicylsäure (Griess) 1, 284.
Cerasus acida Borckh, über einige Bestandtheile der Früchte von C. von Roehle der 1, 436.
Chabacit, Zusammensetzung derselben von Kenngott 1, 123.
Chemie, die Begründung derselben durch Lavoisier von Volhard 2, 1.
—, Ueber den Zustand derselben in Frankreich von Kolbe 2, 173.
Chlor- und Bromanil von Stenhouse 2, 98.
Chloranilsäure (Stenhouse) 2, 99; — Einwirkung der Salpetersäure auf Ch. 2, 101; — Einwirkung von Chlorjod auf Ch. 2, 101; — Einwirkung von Brom auf Ch. 2, 102.

D.

Chlorplatin, über ein neues Chl. von Norton 2, 460.
Chromsäurechlorid, über die Einwirkung derselben auf aromatische Kohlenwasserstoffe von Carstanjen 2, 51; — auf Naphtalin 2, 56; — auf Anthracen 2, 60; — auf Toluol 2, 67; — auf Xylol 2, 71; — auf Mesitylen 2, 78; — auf Diphenyl 2, 79; — auf Phenol 2, 82; — auf Nitrobenzol 2, 83; — auf Anilin 2, 85.
Codein-Trijodid (Jörgensen) 2, 439; — Pentaiodid (Jörgensen) 2, 441.
Columbit von Bodenmais, über dessen Zusammensetzung von Hermann 2, 113.
Cotarnin-Trijodid (Jörgensen) 2, 455.
Cuprotetrammonium-Hexajodid (Jörgensen) 2, 355.
Cuprotetrammonium-Quecksilberjodid (Jörgensen) 2, 351 und 354.
Cuprotetrammonium-Tetrajodid (Jörgensen) 2, 353.
Curcuma, über den krystallisierten Farbstoff derselben von Daube 2, 86.
Cyanamid, über einige Abkömlinge derselben von Kolbe 1, 288.
Diazobenzoësäure, einige neue Zersetzungspprodukte derselben von Griess 1, 102.
Diglycolsäure, über die chemische Constitution der D. und verwandter Verbindungen von Kolbe, 2, 386.
Dinatriumplatin-Sulfoplatinat (Schneider) 2, 154.
Dinitrobrombenzol, Ueberführung in Dinitrophenol und Dinitranil (Clemm) 1, 172; — und Anilin (Clemm) 1, 175.
Dinitrochlorbenzol und Ammoniak (Clemm) 1, 170.
Dinitrophenol und fünffach Chlorphosphor (Clemm) 1, 166.
Diphenyl, über D. von Pfannkuch 1, 451.

Disulfoglycerinsäure (Pazschke) 1, 88; — Bildung aus chlor-methyloisäthionsaurem Natron (Pazschke) 1, 93.

E.

Elektrolysen; durch E. darstellbare Superoxyde (Wernicke) 2, 419.

Embrithit, über die Zusammensetzung desselben, von Frenzel 2, 360.

Epichlorhydrin, Beiträge zur Kenntnis desselben von Pazschke 1, 82; — Einwirkung des neutralen schwefligsauren Kalis auf auf E. (Pazschke) 1, 86; — Einwirkung von Cyankalium auf E. (Pazschke) 1, 97.

Essiggährung (v. Liebig) 1, 312.

F.

Farbenwandlung, Vorlesungsversuch über F. von Boettger 2, 186.

Farbstoff, über den krystallisierten F. der Curcuma von Daube 2, 86.

Fermente, über diastatische F. von Wittig 2, 189.

Ferroilmenit von Haddam, über dessen Zusammensetzung von Hermann 2, 118.

Flamme, zur Theorie der F. von Knapp 1, 428.

Fluorbenzoësäure und Fluorbenzol von Schmitt und v. Gehren 1, 394.

G.

Gährung und Quelle der Muskelkraft von v. Liebig 1, 35 und 312.

Glancopyrit, über Gl. von Sandberger, 1, 280.

H.

Haloidverbindungen; der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechende H., von Clemm 1, 145.

Harnsäure und ihre Derivate, und chemische Constitution derselben von Kolbe 1, 184.

Harnstoff, direkte Darstellung des selben aus Kohlensäure und Ammoniak von Bazaaroff 1, 283. Hydrogeniumamalgam, über H. von Loew 1, 307.

I.

Ilmenium und Niobium, Trennung der Säuren derselben von Hermann 2, 108.

Isäthionsäure und ihre Homologen von Carius 2, 278.

Isoklas und Kollophan, zwei neue Phosphate von Sandberger 2, 125.

Isomorphismus verschieden zusammengesetzter Körper von Engot 1, 77. — Ueber den I. des Zinnoxyds und der Titansäure von Wunder 2, 206. Isotaurin von Kind, 2, 222.

K.

Kaliumplatin-Sulfoplatinat (Schneider) 2, 141.

— Sulfostannat (Schneider) 2, 149.

Kaliumtrijodid (Jörgensen) 2, 347.

Kamper, über den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen d. K. (Tuchschmidt) 2, 252.

Kitte, über Bereitung farbiger in kurzer Zeit sehr fest werdender Kitte von Boettger 2, 188.

Kobalt und Nickel, Trennung und Bestimmung derselben von Fleischer 2, 48.

Kobaltsuperoxydhydrat (Wärnicke) 2, 429.

Kohlensaurer Kalk, über gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des k. K. von Credner 2, 292.

Kollophan (Sandberger) 2, 127.

Krapp, über den K. von Petzholdt 1, 186. — Ueber einige Farbstoffe aus demselben von Kochleder 1, 193.

Krystalle, über Bildung derselben in der Borax- und Phosphorsalzperle von Wunder 1, 452.

Krystallform, über Beziehungen zwischen K. und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen von Groth 2, 191.

Krystallformen des trithionsauren und selentrithionsauren Kalis von Rathke 1, 88.

Krystallverschiedenheiten, über gewisse Ursachen der K. des kohlensauren Kalks von Credner 2, 293.

Krystallwasser, über K. von v. Kobell 2, 228.

Kupferchlorür, Verhalten bei seiner elektrolytischen Zerlegung von Boettger 2, 135.

Kupferplatin - Sulfoplatinat (Schneider) 2, 184.

L.

Lawrowit und Vanadiolith, über die Zusammensetzung derselben von Hermann 1, 442.

Laxmannit und Vauquelinit, über die wahrscheinliche Identität derselben von Hermann 1, 447.

Leucin, Identität des natürlichen mit dem synthetisch dargestellten von Hüfner 1, 6.

Lithiophorit, lithionhaltiges Manganerz von Frenzel 2, 208.

Lupinen, über die Säuren der Samen der gelben Lupinen von Ritthausen 2, 339.

M.

Magnesium, staubförmiges, Benutzung derselben als kräftiges Reduktionsmittel von Boettger 2, 137.

Malzdiastase, Einwirkung auf Stärke, von Schwarzer 1, 212.

Mangansuperoxydhydrat (Warnecke) 2, 426.

Mineralchemie, Aufgaben derselben von Kolbe 1, 1.

Morphin-Tetrajodid (Jörgensen) 2, 436.

N.

Naphylaminsalze, einfache Darstellung derselben von Boettger 2, 187.

Narcinein-Sesquijodid (Jörgensen) 2, 457.

Narcotin-Trijodid (Jörgensen) 2, 442; Spaltungsprodukte derselben 2, 444.

Natriumplatin - Sulfoplatinat (Schneider) 2, 147.

- Sulfostannat (Schneider) 2, 153.

Natronulfit, über wasserfreies, normales und saures N. von Schulz-Sellack 2, 459.

Nickel und Kobalt, Trennung und Bestimmung derselben von Fleischer 2, 48.

Nickelsperoxydhydrat (Warnecke) 2, 481.

Nicotin, über zwei neue Verbindungen derselben mit Zink- und Cadmiumchlorid von Vohl 2, 381.

Niobium und Ilmenium, Trennung der Säuren derselben von Hermann 2, 108.

Nitroäthyloxysulfobenzid (Annaheim) 1, 17.

O.

Orxsäure im Samen der gelben Lupinen (Ritthausen) 2, 345.

Oxamylsulfosäure von Falk, 2, 272.

Oxysulfobenzid, Derivate derselben von Annaheim 1, 14 und 2, 385.

Ozon, über Bildung derselben bei raschen Verbrennungen von Than 1, 415.

P.

Palmkern-Fett, über dessen Zusammensetzung von Oudemans 2, 393.

Papaverin-Trijodid (Jörgensen) 2, 441.

Phenyläther von Hoffmeister 1. 143.

Persulfoeyansäure und Anilin (Glutz) 1, 239.

- Persulfocaysäure und Pseudoschwefelcyan von Glutz 1, 236.
 Phosgen, Einwirkung des flüssigen auf einige organische Verbindungen von Kempf 1, 402; — auf Phenol 1, 403; — auf Kreisol 1, 410; — auf Thymol 1, 411; — auf Aceton 1, 414.
 Phosphor, Bestimmung derselben im Roheisen, Stahl und Stabeisen von Kessler 2, 864.
 Phosphor, über das Leuchten derselben von Müller 2, 403.
 Phosphorbasen, über neue Platin-derivate derselben von Cahours und Gal 2, 218.
 Phosphine, über die Einwirkung der Ph. auf die Chloride von Platin, Palladium und Gold von Cahours und Gal 2, 460.
 Phosphochromit, ein neues Mineral von Hermann 1, 447.
 Phosphorplatinverbindungen, über die chemische Constitution derselben von Kolbe 2, 217.
 Pikrinsäure und Dinitrophenol, über die denselben entsprechenden Haloidverbindungen und Derivate derselben von Clemm 1, 145.
 Pikrinsäure, Einwirkung von fünf-fach Chlorphosphor (Clemm) 1, 160.
 Plumhostib und Embrithit, über die Zusammensetzung derselben von Frenzel 2, 380.
 Polybromide der Tetraammonium-basen von Marquart 1, 429.
 Pseudoschwefelcyan (Glutz) 1, 242.
 Pyren von Graebe 2, 186.
 Pyroschwefelsäurechlorid, Eigenschaften und Reaktionen derselben (Armstrong) 1, 256.

Q.

- Quecksilberdiphenyl, Ditolyl, Dinaphyl, über einige Derivate derselben von Otto 1, 179.
 Quecksilberhexajodid (Jörgensen) 2, 357.
 Quecksilberplatin-Sulfoplatinat mit Quecksilberchlorid (Schneider) 2, 166.

Quecksilbersulfid, amorphes, über das Vorkommen derselben in der Natur von Moore 2, 819.

R.

- Rabdionit, über R. und einen lithionhaltigen sog. Asbolan von v. Kobell 1, 428.
 Rhodanäthylsulfinchlorür (Glutz) 1, 114.
 Rhodanäthylsulfijodür (Glutz) 1, 118.
 Rhodanäthylsulfoxyd, salpetersaures u. schwefelsaures (Glutz) 1, 115.
 Rhodanäthylsulfoxhydrat (Glutz) 1, 118.
 Rhodanäthylsulfurhodanür (Glutz) 1, 116.

S.

- Salpetersäure, Bestimmung und Menge derselben in den Trinkwässern Basels von Goppelsröder 1, 198.
 Samarskit, über dessen Zusammensetzung von Hermann 2, 128.
 Schwefeläthylenschweflige Säure (Glutz) 1, 122.
 Schwefelecyanäthyl, Verhalten gegen Jodwasserstoffäsüre (Glutz) 1, 108.
 Schwefelecyanäthylen, Derivate derselben (Glutz) 1, 110.
 Schwefeleyanverbindungen von Glutz 1, 108.
 Schwefelkalium · Schwefelthallium (Schneider) 2, 168.
 Schwefelkohlenstoff, über die Zersetbarkeit des S. in der Hitze von Stein 2, 255.
 Schwefelsäure-Anhydrid, über die Modificationen derselben von Schultz-Sellaack 2, 876.
 Schwefelsäure-Anhydrid, Einwirkung derselben auf einige Chlor- und Schwefelverbindungen von Armstrong 1, 344; — auf Tetrachlorkohlenstoff 1, 245; — auf Chlorobenzol, Benzotrichlorid und Dichlorhydrin 1, 248; — auf Chloroform 1, 249; — auf Hexachlorbenzol 1, 251; — auf anderthalb Chlorkohlenstoff

- 1, 231; — auf Schwefelkohlenstoff 1, 253; auf Phosphorchlorür 1, 255.
 Schwefelsalze, über neue Sch. von Schneider 2, 141.
 Selentriithionsaures Kali, Krystallform desselben (Rathke) 1, 83.
 Silberplatin-Sulfoplatinat (Schneider) 2, 160.
 Stärke, Umwandlung derselben durch Malzdiastase von Schwarzer 1, 212.
 Sulfonsäuren, über die Aether der selben von Carius 2, 262.
 Superiodide, über die S. der Alkalioide von Jörgensen 2, 433.
 —, über einige anorganische S. von Jörgensen, 2, 347.
 Superoxyde, über die durch Elektrolyse darstellbaren S. von Werckie 2, 419.

T.

- Tarconin-Trijodid (Jörgensen) 2, 446, — Heptajodid 2, 454.
 Temperatur, über den Einfluss der T. auf das molekulare Drehungsvermögen einiger circularpolarisirender Substanzen von Tuchschmid 2, 235.
 Tetraammoniumbasen, über Polybromide derselben von Marquart 1, 429.
 Tetrachloroxysulfobenzid (Annaheim) 1, 17.
 Thalliumplatin-Sulfoplatinat (Schneider) 2, 162.
 Tribromchinon (Stenhouse) 2, 105.
 Tribromhydrochinon (Stenhouse) 2, 105.
 Trinkerit, neues fossiles Harz von Tschermak 2, 258.
 Trinitrochlorbenzol, Darstellung derselben (Clemm) 1, 150; — und Ammoniak (Clemm) 1, 156; — und Anilin (Clemm) 1, 158; — und Aethylanilin (Clemm) 1, 160; — und Phenolnatrum (Clemm) 1, 161; — und Rhodankalium (Clemm) 1, 162.



Trithionsaures Kali, Krystallform desselben (Rathke) 1, 83.

U.

- Uebermangansaures Kali, Verhalten desselben gegen Schwefelsäure von Spiess 1, 421.
 Unterschweflige Säure Salze, sehr empfindliches Reagens auf dieselben von Boettger 2, 185.

V.

- Vanadiolith, ein neues Mineral, über die Zusammensetzung desselben von Hermann 1, 442.
 Vauquelinit, über die wahrscheinliche Identität mit Laxmannit (Hermann) 1, 447.
 Vorgang, über den V. bei der chemischen Verbindung von Mohr 1, 268.

W.

- Weinsäure, über den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen der W. (Tuchschmidt) 2, 258.
 Wickensamen, Vorkommen von Amygdalin in demselben und von einer dem Asparagin ähnlichen Substanz von Ritthausen und Kreussler 2, 388.
 Wismuthsuperoxydhydrat (Werckie) 2, 426.

Z.

- Zirkoneerde, Krystallformen derselben von Wunder 2, 206.
 Zucker, über den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen d. Z. (Tuchschmidt) 2, 243.



Autorenregister.

A.

Annaheim, J., über einige Derivate des Oxsulfobenzids **1**, 14 und **2**, 385.

Armstrong, H. E., über die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf einige Chlor- und Schwefelverbindungen **1**, 244.

Magnesiums als kräftiges Reduktionsmittel, 137; — einfache Darstellung von Naphthylaminsalzen 187; — über Bereitung farbiger in kurzer Zeit fest werdender Kitte 188.

Bolas, Th., und Groves, C. E., über Brompikrin **2**, 468.
—, über vierfach Chlorkohlenstoff **2**, 463.

Byk, H., die isomeren Bernsteinsäuren **1**, 19.

B.

Basaroff, A., directe Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak **1**, 283.

Böttger, chemische Mittheilungen **2**, 180; — Anthracenorange, ein neues Derivat des Anthracens 180; — Verhalten des Anthrachinons zu nassirendem Wasserstoff 188; — einfache Reinigungsmethode des metallischen Arsenis vom schmutzigen Ueberzuge 184; — Verhalten des Kupferchlorürs bei seiner elektrolytischen Zerlegung 185; — ein sehr empfindliches Reagens auf unterschweflige Säure Salze 185; — Vorlesungsversuch über Farbenwandelung 186; — Benutzung des staubförmigen

C.

Cahours, A., und Gal, H., über neue Platinderivate der Phosphorbasen **2**, 213.

—, über die Einwirkung der Phosphine und Arsine auf die Chloride von Platin, Palladium und Gold **2**, 460.

Carius, C., über die Aether der Sulfonsäuren, **2**, 262.
—, über Isäthionsäure und ihre Homologen **2**, 278.
—, specifisches Gewicht und Ausdehnung des äthylsulfonsauren Aethyls **2**, 279.

Caro, H., vergl. Graebe u. Caro.
Carstanjen, E., über die Einwirkung von Chromsäurechlorid

- auf aromatische Kohlenwasserstoffe 2, 51.
 Clemm, C., über die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben 1, 145.
 Credner, H., über gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalks 2, 292.

D.

- Daube, F. W., über den kristallisierten Farbstoff der Curcuma 2, 86.

F.

- Falk, F. A., über Oxyamylsulfinsäure (Amylieäthionsäure) 2, 272.
 Fleischer, E., Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel 2, 48.
 Frenzel, Aug., Lithiophorit, ein lithionhaltiges Manganerz 2, 203.
 —, Ueber die Zusammensetzung des Plumbostib und Embrithit 2, 360.
 Fricke, F. G., über Bromnitrobenzolsulfosäure und einige Derivate derselben 2, 225.

G.

- Gal, H., vergl. Cahours u. Gal.
 Gehren, H. v., vergl. Schmitt.
 Glutz, L., neue Abkömmlinge des Acetons 1, 141.
 —, über Persulfooyansäure und Pseudoschwefelyan 1, 236.
 —, über Schwefelyanverbindungen 1, 108.
 Glutz, L., und Schrank, L., über Amidosulfobenzol 2, 223.
 Goppelsroeder, F., über eine schnell ausführbare und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren

- Menge in den Trinkwässern Basels 1, 198.
 Graebe, C., über Pyren 2, 186.
 Graebe, C., und Caro, H., über Acridin 2, 188.
 Griess, P., über einige neue Zersetzungspprodukte der Diazo-benzoësäure 1, 102.
 —, über einige neue Abkömmlinge aromatischer Amidosäuren 1, 233.
 Groth, P., über Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen 2, 191.
 Groves, C. E. und Bolas, Th., vergl. Bolas und Groves.

H.

- Hermann, R., über die Zusammensetzung des Lawrowits und über Vanadiolith, ein neues Mineral 1, 442.
 —, über die wahrscheinliche Identität von Laxmannit und Vauquelinit, so wie über Phosphorohromit, ein neues Mineral 1, 447.
 —, über ein einfaches Verfahren der Trennung der Säuren von Niobium und Ilmenium 2, 108.
 —, über die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais 2, 113.
 —, über die Zusammensetzung des Ferroilments von Haddam 2, 118.
 —, über die Zusammensetzung des Samarskites 2, 123.
 Hoffmeister, W., über Phenyläther 1, 143.
 Hüfner, G., über die Identität des natürlichen mit den synthetisch dargestellten Leucinen 1, 6.

J.

- Jörgensen, S. M., über einige anorganische Superjodide 2, 347.
 —, über die Superjodide der Alkalioide 2, 438.

K.

Kempf, Th., über die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige organische Verbindungen 1, 402.

Königott, A., über den Isomorphismus verschiedener zusammengesetzter Körper 1, 77.

— über die Zusammensetzung des Chabacit 1, 128.

Kessler, F., über die Bestimmung des Phosphors im Roheisen, Stahl und Staheisen 2, 862.

Kind, M., über Isotaurin 2, 222.

Knapp, K., zur Theorie der Flamme 1, 428.

Kobell, Fr. von, über den Rabdionit, eine neue Mineralspecies und einen lithionhaltigen sog. Asbolan 1, 428.

—, über Krystallwasser 2, 228.

Kolbe, H., die Aufgaben der Mineralchemie 1, 1.

—, Bemerkungen zu Byk's Abhandlung über die isomeren Bernsteinsäuren 1, 80.

—, über die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate 1, 134.

—, über einige Abkömmlinge des Cyanamids 1, 288.

—, über den Zustand der Chemie in Frankreich 2, 178.

—, über die chemische Constitution der von Cahours und Gal untersuchten Phosphorplatinverbindungen 2, 217.

—, über die chemische Constitution der Diglycolsäure und verwandter Verbindungen 2, 386.

Kreusler, U., vergl. Ritthausen und Kreusler.

L.

Liebig, J. von, über die Gährung und die Quelle der Muskelkraft 1, 35 und 337.

Loew, O., über Hydrogenium-Amalgam 1, 307.

—, über die Oxydation der Aluminatne zu Harnstoff 2, 289.

M.

Marquart, P. C., über die Polybromide der Tetraammoniumbasen 1, 429.

Mohr, über den Vorgang bei der chemischen Verbindung 1, 268.

Moore, G. E., über das Vorkommen des amorphen Quecksilbersulfids in der Natur 2, 319.

—, Berichtigung 2, 329.

Müller, über das Leuchten des Phosphors 2, 408.

N.

Norton, S. A., über ein neues Chlorplatin 2, 469.

O.

Otto, R., über die Darstellung von Acetonen mittelst Quecksilberdiphenyl 1, 144.

—, über einige Derivate des Quecksilberdiphenyls, des Quecksilberditolyls und Quecksilberdinaphthyls 1, 179.

Oudemans jr., A. C., über die Zusammensetzung des Palmkernfettes 2, 393.

P.

Pazschke, F. O., Beiträge zur Kenntniß des Epichlorhydrins 1, 82.

—, über Benzoldisulfosäurechlorid und Thioresorcin 2, 418.

Petzholdt, A., über den Krapp 1, 186.

Pfankuch, Fr., über Diphenyl 1, 461.

R.

Rathke, B., über die Krystallformen des trithionsauren und selentrithionsauren Kalis 1, 33.

Ritthausen, H., über die Säuren der Samen der gelben Lupinen 2, 389.

T.

Ritthausen, H., und Kreusler, U., über das Vorkommen von Amygdalin und eine neue dem Asparagin ähnliche Substanz im Wickenamen 2, 389.
Rochleder, F., über einige Farbstoffe aus Krapp 1, 198.

—, über einige Bestandtheile der Früchte von Cerasus acida Borckh 1, 436.

S.

Sandberger, F., über Glauco-pyrit, ein neues Mineral 1, 280.
—, über Isoklas und Kollophan, zwei neue Phosphote 2, 126.

Schmitt, R. u. Gehren, H. v., über Fluorbenzoësäure und Fluorbenzol 1, 394.

Schneider, R., über neue Schwefelsalze 2, 141.

Schrantz, L., vergl. Glutz und Schrank.

Schultz-Sellack, C., über die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrids 2, 376.

—, wasserfreies normales und saures Natron sulfat 2, 459.

Schwarzer, Aug., über die Umwandlung der Stärke durch Malz-diastase 1, 212.

Spies, Verhalten des übermann-gansauren Kalis gegen Schwefelsäure 1, 421.

Stein, W., über die Zersetzbarkheit des Schwefelkohlenstoffes in der Hitze 2, 255.

Stenhouse, J., über Chlor- und Bromanil 2, 98.

V.

Vohl, H., über zwei neue Verbindungen des Nicotins mit Zink- und Cadmiumchlorid 2, 381.

Volhard, J., die Begründung der Chemie durch Lavoisier 2, 1.
—, Berichtigung 2, 381.

W.

Wernicke, W., über die durch Elektrolyse darstellbaren Superoxyde 2, 419.

Wittig, von, über diastatische Fermente 2, 139.

Wunder, G., über die Bildung von Krystallen in der Borax- u. Phosphorsalzperle 1, 452.

—, über den Isotrimorphismus des Zinnoxyds und der Titansäure, und über die Krystallformen der Zirkoneerde 2, 206.

