

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSZEHNTER BAND.

LEIPZIG, 1873.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

JOURNAL
für
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 8.

LEIPZIG, 1873.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

INHALT

des achten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(30. November 1873.)

	Seite
R. Schmitt und Dr. Bennowitz: Ueber Orthobichloro- zophenol	1
H. Ritthausen: Ueber Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörper mittelst Natronkalk	10
Berthelot: Ueber die Darstellung der Propionsäure mit- telst Kohlenoxyd und über Bariumalkoholat	22
H. Kolbe: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung...	27
B. Schneider: Ueber neue Schwefelsalze	29
H. Kolbe: Vorläufige Mittheilung	41
E. Lincke: Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phe- nolparasulfosäure	43
Dr. Bennowitz: Ueber Amido- und Diazophenolsulfosäuren	50
C. Henry: Ueber die Derivate des Glycerins.....	54
Dr. J. Gottlieb: Ueber die Monochlorcitronsäure.....	73
Derselbe: Ueber eine aus Citronsäure entstehende Tri- chlorbuttersäure	87
A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.....	89
F. Salomón: Ueber gemischte Aether der Xanthogensäure	114

	Seite
Ferd. Fischer: Verunreinigung eines Brunnens durch die Abfälle einer Gasanstalt	123
E. Grimeaux: Ueber ein Glycerin der aromatischen Reihe	126
Dr. Rüdorff: Ueber die maassanalytische Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen	134
Prof. Vogel: Ueber das Verhalten der Milch zum Lackmusfarbstoff	137

Viertes und fünftes Heft.

(22. December 1873.)

Dale und Schorlemmer: Ueber das Aurin	145
Prud'homme: Ueber Rosolsäure	160
Comaille: Notiz über das Corallin	161
M. Bechler: Ueber Cymolmercaptan und Versuche zur Aufklärung der Constitution des Thymols	167
W. Thorn: Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen und aus Kleie, so wie aus Lignose	182
H. Grimshaw: Ueber Aethylamyl	202
O. Schorlemmer: Ueber die Heptane aus Petroleum ...	216
J. B. Battershall: Ueber einige neue Derivate des Naphthalins	222
A. Buchner: Ueber die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser	234
G. Delitsch: Neue Synthese des Guanidins (vorl. Mittheilung)	240

Sechstes und siebentes Heft.

(31. December 1873.)

W. H. Perkin: Ueber Anthrapurpurin	241
C. Hintze: Krystallographische Untersuchungen über Naphthalinderivate	251
G. H. Beignes Bakhoven: Ueber einen neuen Amylalkohol	272
W. Zorn: Ueber Cinchonin und verwandte Verbindungen	279
Dr. Reishard Preibisch: Ueber Nitrocarbol	309

	8. 10
Dr. E. Drechsel: Ueber Cyanamid	327
D. Tommasi und H. David: Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid	332
H. Gall: Ueber Tribromessigsäure	334
H. Kolbe: Synthese der Paraoxybenzoesäure	336

Achstes und neuntes Heft.

(31. Januar 1874.)

E. Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungs- formel der Allylverbindungen und der Acrylsäure ...	337
A. Geuther: Ueber die Einwirkung von Salpetrig-Sal- petersäureanhydrid auf Arsenchlorür und Borchlorid	354
Derselbe: Ueber die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren	359
Derselbe: Untersuchung über sauerstoffreiche Kohlen- stoffsäuren	372
A. Cahours: Untersuchungen über neue Butylabkömm- linge	395
W. Stein: Ueber die Ursache des Leuchtens der Flammen	401
E. Grimaux: Synthese des Oxalylharnstoffs (Paraban- säure)	408
Fr. v. Kobell: Ueber den Tschermakit, eine neue Mineral- species aus der Gruppe der Feldspäthe	411
D. Amato: Neue Darstellungsweise des Allophansäure- äthers	414

Zehntes Heft.

(31. October 1874.)

H. Kolbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1873	417
Derselbe: Zur Erinnerung an Ludwig Glutz	426
Derselbe: Zur Erinnerung an Justus von Liebig ...	428
Stohmann: Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft	458
Neubauer: Liebig's Beziehungen zur Thierchemie	476
Berichtigungen zu Bd. 7	494
Register	495

Ueber Orthobichlorazophenol:

VON

R. Schmitt und Dr. P. G. Bennewitz.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Azo, Azoxy- und Hydrazo-Phenole darzustellen, woraus eine sehr fühlbare Lücke entsteht, denn es wäre von Interesse, durch diese Azophenole festzustellen, welchen Einfluss das Hydroxyl auf den Charakter des Azobenzols ausübt; möglicher Weise könnte derselbe ein so eigenthümlicher sein, dass wir hierdurch zu einem weiteren Aufschluss über die Constitution der Azoverbindungen überhaupt gelangten. — Wir haben von diesem Gesichtspunkte aus eine Reihe von Versuchen angestellt, um jene Azophenole darzustellen, deren Resultate, so weit sie bis jetzt reichen, wir hier mittheilen.

Durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, vermöge welcher Mitscherlich zuerst die Ueberführung des Nitrobenzols in Azobenzol bewirkt hat, gelang es weder das Ortho- noch das Metaphenol zu reduciren. Die alkoholische Lauge blieb beim Erhitzen ohne jede Wirkung auf die Kalisalze der beiden Nitrophenole; nach dem Abdestilliren des Alkohols verpufft beim weiteren Erhitzen der Retorteninhalt und unterbricht man die Destillation vor dieser Zersetzung, so findet man im Rückstand die unveränderten Nitrophenolsalze und keine Spur irgend eines Reductionsproduct¹⁾.

¹⁾ So eben haben wir die äthylirten Nitrophenole mit alkoholischer Kalilauge behandelt und sind auf diese Weise bei dem Aethyl-Orthonitrophenol, so weit das bis jetzt durch die Analyse festgestellt ist, zu dem Aethylazophenol gelangt. Wir sind damit beschäftigt,

2 Schmitt u. Bennewitz: Ueber Orthobichlorazophenol.

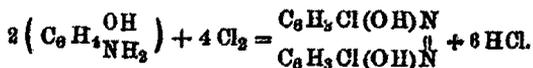
Ein ebenfalls negatives Resultat lieferte der Versuch, die beiden bekannten Amidophenole durch die oxydirende Einwirkung von Chamäleon in die entsprechenden Azo- oder Azoxyphenole überzuführen, durch welche Glaser mit Glück aus Anilin das Azo- resp. Azoxybenzol darstellte. Chamäleon wirkt zwar auf die wässrige Lösung der salzsauren Amidophenole sofort ein, und in beiden Fällen tritt eine charakteristische violette Färbung auf, die Flüssigkeiten trüben sich aber sehr bald und setzen nach kurzer Zeit eine braune humusartige Masse ab, namentlich geschieht dieses sehr rasch bei der Metaverbindung. In gleicher Weise wirken die meisten oxydirenden Substanzen, nur bei der Behandlung der salzsauren Orthoamidophenollösung mit Chlorkalksolution ist es una gelungen, ein zweifach gechlortes Azophenol darzustellen.

Soll diese Einwirkung der Chlorkalklösung auf salzsaures Orthoamidophenol ein günstiges Resultat liefern, so sind folgende Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Von dem Amidophenol darf man höchstens nur 3 Grm. zu einer Operation verwenden, man erhält sonst leicht das gechlorte Azophenol verunreinigt mit einer braunen amorphen Masse, die durch eine theilweis zu weit gehende oxydirende Einwirkung des Chlors auf das schon gebildete Bichlorazophenol entsteht; ferner darf die Lösung des salzsauren Amidophenols weder zu verdünnt, noch zu concentrirt sein, denn im ersteren Fall scheidet sich das in Wasser etwas lösliche Bichlorazophenol nicht ab und lässt sich dann schwer aus der wässrigen Lösung gewinnen, im anderen

grössere Mengen dieser Verbindung darzustellen, um dieselbe näher zu studiren, namentlich aber, um durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure das Aethyl abzuspalten und auf diesem Weg das freie Orthoazophenol zu erhalten. Bei dem Aethyläther des Metanitrophenols verläuft die Reaction ganz anders, wir bekamen bei dieser Verbindung als Resultat einen ölartigen Körper von entschieden basischen Eigenschaften, der nach seinem ganzen Verhalten keine Azoverbindung sein kann. Wir hoffen nach dieser vorläufigen Notiz bald weitere Mittheilungen über diese Reductionsproducte der Nitrophenoläther machen zu können.

Schmitt u. Bennowitz: Ueber Orthobichlorazophenol. 3

Fall aber fällt die neue Verbindung in solchen Mengen aus, dass die Flüssigkeit eine breiartige Consistenz annimmt, bevor noch die Reaction beendet ist, wodurch dann die gleichmässige weitere Einwirkung der Chlorkalklösung gestört wird. Das beste Verhältniss nach unseren Versuchen ist, wenn 8 Grm. salzsaures Amidophenol in 150 Grm. Wasser gelöst werden. Zu dieser Lösung tröpfelt man aus einer Bürette eine ziemlich concentrirte Chlorkalksolution unter beständigem Umschütteln der Flüssigkeit. Schon die ersten Tropfen bewirken die Ausscheidung von Bichlorazophenol in weissen krystallinischen Flocken, beim Umschütteln verschwinden dieselben wieder, die Flüssigkeit nimmt eine tief violette Färbung an. Führt man dann mit dem Zusatz von Chlorkalklösung fort, so tritt zunächst ein Punkt ein, wo das abgeschiedene Bichlorazophenol sich nicht mehr auflöst, dasselbe vermehrt sich beim weiteren Eintropfen, dabei entfärbt sich die Flüssigkeit mehr und mehr und plötzlich springt die Farbe vom schwach Violetten ins Gelbe über. Dies ist der Moment wo die Einwirkung vollendet ist, jeder weitere Zusatz von Chlorkalklösung bewirkt eine secundäre Zersetzung des Bichlorazophenols und ist deshalb zu vermeiden. Die Reaction vollzieht sich quantitativ scharf nach folgender Gleichung:



Ein Molekül Amidophenol verlangt genau zwei Moleküle Chlor und zwar verläuft die Umsetzung mit einer so bemerkenswerthen Präcision und der Farbenwechsel tritt so bestimmt auf, dass wir überzeugt sind, dieselbe könnte zu einer Werthbestimmung des Chlorkalks benutzt werden.

Zum Beleg hierfür mögen von den zahlreichen Bestimmungen, die wir ausgeführt haben, nur folgende angeführt werden:

Die verwendete Chlorkalklösung war sehr verdünnt, dieselbe enthielt, nach der Penot'schen Methode bestimmt, im Cc. 0,0028 Cl.

0,2 Grm. salzsaures Amidophenol brauchte nach vier

4 Schmitt u. Bennewitz: Ueber Orthobichlorazophenol.

Bestimmungen, die genau übereinstimmten, 69,5 Co. der Chlorkalklösung, also 0,194 Grm. Cl, nach der Theorie müssten 0,195 Grm. Cl zur Verwendung kommen.

Das Bichlorazophenol lässt sich leicht abfiltriren und durch Auswaschen mit Wasser von dem Chlorecalcium befreien, doch darf das Auswaschen nicht unnöthig lange fortgesetzt werden, da es, wie schon bemerkt, im Wasser nicht ganz unlöslich ist. Das Austrocknen muss über Schwefelsäure geschehen, doch ist auch hierbei ein Verlust nicht zu vermeiden, weil die Substanz sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt. Der Umstand, dass das Bichlorazophenol leicht mit Wasserdämpfen destillirt, kann auch zu seiner Reinigung benutzt werden. Zu dem Zweck wird die abfiltrirte Substanz mit der entsprechenden Menge Wasser in eine ziemlich geräumige Retorte gebracht, welche mit einem guten Kühler verbunden ist; dieselbe darf nur zur Hälfte davon angefüllt sein, weil beim Kochen ein starkes Aufschäumen der Flüssigkeit stattfindet. Sobald das Wasser ins Sieden kommt, verflüchtigt sich das Bichlorazophenol, dasselbe condensirt sich zunächst in öligen Tropfen, die aber noch im Kühler krystallinisch erstarren. Sobald keine Oeltropfen mehr übergehen, unterbricht man die Destillation. Der wässrige Rückstand in der Retorte ist tief braun gefärbt und eine schwarze unlösliche harzartige Masse ist darin abgeschieden. Dieser Rückstand tritt auch dann auf, wenn chemisch reine Substanz zur Destillation benutzt wird, ein Beweis, dass beim Kochen mit Wasser die Verbindung sich theilweis zersetzt.

Es versteht sich von selbst, dass man durch directes Einleiten von Chlor in die salzsaure Amidophenollösung die Reaction ebenfalls herbeiführen kann, jedoch empfiehlt sich diese Darstellung durchaus nicht, denn da man die Menge des Chlors hierbei nie quantitativ zur Wirkung gelangen lassen kann, so ist die weitergehende Einwirkung auf das gebildete Bichlorazophenol kaum zu vermeiden, und man erhält deshalb immer ein stark braun gefärbtes Product.

Zur Analyse wurde eine Substanz, welche theils durch Filtration und Auswaschen mit Wasser, theils durch Destil-

Schmitt u. Bennewitz: Ueber Orthobichlorazophenol. 5

lation mit Wasserdämpfen gereinigt war, benutzt. Das Trocknen geschah stets über Schwefelsäure.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei, die Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode und die Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk ausgeführt.

1. 0,3738 Grm. gaben 0,7025 CO₂ und 0,1057 H₂O = 51,32 p.C. C und 3,14 p.C. H.
2. 0,5047 Grm. gaben 0,9314 CO₂ und 0,1329 H₂O = 50,32 p.C. C und 2,97 p.C. H.
3. 0,3241 Grm. lieferten 0,3328 AgCl = 25,89 p.C. Cl.
4. 0,3342 Grm. lieferten 0,3411 AgCl = 25,23 p.C. Cl.
5. 0,3038 Grm. gaben 23,55 Co. N bei 758,4 Mm. Bar. und 23° = 10,46 p.C. N.
6. 0,7148 Grm. gaben 72,75 Co. N bei 754,4 Mm. Bar. und 25° = 10,34 p.C. N.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die einfache Formel C₆H₄ClNO:

	berechnet	gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₆ = 72	= 50,88	51,32	50,32	—	—	—	—
H ₄ = 4	= 2,83	3,19	2,97	—	—	—	—
Cl = 35,5	= 25,09	—	—	25,39	25,28	—	—
N = 14	= 9,90	—	—	—	—	10,46	10,34
O = 16	= 11,30	—	—	—	—	—	—

Das Orthobichlorazophenol, für welches wir die Verbindung halten, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem, ferner in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Aus diesem letzteren Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, oft einige Millimeter langen büschelförmig gruppirten gelben Nadeln. Das Umkrystallisiren ist aber immer mit erheblichem Verlust verbunden, da das Product schon bei geringer Temperaturerhöhung sich stark verflüchtigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 86°. Wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung, es lässt sich also nicht für sich destilliren. Leicht verflüchtigt es sich aber schon unter seinem Schmelzpunkt und noch leichter mit Wasserdämpfen, wie schon angegeben. Charakteristisch ist der Geruch der Verbindung, der lange anhftet und sehr an Chinon erinnert, mit dem es

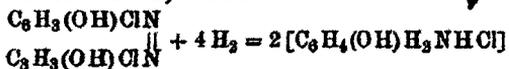
6 Schmitt u. Bönnewitz: Ueber Orthobichlorazophenol.

auch die weitere Eigenschaft gemein hat, die Hände so wie organische Stoffe überhaupt intensiv braun zu färben.

Der Stickstoff ist nur volumetrisch zu bestimmen; mit Natronkalk geblüht, tritt kein Ammoniak auf.

Das Orthoazobichlorphenol gehört zu den wenig beständigen Substanzen, wie schon seine leichte Zersetzbarkeit in Wasser beweist, in ähnlicher Weise wirken Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure; es tritt in den meisten Fällen kein charakteristisches und bestimmtes Zersetzungsproduct auf, sondern braune, humusartige, unerquickliche Substanzen. Es ist uns deshalb nicht gelungen festzustellen, ob der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkalimetalle ersetzt werden kann, und eben so wenig haben wir bei dem Versuch, das Bichlorazophenol vermittelst Schwefelammonium in Hydrazobichlorphenol überzuführen, ein Resultat bekommen.

Um die alkalischen Flüssigkeiten zu vermeiden, liessen wir Zink und Salzsäure und Zinn und Salzsäure auf das Bichlorazophenol einwirken, hierbei bildet sich aber ebenfalls keine Hydrazoverbindung, es wirken vielmehr 4 Moleküle Wasserstoff auf die Substanz ein, unter vollständiger Rückbildung des ursprünglichen Orthoamidophenols, welches die beiden Salzsäuremoleküle, die sich bei der Reaction bilden, bindet.



Am leichtesten gelingt diese Reduction mit Zinn und Salzsäure, die Flüssigkeit färbt sich bei Beginn der Reaction tief violett, die Farbe verschwindet aber bald und die Rückbildung des salzsauren Amidophenols ist dann vollendet. Letzteres kann man leicht, nachdem das Zinn aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt ist, durch Eindampfen der Flüssigkeit in Substanz darstellen. Das Verhalten des so wieder gewonnenen Amidophenols stimmt vollkommen mit dem des Orthoamidophenols überein, namentlich gelang es, aus demselben das Bichlorazophenol wieder darzustellen, so dass kein Zweifel über die Identität dieser beiden bestehen kann.

Schmitt u. Bennewitz: Ueber Orthobichlorazophenol. 7

Als analytischer Beleg dient folgende Stickstoffbestimmung, die durch Glühen mit Natronkalk mit dem zurückgebildeten salzsauren Amidophenol ausgeführt wurde:

0,8226 Grm. lieferten 0,558 Grm. met. Platin = 9,63 p.C. N.

Aus dem salzsauren Orthoamidophenol berechnet sich 9,62 p.C.

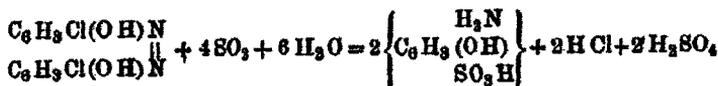
Wir haben bei dieser Gelegenheit vielfach versucht, die Einwirkung des nasirenden Wasserstoffs zu unterbrechen, sobald die tief violette Färbung der Flüssigkeit eingetreten war, in der Hoffnung, dieses Zwischenproduct, welches offenbar identisch ist mit dem, welches bei der Einwirkung von Chlor auf Amidophenol die violette Färbung bedingt, darzustellen, aber ohne Erfolg. Die Farbe verschwindet bald und es setzen sich die braunen Flocken aus der Flüssigkeit ab.

Auffallend ist jedenfalls bei dieser Reaction die Leichtigkeit, womit sich die Substitution des Cl durch H im Benzolkern vollzieht.

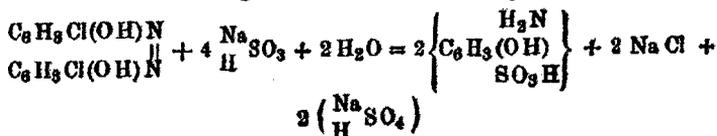
Eine weitere eigenthümliche Umsetzung erleidet das Bichlorazophenol bei der Einwirkung von schwefliger Säure oder saurem schwefligsaurem Natrium. Leitet man in Wasser, worin fein vertheiltes Bichlorazophenol suspendirt ist, einen raschen Strom von schwefliger Säure, so löst sich letzteres beim schwachen Erwärmen nach kurzer Zeit auf und nach einigen Minuten scheiden sich lange, weisse, büschelförmig vereinte Nadeln in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit fast erstarrt, bei dem Abfiltriren findet man im Filtrat freie Schwefelsäure und Salzsäure. Zu demselben Umsetzungsproduct, aber viel rascher und besser gelangt man, wenn man das Bichlorazophenol mit Wasser zu einem Brei zerreibt und eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zusetzt. Die Masse erwärmt sich sehr bald und wird dünnflüssig, dabei verschwindet das Bichlorazophenol, welches durch seine intensive gelbe Färbung sich leicht verfolgen lässt, vollkommen und nach kurzer Zeit tritt die massenhafte Ausscheidung der charakteristischen Nadeln ein. Zur Reinigung filtrirt man die Krystalle ab und wäscht sie mit Wasser vollkommen aus, was ohne erheblichen Verlust möglich ist, da dieselben in kaltem

8 Schmitt u. Bennewitz: Ueber Orthobichlorazophenol.

Wasser wenig löslich sind. Die ausserordentliche Löslichkeit in Ammoniak und die Fällbarkeit aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Salzsäure lässt sich ebenfalls zur Reinigung benutzen. Durch die Analyse und durch das Studium dieser Verbindung haben wir ausser Zweifel gestellt, dass das Orthobichlorazophenol durch diese Reaction in Orthoamidophenolsulfosäure umgewandelt wird und zwar quantitativ genau nach folgender Gleichung:



oder bei Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natrium



Wir haben nicht die Menge der gebildeten Orthoamidophenolsulfosäure bestimmt, sondern wie viel Chlornatrium, resp. Salzsäure bei der Umwandlung auftrat. Zur Bestimmung wurde eine abgewogene Menge Bichlorazophenol fein zertheilt und direct mit einer Lösung von chlorfreiem saurem schwefligsaurem Natrium übergossen, die Reaction wurde durch Erhitzen bis zum Kochen unterstützt. Nach dem Erkalten trennten wir die Sulfosäuren durch Filtration und bestimmten, nachdem die Säure gehörig ausgewaschen war, im Filtrat das Chlor.

0,6882 Grm. Bichlorazophenol lieferten 0,6646 AgCl = 0,164 Cl, nach der Theorie hätten 0,172 Grm. Cl gefunden werden müssen.

Um zur vollen Sicherheit zu gelangen, dass die Sulfosäure in der That Orthoamidophenolschwefelsäure sei, haben wir letztere durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das Orthoamidophenol direct dargestellt. Ein Theil salzsaures Amidophenol wurde zu dem Zweck mit 4 Theilen Nordhäuser Schwefelsäure übergossen und bis zum Entweichen der Salzsäure langsam erwärmt. Die entstandene bräunlich gefärbte Lösung wurde sich einige Zeit selbst überlassen und hierauf in 14 Theile Wasser gegossen; sofort

schied sich eine weisse krystallinische Masse ab, die vollkommen die Eigenschaften unserer aus Bichlorazophenol dargestellten Säure zeigte¹⁾.

Auffallend ist, dass bei der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natron die freie Amidophenolsulfosäure auftritt und nicht das Natronsalz, dieser Umstand erklärt sich jedoch daraus, dass die Sulfosäure zu schwach saure Eigenschaften hat, um die schwefligsauren Salze zu zerlegen, die schweflige Säure ist vielmehr im Stande, die Amidophenolsulfosalze zu zerlegen; aus ihrem Ammoniaksalz z. B. wird sie vollständig durch schweflige Säure ausgeschieden.

Bis jetzt ist es uns auf keine Weise gelungen, den violetten Farbstoff, der sowohl bei der Oxydation des Orthoamidophenols als auch bei der Amidirung des Bichlorazophenols immer auftritt, in feste Form überzuführen. Derselbe hat insofern ein besonderes Interesse, weil er trotz seiner Unbeständigkeit in wässriger Lösung doch unter gewissen Verhältnissen auf Zeugen sich fixiren lässt, und weil er sicher in derselben Beziehung zu dem Orthoamidoazophenol steht, wie der violette Farbstoff der bei Einwirkung von Chlorkalklösung auf Anilin auftritt, zum Anilin selbst. Möglicher Weise ist derselbe identisch mit einem Körper, der in violetten Krystallen anschießt, wenn man Bichlorazophenol auf salzsaures Amidophenol einwirken lässt. Wir haben diese Krystalle bis jetzt leider noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten können, weil die braune harzartige Substanz zu gleicher Zeit auftritt, der man immer begegnet, so oft Amidophenol oxydirenden Einflüssen ausgesetzt wird, und diese erschwert die Reindarstellung ausserordentlich.

In gleicher Weise wie Chlor, wirkt auch Brom auf das Orthoamidophenol, wir haben aber nur die Existenz

¹⁾ Der Eine von uns hat das Studium dieser Amidophenolsulfosäure fortgesetzt und wird weitere Mittheilung darüber bringen.

10 Ritthausen: Ueber Bestimmung des Stickstoffs des Dibromazophenols festgestellt, ohne diese Verbindung weiter zu untersuchen.

Zu bemerken ist noch die Thatsache, dass die Versuche, das Metaamidophenol umzuwandeln, vollkommen missglückt sind; man erhält sofort tiefer gehende Zersetzungsproducte, über deren Natur wir noch nicht im Klaren sind. Da wir aus dem Metanitrophenoläther durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge keine Azoverbindung wie bei dem entsprechenden Orthoäther darstellen konnten, so scheint es, als wenn die Metaverbindungen entweder keine Azoverbindungen bilden, oder dieselben sind höchst unbeständige Körper, ein Umstand, der nur in der Metastellung seine Erklärung finden kann.

Dresden, Laboratorium des Polytechnicums.

Ueber Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörper mittelst Natronkalk;

von

H. Ritthausen.

In diesem Journal ([2] 7, 200—213) theilen Prof. Seegen und Dr. J. Nowak Untersuchungen über die Bestimmung des Stickstoffs der Albuminate nach den Methoden von Dumas und von Will-Varrentrapp, — Verbrennung mit Natronkalk — mit, deren Resultate sie zu dem Schluss führen, dass bei Anwendung der letztern Methode die N-Gehalte stets, oft sehr erheblich, zu niedrig gefunden werden, „wenn es sich daher um die wahre Ermittlung des N-Gehaltes der Albuminate handle, der Stickstoff als Gas (nach Dumas's Methode) gewonnen werden müsse; alle auf anderem Wege ermittelten Werthe nicht als der wirkliche N-Gehalt der Eiweisskörper angesehen und als solcher in Rechnung gebracht werden dürfe“ (S. 213).

Es genügt allerdings ein Blick auf die S. 208—210 mitgetheilten zahlreichen analytischen Ergebnisse beider

Bestimmungsmethoden, um sich zu überzeugen, dass, wenn man sich eben nur an die Zahlen hält, die Verfasser zu diesen Schlussfolgerungen berechtigt waren; sämtliche Albuminate: Albumin, Casein, Kleber, Muskelsyntonin, Legumin und Fleisch gaben bei Natronkalkverbrennung weniger N, als bei Verbrennung mit CuO. Auffallend erscheint es nur, dass die Natronkalk-Analyse der verschiedenen Eiweisskörper so sehr verschiedene Resultate ergab; „die Differenz in dem Ergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden ist, (wie die Verfasser selbst sagen) nicht für alle von uns untersuchten Eiweisskörper dieselbe, sie ist am grössten beim Albumin und beträgt 3,4—3,5 p.C., also mehr als 20 p.C. des Gesamtstickstoffgehaltes, sie ist am geringsten beim Fibrin, nämlich nur 0,7—1,1 p.C., etwa 10 p.C. Bei den meisten Eiweisskörpern beträgt sie ungefähr 1,5 p.C., etwa 10 p.C. des gesammten N-Gehalts. Bei den von uns untersuchten Fleischproben lieferte die Natronkalkverbrennung nur 1,7—2,6 p.C. weniger N, als die CuO-Verbrennung, was ungefähr 12—18 p.C. des N-Gehalts des trocknen Fleisches gleichkommt.“

Wenn die Verfasser nun auch darauf verzichten, eine Erklärung der Differenzen im Resultat der beiden Untersuchungsmethoden und der Natronkalkbestimmung allein, bei welcher sie eben für die verschiedenen Eiweisskörper sehr abweichende Mengen N erhielten, zu geben, so scheinen sie doch eher geneigt, die Ursache hiervon „in einer verschiedenen Lagerung der N-Atome, demzufolge bei den einzelnen Körpern eine grössere oder geringere Menge des N in Form von NH_4 zur Ausscheidung gelange, während eine gewisse N-Menge bei allen Albuminaten durch Natronkalk nicht in NH_3 übergeführt werde,“ zu suchen, als in einer gewissen Unsicherheit in der Handhabung oder Anwendung der Natronkalk-Verbrennung.

Die sehr zahlreichen Erfahrungen, welche ich bei Anwendung dieser Methode für pflanzliche und auch thierische Eiweisskörper einzusammeln Gelegenheit hatte, stimmen mit denen der Verfasser nicht überein, denn fast ausnahmslos ergaben die N-Analysen beträchtlich höhere

12 Ritthausen: Ueber Bestimmung des Stickstoffs

Zahlen, als von den meisten andern Analytikern gefunden worden waren, und bei Angabe der Zusammensetzung der Proteinkörper von zahlreichen Chemikern immer noch festgehalten werden, als bei den gleichen Proteinkörpern die Verfasser erhalten haben. Es wird genügen, hier bezüglich der pflanzlichen Eiweisskörper einige Beispiele anzuführen, für specielle Nachweisungen aber auf die Angaben in meinen Abhandlungen in diesem Journal und in meiner Schrift: die Eiweisskörper der Getreidearten etc. (Bonn, bei Max Cohen & Sohn) zu verweisen.

Legumin. Als mittleren N-Gehalt des Legumins aus Erbsen, Wicken, Linsen fand ich 16,77 p.C., auf aschefreie Substanz berechnet; es ist dies das Resultat von ca. 50—60 Einzelbestimmungen, welche bei den Präparaten von verschiedenen Samen Differenzen von 16,43—17,22 p.C. zeigen; Legumin aus Blatterbsen (*Lathyrus sativus*) und Erbsen aus Süd-Russland, welches Herr Dr. Pott auf meine Veranlassung darstellte und untersuchte, gab, aschefrei berechnet, 16,95 und 16,93 p.C. N. Verbindungen des Legumins mit CuO , welche ich in diesem Journal [2] 5, 215 und 7, 361 ff. beschrieb, lieferten bei Verbrennung mit Natronkalk dieselben Resultate, wie die Verbrennung des reinen Legumins. Für Bohnen-Legumin allein (aus Samen von *Phaseolus*) wurden andre N-Gehalte und zwar im Mittel 14,71 p.C. gefunden.

Seegen und Nowak geben für Legumin als Resultat der Natronkalk-Verbrennung (a) und der Bestimmung nach Dumas (b) an

	a.	b.
N =	14,3 p.C.	16,59 p.C.
	14,2 „	16,61 „

wornach der von mir durch Verbrennung mit Natronkalk ermittelte N-Gehalt mit dem durch CuO -Verbrennung von S. und N. erhaltenen gut übereinstimmt.

Nach Dumas und Cahours beträgt der nach ihrer Methode bestimmte N-Gehalt des Legumins aus Erbsen, Linsen etc. im Mittel 18,1 p.C.; wenn nun S. und N. nach derselben Methode nur 16,6 p.C. finden, welche Be-

stimmung von diesen Zweien, fragt man, ist nun richtig oder unrichtig? Ueber das von den Letztern angewandte Leguminpräparat wird nur bemerkt, dass es im Laboratorium von Hlasiwetz dargestellt sei; wenn es noch sehr unrein war, so würde allerdings die grosse Uebereinstimmung der Resultate meiner Untersuchungen mit dem der CuO-Verbrennung von S. und N. als zufällig anzusehen sein und nur geschlossen werden können, dass die von mir dargestellten viel reineren Präparate bei der Natronkalk-Bestimmung eine beträchtlich grössere Menge N geben mussten, weil sie eben viel reiner waren, als das Präparat von S. und N., und bei der CuO-Verbrennung Zahlen, die mit den von Dumas und Cahours ermittelten übereinstimmten, ergeben haben würden.

Dies ist indessen aus andern Gründen nicht wahrscheinlich; ich muss vielmehr glauben, dass die von einander sehr abweichenden Resultate der Natronkalkbestimmung auf wesentlich verschiedener Handhabung der analytischen Methode beruhen, demzufolge für Legumin von mir 16,77 p.C., von S. und N. nur 14,3 p.C. N. gefunden wurde.

Bei der Analyse des Conglutins der süssen (a) und bittern Mandeln (b), — Legumin, nach Dumas und Cahours — erhielt ich 18,37 und 17,97 p.C. N., letztere bei CuO-Verbrennung für das Präparat aus süssen Mandeln 18,77 p.C. N.; die Resultate der Natronkalk- und der CuO-Verbrennung stimmen somit so nahe überein, dass die Annahme einer Unzulänglichkeit der erstern Methode gewiss unzulässig ist. Giebt nun aber ein- und dieselbe Eiweisssubstanz verschiedenen Analytikern bei Anwendung der verschiedenen Bestimmungsmethoden nahezu gleiche Mengen N, so darf doch angenommen werden, dass sich die übrigen Eiweisskörper im Wesentlichen ebenso verhalten werden, wobei Ausnahmen immerhin nicht geradezu ausgeschlossen sind, wenigstens so weit es thierische Eiweisskörper betrifft.

Kleber. Das Ergebniss der Analyse des Klebers II, mit Spuren von Amylum, von S. und N. ist,

14 Ritthausen: Ueber Bestimmung des Stickstoffs

Verbrennung mit 1) Natronkalk, 2) Natronkalk und Zucker, 3) CuO.
13,2—13,8 p.C. 14—14,08 p.C. 14,68—14,81 p.C.

Die von mir in der bereits angeführten Schrift (S. 12—13) mitgetheilten zahlreichen Kleberanalysen, bei welchen nur Natronkalk-Verbrennung angewandt wurde, weisen N-Gehalte des Klebers von 14,70, 14,40, 14,93, 14,76, 15,25 p.C. auf, die theilweise also noch höher sind, als S. und N. bei CuO-Verbrennung fanden. Wenn nun die verschiedenen Methoden S. und N. bei demselben Präparat so abweichende Resultate ergaben, so glaube ich hat man mehr Grund anzunehmen, es sei bei Anwendung der Natronkalkverbrennung etwas übersehen worden, als dass diese Methode, richtig angewendet, überhaupt unbrauchbare, unrichtige Resultate gebe. — Die meisten meiner Kleberanalysen zeigen allerdings geringere N-Gehalte, als die eben genannten; sie deshalb aber für unrichtig zu halten, liegt keine Veranlassung vor, da, wie ich nachgewiesen habe, eine ganze Reihe von Ursachen existirt, die einen ungleich grossen N-Gehalt des unreinen, als Kleber bezeichneten Auswaschungsproduktes des Mehls von Weizensamen, bedingen.

Die aus dem Kleber in möglichster Reinheit dargestellten Eiweisskörper zeigen, mit Natronkalk verbrannt, N-Mengen von 16,7—18,1 p.C.; ich wüsste nun keinen einzigen Grund, keine einzige Thatsache anzuführen, welche zu der Annahme nöthigten, dass diese N-Gehalte zu niedrig seien, die Körper mithin bis gegen 18—20 p.C. N enthalten müssten. Indessen man könnte ja auch dies für möglich halten.

Einige Analysen thierischer Eiweisssubstanzen führten mich zu Resultaten, welche die Brauchbarkeit der Natronkalkbestimmung auch für diese hinlänglich darthun.

Die in diesem Journal [2] 7, 367—368 beschriebenen CuO-Verbindungen des Milch-Caseins, welche sich bei der Verbrennung mit Natronkalk wie reines Casein verhalten, ergaben die für reines Casein berechneten.

N-Gehalte: 15,43; 15,50; 15,52; 15,56 p.C.; wenn nun Scherer nach derselben Methode 15,6—15,7 p.C., Dumas und Cahours bei Verbrennung mit CuO 15,8 p.C. (für Casein aus Kuhmilch) fanden, so sind die Differenzen doch nur so gross, dass ich auf noch nicht genügende Reinheit des angewendeten Caseinpräparates schliessen würde, nicht aber auf Fehler der Natronkalk-Methode. Die Differenzen im Resultat der Verbrennung des von Seegen und Nowak benutzten entfetteten Caseins mit Natronkalk (a) und CuO (b) $a=12,26$; $b=14,50$ p.C., vermag ich darum kaum anders zu erklären, als dass bei Ausführung der Analyse (a) etwas nicht in Ordnung gewesen ist.

Dr. Pott's Analyse von ausgelaugten Fleischrückständen der Fleisch-Extract-Fabrik Fray-Bentos¹⁾ weist bei Natronkalkverbrennung in dem bei 110° getrockneten Präparate 13,27 und 13,57, im Mittel 13,42 p.C. nach; da sich ausserdem 5,46 p.C. Asche, 13,88 p.C. Fett (direct bestimmt) darin vorfanden, so ergibt die Rechnung für die reine ausgelaugte Muskelsubstanz den N-Gehalt von 16,63 p.C.; wenn nun Muskelyntonin bei der Verbrennung mit CuO 16,86; 16,82 p.C. N., nach den Analysen von Seegen und Nowak lieferte, so ist es doch wenig wahrscheinlich, dass der ausgelaugte Fleischrückstand reicher an N sei, als die bezeichneten Analysen nachgewiesen haben, oder dass die Verbrennung 10 p.C. N zu wenig ergeben habe.

Ich halte mich nun auf Grund der vorstehenden Auseinandersetzungen für berechtigt, die Richtigkeit der Schlussfolgerungen, welche Seegen und Nowak aus ihren Versuchen ziehen, anzuzweifeln und es als unerwiesen zu bezeichnen, dass die Natronkalkverbrennung, richtig angewendet, bei sämtlichen Eiweisskörpern ungenügende und unbrauchbare Resultate gebe.

¹⁾ Nobbe, die landwirthschaftlichen Versuchstationen, 16, 193—196.

16 Ritthausen: Ueber Bestimmung des Stickstoffs

Ich muss vielmehr, wie Märker, den vergleichende Versuche zu demselben Schluss führten,¹⁾ trotz des Widerspruchs von Seegen und Nowak gegen dieselben, als erwiesen ansehen, dass diese Methode unter Beachtung aller Bedingungen, die zur Gewinnung guter Resultate zu erfüllen sind, hinlänglich genau und zuverlässig ist.

Die Zahl der von mir ausgeführten N-Bestimmungen in Eiweisskörpern, fast ausschliesslich aber von pflanzlichen, ist eine sehr grosse. Nicht selten bin ich im Resultat der Bestimmungen bei ein und demselben Proteinkörper auf solche Schwankungen gestossen, dass ich an der Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Natronkalkmethode zu zweifeln anfing; doch führte mich die nähere Prüfung stets zu der Ueberzeugung, dass diese Schwankungen allein von dem Analytiker verschuldet waren, nicht der Methode an sich zugeschrieben werden konnten, da bei sorgfältigster Beachtung aller Versuchsbedingungen immer übereinstimmende Zahlen sich ergaben. Auch durch die bei Verbrennung des Leucins von mir und Kreuzler gemachten Erfahrungen wurde das Vertrauen in die Brauchbarkeit der Methode für Proteinkörper nicht erschüttert, denn ich bin heute noch der Ansicht, dass das Leucin allein vollständig verbrennen und aller N darin als Ammoniak gewonnen werden könnte, wenn es gelänge, die bei beginnendem Erhitzen in Folge der Flüchtigkeit und leichten Zersetzbarkeit der Substanz sich bildenden und unzersetzt entweichenden Destillationsprodukte zurückzuhalten und einen genügenden Contact derselben mit den erhitzten Theilchen des Natronkalks herheizuführen.

Ich habe nun in der erwähnten Schrift: die Eiweisskörper etc. S. 241—242 über Ausführung und Anwendung der Natronkalkbestimmung bereits das gesagt, was ich damals, um nicht Ueberflüssiges zu erwähnen, zu sagen für nöthig hielt; jetzt erscheint es mir nützlich, die dortigen kurzen Notizen einigermaßen zu vervollständigen und zu ergänzen.

¹⁾ Nach einem Extraabzuge aus den Sitzungsberichten der naturforschenden Gesellschaft zu Halle a/S., Sitzung am 25. Januar 1873.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Ich betrachte es als eine der wesentlichsten, durch die Natur der Methode selbst vorgeschriebenen Bedingungen, die Eiweisssubstanz stets in Form des feinsten Pulvers anzuwenden; jede Abweichung von dieser Regel hat in allen Fällen Unsicherheit der Resultate, die dann immer, und wenn das Pulver sehr grob ist, sehr beträchtlich zu niedrig ausfallen, zur Folge, — was sich leicht und von selbst erklärt. Dieser Nothwendigkeit lässt sich bisweilen schwer genügen, da die Eiweisskörper sämmtlich, so wie die Materien, die sehr reich daran sind, beim Trocknen in der Wärme oder über SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur hornartige Form erhalten und dann theilweise einen so hohen Grad von Zähigkeit besitzen, dass es ausserordentlich schwierig ist, sie selbst unter wiederholtem Erhitzen bei der Trockentemperatur durch Reiben oder vorsichtiges Nessen im polirten eisernen Mörser in feines Pulver zu verwandeln; es darf aber, um dies zu erreichen weder Mühe noch Zeit gespart werden und es gelingt bei etwas Geduld, wie z. B. bei Kleber.¹⁾

In leicht zu pulvernder Form gewinnt man die Proteinkörper bei Behandlung im frisch gefällten, wasserhaltigen Zustande mit absolutem Alkohol, welcher allmählich alles Wasser aufnimmt und die Substanzen meist als lockere und spröde Massen hinterlässt.

In einzelnen Fällen, wo auch das letztere Verfahren nicht zum Ziel führte (z. B. bei Maisfibrin) bediente ich mich zur Herstellung des Pulvers einer sehr feinen Stahlfeile mit bestem Erfolge.

Die feingepulverte Substanz fülle ich, nachdem sie wieder vollständig getrocknet ist, noch heiss in enge, etwa 10 Cm. lange Röhrchen mit birnförmiger Erweiterung am untern Ende und wenig ausgebogenem Halsrande, in welchem sie dann gewogen und ein entsprechender Theil davon (0,2—0,3 Grm.) in die Verbrennungsröhre auf den Natronkalk geschüttet wird.

¹⁾ Ueber die Behandlung des Klebers beim Trocknen und Pulvern siehe die erwähnte Schrift: Die Eiweisskörper etc. S. 8—9.

18 Ritthausen: Ueber Bestimmung des Stickstoffs

Die Mischung der Substanz mit Natronkalk wird immer in der Verbrennungsröhre mittelst des bekannten, an einem Ende korkzieherartig gewundenen langen Kupferdrahtes ausgeführt. Die Röhre ist bis zur Hälfte mit trockenem fein gepulvertem Natronkalk gefüllt, wenn die Substanz aus dem Röhrchen, das man so tief als möglich einschleibt, aufgeschüttet wird; man füllt dann mit Natronkalk bis zu etwa $\frac{3}{4}$ und mischt hiernach in bekannter Weise unter fortwährendem Drehen der nahezu horizontal gehaltenen Röhre. Man erhält bei einiger Uebung nach diesem Verfahren eine so innige Mischung, wie sie vollkommener durch Zusammenreiben im Mörser nicht zu erreichen ist.

Den Natronkalk wende ich in grossem Ueberschuss an, mindestens die 40fache Menge der Substanz; bei etwaigem Zusatz von Zucker, der bei Proteinkörpern jedoch überflüssig ist, muss die Quantität der Zuckermenge entsprechend gesteigert werden. Die Abgrenzung des zur Mischung bestimmten von dem im hintern Theil der Röhre befindlichen Natronkalks geschieht auf die Weise, dass ich zu letztem ein etwas feuchtes und ein wenig anders gefärbtes Material verwende; das Wasser darin dient nach vollständig beendeter Verbrennung zur Austreibung der noch rückständigen Verbrennungsgase.

Bestimmung des Ammoniaks. Die Bestimmung des Ammoniaks bei vorgelegter titrirter Schwefelsäure nach den bekannten Methoden habe ich bei Analyse der Proteinkörper schon längst aufgegeben, wie ich bereits a. a. O. meiner Schrift bemerkte; die Resultate waren unzuverlässig, zu hoch oder zu niedrig, selten stimmten sie mit denen der Pt-Bestimmung überein. Die Schwierigkeit einer genauen Bestimmung auf diesem Wege wird hauptsächlich durch die gelbe Färbung der Schwefelsäure herbeigeführt. Ich habe, um das Titriren zu vermeiden, schon vor langer Zeit auch die Bestimmung des N als Gas nach der Knop'schen Methode, Zersetzung des NH_3 -haltigen Schwefelsäure mit Br-haltiger Natronlauge, versucht und ziemlich gute Resultate erhalten, aber da ich

nich, der mannichfachen möglichen Fehlerquellen wegen, nicht immer sicher darauf verlassen konnte, stand ich von weiterer Anwendung ab.

Gegen die Bestimmung mittelst $PtCl_4$, die bei sorgfältiger Beachtung aller Bedingungen sonst allgemein als zuverlässig und genau gilt, erheben Seegen und Nowak den Vorwurf, dass sie unrichtige Zahlen gebe, weil „ein Theil des Platinchlorids durch die in die ClH_3 säure übergehenden und durch Filtriren nicht zu entfernenden Destillationsprodukte zersetzt werde.“ — Der Pt-Salmiak müsste demnach metallisches Pt oder $PtCl_2$ enthalten und die Berechnung des N aus dem Salmiak oder dem Pt zu hohe oder zu niedrige Resultate geben. Dieser Vorwurf ist nicht neu; es ist aber auch zur Genüge dargethan, dass derselbe, wenn richtig gearbeitet wird, der Begründung entbehrt.

Wäre in dem Pt-Salmiak ein Reductionsprodukt des $PtCl_4$ enthalten, so könnten die daraus berechneten N-Mengen nicht übereinstimmen mit den Zahlen, welche sich aus dem durch Glühen gewonnenen Pt berechnen. Die folgenden, zu ganz verschiedenen Zeiten von mir ausgeführten Bestimmungen, welche die eigenen Zweifel heben sollten, wenn sie, wie z. B. bei starker Färbung des Pt-Niederschlags auftauchten, dürften zum Ueberfluss zeigen, dass entweder gar keine Differenzen bestehen, oder diese so unerheblich sind, dass sie ganz und gar in das Bereich der Fehlergrenzen fallen.

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Angewandte	Pt.	N	N		N	N
Sbst.	Salmiak.	absolut.	in p.C.	Pt.	absolut.	in p.C.
						der Sbst.
1) 0,253	0,659	0,04131	16,32	0,291	0,04117	16,27
2) 0,2805	0,720	0,04514	16,09	0,3175	0,04493	16,01
3) 0,390	0,995	0,06238	15,99	0,436	0,06169	15,81
4) 0,272	0,740	0,04639	17,02	0,327	0,04627	17,01
5) 0,2395	0,626	0,03925	16,39	0,276	0,03905	16,30
6) 0,517	1,427	0,08947	17,30	0,6297	0,08910	17,23
7) 0,3251	0,9094	0,05702	17,53	0,4045	0,05723	17,60
8) 0,326	0,899	0,05637	17,29	0,399	0,05046	17,31
9) 0,314	0,8122	0,05091	16,19	0,357	0,05051	16,03

20 Ritthausen: Ueber Bestimmung des Stickstoffs

(Die Präparate: 1—3, 5, rohes nicht gereinigtes Legumin aus Erbsen, Pferdebohnen (*Vicia faba minor*), Linsen, Wicken 4, Legumin aus Gartenerbsen 6—8, Gemenge von Pflanzenleim mit Fibrin und Mucedin 9. — Gluten-Casein, nicht gereinigt.)

Seegen und Nowak haben jedoch bei Verbrennung von Zucker, in dem sie kaum Spuren von N nachweisen konnten, so viel Pt-Salmiak ¹⁾ erhalten, dass sich aus dem geglühten Pt-Rückstand 0,7 p.C. N berechnete. Ich würde nun hieraus, statt wie Seegen und Nowak auf eine Reduction von PtCl_4 durch die vorgelegte Salzsäure, auf einen namhaften Gehalt des Natronkalks an Salpetersäure schliessen, weil diese bei Verbrennung mit Zucker ganz oder theilweise in NH_3 übergeführt wird. Ich benutze diese Verbrennung gewöhnlich zur Prüfung des Natronkalks auf seine Reinheit, und habe immer gefunden, dass, wenn dieser frei von Salpetersäure ist, der Rückstand der vorgelegten Salzsäure nach dem Verdampfen, oder wenn bis zu geringem Volumen verdampft, PtCl_4 zugesetzt worden war, die Menge des Pt-Salmiaks, = 0 oder unwägbar ist, dass dagegen, wenn ein Rückstand oder Pt-Salz erhalten wird, der Natronkalk nachweisbare Mengen der Säure enthält, die durch die geeigneten bekannten Reactionen dann jedesmal nachzuweisen sind; ebenso oft, wie ich, hat Herr Dr. Kreuzler diese Versuche mit stets demselben Erfolge wiederholt.

Dass die vorgelegte Salzsäure Spuren oder geringe Mengen Kohlenwasserstoffe aufgelöst enthält, ist kaum zu bestreiten; es wird wohl aber kaum einem etwas geübten Chemiker einfallen, das PtCl_4 vor Beginn des Eindampfens zuzusetzen; man verdampft die Säure ja immer zuvor entweder ganz zur Trockne oder bis zu sehr geringem Volumen, fügt darnach erst das Fällungsmittel hinzu, und dampft nun wieder zur Trockne; nur auf diese Weise er-

¹⁾ In der Abhandlung heisst es allerdings: „es wurde durch die vorgelegte Salzsäure so viel PtCl_4 zersetzt, dass aus dem geglühten Pt-Rückstand ein N-Gehalt von 0,7 p.C. angezeigt worden wäre“.

hält man das Pt-Salz als krystallinisches Pulver, das leicht aus der Schale aufs Filter zu spülen und rein zu waschen ist.¹⁾

Das PtCl_4 setze ist gleich im Ueberschuss hinzu, indem ich von einer dem Pt-Gehalt nach bekannten Lösung so viel zufüge, als ein angenommenes Maximum von N in der Substanz zur Bildung von Pt-Salz erfordert.

Es ist wohl selbstverständlich, dass man dies Reagens in höchster Reinheit namentlich auch frei von Chlorunter-salpetersäure oder ähnlichen Substanzen, weil diese einen Theil des Salmiaks zersetzen und N-Entwicklung veranlassen würden, anwendet; ich habe immer gefunden, dass es etwas schwierig und langwierig ist, jede Spur dieser Körper zu beseitigen. In zweifelhaften Fällen prüfe ich die Pt-Lösung auf ihre Brauchbarkeit durch Bestimmung des N in einer genau bekannten Salmiaklösung.

Ich glaube, dass diese Ergänzungen meiner frühern Mittheilungen genügen, um mein Verfahren bei der N-Bestimmung in Proteinkörpern mittelst Natronkalk deutlich darzulegen. Bei der grossen Bedeutung der Sache hielt ich es für Pflicht, meine Bedenken gegen die Zulässigkeit der Schlussfolgerungen von Seegen und Nowak aus ihren vergleichenden Versuchen unverholen zu äussern.

Königsberg i. Pr., den 15. October 1873.

¹⁾ Durch nur einen einzigen vor langer Zeit schon ausgeführten Versuch habe ich mich um Aufklärung darüber bemüht, welchen Einfluss es auf das Resultat ausübt, wenn das PtCl_4 vor dem Eindampfen der Säure oder nach dem Verdampfen bis zur Trockne zugesetzt wird, und erhielt dabei sehr wenig verschiedene Zahlen: 0,2615 Grm. Subst. gab 0,0848 Pt = 0,0443 N = 17,00 p.C. — PtCl_4 nach dem Eindampfen zugesetzt; — 0,36565 Subst. gab 0,484 Pt = 0,0614 N = 16,82 p.C., — PtCl_4 vor dem Eindampfen zugesetzt. Die letztere Bestimmung ergab sogar etwas weniger N, als die erste.

Ueber die Darstellung der Propionsäure mittelst Kohlenoxyd und über Bariumalkoholat;

von
Berthelot.

(Ann. chim. phys. [4] 80, 189 ff.)

Die Alkalien absorbiren Kohlenoxydgas unter Bildung von Ameisensäure. Ersetzt man nun das Wasser der alkalischen Lösungen durch Alkohole, so sollte man die fetten Säuren erhalten, dadurch dass die Elemente des Alkohols auf die des Kohlenoxyds einwirken und sich mit ihnen verbinden.



Ich habe gefunden, dass diese Reaction in der That stattfindet, aber nur in Bezug auf eine geringe Menge Kohlenoxyd, da der grösste Theil sich in ameisensaures Salz verwandelt (Chimie organique fondée sur la synthèse I, 304, 1860; Ann. chim. phys. [3], 41, 465; 1861). Hagemann hat kürzlich dieselbe Beobachtung gemacht (Ber. Berl. chem. Ges. 4, 877; Bull. Soc. Ch. Paris, 17, 165, 1872). Ich würde es für überflüssig halten, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, wenn nicht der wahre Verlauf des Processes besondere Aufmerksamkeit verdiente.

Ich hatte anfangs die vorwiegende Bildung des ameisensauren Alkalis der Gegenwart von Wasser in den Alkali-alkoholaten zugeschrieben; doch lässt die Absorption von Kohlenoxyd, die in Gegenwart von Alkohol viel rascher verläuft, als in Gegenwart von Wasser, auf eigenthümliche Vorgänge schliessen.

Diese Meinung wurde durch die Thatsache bestätigt, dass Natriumalkoholat, welches ich mir aus Natrium und absolutem Alkohol dargestellt hatte, das Kohlenoxydgas in gleicher Weise absorbirte; die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit gab als Hauptproduct ameisensaures Salz. Im Uebrigen erhellt, dass das zu seiner Bildung nöthige Wasser vorher nicht vorhanden zu sein braucht.

Um in dieser Hinsicht mehr Gewissheit zu erlangen, und um die Vermuthung auszuschliessen, dass vielleicht die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft mit ins Spiel tritt oder der benutzte Alkohol im Augenblick der Bildung des Alkalialkoholats eine Spur Wasser enthalte, wiederholte ich den Versuch mit einer Lösung von Bariumalkoholat in Alkohol, C_2H_5BaO ; diese Lösung schliesst die Gegenwart von Wasser absolut aus, da die geringste Spur desselben sofort einen entsprechenden Niederschlag von Baryhydrat hervorbringen würde. Ich habe dies Alkoholat schon früher erwähnt (Ann. chim. ph. [3] 46, 180, 1856), habe aber später dasselbe noch einer genaueren Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich hier mittheile.

Bariumalkoholat. — Man stellt eine Lösung von Baryt in wasserfreiem Alkohol dar, indem man den im Handel vorkommenden absoluten Alkohol während einer Nacht mit wasserfreiem Aetzbaryt in Berührung lässt; man filtrirt darauf die Flüssigkeit, welche, ohne noch Aetzbaryt gelöst zu haben, entwässert ist, unter einer Glasglocke und bringt weitem Aetzbaryt hinein, der sich innerhalb weniger Stunden zum Theil darin auflöst; zugleich färbt sich die Flüssigkeit gelb. Fügt man die geringste Spur Wasser zu dieser Lösung, so fällt sofort Baryhydrat nieder, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist, während sich wasserfreier Aetzbaryt darin löst.

Diese Lösung enthält ein bestimmtes Alkoholat — C_2H_5BaO — in wasserfreiem Alkohol gelöst. Die vorsichtig geleitete Destillation desselben ist die beste bekannte Methode, reinen Alkohol darzustellen, ja es ist die einzige ganz fehlerfreie Methode, da sie sich selbst controlirt.

Man gewinnt dies Alkoholat am besten auf die Weise, dass man in einer tubulirten Retorte eine alkoholische Barytlösung vorsichtig kocht; es scheidet sich in der Wärme als unlöslicher Körper ab, welcher sich jedoch während des Erkaltens wieder löst. Man dekantirt in der Wärme den oben schwimmenden Alkohol und trocknet das zurückbleibende Alkoholat schnell bei 100° , ohne es aus der Re-

24 Berthelot: Ueber die Darstellung der Propionsäure

torte zu nehmen, indem man einen Strom von absolut trockenem Wasserstoff hindurchleitet.

Diese Operation ist sehr schwierig, bei der geringsten Unvorsichtigkeit misslingt sie.

Ich bestimmte den Alkohol und den Baryt, welche ich durch Einwirkung von Wasser regenerirte. Ich erhielt:

Baryt	69,0
Alkohol	39,0
	<hr/>
	107,0

Die Formel erfordert:

Baryt	67,4
Alkohol	40,5
	<hr/>
	107,9

Man wird bemerken, dass die Summe des Alkohols und des Baryts mehr beträgt, als die ursprüngliche Verbindung, was von der Abscheidung der Elemente des Wassers bei der Bildung obiger Verbindung herrührt.

Die Formel entspricht denen der Alkoholate, welche man durch Einwirkung der Alkalimetalle auf absoluten Alkohol erhält:

Bariumalkoholat. . . C_2H_5BaO

Natriumalkoholat. . . C_2H_5NaO

Bei der Bildung dieses Körpers mittelst wasserfreien Baryts und absoluten Alkohols findet zugleich die Abscheidung von einem Aequivalent Wasser statt, welches dem Alkohol entzogen wird, d. h. mit dem Bariumalkoholat bildet sich zugleich Barythydrat: $C_2H_5O + Ba_2O = C_2H_5BaO + BaHO$.

Es scheint mir nicht zweifelhaft, dass die alkalischen Kali- und Natronlösungen ähnliche Verbindungen enthalten.

Es sei noch Folgendes bemerkt: Lässt man das Bariumalkoholat während des Erkaltens mit der Mutterlauge in Berührung, so löst es sich vollständig wieder auf. Es löst sich sogar, nachdem man einen Theil dieser Mutterlauge durch Decantiren entfernt hat, in dem Rest auf, wodurch man eine concentrirtere Flüssigkeit erhält als die ursprüngliche Lösung war. Ich bekam auf diese Weise Lösungen, welche in 10 Cc. bis zu 2,138 Grm. wasserfreien Aetz-

mittelst Kohlenoxyd und über Bariumalkoholat. 25

baryt-enthielten. Die Dichtigkeit betrug 1,031 bei 9°, es hatte also eine bedeutende Contraction stattgefunden.

Bariumäthylformiat. — Die Lösung von Bariumalkoholat in absolutem Alkohol absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur langsam trocknes Kohlenoxydgas. So lösten 8 Cc. alkoholische Flüssigkeit, welche 1,50 Grm. Baryt enthielten, auf

In 24 Stunden	1 Cc. trocknes CO
„ 90 „	15 „ „ „
„ 9 Tagen	30 „ „ „
„ 14 „	45 „ „ „
„ 27 „	60 „ „ „

Bei 100° fand in einer geschlossenen Röhre in einigen Stunden keine merkliche Absorption statt, ohne Zweifel in Folge der Unlöslichkeit des Alkoholats in Alkohol bei dieser Temperatur.

Die Verbindung, welche sich in der Kälte zu bilden anfängt, ist in absolutem Alkohol löslich, wodurch sie sich vom ameisensauren Baryt unterscheidet. Uebrigens habe ich keine Flüssigkeit erhalten, die mehr als 3 p.C. davon enthielt.

Ihre Analyse bietet grosse Schwierigkeiten dar, da ja die geringste Spur Wasser sie zerstört; andererseits enthält sie immer einen merklichen Ueberschuss von Bariumalkoholat, da es nicht gelingt, den in der Flüssigkeit enthaltenen Baryt mit Kohlenoxyd zu sättigen.

Den Körper, welchen ich analysirte, erhielt ich wie das Bariumalkoholat, indem ich die alkoholische Lösung in einer tarirten Retorte mittelst eines Stromes von absolut trockenem Wasserstoff im Wasserbade trocknete. Hierauf wog ich das Product, fügte dann Wasser hinzu, welches die neue Verbindung in Alkohol und ameisensauren Baryt umsetzte, dann entfernte ich den Alkohol durch Destillation und den freien Baryt durch eine alkalimetrische Bestimmung mit Schwefelsäure; den ameisensauren Baryt endlich, welcher allein im Filtrat zurückblieb, verdampfte ich zur Trockne, wog ihn, verwandelte ihn dann in schwe-

26 Berthelot: Ueb. d. Darstellung d. Propionsäure etc.

felsauren Baryt und wog diesen zur Controle des ameisen-sauren Baryts wiederum.

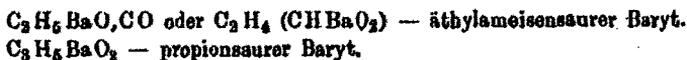
Aus den gefundenen Zahlen kann man, wenn man annimmt, dass der freie Baryt zuerst als Bariumalkoholat in der Lösung vorhanden gewesen sei, die Zusammensetzung des in absolutem Alkohol löslichen Barytsalzes leicht berechnen, welches sich durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf die alkoholische Barytlösung gebildet hatte. Mehrere Analysen ergaben, dass mit einem Aequivalent Alkohol zugleich 1 Aequivalent Ameisensäure regenerirt wurde, und führten zu der Formel: $C_3H_5BaO_2$.

Dieser Körper ist also mit dem propionsauren Baryt isomer, aber davon sehr verschieden. Unter dem Einfluss von Wasser spaltet er sich sofort in Alkohol und ameisen-sauren Baryt:



Ausserdem ist er löslich in absolutem Alkohol, während das propionsaure Salz darin unlöslich ist. Ich fand wirklich in einer weissen Masse, welche sich auf den Wänden der Proberöhren, in denen ich das Kohlenoxyd vom Bariumalkoholat hatte absorbiren lassen, abgesetzt hatte, eine Spur von zugleich gebildetem propionsaurem Salz.

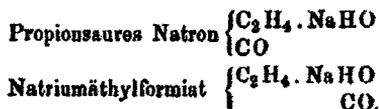
Das Ergebniss meiner Versuche ist also kurz folgendes: Bariumalkoholat in Alkohol gelöst absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur langsam CO ; es entsteht so eine in absolutem Alkohol lösliche Verbindung, der äthylameisensaure Baryt, isomer mit dem propionsauren Baryt:



Diese Verbindung ist der Typus einer neuen Reihe von ätherificirten, mit den fetten isomeren Säuren. Sie spalten sich in Gegenwart von Wasser sofort in ameisen-saures Salz und Alkohol. Die Bildung des äthylameisensauren Baryts und alkalischer äthylameisensaurer Salze überhaupt erklärt die Einwirkung der Alkalialkoholate auf Kohlenoxyd. Zugleich entsteht dabei noch eine geringe Menge des isomeren propionsauren Salzes. Mit einem

Kolbe; Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung. 27

Worte: diese beiden isomeren Körper entstehen zugleich, wenn auch in verschiedener Menge, je nachdem das Kohlenoxyd vorzugsweise auf die im Alkalialkoholat enthaltenen Aethylelemente oder auf dessen Wasserelemente einwirkt.



Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung;

von

H. Kolbe.

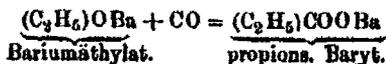
Es ist mir nicht möglich zu verstehen, auch nicht zu errathen, wie sich Berthelot die Isomerie des propionsauren Baryts und des von ihm äthylameisensauren Baryt genannten Salzes vorstellt, und wie er sich den Verlauf der beiden chemischen Prozesse denkt, wodurch die eine und die andere Verbindung entsteht. Weder seine Worte noch seine Formeln können als präzise Ausdrücke eines klaren Gedankens gelten. Ja ich bezweifle, dass Berthelot sich selbst über das klar ist, was er erklären will.

Da ich aus eben diesem Grunde nicht im Stande war, aus Berthelot's Abhandlung über jene Fragen Belehrung zu schöpfen, so habe ich versucht, selbst den Schlüssel zur Erklärung der von Berthelot mitgetheilten Daten zu finden. Ich theile hier kurz das Ergebniss meiner Erwägungen mit, auf die Gefahr hin, dass Berthelot nachträglich vielleicht behauptet, ich habe eben das ausgesprochen, was er gemeint habe. Denn je undeutlicher man sich über eine Sache ausspricht, desto leichter ist es, nach wirklichem Verständniss der Sache den unklaren Worten eine Deutung zu geben.

Wenn Kohlenoxydgas auf Aethyloxydbaryt, oder wie Andere es nennen, auf Bariumäthylat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O Ba}$ einwirkt,

28 Kolbe: Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung.

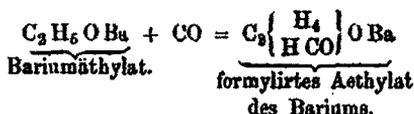
so kann propionsaurer Baryt einfach dadurch entstehen, dass sich CO zwischen das Aethyl und den Sauerstoff, welcher als Copula das Aethyl mit dem Barium verbindet, einschleibt, was folgende Gleichung ausdrücken mag:



Ich glaube nicht zu irren, wenn ich meine, dass man ziemlich allgemein die Propionsäure als das Derivat der Ameisensäure auffasst, welches ein Atom Aethyl an Stelle des Wasserstoffatoms im Formyl der Ameisensäure enthält. Sie ist demnach Aethylameisensäure.

Berthelot scheint diese Vorstellung nicht zu theilen, denn er nennt Aethylameisensäure nicht die Propionsäure, sondern die mit derselben isomere Verbindung, deren Barytsalz er neben etwas Propionsäure durch Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Bariumäthylat als Hauptproduct der Reaction gewonnen hat, welches Salz in Berührung mit Wasser sich in Alkohol und ameisen-sauren Baryt umsetzt.

Die Bildungsweise dieses letzteren Körpers, sein Verhalten gegen Wasser und seine Isomerie mit dem propionsauren Baryt ist leicht zu erklären durch die Vorstellung, dass das Kohlenoxyd bei der Einwirkung auf Bariumäthylat mit einem der fünf Wasserstoffatome des Aethyls in Verbindung tritt, damit das Radical „Formyl“ bildend, und dass dieses in dem übrigens unverändert bleibenden Bariumäthylat das eliminirte Wasserstoffatom des Aethyls einfach substituirt, was folgende Gleichung symbolisch ausdrücken mag:



Ich stelle schliesslich noch die rationellen Formeln jener beiden isomeren Verbindungen, welche meine Vorstellung von ihrer chemischen Constitution ausdrücken sollen, unter einander:



Ich bemerke noch, dass ich mir eine Aethylameisensäure, welche nicht Propionsäure ist, nicht denken kann. Möchte doch Berthelot klarer und deutlicher, als es in obiger Abhandlung geschehen ist, sich darüber aussprechen, wie er sich den chemischen Verlauf bei der Bildung seines äthylameisensauren Baryts denkt.

Ueber neue Schwefelsalze;

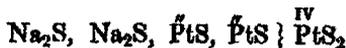
von

R. Schneider.

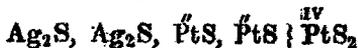
(Aus Pogg. Ann. 149, 381 ff.)¹⁾

Platin-Sulfoplatinat. (Platinsequisulfuret).

Wie der Verf. in einer früheren Abhandlung¹⁾ nachgewiesen hat, lässt sich im Dinatriumplatin-Sulfoplatinat von der Formel



das Natrium nicht nur durch einwerthige, sondern auch durch zweiwerthige Metalle mit Leichtigkeit ersetzen. Als Beweise dafür können gelten die in jener Abhandlung beschriebenen Verbindungen



und



sowie die l. c. S. 164 ff. besprochenen Verbindungen



und



¹⁾ Fortsetzung der [2] 7, 214 abgedruckten Abhandlung.

²⁾ Dies. Journ. [2] 3, 141 ff.

Es drängte sich Angesichts dieser Verhältnisse die Frage auf, ob die sämtlichen vier Natrium-Atome der obigen Verbindung nicht auch durch ein Atom eines vierwerthigen Metalles vertretbar seien. Verf. hat geglaubt, diese Frage experimentell dadurch entscheiden zu können, dass er auf das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat eine wässrige Lösung von reinem Natriumplatin-Chlorid ($\text{Na}_2\text{Cl}_2, \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$) einwirken liess. Gelang es hierbei, an die Stelle jener vier Atome Na ein Atom Pt^{IV} zu bringen, so musste voraussichtlich ein Körper von der Zusammensetzung des Anderthalbfach-Schwefelplatins erhalten werden.

Versetzt man frisch bereitetes, völlig ausgewaschenes und unter luftfreiem Wasser befindliches Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit einem Ueberschuss einer verdünnten Auflösung von Natriumplatinchlorid, so färben sich die rothen Nadeln, ohne ihre Gestalt zu ändern, sofort schwarzgrau. Obgleich die Umwandlung, die sie hierbei erfahren, mit unverkennbarer Schnelligkeit verläuft und sich allem Anschein nach in kurzer Zeit vollendet, so ist es doch rathsam, die schwarzgrau gewordenen Kryställchen einige Zeit, etwa eine Stunde, unter bisweiligem Umrühren mit der Platinlösung in Berührung zu lassen. Es ist für den schnellen und glatten Verlauf der Reaction ausserdem förderlich, einen nicht zu geringen Ueberschuss der Platinlösung anzuwenden; es repräsentirt einen solchen, wenn man auf die aus 1 Theil Platinschwamm erhaltene Menge Dinatriumplatin-Sulfoplatinat etwa $1\frac{1}{2}$ Theile Natriumplatinchlorid in Arbeit nimmt.

Nach beendigter Reaction wäscht man die schwarzgrauen Kryställchen zunächst durch Decantiren, zuletzt auf dem Filtrum vollständig aus, presst sie zwischen starken Lagen von Fliesspapier ab und trocknet sie bei gelinder Wärme unter Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, am besten in einem Strome von trockner Kohlensäure. Erwärmt man dieselben nämlich, so lange sie feucht sind, im Wasserbade, so nehmen sie schnell saure

Reaction an durch Bildung von etwas freier Schwefelsäure, die ein weiteres völliges Austrocknen des Präparates unmöglich macht.

Bei der Analyse der unter Kohlensäure getrockneten Verbindung wurde Folgendes beobachtet:

0,805 Grm., mit Salpeter und Kali geschmolzen, gaben 0,248 Grm. met. Platin und 0,428 Grm. schwefelsauren Baryt.

Der einfachste formularische Ausdruck, der sich aus diesen Zahlen ableiten lässt, ist dieser:

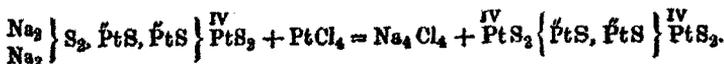


wie die folgende Zusammenstellung zeigt, der ich zur besseren Vergleichung die dem Einfach- und dem Zweifach-Schwefelplatin entsprechenden Zahlen beifüge.

	Berechnet:	Gefunden:	PtS verlangt:	PtS ₂ verlangt:
2 Pt = 394,8	80,44 p.C.	79,67	86,1	75,51
8 S = 96	19,56 „	19,04	13,9	24,49
480,8	100,00		100,0	100,00

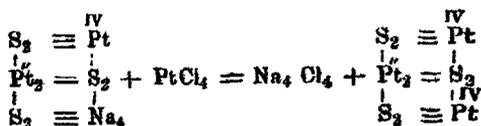
Die fragliche Substanz kann demnach als Platin sesquisulfuret angesprochen werden; sie lässt sich aber auch als ein Sulfosalz auffassen und sie würde dann als Platin-Sulfoplatinat zu bezeichnen sein.

Ihre Bildung kann im Sinne der folgenden Zeichen gedeutet werden:



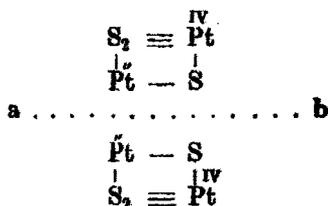
Für den letzteren Werth könnte auch 2(PtS, PtS₂) oder 2 Pt₂S₃ geschrieben werden.

Im Sinne der chemischen Structur liesse sich die Bildung derselben etwa so auffassen, wie die folgenden Zeichen es veranschaulichen:



Für den letzteren Complex würde dann, wenn man die Moleculargrösse des Platinsesquisulfurets durch die

empirische Formel Pt_2S_3 ausdrückt, ein Zerfallen in der Richtung der punktirten Linie ab (s. d. folgende graphische Darstellung) anzunehmen sein.



Die Verbindung bildet schwarzgraue, schwach glänzende, nadelförmige, zum Theil etwas plattgedrückte Kryställchen von der Form des Dinatriumplatin-Sulfoplatinats. Sie ist, wie schon oben angedeutet wurde, unter atmosphärischen Einflüssen nicht unveränderlich: im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, nimmt sie (besonders beim Erwärmen) schnell, im trockenen Zustande langsamer, Sauerstoff auf unter Bildung von Schwefelsäure.

Im völlig trockenen Zustande im Glasröhrchen erhitzt, giebt sie ein Sublimat von Schwefel unter Hinterlassung von schwammigem Platin. Hatte sie vorher an der Luft gelegen, so treten beim Erhitzen, ehe die Sublimation des Schwefels beginnt, kleine Mengen von Wasser und Schwefelsäure auf.

Bei freiem Luftzutritt erhitzt, verglimmt sie wie Zunder; dabei stösst sie Anfangs schweflige Säure, später dicke Dämpfe von Schwefelsäure aus, deren Bildung sich aus der Wirkung des bereits reducirten Platins auf das Gemenge von schwefliger Säure und atmosphärischem Sauerstoff erklärt. Schliesslich hinterbleibt reiner Platinschwamm.

Beim Erwärmen im Wasserstoffstrome wird das Platinaesquisulfuret leicht reducirt.

Dagegen zeigt es bei der Behandlung mit Säuren einen bemerkenswerthen Grad von Widerstandsfähigkeit, denn es wird von siedender Salzsäure und Salpetersäure

gar nicht, und selbst von siedendem Königswasser nur träge angegriffen.

Ich verlasse damit die Reihe der nach dem allgemeinen Schema



zusammengesetzten Sulfosalze. Ohne Zweifel existiren ausser denen, die ich dargestellt und beschrieben habe, noch zahlreiche Verbindungen, die derselben Reihe angehören. Ich will in dieser Beziehung nur bemerken, dass — wovon ich mich durch den Versuch überzeugt zu haben glaube — in einigen der früher beschriebenen Platinverbindungen der Schwefel durch Selen und das Platin durch Iridium isomorph vertreten werden kann. Die Erwartung dagegen, dass das Zinn in diesen Verbindungen durch Titan ersetzbar sein werde, scheint sich nicht zu bestätigen, was wohl damit zusammenhängt, dass das Zweifach-Schwefeltitan nur in sehr schwachem und in weit schwächerem Maasse als das Zweifach-Schwefelzinn den Charakter einer Sulfosäure besitzt.

Ich wende mich nun zur Betrachtung einiger Schwefelsalze, die der Gruppe des Zinks angehören.

Schwefelkalium-Schwefelzink. (Kalium-Zinksulfid).

Ueber Verbindungen des Schwefelzinks mit Schwefelalkalimetallen sind in der chemischen Literatur keinerlei Angaben enthalten. Gleichwohl konnte die Existenz solcher Sulfosalze, da krystallisirte Verbindungen von Zinkoxyd mit Alkalien bekannt sind, nicht als unwahrscheinlich gelten.

Schmilzt man ein Gemenge von 1 Theil reinem trockenem Schwefelzink, 12 Theilen kohlelsaurem Kali und 12 Theilen Schwefel zusammen und hält man die Masse etwa 10 Minuten bei heller Rothglühhitze in Fluss, so resultirt eine Schmelze, die bei der Behandlung mit Wasser in der Hauptsache nur Schwefelzink in der Form eines

gelblich weissen, vollkommen gleichmässigen Krystallpulvers hinterlässt¹⁾).

Dem Schwefelzink sind gewöhnlich einzelne zarte, farblose, durchsichtige Krystallblättchen von rhombischem Habitus beigemengt, die, da sie sehr leicht sind, sich durch Schlämmen von dem dichteren Schwefelzink ziemlich gut trennen lassen.

Diese Blättchen werden nun als Hauptproduct (neben wenig Schwefelzink) erhalten, wenn man 1 Theil Schwefelzink mit 24 Theilen kohlen-saurem Kali und 24 Theilen Schwefel bei heller Rothgluth 10 Minuten lang zusammenschmilzt. Wird die Temperatur nicht hoch genug gesteigert oder die Dauer der Schmelzung abgekürzt, so ist den Blättchen mehr Schwefelzink beigemengt. Wie hoch man aber auch die Temperatur steigern mag, etwas Schwefelzink ist den Blättchen stets beigemengt und muss durch sorgfältiges Schlämmen von diesen geschieden werden.

Die so bereiteten, mit Wasser vollständig ausgewaschenen Krystallblättchen gaben bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 0,560 Grm. (bei 100° getrocknet), durch Salzsäure zersetzt, gaben 0,242 Grm. schwefelsaures Kali und 0,338 Grm. Zinkoxyd.
- 2) 0,866 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,844 Grm. schwefelsauren Baryt.

Das relative Atomverhältniss der Bestandtheile ist hiernach ausgedrückt durch die Zahlen

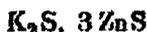
$$\begin{array}{ccc} \text{K} & \text{Zn} & \text{S} \\ 2 & : & 8 & : & 4. \end{array}$$

¹⁾ Die Krystalle des so erhaltenen Schwefelzinks erscheinen bei schwacher Vergrösserung als dünne Säulen, diese werden bei stärkerer Vergrösserung als Aggregate kleiner regulärer Octaëder erkannt, die häufig nur zur Hälfte ausgebildet und so aneinander gereiht sind, dass das nächst höhere mit der Basis auf die Spitze des darunter befindlichen aufgesetzt ist.

Bei der Analyse dieser Kryställchen wurden aus 0,876 Grm. erhalten 0,316 Grm. Zinkoxyd, was 68,96 p.C. Zink entspricht. (Die Formel ZnS erfordert 67,09 p.C.).

Das Verhalten derselben gegen chemische Agentien ist das des natürlichen Schwefelzinks.

Daraus aber leitet sich die Formel



ab, der folgende Zahlen entsprechen.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$\text{K}_2 = 78,26$	19,51 p.C.	19,37	—
$\text{Zn}_3 = 195,00$	48,59 „	48,28	—
$\text{S}_4 = 128,00$	91,90 „		91,67
	<u>401,26</u>		
	100,00.		

Die Eigenschaften dieser schönen Verbindung sind folgende:

Sie bildet kleine, farblose, durchsichtige, bisweilen irisirende Blättchen, die bei auffallendem Lichte gesehen lebhaften Perlmutterglanz zeigen. Dieselben scheinen, soweit die mikroskopische Betrachtung dies zu beurtheilen gestattet, dem rhombischen System anzugehören; häufig sind mehrere derselben in der Richtung der Makrodiagonale schnurartig an einander gereiht.

Die Verbindung hält sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Auch wenn sie bei Luftabschluss bis zum Glühen erhitzt wird, erfährt sie keine bemerkbare Veränderung, selbst den Glanz behält sie bei. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, erblinden zwar die Krystallblättchen in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, doch bleibt die Oxydation, wie es scheint, auf die Oberfläche beschränkt, da der wässrige Auszug der erhitzten Masse nur schwach auf Schwefelsäure reagirt und der mit Wasser erschöpfte Rückstand beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure, wie die ursprüngliche Verbindung, sofort eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff entwickelt.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erfährt sie, selbst wenn die Temperatur bis zur Rothgluth gesteigert wird, keine bemerkenswerthe Veränderung.

Weder an kaltes noch an siedendes Wasser giebt die Verbindung Schwefelkalium ab. Wurde sie längere Zeit im feuchten Zustande der Atmosphäre ausgesetzt, so wird ihr durch Wasser eine Spur unterschwefligsaures Alkali entzogen.

36 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

Diese Hartnäckigkeit, mit der die Verbindung bei der Behandlung mit Wasser das Schwefelkalium zurückhält, ist um so auffallender, als sie unter der Einwirkung selbst sehr stark verdünnter Mineralsäuren mit der grössten Leichtigkeit unter stürmischer Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird, wobei, wenn nicht Schwefelzink mechanisch beigemischt war, kein Rückstand hinterbleibt.

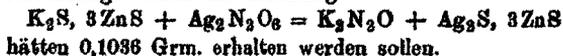
Mit bemerkenswerther Leichtigkeit tauscht die Verbindung ihren Kaliumgehalt gegen gewisse schwere Metalle aus. Wird 1 Mol. derselben, in Wasser vertheilt, mit einer neutralen Lösung von 2 Mol. salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so färben sich die Kryställchen sofort braun, später eisenschwarz, ohne dass sie ihren Glanz oder ihre Gestalt verlieren. Setzt man unter häufigerem Umschütteln die Behandlung so lange fort, bis das Silber aus der Lösung verschwunden ist, so enthalten die Kryställchen kein Kalium mehr; sie sind nun nach der Formel



zusammengesetzt.

Die davon abfiltrirte Lösung enthält dann, abgesehen von einer Spur Zink, nur salpetersaures Kali.

0,092 Grm. Kalium-Zinksulfid, mit 5 CC. einer titrirten Silberlösung (0,010 Grm. Ag im CC.) behandelt, bis sich die Flüssigkeit silberfrei zeigte, gaben 0,104 Grm. der schwarzen Silberverbindung. Nach der Gleichung



Ganz ähnlich wie gegen Höllesteinlösung verhält sich die Verbindung gegen eine verdünnte Auflösung von Kupfervitriol, doch nehmen die Kryställchen in diesem Falle — gleichfalls unter Beibehaltung ihrer Gestalt und ihres Glanzes — eine schön dunkel stahlblaue Farbe an. Die dabei entstehende Kupferverbindung ist ohne Zweifel nach der Formel



zusammengesetzt.

Andere Metallsalze, z. B. Quecksilberchlorid, salpetersaures Bleioxyd, schwefelsaures Thalliumoxydul bewirken

keine entsprechende Zersetzung des Kalium-Zinksulfids, was einigermaassen auffallend erscheint.

Schwefelnatrium-Schwefelzink. (Natrium-Zinksulfid).

Wie mit Schwefelkalium, so geht das Schwefelzink auch mit Schwefelnatrium eine Verbindung ein, die indess an Beständigkeit und äusserer Schönheit der Kaliumverbindung bedeutend nachsteht.

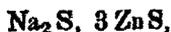
Eine aus 1 Theil Schwefelzink, 12 Theilen Soda und 12 Theilen Schwefel bei möglichst hoher Temperatur bereitete Schmelze giebt bei der Behandlung mit Wasser die in Rede stehende Natrium-Verbindung schon ziemlich rein und fast frei von mechanisch beigemengtem krystallisirtem Schwefelzink. Sicherer ist es indess, auf 1 Theil Schwefelzink 24 Theile Soda und 24 Theile Schwefel anzuwenden.

Die unter Einhaltung dieser Verhältnisse bereitete Schmelze hinterlässt bei der Behandlung mit luftfreiem Wasser die neue Verbindung in Form eines gleichmässigen, lichtfleischrothen Krystallpulvers. Da dieses bei der Berührung mit Wasser leicht einen Verlust an Schwefelnatrium erleidet, so darf es, nachdem die Schwefelnatriumhaltige Lauge davon abgegossen ist, nur wenig ausgewaschen werden. Darauf presst man es schnell zwischen Fließpapier stark ab und trocknet es, da es im feuchten Zustande an der Luft zur Oxydation ziemlich geneigt ist, am besten in einem Strome von Wasserstoffgas unter mässigem Erwärmen.

Die mit diesem Präparate angestellten Analysen haben Folgendes ergeben:

- 1) 0,524 Grm., durch Salzsäure zersetzt, gaben 0,196 Grm. schwefelsaures Natron und 0,350 Grm. Zinkoxyd.
- 2) 0,386 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,344 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen zu der Formel



wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

38 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Na ₂ = 46	12,46 p.C.	12,12	—
Zn ₃ = 195	52,84 „	59,48	—
S ₄ = 128	34,70 „	—	84,48
	869		
	100,00.		

Dass etwas weniger Natrium und etwas mehr Zink gefunden wurde, als die Formel verlangt, erklärt sich zur Genüge daraus, dass die Substanz selbst bei kurzem Auswaschen mit Wasser einen geringen Verlust an Schwefelnatrium erleidet. Wird sie längere Zeit mit Wasser behandelt, so verliert sie eine bedeutende Menge Schwefelnatrium.

Ueber die Eigenschaften dieser Verbindung ist nur wenig hinzuzufügen. Sie bildet ein gleichmässiges, lichtfleischfarbendes Krystallpulver, an dem deutlich ausgebildete Formen nur schwer zu erkennen sind. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie leicht unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt. Ihr Verhalten gegen Wasser und Luft ist bereits oben erwähnt worden.

Schwefelnatrium-Schwefelcadmium. (Natrium-Cadmiumsulfid).

Wie schon vor längerer Zeit von Schüler¹⁾ nachgewiesen worden ist, wird beim einstündigen Zusammenschmelzen von 1 Theil auf nassem Wege bereitetem Schwefelcadmium mit 5 Theilen reiner Pottasche und 5 Theilen Schwefel eine Masse erhalten, die bei der Behandlung mit Wasser krystallisirtes Schwefelcadmium von der Form und Beschaffenheit des Greenockit hinterlässt.

Ich habe die Versuche von Schüler wiederholt und bin dabei zu ähnlichen Resultaten gelangt; doch habe ich gefunden, dass, wenn man auf 1 Theil Schwefelcadmium 12 Theile kohlen-saures Kali und 12 Theile Schwefel anwendet, schon eine Schmelzdauer von 8 bis 10 Minuten zur vollständigen Lösung des Schwefelcadmiums genügt.

Die dabei erhaltenen Krystalle (theils sechsseitige Täfelchen, theils dünne sechsseitige Säulen mit sechs-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 43.

flüchtiger Zuspitzung), sind zwar klein, zeigen sich aber unter dem Mikroskop sehr scharf ausgebildet. Sie besitzen citronengelbe Farbe und lebhaften Glasglanz. Bei der Analyse zeigten sie einen Gehalt von 77,31 p.C. Cadmium¹⁾; die Theorie verlangt 77,77 p.C.

Auffallender Weise wird beim Zusammenschmelzen von Schwefelcadmium, Pottasche und Schwefel, wie man auch die Verhältnisse wählen mag, niemals ein Schwefelsalz erhalten.

Wesentlich anders stellen sich die Verhältnisse, wenn anstatt Pottasche eine entsprechende Quantität Soda (am besten auf 1 Theil Schwefelcadmium 12 Theile trockne Soda und 12 Theile Schwefel) in die Schmelze eingeführt wird. In diesem Falle hinterbleibt bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser ein gelbes Krystallpulver, das sich bei der mikroskopischen Betrachtung als ein gleichmüssiges Aggregat hellgelber, durchsichtiger, theils plattgedrückter Nüdelchen, theils spiessiger, bisweilen etwas breiterer Blättchen ausweist.

Die Reindarstellung dieser Substanz, die als nähere Bestandtheile Schwefelcadmium und Schwefelnatrium enthält, ist indess mit kaum zu überwindenden Schwierigkeiten verbunden und es hat daher ihre Zusammensetzung nur auf indirectem Wege erschlossen werden können.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass das Schwefelnatrium-Schwefelcadmium bei der Berührung mit Wasser ziemlich leicht einen Theil des Schwefelnatriums, bei länger fortgesetztem Auswaschen sogar den ganzen Gehalt desselben verliert. Es war demnach, sollte die Verbindung unzersetzt erhalten werden, die Behandlung der Schmelze mit Wasser ausgeschlossen.

Wendet man nun anstatt Wassers ein Gemisch aus etwa gleichen Theilen Wasser und starkem Weingeist an, so erfährt zwar das Schwefelnatrium-Schwefelcadmium keine Zersetzung, aber es bleibt neben diesem ein Theil des schwefelsauren Natrons, das in der Schmelze in grosser Menge enthalten ist, ungelöst zurück.

¹⁾ 0,249 Grm. gaben 0,220 Grm. Cadmiumoxyd.

40 Schneider: Ueber neue Schwefelsalze.

Es hat also ein Gemenge von Schwefelnatrium-Schwefelcadmium und schwefelsaurem Natron der Analyse unterworfen werden müssen. Da dasselbe durch Auswaschen mit verdünntem Weingeist von der anhaftenden Schwefelnatriumlauge und darauf durch Erhitzen im Wasserstoffstrome von jeder Spur Wasser befreit worden war, so konnte aus dem Verlust der Analyse, der allein in Sauerstoff bestand, die Menge des schwefelsauren Natrons berechnet und nach Abzug desselben die Zusammensetzung des Schwefelnatrium-Schwefelcadmiums indirect ermittelt werden.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 0,288 Grm gaben 0,160 Grm. schwefelsaures Natron und 0,128 Grm. Cadmiumoxyd.
- 2) 0,200 Grm., mit Salpeter und Kali geschmolzen, gaben 0,370 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich für das untersuchte Gemenge folgende procentische Zusammensetzung:

18,00	p.C.	Natrium
38,88	„	Cadmium
25,00	„	Schwefel
<u>81,88</u>		
18,12	„	Sauerstoff (aus der Differenz)
100,00.		

Gefunden:	18,00 p.C. Na	38,88 p.C. Cd	25,00 p.C. S.	18,12 p.C. O.
davon ab				
für Na_2SO_4 :	18,02	„	„	9,06
Rest:	4,98 p.C. Na	38,88 p.C. Cd	15,94 p.C. S.	18,12

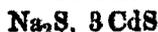
Dieser Rest, auf 100 Theile verrechnet, giebt folgende Zahlen:

8,88	p.C.	Natrium
65,02	„	Cadmium
26,85	„	Schwefel
<u>100,00.</u>		

Das durch diese Zahlen ausgedrückte relative Atomverhältniss ist nahezu:

Na	Cd	S
2	:	3 : 4

woraus sich die rationelle Formel



ableitet. Dieser entsprechen genau folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Na}_2 = 46$	9,02 p.C.	8,83
$\text{Cd}_3 = 880$	65,88 "	65,02
$\text{S}_4 = 128$	25,10 "	26,65
510	100,00.	

Wenn die Analyse etwa $1\frac{1}{2}$ p.C. Schwefel mehr, dagegen $\frac{3}{4}$ p.C. Natrium und Cadmium weniger ergeben hat, als die Formel erfordert, so erklärt sich dies wohl daraus, dass aus der Schwefelnatrium haltigen Lauge bei der Berührung mit der Luft leicht etwas Schwefel ausgeschieden wird, der sich dem unlöslichen Rest beimengt. Mit Rücksicht hierauf dürften der Annahme der Formel $\text{Na}_2\text{S}, 3 \text{CdS}$ gegründete Bedenken nicht entgegenstehen.

Bezüglich der Eigenschaften des Schwefelnatrium-Schwefelcadmiums wäre dem im Vorstehenden darüber Gesagten nur etwa noch hinzuzufügen, dass die Verbindung, namentlich im feuchten Zustande, zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre — unter Bildung von unterschwefligsaurem Natron — ziemlich geneigt ist und dass sie im Wasserstoffstrome stark erhitzt werden kann, ohne eine Zersetzung zu erfahren.

In der nächsten Abhandlung, die alsbald folgen wird, sollen zwei Schwefelsalze des Indiums beschrieben werden.

Vorläufige Mittheilung;

von

H. Kolbe.

In der Absicht, die Salylsäure, deren Identität mit der Benzoëssäure bekanntlich Reichenbach und Beilstein nachzuweisen versucht haben, und an deren Verschiedenheit von der Benzoëssäure ich später selbst eine Zeit lang zweifelte, einer gründlichen neuen Untersuchung zu unterwerfen, da ich neuerdings trotz der Versuche von Rei-

chenbach und Beilstein meine frühere Ansicht von der Isomerie der beiden Säuren glaube aufrecht erhalten zu dürfen, habe ich während der letzten Herbstferien Versuche angestellt zur Auffindung und Vervollkommnung einer Methode, die Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure in grösseren Mengen darzustellen, als das früher von Lautemann und mir beschriebene Verfahren liefert. — Es ist mir endlich gelungen, eine neue Darstellungsmethode aufzufinden, welche Salicylsäure aus den genannten Materialien leicht und mit geringem Kostenaufwande zu gewinnen uns in den Stand setzt, so dass man künftig u. A. auch das Gaultheriaöl reiner und, wie ich geprüft habe, wohlriechender, als das bekanntlich unreine natürliche Oel, zu billigem Preise wird herstellen können.

Ich habe weiter gefunden, dass man aus Phenol und Kohlensäure durch kleine Abänderung des Verfahrens, welches ich später beschreiben werde, statt Salicylsäure ebenso leicht die isomere Paraoxybenzoësäure gewinnt, und ich hoffe durch ähnliche Modificirung des Verfahrens auch noch die Oxybenzoësäure darstellen zu lernen.

Nachdem ich so in Besitz reichlicher Mengen von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gelangt bin, habe ich begonnen, jene beiden Säuren und ihre Derivate, so weit dieselben noch gar nicht oder unvollständig untersucht sind, zunächst speciell die Salylsäure, genauer zu studiren.

Noch sei hier bemerkt, dass die käufliche flüssige Carbonsäure häufig sehr reich ist an dem bei circa 192° siedendem Isokresol, welches ich in grosser Menge daraus gewonnen habe und eben näher untersuchen lasse, und dass ich darin ausserdem ein Isophenol gefunden zu haben glaube, welches, dem Phenol in vielen Punkten sehr ähnlich, sich mehrfach deutlich von ihm unterscheidet. Dasselbe verbindet sich bei völlig gleicher Zusammensetzung weniger leicht, als das bekannte Phenol mit Basen zu löslichen Verbindungen, und ist weniger leicht zum Krystallisiren zu bringen, wogegen die Siedetemperaturen nicht weit von einander entfernt liegen.

Ich hoffe bald darüber Weiteres berichten zu können.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolparasulfosäure;

von

Emil Lincke.

Bei meinen Arbeiten über das Resorcin schien es mir nicht unwerth, weitere Versuche über die Bildung desselben aus Phenolparasulfosäure durch Schmelzen mit Kali anzustellen.

Kekulé, der bekanntlich diese Entstehungsweise des Resorcins entdeckt hat, sagt nämlich: ¹⁾

„Die Phenolmetasulfosäure erzeugt beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin, aus der Phenolparasulfosäure wird Resorcin gebildet. Das Brenzcatechin kann auf diesem Wege leicht dargestellt und leicht rein erhalten werden. Anders verhält es sich mit dem Resorcin. Zunächst scheint die Zersetzung der phenolparasulfosauren Salze weniger glatt zu verlaufen, als die der phenolmetasulfosauren Salze, und dann setzen auch die Eigenschaften des Resorcins der Reindarstellung beträchtliche Schwierigkeiten entgegen. Es ist mir in der That bis jetzt nicht gelungen, auf diesem Wege eine für die Analyse hinreichende Menge von Resorcin darzustellen, aber die Eigenschaften des Productes lassen über seine Natur wohl keinen Zweifel.“

Angesichts dieser Mittheilung entschloss ich mich, weitere Versuche nach der angegebenen Richtung hin vorzunehmen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine grössere Menge Phenolparasulfosäure nach der Vorschrift von E. Kopp dargestellt. Das aus der krystallisirten Phenolparasulfosäure dargestellte phenolparasulfosaure Kali wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren in schönen, grossen, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Platten erhalten. Bei dem Schmelzen des phenolparasulfosauren Kalis mit Kalihydrat

¹⁾ Belg. Akad. 3. Aug. 1867.

44 Lincke: Einwirkung von schmelzendem Kali

ist die Dauer des Schmelzens, die Höhe der anzuwendenden Temperatur, sowie die Menge des Kalihydrats von besonderer Wichtigkeit. Deshalb wurden sehr verschiedene Versuche angestellt; bald wurde wenig, bald mehr Kalihydrat angewendet; dann trat an die Stelle der niederen Temperatur eine mittlere, oder hohe, und endlich wurde auch die Dauer des Schmelzens wesentlich modificirt.

Schon hier mag bemerkt werden, dass es auch mir nicht gelungen ist, eine für die Analyse hinreichende Menge von Resorcin rein zu erhalten; doch beabsichtige ich, nach dieser Richtung hin noch weitere Versuche anzustellen. Nur bei einer bestimmten Leitung derselben, nämlich bei Temperaturen, die über 300° liegen, also nicht mehr leicht mit dem Quecksilberthermometer gemessen werden können, wo überhaupt erst ein inniges Verschmelzen der Kaliverbindung der Phenolparasulfosäure mit dem Aetzkali beginnt, habe ich einen neuen Körper mit Eigenschaften erhalten, welche von denen des Resorcins sehr abweichen.

Im Folgendem werde ich daher blos die Versuche beschreiben, welche mir den fremden Körper lieferten.

Gut krystallisirtes weisses phenolparasulfosaures Kali wird mit wenigstens der doppelten Menge Aetzkali¹⁾, welchem Gemenge etwas Wasser zugegeben, erhitzt. Nach einiger Zeit beobachtet man eine ziemlich lebhaftere Reaction; die Masse fängt an zu schäumen und es entwickelt sich reichlich Wasserstoff, später auch aromatisch riechende Gase. Dabei wird die Masse Anfangs gelblich und nach und nach gelbbraunlich. Wenn sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat und in Folge dessen an den Rändern Gefahr läuft zu verkohlen, wird das Feuer

¹⁾ Bei den weiter ausgeführten Versuchen wurde anstatt des Aetzkali's und Kalisalzes Aetznatron sowie phenolparasulfosaures Natron angewandt und dabei eine wesentlich bessere Ausbeute von dem beabsichtigten Körper erzielt. Die höhere Schmelztemperatur des Aetznatrons, sowie der Umstand, dass man das schmelzende Natron länger auf das phenolparasulfosaure Natron einwirken lassen kann, als das Aetzkali, ohne dass eine so auffallende Zerstörung der Benzolkerne eintritt, lassen sich vielleicht als Ursache hierfür angeben.

entfernt. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und diese Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei findet eine lebhaft entwickelte Kohlendioxid- und schweflige Säure-Entwicklung statt; ausserdem scheiden sich etwas harzige Bestandtheile ab. Durch Kochen wird die saure Lösung von den Gasen vollends befreit. Ohne nun die beim Schmelzen gebildeten harzigen Körper abzufiltriren — denn an ihnen gerade haftet eine Menge des neuen Körpers —, bringt man die ganze Lösung nach dem Erkalten in Flaschen und schüttelt dieselbe mehrmals mit Aether gehörig aus.

Die abgehobene und zuletzt mit dem Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennte, braun gefärbte, ätherische Schicht wird durch Destillation vom Aether befreit. Es bleibt ein dickliches Oel zurück, das getrocknet und dann für sich destillirt wird. Die bis zu 300° übergelenden Portionen werden für sich gesammelt. Sie enthalten in wesentlicher Menge Phenol, das beim nochmaligen Rectificiren fast constant bei 183° übergeht und sofort in der Vorlage erstarrt. Schmelzpunkt und Elementaranalyse liessen darüber keinen Zweifel. Die mit dem Phenol gemengten, höher siedenden Körper, namentlich ein in feinen Blättchen krystallisirender, bedürfen noch der weiteren Untersuchung. Bei 300° geht fast nichts mehr über, das Thermometer steigt rasch und man ist genöthigt, dasselbe zu entfernen.

Von da an destillirt ein gelbes Oel über, das nach dem Abkühlen in der Vorlage äusserst zähe und fadenziehend wird und bald krystallinisch erstarrt.

Von diesem Körper erhält man ungefähr 5—6 p.C. der angewandten Phenolparasulfosäure. Die letzten Antheile des Destillats färben sich dunkler, offenbar durch bereits entstandene Zersetzungsproducte. In der Retorte bleibt eine poröse Kohle.

Das gelb bis braun gefärbte, krystallinische Destillat wurde in viel kochendem Wasser gelöst, dabei blieb ein Theil der harzigen Substanzen als unlöslich zurück; die Lösung wurde so heiss und schnell als möglich in einem

46 Lincke: Einwirkung von schmelzendem Kali

Plantamour'schen Trichter filtrirt. Im Filtrat schied sich sofort ein weisser, krystallinischer Körper ab, der aber noch verunreinigt war durch harzige Körper.

Das Filtrat wurde erkalten und noch einige Zeit stehen gelassen, darauf die ausgeschiedene Masse abfiltrirt und durch mehrmaliges, gleiches Umkrystallisiren (etwa 5--6 mal) zu einem gewissen Grade der Reinheit gebracht. Obwohl der jetzt resultirende Körper nicht viel fremde Beimengungen mehr enthielt, wie die ausgeführte Elementaranalyse darthat; so zeigte er doch in seinem Aussehen und seiner Krystallform unter dem Mikroskop noch keine solche Homogenität, welche Garantie für seine Reinheit bieten konnte. Es musste deshalb an ein anderes Mittel gedacht werden, als blosses Umkrystallisiren, und dieses fand sich im Sublimiren in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Durch vorsichtiges Sublimiren bei niederer Temperatur im Kohlensäurestrom wurde nämlich der betreffende Körper in schönen, weissen, seidenglänzenden, federartigen Krystallaggregaten erhalten.

Die Analysen dieses sublimirten Productes gaben folgende Resultate:

	I.	0,290 Substanz gaben 0,9220° CO ₂ und 0,1420 H ₂ O.
	II.	0,3215 " " 0,9145° CO ₂ " 0,1595 H ₂ O.
also	I.	II.
	C = 77,30 p.C.	77,57 p.C.
	H = 5,44 "	5,51 "

Darans berechnet sich am Nächsten die Formel C₁₃H₁₀O₂, welche verlangt

$$\begin{aligned} \text{C} &= 77,4 \text{ p.C.} \\ \text{H} &= 5,4 \text{ " } \end{aligned}$$

und der Körper wäre demnach als ein Diphenylalkohol anzusprechen.

Die weiter gefundenen Eigenschaften dieses Alkohols sind folgende: Er löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem schwer, leicht in Alkohol und Aether; ferner löst er sich in Alkalien und wird daraus durch Zufügung einer Säure wieder abgeschieden; durch Bleiessig wird er weiss niedergeschlagen. Bei 156--158° schmilzt er, lässt

sich sublimiren und wird beim Umkrystallisiren des sublimirten Productes in schönen, weissen Krystallen erhalten, welche zu bestimmen Hr. Prof. Siegert die Güte hatte. Diese Krystalle bilden feine Nadeln oder kleine, etwas in die Breite gezogene rhombische Prismen mit pyramidalen Endflächen. Wegen der Kleinheit der Letzteren liess sich trotz der lebhaften Spiegelung doch nur eine annähernde Messung der Winkel ausführen. Dieselbe ergab folgende Mittelzahlen:

Prismakante im brachydiagonalen Hauptschnitt:

$$122^{\circ} 35' (122^{\circ} 30' - 122^{\circ} 40'),$$

Pyramide: Polkante im brachydiagonalen Hauptschnitt:

$$154^{\circ} 50' (154^{\circ} 41' - 155^{\circ} 0'),$$

1) Polkante im makrodiagonalen Hauptschnitt:

$$193^{\circ} 40' (193^{\circ} 30' - 193^{\circ} 50'),$$

2) Polkante im makrodiagonalen Hauptschnitt:

$$193^{\circ} 10' (193^{\circ} 0' - 193^{\circ} 20').$$

Mit der Verschiedenheit der beiden letzten Winkel im makrodiagonalen Hauptschnitt correspondirt eine verschiedene Entwicklung der zugehörigen Pyramidenflächen, so dass die Krystalle monoklinischen Habitus annehmen. Weil jedoch die Pyramidenflächen an allen Krystallen, wo überhaupt Endflächen zu entdecken waren, sich vollständig vorfanden, so wurde angenommen, bei der Unsicherheit der Messung, welche wesentlich durch die Kleinheit der Flächen bedingt war, jene Winkeldifferenz vernachlässigen zu können.

Es würde sich demnach ergeben:

Diphenylalkohol: rhombisches System;

Brachyaxe: Makroaxe: Hauptaxe = 2,256 : 4,095 : 1;

deutliche Formen: Prisma = ∞P ; Pyramide = P.

Ausserdem tritt noch, aber undeutlich das Makropinakoid = $\infty P \bar{\infty}$ in oscillatorischer Combination mit dem Prisma auf und bedingt eine Streifung und Verbreiterung der Säulen; ferner erscheinen die Krystalle durch rauhe Flächen eines sehr steilen Makrodomas = $m P \bar{\infty}$ etwas keilförmig zugeschürft.

Verhalten des Diphenylalkohols gegen Brom. Gieset man in eine Lösung von Diphenylalkohol in schwachem Weingeist Brom, so scheidet sich nach dem Erwärmen im Wasserbade ein flockiges Product aus, welches abfiltrirt und nach dem Umkrystallisiren aus starkem Weingeist in kleinen mikroskopischen Spiessen erhalten wird.

Verhalten gegen Zinkstaub. Leitet man den Diphenylalkohol in einer Verbrennungsröhre nach der Baeyer'schen Methode in Dampfform über erhitzten Zinkstaub, so wird er nicht reducirt; es entsteht weder Benzol noch Diphenyl. Er zeigt gegen dieses Reagens dieselbe Beständigkeit wie der Phenyläther, welcher nach Hoffmeister's, und das Anisol, welches nach Gräbe's Angaben bei dieser Behandlung sich ebenfalls nicht verändert.

Verhalten gegen Salpetersäure. Mit starker Salpetersäure behandelt giebt der Diphenylalkohol eine gelbe Nitrosäure, deren Ammoniaksalz in schönen, langen Nadeln krystallisirt.

Verhalten gegen Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Diphenylalkohol beim Erwärmen im Wasserbade schnell auf und giebt nach einigem Schütteln eine farblose Lösung. Diese wird mit Wasser verdünnt, wobei sie sich nicht trübt, mit kohlen-saurem Baryt gesättigt und die Lösung des Barytsalzes vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Beim Eindampfen der Lösung erhält man ein leicht lösliches Salz einer Sulfosäure, welches indess zu einer krümeligen Masse eintrocknet.

P. Griess¹⁾ hat durch Behandlung von salpetersaurem Tetrazodiphenyl mit Wasser bereits einen Körper mit gleicher Zusammensetzung und entsprechenden Eigenschaften erhalten. Wenn man beide auf sehr verschiedene Weise erhaltene Körper sowie deren Eigenschaften, insoweit sie Griess angegeben, vergleicht, so dürfte die Identität beider wohl nicht in Zweifel gezogen werden.

¹⁾ Journal of the Chemical Society of London [2] 6, 96.

Auch L. Barth¹⁾ hat einen gleich zusammengesetzten Körper beim Schmelzen von Phenol mit Kali erhalten, der indess mit wesentlich anderen Eigenschaften begabt ist, als die oben angeführten. Barth bezeichnet ihn als ein Diphenol und giebt zugleich an, dass beim Schmelzen von Phenol mit Kali die Auslösung des Wasserstoffs aus dem Phenol und also auch die Verbindung zweier solcher eines Wasserstoffatoms beraubter Phenolmoleküle vorzüglich an der Metastelle, in geringerem Grade an der Orthostelle, geschehe; während doch beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure mit Kali die Verbindung zweier Moleküle C_6H_4HO ohne Zweifel an der Parastelle erfolgt. Der beiderseitige Unterschied dürfte vielleicht hierin zu suchen sein.

Versuchen wir nun, uns über die beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure mit Kali besprochenen Vorgänge Rechenschaft zu geben, so können wir uns etwa folgende Vorstellungen machen. Bei der hohen Schmelztemperatur wird ein Theil der Benzolringe zerstört, und diese geben so Anlass zur Bildung von Kohlensäure, Kohle und Wasserstoff. Dass wirklich Kohlensäure gebildet wird, beweist die starke Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze; deutlich tritt der als schwarze harzige Masse abgeschiedene Kohlenstoff hervor, wie nicht minder die Mengen des beim Schmelzen sich entwickelnden Wasserstoffgases.

Der Schwefelsäurerest der Phenolparasulfosäure bildet mit Kali schwefligsaures Kali, und anstatt OH ist nun in ein eines Schwefelsäurerestes beraubtes Molekül C_6H_4OH ein eben solches Molekül getreten, und daraus erklärt sich die Bildung von Diphenylalkohol. Das auftretende Phenol muss so entstanden sein, dass der Rest C_6H_4OH , anstatt sich mit einem gleichen Reste zu Diphenylalkohol zu verbinden, von dem in Menge auftretenden Wasserstoff einfach ein Atom aufgenommen hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 98.

Ueber Amido- und Diazophenolsulfosäuren;

von

Dr. Bennowitz.

Anschliessend an die von Prof. Dr. Schmitt und mir gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen (s. S. 4 ff.), theile ich hier noch einige Beobachtungen mit, welche ich bei dem Studium der Amidophenolsulfosäuren¹⁾ gemacht habe.

Wie in jener Abhandlung mitgetheilt wurde, entsteht beim Behandeln von Dichlorazophenol mit saurem schwefeligsäurem Natron Amidophenolsulfosäure. Dieselbe wurde in Ammoniak gelöst, filtrirt, mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. So vorbereitet lieferte sie bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,8085 Grm. gaben 0,4304 CO₂ und 0,1188 H₂O, entsprechend 38,06 p.C. C und 4,28 H,
2. 0,4585 Grm. gaben 0,6391 Grm. CO₂ und 0,1700 H₂O, entspr. 38,01 p.C. C und 4,15 H;
3. 0,3869 Grm. gaben bei 745,55 Mm. Bar. und 20° 26,5 Cc. N = 7,64 p.C. N;
4. 0,4099 Grm. gaben 0,5215 BaSO₄ = 17,50 p.C. S;
5. 0,7890 Grm. gaben 0,9137 BaSO₄ = 16,98 p.C. S.

Berechnet auf C ₆ H ₃	}	OH N.H ₂ SO ₂ OH:	Gefunden:	
				I. II.
C ₆ = 72 = 38,09 p.C.			38,06	38,01
H ₇ = 7 = 3,71 "			4,28	4,15
N = 14 = 7,41 "			7,64	—
S = 32 = 16,98 "			17,50	16,98
O ₄ = 64 = 38,96 "			—	—

¹⁾ Die in Folgendem beschriebenen Versuche bildeten einen Theil des Materials meiner im Febr. d.ies. Jahr. in Leipzig eingereichten Dissertation und sind im Laufe des Wintersemesters 1872—73 von mir angestellt worden. Ich brach dieselben ab, als ich im diesj. Aprilhefte der Berichte der Berliner chem. Ges. eine vorläufige Notiz über Darstellung der Amidophenolsulfosäuren von J. Post zu Gesicht bekam.

Die aus Amidophenol und rauchender Schwefelsäure dargestellte Sulfosäure habe ich nicht analysirt. Ihre Krystallformen, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen bewiesen mir vollkommen ihre Identität mit der aus Dichlorazophenol gewonnenen Säure. Auch bei dieser Darstellung fand ich, dass die Ausbeute die theoretisch berechnete war, im Filtrat von der ausgeschiedenen Säure konnte ich keine Spur Amidophenol mehr nachweisen.

Was die näheren Eigenschaften der Orthoamidophenolsulfosäure betrifft, so verweise ich auf die Post'sche Notiz. Die darin angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von mir beobachteten vollständig überein. Post führt unter Anderem an, dass die Lösung der Säure in Wasser beim Kochen partielle Zersetzung erleidet. Ich habe gefunden, dass, da diese Zerlegung wahrscheinlich in einer Oxydation besteht, Zusatz reducirender Reagentien wie schweflige Säure, Zinnchlorür etc. dieselbe verhindert. Betreffs der Darstellung von Salzen bemerke ich, dass es mir ge-

lungen ist, das Barytsalz von der Formel:

$$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{O} > \text{Ba} \quad \text{Ba} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2 \\ \text{SO}_2\text{O} \end{array}$$

darzustellen, indem ich die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzte. Ich erhielt einen deutlich krystallinischen Niederschlag, der aus kleinen, fächerförmig gruppirten Blättohen bestand. Bei 100° getrocknet lieferten 0,2183 Grm. desselben 0,1585 Grm. BaSO₄ = 41,8 p.C. Ba. Ein Salz von obiger Formel verlangt 42,3 p.C. Ba. Bei der Neutralisation der Säure mit kohlen-saurem Baryt scheint das saure Salz zu entstehen. Doch glückte es mir nicht, dasselbe in einem für die Analyse tauglichen Zustande zu erhalten. Das Ammoniak-salz stellte ich durch Auflösen der Säure in alkoholischem Ammoniak und Fällen mit wasserfreiem Aether dar. Es scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak zu verlieren, ist leicht löslich in Wasser und zersetzt sich in dieser Lösung

52 Bennewitz: Ueb. Amido- u. Diazophenolsulfosäuren.

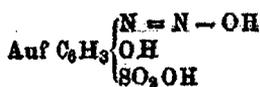
in kurzer Zeit. Durch salpetersaures Silber in ammoniakalischer Lösung wird sofort metallisches Silber abgeschieden. Durch Schmelzen mit Kalihydrat versuchte ich die Sulfuringruppe herauszunehmen und durch Hydroxyl zu ersetzen, allein ohne Erfolg.

Orthodiazophenolsulfosäure.

Ich erhielt die Diazophenolsulfosäure C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} N=N-OH \\ OH \\ SO_2'OH \end{array} \right.$

durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit Wasser fein angeriebene Säure als grünliches Pulver, das auf dem Platinblech rasch mit russender Flamme unter Abscheidung von schwer verbrennbarer, schwammiger Kohle verbrennt. Aus heissem Wasser lässt sich die Säure umkrystallisiren, wird aber beim längeren Kochen roth. Im reinen Zustand ist sie farblos, bekommt aber nach kurzer Zeit und beim Umkrystallisiren eine schwach rothe Färbung. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und krystallisirt daraus in schön irisirenden, diamantglänzenden, rhombischen Tüfelchen. Dieselbe Verbindung lässt sich, wenn auch nicht mit Vortheil, durch Lösen der Amidosäure in Salpetersäure oder mittelst salpetrigen Kalis und Salzsäure darstellen. Auf diese Weise gewonnen, erhält man sie meist von blassgelber Farbe. Die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,5651 Grm. gaben 0,6661 CO_2 und 0,1486 H_2O = 32,15 p.C. C und 2,92 p.C. H;
2. 0,5531 Grm. gaben 0,6747 CO_2 und 0,1882 H_2O = 33,28 p.C. C und 2,73 p.C. H;
3. 0,5027 Grm. gaben 0,6032 CO_2 und 0,1277 H_2O = 32,72 p.C. C und 2,72 p.C. H;
4. 0,3601 Grm. gaben 0,4424 CO_2 und 0,0971 H_2O = 33,52 p.C. C und 2,99 p.C. H;
5. 0,5486 Grm. gaben bei 742,51 Mm. Bar. und 22° 64,55-Cc. N = 12,96 p.C.



berechnet:

$C_6 = 72 = 89,03$	p.O.
$H_3 = 6 = 2,75$	„
$N_2 = 28 = 12,84$	„
$S = 32 = 14,68$	„
$O_5 = 80 = 36,70$	„

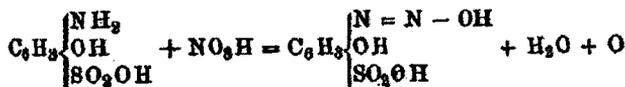
gefunden:

I.	II.	III.	IV.
82,15	89,28	92,75	93,52
2,92	2,78	2,72	2,99
—	—	12,96	—
—	—	—	—
—	—	—	—

Die Analysen sind mit Producten verschiedener Darstellungen angestellt, der Stickstoff konnte nicht durch Natronkalk bestimmt werden.

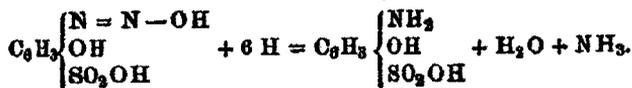
Mit Säuren verbindet sich die Diazophenolsulfosäure nicht, sie ist von schwach saurem Geschmack und verbindet sich mit Basen zu höchst unbeständigen Salzen, die sich schon in der Kälte rasch zersetzen. Nur mit Ammoniak bekam ich ein in gelben Blättern krystallisirendes Salz, mit den anderen Basen zerlegt sie sich rasch unter Braunfärbung und Abscheidung humusartiger Massen.

Eigenthümlich ist ferner, dass ich diese Diazoverbindung auch erhielt, als ich die Amidosäure mit Salpetersäure und Harnstoff erwärmte. Da der Harnstoff die Bildung der salpetrigen Säure verhindert, so kann ich mir die Entstehung der Diazosäure in diesem Falle nur durch die Gleichung:



erklären. Doch wage ich nicht diese Erklärung als bewiesen hinzustellen.

Wasserstoff in statu nascendi wirkt in saurer Lösung sehr lebhaft auf die Diazosäure unter Rückbildung der Amidosäure ein:



Bei dieser Reaction wird die Hälfte des in der Diazosäure enthaltenen Stickstoffes als Ammoniak abgespalten.

Die Metaamidophenolsulfosäure, dargestellt durch Be-

handlung von Metaamidophenol mit rauchender Schwefelsäure, liefert mit denselben Reagentien behandelt die entsprechenden Verbindungen. Die Diazosäure, welche in schönen, gelblichen Nadeln krystallisirt, ist in Wasser weit löslicher, als die Orthosäure und bedeutend leichter zersetzbar.

Dresden, Chemisches Laborat. des Polytechnikums.

Ueber die Derivate des Glycerins;

von

Louis Henry.

(Aus dem Bulletin de l'Academie royale de Belgique [2] 36, Nr. 7.)

Ueber die Diallylverbindungen.

Das Diallyl, C_6H_{10} oder $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}$ ist gewiss einer der interessantesten Kohlenwasserstoffe der organischen Chemie. Es wurde 1856 von Berthelot¹⁾ entdeckt im Laufe seiner schönen und klassischen Untersuchungen über die Derivate des Glycerins, welche er in Gemeinschaft mit de Luca ausgeführt hat. Obgleich die Geschichte dieser chemischen Verbindung verhältnissmässig schon ziemlich alt ist, so sind bis jetzt doch fast nur ihre Derivate näher untersucht. Berthelot und de Luca²⁾ beschrieben früher zugleich mit dem Kohlenwasserstoff selbst auch sein Tetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, einen sehr charakteristischen Körper. Später studirte Wurtz³⁾ in einer nicht weniger bedeutenden Arbeit seine Verbindungen mit verschiedenen Halogenwasserstoffen, und die daraus abgeleiteten hydroxylicirten und ätherificirten Körper. Vor Kurzem entdeckte und beschrieb ein englischer Chemiker W. R. Jekyll⁴⁾ sein Monohydrat oder vielmehr ein Hexylenoxyd, $C_6H_{12}O$, das Product,

¹⁾ Compt. rend. 42, 233.

²⁾ ebendaselbst.

³⁾ Bull. Soc. Ch. 2, (2) 161. Jahrg. 1864.

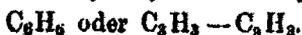
⁴⁾ Zeitschrift f. Ch. 7, 36 (1871).

welches sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure bildet, und welches Wurtz schon auf anderem Wege erhalten hatte.

Ich habe nun in meine Untersuchungen über die Derivate des Glycerins das Diallyl hineingezogen; und ich werde in dieser Arbeit einen neuen Acetylen-Kohlenwasserstoff beschreiben, der mit dem Benzol C_6H_6 isomer ist und aus dem Diallyl durch Wasserstoffentziehung dargestellt werden kann.

Eine weitere Mittheilung werde ich dann von den Ergebnissen meiner Untersuchung der Verbindungen des Diallyls mit unterchloriger Säure und Untersalpetersäure machen.

Ueber das Diallylenyl oder Dipropargyl.



Die Berührungs- oder Verbindungspunkte zwischen den beiden grossen Gruppen der fetten und aromatischen Verbindungen, denen heute die meisten organischen Körper angehören, sind noch nicht sehr zahlreich. Der Gedanke, diese Verknüpfungspunkte zu vermehren d. h. neue Beziehungen nachzuweisen und neue Reihen zwischen diesen beiden so verschiedenen Verbindungsklassen aufzufinden, kommt unwillkürlich Jedem, der sich mit systematisch wissenschaftlicher Chemie beschäftigt. Wie Anderen kam auch mir der Gedanke.

Während meiner Untersuchungen über die Derivate des Glycerins, lange bevor ich die Propargylverbindungen studirte, dachte ich darüber nach, ob es möglich sei, Benzol aus den Allylverbindungen darzustellen.

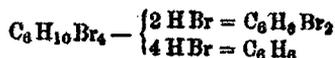
Die leichte Darstellung des Mesitylens C_9H_{12} , einer der möglichen Modificationen des trimethylirten Benzols, $C_6H_3(CH_3)_3$, mit Hilfe von Aceton, und die Beziehungen zwischen diesem und den Glycerinverbindungen liessen mich annehmen, dass diese Umsetzung wenigstens theoretisch möglich sei. Ich glaubte in dem Diallyl C_6H_{10} oder $C_3H_5 - C_3H_5$ ein wohl ausgebildetes Mittelglied, eine Brücke zu finden, um von den Körpern mit drei Atomen

56 Henry: Ueber die Derivate des Glycerins.

Kohlenstoff zur Gruppe C_6H_6 zu gelangen, welche vielleicht Benzol sein würde.



Das Tetrabromid des Diallyls, $\begin{cases} C_2H_3Br_2 \\ C_2H_3Br_2 \end{cases}$, eine ganz bestimmte und leicht darzustellende Verbindung, wenn man das Diallyl selbst besitzt, schien mir zu dieser Wasserstoffentziehung besonders geeignet. Es ist hinlänglich bekannt, dass unter Einwirkung kaustischer Alkalien die Verbindungen von nicht gesättigten Körpern mit den Halogenen diese als Wasserstoffsäuren HX vollständig abgeben.



Die in dieser Richtung von mir angestellten Versuche wurden aus verschiedenen Gründen, die ich hier anzuführen nicht für nöthig halte, öfter unterbrochen. Meine ersten Versuche datiren vom Jahre 1870. Inzwischen machten Linnemann und von Zotta¹⁾ die Darstellung von Phenol aus Glycerin bekannt, was mich veranlasste, mit Eifer auf das Diallyl zurückzukommen. Heute nun sind meine Untersuchungen so weit vorgeschritten, und die Resultate, welche sie bis jetzt ergeben haben, bieten, wie es mir scheint, so viel Interesse, dass ich sie der Akademie vorlegen zu dürfen glaube.

Es ist mir in der That gelungen, das Diallyl in einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6 , aber ganz verschieden vom Benzol, umzuwandeln, ich erreichte also in dieser Beziehung mein Ziel nicht vollständig, aber im Lauf meiner Arbeit werde ich zeigen, dass ich viel mehr Grund habe, mich hierüber zu freuen, als es zu bedauern. Ich gab diesem Kohlenwasserstoff den Namen Dipropargyl, den ich auch für ihn beibehalte, man würde ihn ebenso gut Diallylenyl nennen können. Diese Namen werden durch die Darstellungsweise und die so bemerkenswerthen Eigenschaften dieser Verbindung begründet werden.

Ich gebe nun zunächst die Thatsachen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Supplement 8, 252 (1872).

Der Kohlenwasserstoff C_6H_6 entsteht durch zweimalige Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Tetrabromid des Diallyls $C_6H_{10}Br_4$; bei der ersten Einwirkung geht dies in Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$, bei der zweiten in Dipropargyl oder Diallylenyl C_6H_6 über.

Man erhitzt in einer tubulirten Retorte im Oelbade ein Gemenge von Diallyltetrabromid mit einem beträchtlichen Ueberschuss von gepulvertem, kaustischem Kali oder Natron, der mehrfachen theoretisch nöthigen Menge; die Destillation beginnt dann, wenn das Oelbad auf 200° erwärmt ist; ein in die Retorte hineingebrachtes Thermometer zeigt $195\text{--}200^\circ$. Ebenso wie bei der Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Tribromhydrin des Glycerins besteht die überdestillirende Flüssigkeit aus zwei Schichten, einer untern sehr schweren, farblosen, auf der eine dünne wässrige Schicht schwimmt. Ich führe hier einige Zahlen an, welche die Resultate einer von mir ausgeführten Operation dieser Art angeben. 240 Gramm Tetrabromid, unter den angegebenen Verhältnissen dreimal mit demselben Gewicht Kalihydrat erhitzt, gaben mir 137 Grm. des rohen Products; die berechnete Menge beträgt 144 Grm. Dibromdiallyl.

Diese Flüssigkeit, nach dem Trocknen über Chlorcalcium der ersten Destillation unterworfen, fängt bei 190° an zu sieden. Die erste Hälfte geht farblos bis 225° über, die andere von $225^\circ\text{--}250^\circ$, indem sie sich röthlich färbt; zuletzt tritt Zersetzung ein, Bromwasserstoff geht fort und ein verkohlter Rückstand bleibt, eine Zersetzung, die ohne Zweifel von dem mit dem Hauptproduct fortgerissenen Diallyltetrabromid ausgeht. Die erste Hälfte, einer zweiten Rectification unterworfen, geht dann zum grössten Theil bei $200^\circ\text{--}210^\circ$ über.

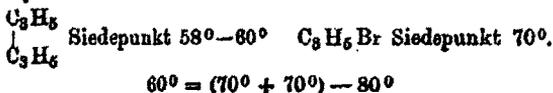
Bei einer andern Operation, wo ich das Diallyltetrabromid mit einem sehr beträchtlichen Ueberschuss von Natronhydrat destillirt hatte, erhielt ich ein Gemenge von Dipropargyl und Dibromdiallyl; die erste Hälfte des rohen Products ging bei der ersten Rectification schon vor 195° über, und diese Portion gab mit ammoniakalischen Kupfer-

und Silberlösungen die so charakteristischen Reactionen der Derivate des Allylens; die zweite Hälfte destillirte zwischen 195° und 215° ohne Zersetzung, und diese Menge ging bei einer zweiten Rectification zum grössten Theil zwischen 205° und 210° über. Aus dieser Portion bestimmte ich die Dampfdichte dieses Products.

Das Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ ist eine vollständig farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen ganz charakteristischen Geruch, mehr oder weniger an den des Propargyläthers erinnernd, besitzt. Sein Geschmack ist bitter und brennend; seine Dichtigkeit beträgt bei 18° 1,6560; es siedet ohne Zersetzung bei einem Druck von 768 Mm. bei 210° (205°—215° nicht corrigirt). Seine Dampfdichte, im Anilindampf bestimmt, fand ich gleich 8,15.

Angewandte Substanz	0,1035 Grm.
Temperatur	185°
Barometerstand . .	768 Mm.
Quecksilbersäule . .	608 Mm.
Dampfvolum	80,6 Cc.

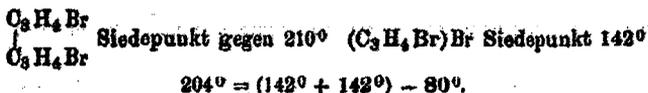
Die berechnete Dichtigkeit beträgt 8,29¹⁾, der gefundene Siedepunkt, den ich so eben angab, stimmt hinreichend mit demjenigen überein, welcher ihm der Theorie und Analogie nach zukommt; es finden nämlich bei dem Dibromdiallyl und dem einfach gebromten Allylbromid, $(C_3H_4Br)Br$, dieselben Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Flüchtigkeit statt, wie bei dem Diallyl und dem Allylbromid.



¹⁾ Die Portion dieser Flüssigkeit, die nach der ersten Rectification des rohen Products, bei 195°—215° übergegangen war, gab mir die Dampfdichte 8,06.

Angewandte Substanz	0,1025 Grm.
Temperatur	185°
Barometerstand . .	768 Mm.
Quecksilbersäule . .	606 Mm.
Dampfvolum	80 Cc.

Ich führe diese Zahlen nur an, um zu zeigen, wie leicht sich dieser Körper reinigen lässt.



Das Dibromdiallyl ist in Wasser unlöslich und sinkt darin unter, es löst sich leicht in Alkohol und besonders in Aether.

Am Licht färbt es sich langsam braun, wie die meisten durch Substitution erhaltenen Bromderivate. Es verbindet sich leicht mit Brom, indem es Tetrabromid des Dibromdiallyls $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_6$ gibt, eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit, die nach einiger Zeit fest zu werden scheint.

Kaustische Alkalien zersetzen es in Diallylenyl C_3H_5 — C_3H_3 .

Die Analyse dieses Products gab folgende Zahlen:

I. 0.3018 Grm. Substanz gaben 0,4698 Grm. Bromsilber (nach der Methode von Carius).

II. 0,2676 Grm. gaben 0,4144 Grm. Bromsilber.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$\text{C}_6 = 72$	—	—	—
$\text{H}_8 = 8$	—	—	—
$\text{Br}_2 = 160$	66,66	66,24	65,83
	240		

Ebenso wie nach der erwähnten Methode, entsteht das Diallylenyl oder Dipropargyl C_6H_6 auch bei der Einwirkung der kaustischen Alkalien auf Dibromdiallyl in alkoholischer Lösung.

Ich gebe hier die Einzelheiten von einer dieser Operationen. 200 Grm. rohes Dibromdiallyl wurden auf dem Sandbade in einem Gefäss mit aufrecht stehendem Kühler zweimal mit einem grossen Ueberschuss von reinem Kalihydrat, in möglichst wenig Alkohol gelöst, erhitzt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, Wärme beschleunigt sie sehr, und es fällt rasch eine bedeutende Menge Bromkalium nieder. Nachdem ich ungefähr fünf Stunden gekocht hatte, hielt ich die Reaction für beendet und fügte zu der erstarrten alkoholischen Flüssigkeit das mehrfache Volum Wasser hinzu. Dies fällt, indem es die Bromverbindung und den Alkohol auflöste, eine ölige, braun-

gefärbte Flüssigkeit, welche dichter als Wasser war und zum Theil aus nicht verändertem Dibromdiallyl bestand.

Das Ganze unterwarf ich der Destillation. Anfangs geht zugleich mit dem Wasser eine Flüssigkeit über, welche leichter als dieses und darin unlöslich ist; später eine dichtere, gleichfalls unlösliche Flüssigkeit. Diese, wiederum destillirt, fängt bei 80° an zu sieden. Alles was bis gegen 140° übergang und auf Wasser schwamm, sammelte ich besonders. Zuletzt stieg das Thermometer bis gegen 230° .

Ich vereinigte die beiden Theile der Flüssigkeit, welche unlöslich und leichter als Wasser war, und destillirte sie, nachdem ich sie über Chlorcalcium getrocknet hatte; nach mehreren Rectificationen erhält man daraus leicht einen bei 85° siedenden Körper, das Dipropargyl C_6H_6 .

Das Ergebniss dieser Operation ist, obgleich ich ein ganz anderes erwartete, doch zufrieden stellend. Alles, was über 100° hinaus übergeht, ein Gemenge von Dipropargyl und Dibromdiallyl, kann von Neuem mit kaustischem Kali behandelt werden.

Das Dipropargyl oder Diallylenyl C_6H_6 ist dem Propargyläther so ähnlich, dass ich anfangs glaubte, in Folge einer Spaltung der sechs Atome Kohlenstoff enthaltenden Gruppe C_6 des Diallyls nur diesen erhalten zu haben. Jedoch existiren zwischen diesen beiden Körpern ausser in der Zusammensetzung noch andere Unterschiede, wie man später sehen wird, so dass man sie unmöglich verwechseln kann.

Das Dipropargyl ist eine farblose, sehr bewegliche klare und stark lichtbrechende Flüssigkeit; sein Geruch erinnert ganz an den des Propargyläthers, aber er ist stärker und durchdringender, und es unterscheidet sich in dieser Beziehung vollständig von dem isomeren Benzol, dem es in seiner Dichtigkeit und seinem Siedepunkt näher kommt; seine Dichtigkeit beträgt bei 18° 0,8186; es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 85° (82° — 86° nicht corrigirt); genauer konnte ich leider wegen der ziemlich geringen Menge, die mir von diesem Körper zu Gebote stand, seinen Siedepunkt nicht bestimmen.

Das Benzol hat die Dichtigkeit 0,85 bei 15° und siedet bei 82°.

Die Dampfdichte des Dipropargyls, im Dampf von kochendem Wasser bestimmt, fand ich gleich 2,66.

Angewandte Substanz	0,0511 Grm.
Temperatur	100°
Barometerstand . . .	760 Mm.
Quecksilbersäule . . .	592 Mm.
Dampfvolum	86,6 Cc.

Die berechnete Dichtigkeit beträgt 2,69.

Ich muss noch bemerken, dass der Siedepunkt, welchen ich dem Dipropargyl beilege, nicht mit dem übereinstimmt, welcher ihm der Theorie und Analogie nach zukommt; er liegt nämlich tiefer, denn da die Propargylverbindungen, im allgemeinen 20° über den entsprechenden Allylverbindungen¹⁾ und das Diallyl bei 58°—60° siedet, so müsste das Dipropargyl bei circa 100° sieden.

C_3H_5OH Siedepunkt 96°—97°	C_3H_3OH Siedepunkt 115°
Differenz 19°—20°.	
C_3H_5 Siedepunkt 58°—60°	C_3H_3 Siedepunkt 82—85°
Differenz 20°—25°.	

Zugleich ist zu bemerken, dass auch der Siedepunkt des Diallyls selbst nicht der ist, welchen dasselbe nach der Theorie und Analogie haben sollte; er liegt gleichfalls zu niedrig. Nach der Beobachtung von Tollens haben die Allylverbindungen denselben Siedepunkt wie die entsprechenden primären Propylverbindungen, und es hat nun das Diallyl nicht den Siedepunkt des Dipropyls, wohl aber den des isomeren Diisopropyls.

Dipropyl	$\begin{cases} CH_3 - CH_2 - CH_3 \\ CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{cases}$	Siedepunkt 68°—70°
Diisopropyl	$\begin{array}{l} CH \\ \quad \swarrow \quad \searrow \\ \quad CH_3 \quad CH_3 \\ CH \\ \quad \swarrow \quad \searrow \\ \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	Siedepunkt 58°—60°
Diallyl	$\begin{cases} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{cases}$	Siedepunkt 58°—60°.

¹⁾ Siehe meine Notiz, Bull. Acad. roy. Belg. Juni 1873. S. 729.

Das Dipropargyl ist in Wasser unlöslich und leichter als dasselbe; es löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. An der Luft brennt es, wie Benzol, mit leuchtender, stark russender Flamme.

In chemischer Beziehung ist dieser Körper vollständig vom Benzol verschieden. Während sich das Benzol im Allgemeinen als ein gesättigter Kohlenwasserstoff zeigt und gegen eine grosse Anzahl Reagentien sich indifferent verhält, besitzt das Dipropargyl eine ganz besondere Fähigkeit, in Reaction zu treten; es zeigt in hohem Grade zugleich die Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen überhaupt und die der Allylen- oder Propargylverbindungen.

Ich konnte bis jetzt nur oberflächlich die Eigenschaften dieses Körpers als einer nicht gesättigten Verbindung nachweisen. Ich erwähne vor allem sein Verhalten gegen Brom; er verbindet sich damit sehr stürmisch, selbst unter Explosion zu einem Tetrabromid $C_6H_6Br_4$, welches ich weiter unten beschreiben werde.

Mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung gibt er den für das Allylen und seine Derivate so charakteristischen zeisiggelben Niederschlag.

Mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung gibt er sofort einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich am Licht allmählich röthet, dann roth und zuletzt ganz schwarz wird. Es ist zu bemerken, dass die Aethyl- und Aethylpropargyläther unter denselben Verhältnissen krystallinische Silberverbindungen geben; ich betrachte diese Eigenschaft als besonders charakteristisch.

Die Analyse dieses Körpers gab nun folgende Resultate:

I. 0,1478 Grm. Substanz im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,4988 Grm. Kohlensäure und 0,1058 Grm. Wasser.

II. 0,1428 Grm. Substanz, auf dieselbe Weise verbrannt, gaben 0,4822 Grm. Kohlensäure und 0,1022 Grm. Wasser.

Hieraus folgt die Zusammensetzung in Procenten:

C_6H_8	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_6 = 72$	92,80 p.C.	92,26	92,06
$H_8 = 8$	7,70 „	7,91	7,95
78			

Ich halte es für zweckmässig, hier die Zusammensetzung des Diallyls, des dazwischen liegenden Kohlenwasserstoffs und des Propargyläthers anzugeben, welchen letzteren man wegen seines Geruchs und Siedepunkts leicht mit dem Dipropargyl verwechseln könnte:

Diallyl	C_6H_{10}
$C_6 = 72$ oder 87,80 p.C.	
$H_{10} = 10$ „	12,19 „
82	

Dazwischenliegender Kohlenwasserstoff C_6H_8

$C_6 = 72$ oder 90,00 p.C.	
$H_8 = 8$ „	10,00 „
80	

Propargyläther	$C_8H_8(C_2H_5O)$
$C_8 = 80$ oder 71,42 p.C.	
$H_8 = 8$ „	9,52 „
$O = 16$ „	— „
84	

Ohne schon jetzt eine Prüfung der zahlreichen Derivate dieses Körpers vornehmen zu wollen, eine Untersuchung, die noch im Entstehen ist, so darf ich doch wohl einige derselben, die ich für besonders charakteristisch halte, heute schon erwähnen.

Dipropargyltetrabromid $C_6H_6Br_4$ oder $C_3H_3Br_2$

Ich erhielt diesen Körper, indem ich zu dem Dipropargyl über einer Schicht Wasser tropfenweis Brom hinzufügte.

Es wäre ohne Zweifel vorzuziehen, den Kohlenwasserstoff in wasserfreiem Aether aufzulösen, wie man es bei der Darstellung des Diallyltetrabromid zu thun pflegt. Die Reaction ist dann jedoch ausserordentlich heftig und erfordert viel Vorsicht.

Man fügt Brom hinzu, so lange es noch entfärbt wird; das Product bildet eine ölige Flüssigkeit unter dem Wasser.

Der Ueberschuss von Brom wird durch Natronlauge entfernt, und das Product, nachdem es sorgfältig mit Wasser ausgewaschen ist, über Schwefelsäure und mit Chlorcalcium getrocknet. Auf eine andere Weise diesen Körper zu reinigen, gestatten seine Eigenschaften nicht.

Das Dipropargyltetrabromid ist eine farblose, dicke und zähe Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit am Licht bräunt und einen bitteren und scharfen Geschmack besitzt.

Seine Dichtigkeit ist bei 19° gleich 2,4640.

Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Aether.

Dieser Körper lässt sich nicht destilliren; erhitzt man ihn, so zersetzt er sich unter Entwicklung von bedeutenden Mengen Bromwasserstoffgas und unter Verkohlung.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

- I. 0,4404 Grm. Substanz, einfach über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,8458 Grm. Bromsilber (nach Carius).
 II. 0,4328 Grm. derselben Probe gaben 0,8808 Grm. Bromsilber.
 III. 0,8936 Grm. der mit Chlorcalcium getrockneten Substanz gaben 0,7526 Grm. Bromsilber.
 IV. 0,4122 Grm. derselben Probe gaben 0,7942 Grm. Bromsilber.

$C_6H_3Br_4$	berechnet p.C.	I.	II.	III.	IV.
C_6	— 72	—	—	—	—
H_3	— 6	—	—	—	—
Br_4	— 320	80,40	81,72	81,87	81,98
	398				

Man muss bemerken, dass dieser Körper, der weder krystallisirbar noch destillirbar ist, der sich am Licht mehr und mehr verändert und braun wird, schwer im Zustande absoluter Reinheit erhalten werden konnte. Die Zusammensetzung der anderen Bromverbindungen, die aus dem Dipropargyl entstehen können oder könnten, sind folgende:

	$C_6H_5Br_2$	$C_6H_5Br_3$	$C_6H_5Br_4$
Br p.C.	67,23	86,02	89,13

Wie mangelhaft diese Analysen auch sein mögen, man erkennt aus ihnen doch die Natur des Körpers.

Aus Obigem folgt, dass das Dipropargyl oder Diallylenyl C_3H_3 — C_3H_3 sich gegen Brom wie das Allylen C_3H_4 verhält; dies gibt unter denselben Bedingungen Dibromid $C_3H_4Br_2$, gleichfalls eine Flüssigkeit.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei weiterer Einwirkung des Broms im Dunkeln dies Tetrabromid sich in Octobromid $\begin{cases} C_3H_3Br_4 \\ C_3H_3Br_4 \end{cases}$ verwandeln wird; das Dibromid des Allylens geht in diesem Falle in der That in Tetrabromid $C_3H_4Br_4$ über.

Kupferverbindung. Die beste Methode, diesen Körper darzustellen, besteht darin, dass man in ammoniakalische Kupferchlorürlösung eine alkoholische Lösung von Dipropargyl gießt. Man filtrirt den erhaltenen Niederschlag und wäscht ihn sorgfältig mit wässrigem Ammoniak aus.

Diese Verbindung ist, frisch dargestellt, zeisiggelb gefärbt; ist sie feucht, so bräunt sie sich an der Luft. Sie ist in Wasser, wässrigem Ammoniak, Aether etc. unlöslich; mit verdünnten Mineralsäuren, besonders Salzsäure, regenerirt sie Dipropargyl; in Berührung mit concentrirter Salpetersäure explodirt sie, mit einem brennenden Körper entzündet sie sich und brennt an der Luft lebhaft mit grüner Flamme unter Decrepitation; bis gegen 100° erhitzt, explodirt sie häufig, wenn sie trocken ist.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Zahlen:

- I. 0,1846 Grm. des bei 90° im Luftbade getrockneten Körpers mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,1480 Grm. Kohlensäure und 0,0412 Grm. Wasser.
- II. 0,1988 Grm. desselben Körpers gaben 0,0418 Grm. Wasser. Der Sauerstoffstrom wurde im Laufe dieser Verbrennung unterbrochen, ehe der Kohlenstoff verbrannt war.
- III. 0,1816 Grm. Substanz gaben 0,0614 Grm. Wasser. Bei dieser Verbrennung ging der Kohlenstoff verloren.
- IV. 0,1028 Grm. Substanz einfach über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0672 Grm. Kupferoxyd.
- V. 0,1020 Grm. Substanz, bei circa 90° im Luftbade getrocknet, gaben 0,0660 Grm. Kupferoxyd.
- VI. 0,0680 Grm. Substanz gaben 0,0456 Grm. Kupferoxyd.

66 Henry: Ueber die Derivate des Glycerins.

VII. 0,3252 Grm. Substanz, einfach an der Luft getrocknet, gaben 0,1474 Grm. Kupferoxyd.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_6H_4Cu_2 + 2H_2O$.

berechnet		gefunden.						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_6	— 72	30,13 p.C.	30,01	—	—	—	—	—
H_8	— 8	3,32 „	3,40	3,47	3,74	—	—	—
Cu_2	— 127,0	58,14 „	—	—	—	58,09	58,92	58,7
O_2	— 82	— „	—	—	—	—	—	—
		289,0						

Die wasserfreie Verbindung mit zwei Atomen Kupfer $C_6H_4Cu_2$ gibt in Procenten von den vorhergehenden ganz verschiedene Resultate:

$C_6H_4Cu_2$		
C_6	— 72	— 35,46 p.C.
H_4	— 4	— 1,97 „
Cu_2	— 127	— 62,56 „
		208

In Bezug auf diesen kupferhaltigen Niederschlag habe ich mich lange geirrt; es ist nämlich zu bemerken, dass die gefundenen, oben angegebenen Zahlen, wenigstens für Kohlenstoff und Kupfer, vollkommen mit denen übereinstimmen, welche folgende Formel einer nur ein Atom Kupfer enthaltenden Verbindung ergibt:

$C_6H_5Cu + CuCl$		
C_6	= 72	30,06 p.C.
H_5	= 5	2,08 „
Cu_2	= 127	58,02 „
Cl	= 35,5	14,82 „
		239,5

Um den analysirten Körper wohl zu charakterisiren, habe ich die verschiedenen Wasserstoffbestimmungen oben mit angeführt. Der Körper wurde ausserdem sorgfältig mit Ammoniak ausgewaschen, und ich habe mich überzeugt, dass er nur noch unwägbare Spuren Chlor enthielt.

Silberverbindung. Das Dipropargyl erzeugt in der wässerigen und ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber einen weissen, amorphen Niederschlag. Derselbe wurde filtrirt, sorgfältig mit Ammoniak ausgewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet. Im

feuchten Zustande verändert er sich am Licht rasch, indem er roth, zuletzt braun und schwarz wird.

Er ist noch viel unbeständiger als die Kupferverbindung; erwärmt, selbst weit unter 100° detonirt er lebhaft; in Berührung mit einem brennenden Körper entzündet er sich unter Detonation und verbrennt an der Luft mit rother Flamme, es bleibt ein beträchtlicher schwarzer, flockiger Rückstand, ein Gemenge von Kohlenstoff und Silber. Er detonirt gleichfalls mit gewöhnlicher Salpetersäure.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate, entsprechend der Formel $C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$.

I. 0,2882 Grm. Substanz, einfach an der Luft getrocknet, gaben 0,2674 Grm. Chlorsilber.

II. 0,3558 Grm. derselben Probe gaben 0,3048 Grm. Chlorsilber.

$C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_6	—	72	—	—
H_4	—	4	—	—
Ag_2	—	216	66,85 p.C.	64,47
O_2	—	32	—	—
		<u>828</u>		

In der wasserfreien Verbindung $C_6H_4Ag_2$ würden 78,97 p.C. Silber enthalten sein.

Man sieht, dass die Silberverbindung der kupferhaltigen entspricht. Schon die Darstellungsweise dieser Silberverbindung schliesst bei diesem Körper die Gegenwart von Chlor und Chlorsilber vollständig aus.

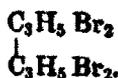
Ich habe mich bis jetzt genau an das Experiment und Thatsachen gehalten, ich bitte nun die Akademie, mir zu gestatten, dass ich mich einige Augenblicke davon entferne und theoretischen Betrachtungen zuwende.

Wie ist dieser Kohlenwasserstoff C_6H_6 , der mit dem Benzol isomer und in seinen chemischen Eigenschaften doch so wesentlich davon verschieden ist, zusammengesetzt? Ich will mich selbstverständlich nicht weit in die Untersuchung dieses Problems vertiefen, und es würde voreilig und verwegen sein, mich schon jetzt mit der Absicht und Hoffnung daran zu machen, dasselbe vollständig und definitiv

zu lösen; aber ich halte es doch für möglich, schon jetzt einen Schritt über die empirische Formel hinauszugehen, und über die Structur dieses Körpers wohlbegründete Vermuthungen auszusprechen. Die Eigenschaften, welche ich an dieser Verbindung kennen gelernt habe, die allgemeinen Beziehungen der Allyl- zu den Propargylverbindungen, und endlich das Allylen selbst müssen Aufschluss darüber geben.

Zunächst ist es gewiss, dass das Diallyl C_6H_{10} , wegen seiner Darstellungsweise aus den Allylverbindungen, aus zwei dreiwertigen unter sich gleichen Kohlenwasserstoffgruppen oder Radicalen C_3H_5 besteht, welche durch ihren Kohlenstoff mit einander verbunden sind, und zwar ausschliesslich durch eine einzige chemische Affinität; dies wird durch die Vierwertigkeit dieses Körpers erklärt.

Man kann zugleich mit Sicherheit dem Diallyltetrabromid die Formel geben:

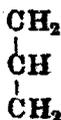


Die allgemeine Wirkungsweise der kaustischen Alkalien auf die Verbindungen der Halogene mit ungesättigten Körpern und im besonderen die Art der Ableitung des Kohlenwasserstoffs C_3H_3 aus dem Diallyltetrabromid berechtigen mich, diesem Kohlenwasserstoff die Formel zu geben:



Es würde sich nun im Augenblick darum handeln, die Structur dieser beiden drei Kohlenstoff- und drei Wasserstoffatome enthaltenden Gruppen C_3H_3 , die im C_6H_6 verbunden sind, festzustellen oder vielmehr aufzusuchen.

Man pflegt heute (im Allgemeinen) dem Radical C_3H_5 in den Glycerin- und Allylverbindungen die Structurformel zu geben:



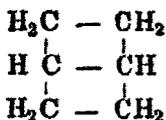
und man betrachtet die Allylverbindungen als primäre Derivate von der allgemeinen Formel:



Diese Formel, welche alle Thatsachen so gut erklärt und verknüpft, scheint mir jetzt fast Gewissheit zu erlangen.

Nachdem ich die Darstellungsweise des Diallyls aus den Allylverbindungen betrachtet habe, $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$ aus $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$,

halte ich es für natürlich und rationell, jede dieser Gruppen C_3H_5 , aus welchen das Diallyl besteht, mit dem Radical Allyl der Glycerin- und Allylverbindungen, aus denen es direct hergeleitet werden kann, zu identificiren; demnach glaube ich, dass man für das Diallyl die Structurformel annehmen kann:



Ist dies zugegeben, so wird die Frage nach der Structur der Gruppen C_3H_5 in meinem Acetylenkohlenwasserstoff C_5H_6 vereinfacht.

Das Diallyl $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$ muss in seinem Mole-

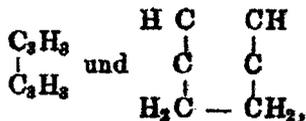
kül die ursprünglichen Eigenschaften der Allylverbindungen doppelt besitzen und die charakteristischen Reactionen dieser gleichfalls doppelt zeigen. Das wird in der That durch den Versuch durchgängig bestätigt.

Ich habe im Vorhergehenden gezeigt, dass die einfach substituirten Allylverbindungen, besonders die gebromten $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})\text{X}$, sich unter Einwirkung der kaustischen Alkalien in die entsprechenden Propargylverbindungen $(\text{C}_3\text{H}_3)\text{X}$ verwandeln; es tritt nun bei dieser Umsetzung das Molekül Wasserstoff (in Wirklichkeit das Molekül Bromwasserstoff etc.) aus, welches sich von der Allylverbindung $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{X}$ abspaltet, auf Kosten der beiden Koh-

lenstoffatome, welche mit dem Radical X nichts zu schaffen haben, so dass das Glied CH_2X unversehrt bleibt; und da die Propargylverbindungen, welche alle charakteristischen und wesentlichen Eigenschaften mit dem Allylen theilen, auch wie dies zusammengesetzt sein müssen, und das Allylen ohne Zweifel Methylacetylen ist ($\text{C}_3\text{H}_4 = \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$), was auch aus seiner Darstellungsweise aus einfach gechlortem Propylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2$, einem Körper, dessen Zusammensetzung (ziemlich) sicher festgestellt ist, folgt, so sind die Propargylverbindungen mit demselben Rechte wie die Allylverbindungen primär vom Allylen abgeleitet, und die Formel, welche aus ihrer Darstellungsweise und ihren Eigenschaften überhaupt folgt, kann nur folgende sein:



Ich gebe also dem Acetylen-Kohlenwasserstoff die Formeln:



Formeln, welche die Benennungen Dipropargyl und Diallylenyl, die ich ihm gegeben habe, rechtfertigen.

Nach diesen Formeln muss dieser Kohlenwasserstoff C_6H_6 die Eigenschaften des Allylens, dessen Acetylenreste er zu zweien mit einander verbunden enthält, doppelt besitzen.

Dies hat nun auch wirklich das Experiment bis jetzt bestätigt. Ich habe constatiren können, dass er sich bei der Einwirkung von Brom wie Allylen verhält; dies gibt anfangs ein Dibromid $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, eine Flüssigkeit; mein Kohlenwasserstoff gibt ein Tetrabromid $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$, gleichfalls eine Flüssigkeit; mit den Reagentien auf Acetylen, d. h. den ammoniakalischen Kupfer- und Silberlösungen,

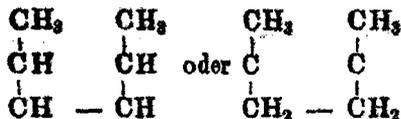
gibt Allylen Verbindungen mit einem Atom Metall, das Dipropargyl dagegen Körper mit zwei Atomen Metall von dasselben Aussehen und derselben Farbe.

Wenn obige Formel wirklich die Structur des Diallylenyls angibt, so muss dieser Körper achtwertig oder achtatomig sein. Hierüber wird die fortgesetzte Einwirkung des Broms auf das Tetrabromid und die der Halogenwasserstoffe auf den Kohlenwasserstoff selbst Aufschluss geben. Ist dem so, so wird das Diallylenyl das erste Beispiel einer organischen Verbindung mit so bedeutender Atomigkeit und mit so unvollständigem Molekül sein. Wie dem auch sei, ich wüsste nicht, dass man bis jetzt eine fette Verbindung dargestellt hätte, in welcher die Wasserstoffentziehung so weit vorgeschritten wäre, dass sie in die Reihe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2}$ hätte eingereiht und äusserlich mit der ersten Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe hätte verwechselt werden können.

Es möge schliesslich noch gestattet sein, mit wenigen Worten auf das Diallyl zurückzukommen.

Ich weiss sehr wohl, dass in der letzten Zeit die Structur dieses Kohlenwasserstoffs, wie ich sie in obigen Formeln angenommen habe, in Folge einer Auseinandersetzung über die aus Cyanallyl dargestellte Crotonsäure wieder in Frage gestellt ist. Wie ich schon vorhin erwähnte, hat Tollens¹⁾ bemerkt, dass das Diallyl nicht den Siedepunkt besitzt, welcher ihm der Theorie nach zukommt; anstatt bei $68^\circ-70^\circ$ wie das Dipropyl, $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$, siedet es in Wirklichkeit bei $58^\circ-60^\circ$, wie das Düsopropyl $(CH_3)_2-CH-CH(CH_3)_2$, also ungefähr 10° zu niedrig. Tollens ist deshalb geneigt eine der folgenden Formeln anzunehmen:

¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 4, 591 (Mai 1873).



Trotzdem ich die Meinung eines so bedeutenden und scharfsinnigen Chemikers für sehr gewichtig halte, so kann ich doch diese Formel nicht annehmen; ich halte die Flüchtigkeit des Diallyls für keinen hinreichenden Grund, um mich veranlasst zu sehen, eine Formel zu verwerfen, die nach meiner Ansicht mit den Eigenschaften dieses Körpers und einer Menge von Thatsachen im Einklang steht. Ich spreche sicher den Schlüssen, die man aus der Vergleichung der Flüchtigkeit organischer Verbindungen zieht, einen reellen Werth nicht ab, halte sie zuweilen sogar für sehr gewichtig, und man kann nach meiner, wie auch anderer Meinung werthvolle Argumente aus dieser Gedankenfolge herleiten, aber ich bin der Ansicht, dass diese Anzeichen und Schlüsse zuweilen mit Vorsicht und Zurückhaltung aufgenommen werden müssen, denn die Flüchtigkeit ist in der That eine physikalische Erscheinung, die durch verschiedene, bis jetzt nur wenig bekannte Umstände oder Bedingungen in der Zusammensetzung oft in unerwarteter Weise beeinflusst und modificirt wird. Ich erinnere bei dieser Gelegenheit an die Eigenthümlichkeiten, welche zwischen den Siedepunkten des $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2-\text{CN}$ und des $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}-\text{CN}$ existiren, die ich früher erwähnt habe¹⁾; ferner an die noch viel wunderbarere, welche L. Bisschoppink²⁾ sehr genau erörtert hat, betreffend die Chlorderivate des Acetonitrils, und auf welche ich die Aufmerksamkeit der Chemiker lenken zu sollen meine.

Erscheint schliesslich der Siedepunkt des Diallyls anormal, so ist das auch mit dem des Diallylenyls der Fall; schon bei der Beschreibung dieses Körpers habe ich diese Ausnahme von der allgemeinen Regel, welche zwischen der Flüchtigkeit der Allyl- und der entsprechenden Pro-

¹⁾ Siehe meine Notiz, Bull. Acad. roy. Belg. März 1873.

²⁾ Bull. Acad. roy. Belg. Mai 1873.

pargylverbindungen stattfindet, bemerkt, und es scheint, als ob das so bestimmte Flüchtigkeitsverhältniss zwischen den primären Propyl- und den Allylverbindungen, zwischen diesen und den Propargylverbindungen nur bei denjenigen Körpern stattfindet, welche das Radical nur einmal enthalten, und dass es fehlt, sobald sich die Radicale C_3H_5 und C_3H_3 mit sich selbst verbinden, um die Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} und C_6H_6 zu bilden.

Ich werde die Untersuchung über das Diallylenyl gleich nach Beginn des Semesters im nächsten October wieder aufnehmen und werde die Ehre haben, der Akademie die Resultate derselben über diesen Körper mitzutheilen.

Ueber die Monochlorcitronensäure;

von

Dr. J. Gottlieb¹⁾.

Im Verfolge meiner Untersuchungen über die Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure (s. Ber. d. Akad. Bd. 44, 2. Abtheilung, S. 225) habe ich mich auch mit der dort erwähnten Monochlorcitronensäure beschäftigt, über deren Eigenschaften ich im Folgenden berichte.

Sie bildet sich reichlich beim Erhitzen der Monochlorcitramalsäure, indem diese in Wasser und Monochlorcitronensäure-Anhydrid zerfällt ($C_5H_7ClO_5 = C_5H_3ClO_3 + 2H_2O$), doch verläuft dieser Vorgang nicht, ohne dass, wenn auch nur in geringer Menge, verschiedene Nebenproducte entstehen. Die in der oben citirten Abhandlung erwähnte Methode, die Säure aus dem Abdampfungsrückstande der durch Behandlung der Citronensäure mit Chlorwasserstoff und chlorsaurem Kalium oder Königswasser gewonnenen

¹⁾ Aus dem 68. Bde. der Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien, vom Verfasser mitgetheilt.

74 Gottlieb: Ueber die Monochlorcittraconsäure.

Monochlorcitramalsäure zu bereiten, liefert nur eine geringe Ausbeute.

Behufs der Darstellung aus deutlich krystallisirter, farbloser Monochlorcitramalsäure erwärmte ich diese, gröblich gepulvert, in Partien von 20—30 Grm. mittelst eines Luftbades in Glasretorten. Diese waren durch einen, nicht vollkommen schliessenden Kork mit einer Vorlage verbunden, welche nicht gekühlt zu werden brauchte, und worin sich hauptsächlich das bei der Zerlegung bildende Wasser ansammelte. Die sublimirte Säure verdichtete sich fast vollständig in dem Halse der Retorte in Gestalt von farblosen, breiten Krystallblättern und dichten krystallinischen Krusten, welche, sobald sie sich reichlich angesammelt hatten, herausgeschafft wurden, was ich so oft wiederholte, bis der Rückstand eine dunkelbraune, glasige Masse bildete, deren Menge übrigens immer unbedeutend war. Dabei ging mit der Monochlorcittraconsäure stets eine, wie es scheint flüssige, jedenfalls aber namhaft flüchtigere Substanz über, welche sich durch einen, die Nasenschleimhäute ausserordentlich heftig afficirenden Geruch auszeichnet, während als fester Gemengtheil des Sublimates immer noch merkliche Mengen von unzerlegt verflüchtigter Monochlorcitramalsäure angetroffen wurden.

Behufs der Reinigung dieses Rohproductes wurde dasselbe zunächst durch etwa eine Stunde der Luft ausgesetzt, wobei sich neben etwas Wasser auch ein guter Theil des erwähnten stark riechenden Körpers verflüchtigte, worauf der Rückstand durch Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur (etwa 60°) zunächst von der beigemengten Monochlorcitramalsäure befreit wurde, welche ich bei einer folgenden Operation in Monochlorcittraconsäure umwandelte. Durch eine zweite Sublimation, während welcher der letzte Rest der übelriechenden Substanz entwich, konnte die Säure völlig rein erhalten werden.

So hergestellt, bildet das Monochlorcittraconsäure-Anhydrid grössere, glänzende, farblose Krystallblättchen, welche einen angenehmen, aromatischen Geruch verbreiten und an der Luft allmählich verschwinden. Sein Dampf

afficirt die Nasenschleimhäute heftig. Der Schmelzpunkt desselben liegt genau bei 100°, während es sich schon bei merklich niedriger Temperatur, ohne zu schmelzen, sublimiren lässt. Weingeist und Aether lösen es sehr leicht und reichlich; mit kaltem Wasser in Berührung scheint es anfänglich darin unlöslich zu sein, nach einiger Zeit verschwindet es aber vollkommen, indem sich offenbar das Hydrat bildet, was sehr schnell eintritt, sobald man das Wasser erwärmt.

Ich habe mich vergeblich bemüht, das Hydrat zu isoliren. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung verflüchtigt es sich, selbst in sehr kühlen Räumen, mit dem Wasser fast vollständig und es bleibt schliesslich nur eine sehr geringe Menge von Anhydrid zurück. Ferner habe ich eine grössere Menge von dem unten beschriebenen Baryumsalze mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und den Aether verdunsten gelassen, wobei ich zunächst eine ölige Flüssigkeit erhielt, die bei Berührung mit einem Platindrahte sofort zu einer weichen, schuppigen Krystallmasse erstarrte, welche, zwischen Filtrirpapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet, bei einer Chlorbestimmung (s. unten) sich als reines Anhydrid erwies.

Die Zusammensetzung dieses über Schwefelsäure getrockneten Anhydrides ergibt sich aus folgenden analytischen Daten.

- I. 0,854 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blai verbrannt, 0,5284 Grm. Kohlensäure und 0,0758 Grm. Wasser.
- II. Bei einer Chlorbestimmung mittelst Kalk lieferten 0,620 Grm. Substanz 0,6008 Grm. Chlorsilber und 0,0044 Grm. Silber.
- III. Bei einer Chlorbestimmung mit Natriumamalgam lieferten 0,8077 Grm. Substanz 0,2976 Chlorsilber und 0,0024 Silber.

Die Analyse I wurde mit Substanz ausgeführt, welche in der oben angedeuteten Weise durch Behandlung von Citronensäure mit Chlorwasserstoff und chlorsaurem Kalium u. s. w. gewonnen wurde. Die beiden Chlorbestimmungen beziehen sich auf direct aus reiner Monochlorcitronensäure gewonnenes Anhydrid, von welchem II in der angegebenen

76 Gottlieb: Ueber die Monochlorcitronensäure.

Weise aus dem Baryumsalze abgeschieden war. Aus obigen Zahlen ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung.

Berechnet nach der Formel		gefunden		
$C_5H_3ClO_3$		I.	II.	III.
C	60 40,94	40,71	—	—
H	3 2,06	2,86	—	—
Cl	35,5 24,24	—	24,18	24,21
O	48 32,76	—	—	—
	<hr/> 146,5			
	100,00			

Der Charakter dieser Säure erinnert in hohem Grade an jenen der Monobromcitronensäure, welche Kekulé (Ann. Chem. Pharm. Supplementb. I, 103) bei anhaltendem Erwärmen von Citronensäure-Anhydrid mit Brom erhielt und welche wohl identisch ist mit der von K. H. Lagermark (Zeitschr. für Chemie, neue Folge 4, 299) durch Erwärmen von Brenzweinsäure mit Brom neben anderen Producten gewonnenen Monobromcitronensäure, obgleich Lagermark ihren Schmelzpunkt um 3° höher angibt als Kekulé. Diese Säure scheint gleich der Monochlorcitronensäure im starren Zustande nur als Anhydrid existiren zu können und liefert mit Baryum ein schwerlösliches Salz, sowie mit Wasserstoff im Entstehungszustande Brenzweinsäure, wie dies auch bei der Monochlorcitronensäure der Fall ist, worüber ich unten Näheres mittheilen werde.

Die löslichen Salze der Monochlorcitronensäure lassen sich ohne Schwierigkeit durch die Einwirkung der gelösten Säure auf die betreffenden Basen oder deren kohlen saure Salze, die schwerlöslichen durch Doppelzeretzung bereiten, und erleiden beim Erwärmen, an sich sowie in Lösung, keinerlei Zerlegung. Unter denselben ist

Monochlorcitronensaures Baryum

wegen seiner Fähigkeit, deutlich zu krystallisiren, besonders hervorzuheben und habe ich es deshalb auch einer eingehenden Untersuchung unterzogen, wobei ich namentlich den etwas ungewöhnlichen Gehalt an Krystallwasser durch oft wiederholte Versuche mit Substanzen von ver-

schiedener Bereitung constatirte. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, so dass es beim Mischen von nicht allzuverdünnten Lösungen eines Baryumsalzes mit monochlorcitronensäurem Natrium oder Ammonium als ein krystallinischer Niederschlag erhalten werden kann. Weingeist nimmt nur sehr wenig davon auf. Ich bereitete es durch Sättigen einer verdünnten Lösung der Säure mit Baryumcarbonat, wonach ich das Filtrat entweder dem freiwilligen Verdunsten überliess oder, mit Weingeist vorsichtig überschichtet, einige Zeit ruhig stehen liess. Durch letzteres Verfahren erhält man deutlichere, obwohl etwas kleinere Krystalle, als beim Verdunsten, in beiden Fällen aber von völlig gleicher Zusammensetzung.

Die folgenden Bestimmungen beziehen sich auf Salz, welches aus mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium (s. oben) bereitetem Anhydrid hergestellt und durch Ueberschichten mit Weingeist zum Krystallisiren gebracht worden war. Es wurde bei 100° im Luftstrome getrocknet.

I.	1,3448 Grm. Substanz verloren	0,2275 Grm. Wasser		
II.	1,7552 „ „ „	0,3124 „ „		
III.	1,5275 „ „ gaben	0,2758 „ „ ab.		

Danach enthalten die Krystalle auf zwei Moleküle des Salzes sieben Moleküle Krystallwasser, wie aus folgender Vergleichung der gefundenen Procente Wasser mit den berechneten hervorgeht.

In 100 Theilen:

Berechnet nach der Formel

$2(C_6H_5ClO_4Ba) + 7H_2O$	I.	II.	III.
Salz 82,68 . . .	—	—	—
Wasser 17,37 . . .	16,98	17,70	17,82
	100,00		

Die Analyse des krystallisirten Salzes ergab folgende Resultate:

- IV. 0,890 Grm. Substanz hinterliessen beim Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes 0,574 Grm. schwefelsaures Baryum.
- V. 0,8865 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,5285 Grm. Kohlensäure und 0,282 Grm. Wasser.
- VI. 0,7651 Grm. Substanz gaben bei der Chlorbestimmung mit Kalk 0,2885 Grm. Chlorsilber und 0,0185 Grm. Silber.

78 Gottlieb: Ueber die Monochlorcitraconsäure.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung für 100 Theile:

Berechnet	IV.	V.	VI.
C ₁₀ 16,55	—	16,25	—
H ₂₀ 2,76	—	2,90	—
Cl ₂ 9,79	—	—	—
O ₁₅ 88,11	—	—	10,11
Ba ₂ 87,79	87,92	—	—
	100,00		

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu folgenden Zahlen:

- VII. 1,8217 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,952 Grm. Kohlensäure und 0,149 Grm. Wasser.
 VIII. 1,4428 Grm. Substanz hinterliessen beim Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes 1,121 Grm. schwefelsaures Baryum.

Dies führt zu der Formel C₂H₃ClO₄Ba.

Berechnet	Gefunden in 100 Theilen:	
	VII.	VIII.
C 20,93	19,85	—
H 1,00	1,25	—
Cl 11,85	—	—
O 21,88	—	—
Ba 45,74	—	45,88
	100,00	

Bezüglich des Baryumsalzes, welches mittelst aus reiner Monochlorcitramalsäure gewonnener Säure bereitet wurde, habe ich mich mit wenigen Bestimmungen begnügt:

- I. 0,784 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,1316 Grm. Wasser, entsprechend 16,79 Procenten.
 II. 1,9047 Grm. des bei 100° ohne Anwendung eines Luftstromes getrockneten Salzes gaben 1,4708 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 45,41 Procenten Baryum.
 III. 0,651 Grm. eines wie oben getrockneten Salzes von einer zweiten Bereitung gaben 0,5038 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 45,50 Procenten.

Behandelt man das neutrale Salz mit überschüssiger gelöster Monochlorcitraconsäure, so verschwindet es bald und aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Verdunsten in gelinder Wärme feine, lange, seideglänzende Nadeln des sauren Salzes ab.

Monochlorcitronensaures Natrium.

ist in Wasser ungemein leicht löslich und lässt sich nur aus concentrirten Lösungen in feinen durch einander gewirrenen Nadeln krystallisirt erhalten. Ein Gleiches gilt auch von dem Ammoniumsalze.

Monochlorcitronensaures Silber.

Die neutrale Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus in kleinen, farblosen dendritischen Krystallen ab. Wenn man eine kalte Lösung desselben verdunsten lässt, so entstehen kleine, wohl ausgebildete, durchsichtige Krystalle, welche sich jedoch wegen ihrer geringen Dimensionen zu krystallographischen Bestimmungen kaum eignen.

Durch Fällen von salpetersaurem Silber mit dem Ammonium- oder Baryumsalze der Säure erhält man die Silberverbindung als einen weissen lockeren Niederschlag. Das Salz enthält kein Wasser und lässt sich bei 100° leicht und rasch trocknen. Am Lichte und in der Wärme färbt es sich nur wenig.

Seine Zusammensetzung ergibt sich aus folgenden analytischen Daten:

- I. 0,4025 Grm. Substanz lieferten beim Eindampfen mit Salzsäure und Schmelzen des Rückstandes 0,3065 Chlorsilber.
- II. Aus 0,3987 Grm. Substanz wurden wie bei I. 0,2979 Grm. Chlorsilber erhalten.
- III. 0,9472 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5617 Grm. Kohlensäure und 0,0815 Grm. Wasser.
- IV. 0,8634 Grm. Substanz, wie oben verbrannt, gaben 0,390 Grm. Kohlensäure und 0,0598 Grm. Wasser.
- V. 0,6051 Grm. Substanz lieferten, wie oben verbrannt, 0,3454 Grm. Kohlensäure und 0,0485 Grm. Wasser.
- VI. Bei der Bestimmung des Chlors wurden aus 0,5192 Grm. Substanz 0,1765 Grm. Chlorsilber und 0,015 Grm. Silber erhalten.

Zu den Bestimmungen I, II und III diente durch Fällen von Silbernitrat mit Ammoniumsalz bereitetes amorphes Salz. Zu IV wurde selbes mittelst Baryumsalz her-

80 Gottlieb: Ueber die Monochlorcitronensäure.

gestellt. Die dabei verwendete Säure war durch Vermittlung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium (s. o.) gewonnen worden. Die Bestimmungen II und V beziehen sich auf aus heissem Wasser krystallisirtes Salz, dessen Säure aus reiner Monochlorcitramalsäure hergestellt war.

Aus den obigen Zahlen ergibt sich die Zusammensetzung des chlorcitronensauren Silbers für 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel	Berechnet nach der Formel: $C_6H_5ClO_4Ag_2$
C . . .	—	—	16,17	16,08	15,57	—	15,92	15,85
H . . .	—	—	0,95	0,99	0,99	—	0,91	0,79
Cl . . .	—	—	—	—	—	9,35	9,35	9,38
O . . .	—	—	—	—	—	—	—	16,79
Ag . . .	57,31	56,95	—	—	—	—	57,13	57,19
								100,00

Saures monochlorcitronensaures Silber.

Durch Behandlung des neutralen Salzes mit überschüssiger, wässriger Lösung von Monochlorcitronensäure in mässiger Wärme wird ersteres gelöst und beim Erkalten oder Verdunsten scheiden sich farblose, glänzende, kleine Prismen des sauren Salzes ab, welche in kaltem und warmem Wasser leichter löslich sind, als die neutrale Verbindung und sich in der Wärme und im Lichte nur wenig bräunlich färben. Ich habe übrigens dieses Salz auch erhalten, indem ich salpetersaures Silber mit viel überschüssiger Lösung der Säure versetzte und die Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme verdunsten liess. Nach dem ersten Verfahren wurden die Salze I und II, nach dem zweiten das Salz III bereitet. Die folgenden Bestimmungen beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanz.

I. 0,3382 Grm. hinterliessen bei Behandlung mit Salzsäure 0,1763 Grm. Chlorsilber.

II. 0,4785 Grm. gaben bei der Chlorbestimmung mittelst Natriumamalgam 0,2498 Grm. Chlorsilber und 0,0023 Grm. Silber.

III. 0,349 Grm. gaben bei der Behandlung mit Salzsäure 0,1855 Grm. Chlorsilber.

Das Salz enthielt demnach in 100 Theilen:

Berechnet nach der Formel

		I.	II.	III.
	$C_5H_3ClO_4Ag$			
Chlor	19,07	—	18,02	—
Silber	39,78	39,82	—	40,00

Monochlorcitronensaures Blei.

Diese Verbindung kann am bequemsten durch Fällen von salpetersaurem Blei mit Natrium- oder Ammoniumsalz und Waschen mit heissem Wasser bereitet werden. Sie ist ein weisses, unkrystallinisches Pulver, welches sich in kaltem und warmem Wasser nur wenig löst.

Die Analyse derselben, wobei das Salz bei 100° getrocknet war, führte zu folgenden Resultaten:

- I. 0,5187 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3094 Grm. Kohlensäure und 0,0505 Wasser.
- II. 0,5328 Grm. hinterliessen beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes 0,4357 Grm. schwefelsaures Blei.
- III. 0,3438 Grm. lieferten, mit Natriumamalgam behandelt, 0,2128 Grm. Chlorsilber und 0,0028 Grm. Silber.

Das Salz enthält somit in 100 Theilen:

Berechnet nach der Formel

		I.	II.	III.
	$C_5H_3ClO_4Pb$			
C	16,23	16,26	—	—
H	0,81	1,08	—	—
Cl	9,61	—	—	9,58
O	17,38	—	—	—
Pb	56,02	—	55,87	—
	<u>100,00</u>			

Es war vorauszusehen, dass die Monochlorcitronensäure durch die Wirkung von Wasserstoff im Entstehungsmomente in Brenzweinsäure übergeführt wird, was der Versuch auch vollkommen bestätigte.

Die wässrige Lösung der Säure, mit Zinkstreifen und Salzsäure in Berührung gebracht, verändert sich ziemlich rasch in erwähntem Sinne. Ich habe die so gewonnene Lösung von Brenzweinsäure zunächst mit Kupfervitriol versetzt und das nach einigen Tagen sehr vollständig ab-

82 Gottlieb: Ueber die Monochlorcitraconsäure.

geschiedene Brenzweinsäure Kupfer nach sorgfältigem Waschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde anhaltend zum Sieden erhitzt und hierauf im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Durch Behandlung des Rückstandes mit Aether, Filtriren und Lösen des beim Abdestilliren des Aethers gewonnenen Rückstandes in Wasser, wobei sehr geringe Quantitäten eines gelblich gefärbten Körpers zurückblieben, erhielt ich die Säure nach dem Verdunsten des Wassers in völlig farblosen Krystallen, welche hinsichtlich ihrer äusseren Eigenschaften ganz mit den aus Weinsäure gewonnenen übereinstimmten.

Ich habe sie diesfalls mit einer aus Weinsäure erhaltenen Brenzweinsäure, welche im Laboratorium des Herrn Professor Dr. H. Hlasiwetz bereitet worden war und von der Prof. Hlasiwetz mir eine Probe zu überlassen die Güte hatte, verglichen und dabei keinerlei Unterschied beobachten können. Ich muss ausdrücklich hervorheben, dass ich die zur Vergleichung benützte Säure, welche noch nicht völlig rein war, in ähnlicher Weise behandelte, wie das von mir aus Monochlorcitraconsäure erhaltene Product, indem ich die filtrirte wässrige Lösung mit essigsauerm Kupfer, welchem eine geringe Menge Essigsäure zugesetzt war, im Ueberschuss mengte, nach drei Tagen den entstandenen Niederschlag abfiltrirte, sehr sorgfältig wusch und die Säure dann noch, wie oben angegeben, aus Aether und Wasser krystallisiren liess.

Den Schmelzpunkt beider Säuren fand ich genau bei 112° , was nahe mit jenem stimmt, welchen Kekulé für die unmittelbar aus Citraconsäure gewonnene Brenzweinsäure bei 114° fand. (Ann. Chem. Pharm., Supplementband 1, 95.)

Andererseits stimmen die Angaben der Chemiker, welche sich mit dieser Säure beschäftigt haben, keineswegs in allen Punkten überein, was besonders von jenen gilt, welche sich auf Brenzweinsäure beziehen, die in unvollkommener Weise oder nach verschiedenen, wohl zum Theil ungenügenden Methoden gereinigt wurde.

84 Gottlieb: Ueber die Monochloroitraconsäure.

ben sich am Lichte sowie bei 100° träge bräunlich-violett, ohne eine merkliche Zersetzung zu erleiden, fühlen sich sehr weich an und zersetzen sich beim raschen Erhitzen mit lebhafter Verpuffung.

Die Analyse des Salzes führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,222 Grm. Substanz hinterliessen beim Eindampfen mit Salzsäure 0,1848 Grm. Chlorsilber.

II. 0,6855 Grm. Substanz gaben beim vorsichtigen Erhitzen 0,428 Grm. Silber.

III. 0,5855 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen 0,365 Grm. Silber.

IV. 0,4976 „ „ hinterliessen 0,3095 Grm. Silber.

V. 0,5248 „ „ gaben 0,327 Grm. Silber.

VI. 0,2387 „ „ hinterliessen 0,140 Grm. Silber.

Es wurden demnach gefunden in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
Ag. . . .	62,65	62,43	62,27	62,19	62,31	62,16	62,33

VII. 0,5447 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,349 Grm. Kohlensäure und 0,0916 Grm. Wasser.

VIII. 0,2705 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1685 Grm. Kohlensäure und 0,0525 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Zusammensetzung des Silbersalzes in 100 Theilen:

Berechnet nach	$C_6H_6O_4Ag_2$	VII.	VIII.	Mittel
C	17,34	17,47	16,99	17,23
H	1,73	1,86	2,15	2,00
O	18,50	—	—	—
Ag	62,43	—	—	62,33
	100,00			

Die zu diesen Analysen verwendeten Substanzen wurden sämmtlich bei 100° getrocknet.

Brenzweinsäures Baryum

bereitete ich durch Sieden von gelöstem Säurehydrat mit kohlensaurem Baryum, bis jede Spur einer sauren Reaction verschwunden war. Durch Verdunsten des Filtrates in mässiger Wärme erhielt ich das Salz immer nur als ein feines, glänzendes Pulver, welches aber unter dem Mikroskop, selbst bei bedeutender Vergrösserung, keine Spur von Krystallisation verrieth, sondern das Aussehen einer unregelmässigen, splitterigen Masse hatte. Beim Verdun-

sten in gewöhnlicher Temperatur beobachtete ich allerdings einige Male ein krystallinisch-strahliges Gefüge, doch auch in diesem Falle gelang es mir nicht, beim Herausnehmen etwas Anderes als Bruchstücke zu erhalten, welche sich unter dem Mikroskope ebenso unkrystallinisch darstellten, wie das oben erwähnte Pulver. Arppe, welcher die Brenzweinsäure-Salze am eingehendsten untersuchte, beschreibt die neutrale Baryumverbindung als ein weisses glänzendes Krystallmehl, welches sich unter dem Mikroskope aus schiefen, rhombischen Nadeln bestehend zeigt. (Leopold Gmelin's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage, 2, 599.)

Er gibt auch an, dass die Verbindung zwei Moleküle Krystallwasser enthalte, von welchem eines bei 100° , das andere aber erst bei 160° entfernt werden kann. Ich habe ein Baryumsalz, welches durch mehr als 3 Jahre lufttrocken zwischen zusammengeklebten Uhrgläsern aufbewahrt worden war, anfänglich bei 100° , hierauf allmählich bis 170° durch mehrere Tage erhitzt, bis keinerlei Gewichtsverlust zu bemerken war und gefunden, dass dieser 12,78 p.C. betrug, während zwei Moleküle Wasser 11,88 p.C. verlangen. Dasselbe Salz, über Schwefelsäure im Exsiccator durch acht Tage stehen gelassen, verlor aber schon dort so viel Wasser, dass es bei 100° nur 3,78 p.C. abgab und, über 100° bis schliesslich 160° erhitzt, noch 0,6 p.C., was mit Arppe's Angaben nicht übereinstimmt. Die Analyse ergab, dass dieses Salz genau die Zusammensetzung des wasserfreien brenzweinsäuren Baryums besitzt, denn:

- I. 0,4437 Grm. desselben gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3652 Grm. Kohlensäure und 0,1008 Grm. Wasser und
- II. 0,3488 Grm. hinterliessen beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,3035 Grm. schwefelsaures Baryum.

Daraus ergibt sich die procentische Zusammensetzung:

86 Gottlieb: Ueber die Monochloroitraconsäure.

Berechnet nach	$C_6H_6O_4Ba$	I.	II.
C 22,45	22,45	—
H 2,25	2,51	—
O 23,99	—	—
Ba 51,81	—	51,16
	100,00		

Kekulé, welcher das Baryumsalz der aus Itaconsäure dargestellten Brenzweinsäure behufs der Analyse bei 100° trocknete (Ann. Chem. Pharm. Supplementband 1, 344), erhielt gut stimmende Resultate, welche durch die Anwesenheit von nur etwa einem halben Procent Wasser (s. o.) nicht merklich beeinflusst werden konnten.

Brenzweinsaures Calcium,

in ähnlicher Weise wie das Baryumsalz bereitet, stimmte hinsichtlich seiner Eigenschaften mit den bekannten Angaben überein, und wurde von mir stets nur im krystallisirten Zustande erhalten. Doch habe ich sein Verhalten zu Wasser nicht näher untersucht und das Salz behufs der Bestimmung des Calciums allmählich bis 140° erwärmt.

0,1955 Grm. des so getrockneten Salzes hinterliessen beim Erwärmen mit Schwefelsäure 0,1556 Grm. schwefelsaures Calcium, was 23,41 Procenten Calcium entspricht, während die Formel $C_6H_6O_4Ca$ 23,15 Procente verlangt.

Brenzweinsaures Kupfer

ist unstreitig das am meisten charakteristische und wegen seiner bedeutenden Schwerlöslichkeit für die Reindarstellung der Säure wichtigste Salz. Ich habe seinen Kupfergehalt mit lufttrockener und bei 100° getrockneter Substanz bestimmt. Die lufttrockene Verbindung führte zu Resultaten, welche genau mit den Angaben Gruner's und Arppe's (Gmelin's Handbuch u. s. w. wie oben, S. 607) übereinstimmen, nach welchen dieses Salz 2 Moleküle Wasser enthält, denn 0,4453 Grm. desselben hinterliessen bei vorsichtigem Glühen 0,1531 Grm. Kupferoxyd, was 27,45 Procenten Kupfer entspricht, während die Formel: $C_3H_6O_4Cu + 2H_2O$ 27,65 p.C. verlangt.

Dagegen, verlor aber das Salz bei 100° sehr schnell alles Wasser, während Göbel (Gmelin, wie oben) angibt, dass es bei dieser Temperatur noch 1 Molekül Wasser zurückhält, denn 0,4952 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0,1775 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 82,56 Procenten Kupfer. Die Formel $C_3H_5O_4Cu$ verlangt 82,78 p.C. Kupfer.

Ueber eine aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure;

Vorläufige Mittheilung von
Demselben.

Die schon von Carius (Ann. Chem. Pharm. 126, 205) erwähnte ölartige Substanz, welche sich bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf citraconsaure Salze bildet, und die ich bei der Darstellung der Monochlorcitramalsäure durch Behandeln von gelöstem citraconsaurem Natrium mit Chlor gleichfalls beobachtete¹⁾, habe ich bei wiederholter reichlicher Darstellung derselben als ein Gemenge erkannt, welches hauptsächlich aus einer indifferenten, sehr viel Chlor enthaltenden, ölartigen Substanz und Trichlorbuttersäure besteht. Letztere lässt sich nur auf umständlichem Wege isoliren, da sie ungemein zerleglich ist. Meine bisherigen Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf die genannte Säure, über welche ich vorläufig berichte, dass sie krystallisirbar ist, bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zerlegung sublimirt werden kann und mit Blei wie mit Ammonium schön krystallisirende Salze liefert. Werden Salze derselben mit genügendem Ueberschusse der betreffenden Base und Wasser anhaltend auf 100° erwärmt, so zerlegen sie sich in Chlormetall und dichlorcrotonsäures Metall:

¹⁾ s. dies. Journ. [2] 4, 308.

88 Gottlieb: Ueb. eine aus Citraconsäure entstehende etc.



Die so entstandene Dichlorocrotonsäure ist flüchtig, krystallisirt beim Sublimiren und aus ihrer heissen wässerigen Lösung in schönen langen, farblosen Nadeln. In gelinder Wärme schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Zink mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff wird sie in Monochlorocrotonsäure umgewandelt.

Es ist noch unentschieden, welcher der bekannten Buttersäuren und Crotonsäuren diese Substanzen zugehören, und ob sie nicht in einem sehr nahen Zusammenhange mit der von Krämer und Pinner¹⁾ beschriebenen Trichlorocrotonsäure und der daraus gewonnenen Monochlorocrotonsäure, welche Sarnow²⁾ ausführlich untersuchte, stehen.

Die Trichlorbuttersäure scheint vollständig der von Cahours³⁾ unter dem Namen „zweifach gebromte Monobromcrotonsäure“ beschriebenen Säure zu entsprechen, welche unter ähnlichen Umständen in Brommetall und Dibromcrotonsäuresalz zerfällt, wie meine Säure in die entsprechenden Chlorverbindungen. Da ich andererseits auch schon die Bildung einer Monochlorbuttersäure bei der Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure beobachtete und es Seekamp⁴⁾ auch gelungen ist, unter Vermittelung des Sonnenlichtes bei gleichzeitiger Anwesenheit von Uransalz die aus Citraconsäure mittelst Wasserstoffaddition erzeugte Brenzweinsäure in Buttersäure umzuwandeln, so glaube ich vorläufig berechtigt zu sein, meine Säure als ein Derivat der Buttersäure und nicht als Additionsproduct der Crotonsäure zu bezeichnen.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 8, 889.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 193.

³⁾ Ann. chim. phys. [3] 67, 148.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 254.

Einwirkung des Schwefels auf Arsen;

von

A. Gëllis.

(Aus Ann. ch. phys. [4] 80, 114 ff.)

Den Chemikern sind drei Schwefelverbindungen des Arsens genauer bekannt; zwei derselben finden sich in der Natur, die dritte ist stets ein Kunstproduct.

Die beiden natürlichen Verbindungen sind: das Realgar, AsS_2 , oder Zweifach-Schwefelarsen, und das Auripigment, AsS_3^1), welches man auch „arseniges Sulfid“ nennt. Das Realgar ist noch nie künstlich erhalten, denn man darf es nicht mit dem Handelsproduct verwechseln, welches den Namen „künstliches Realgar“ trägt; das Auripigment bereitet man in den Laboratorien, indem man eine Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff füllt.

Die dritte Schwefelverbindung des Arsens ist das Fünffach-Schwefelarsen AsS_5 , oder Arsensulfid. Man erhält dasselbe auf nassem Wege, indem man eine Lösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff behandelt²⁾, oder leichter, indem man ein Schwefelalkali-Schwefelarsen durch Salzsäure zersetzt.

Unabhängig von diesen drei Producten nimmt Berzelius noch eine weniger geschwefelte, sehr metallreiche Arsenverbindung an, As_4S , und eine andere sehr schwefelreiche, AsS_{18} , deren Existenz jedoch noch nicht bewiesen ist.

Keine dieser fünf Verbindungen hat man bis jetzt durch directe Einwirkung von Schwefel auf Arsen erhalten. Diese Reaction ist überhaupt sehr wenig studirt.

Das Arsen scheint, wie mehrere andere Metalloide, fast in allen Verhältnissen mit dem Schwefel durch einfaches Zusammenschmelzen sich verbinden zu können, aber

¹⁾ In dieser Abhandlung gilt $S = 16$.

D. Red.

²⁾ Das ist ein Irrthum; denn aus der wässrigen Lösung von Arsensäure fällt Schwefelwasserstoff bekanntlich nicht Fünffach-Schwefelarsen, sondern es entsteht ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel.

D. Red.

90 A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

man kennt weder die Zahl noch die Natur der Verbindungen, welche sich in diesem Falle bilden.

Man trifft im Handel, und mehrere Industriezweige verwenden unter den Namen: künstliches Realgar und Auripigment, sächsisches Operment, gelber und rother Arsenik, Arsenrubin, eine Anzahl äusserlich verschiedener Producte, welche in Deutschland durch directe Einwirkung von Schwefel auf arsenige Säure oder metallisches Arsen dargestellt werden; aber diese Producte haben nur eine scheinbare Aehnlichkeit mit dem natürlichen Realgar und Auripigment, und man besitzt von ihnen nur ungenaue und verworrene Kenntnisse. Einige Chemiker betrachten sie als Oxysulfide, denen des Antimons entsprechend.

Alles was man von den Producten der directen Einwirkung von Schwefel auf Arsen Sichereres weiss, ist, dass sie glasiges Ansehen und verschiedene Farben haben, und zwar desto mehr roth erscheinen, je mehr Metall sie enthalten. In welchen Verhältnissen auch diese beiden Körper zusammengeschmolzen werden, stets erhält man eine homogene Masse; man muss also annehmen, dass kein Product mit bestimmter Formel auf diesem Wege erhalten werden könne.

Das war auch die Meinung von Berzelius, der sich eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigt hat; nach ihm¹⁾ „gibt Wärme kein Mittel ab, die Schwefelverbindungen des Arsens in ihren verschiedenen Abstufungen von bestimmten Zusammensetzungen zu erhalten“; und er sagt ferner, indem er von der leichten Löslichkeit des Arsens in Schwefel spricht: „dies Factum beweist nicht, dass der Schwefel und das Arsen sich nicht in bestimmten Verhältnissen verbinden, sondern nur, dass alle diese bestimmten Zusammensetzungen in schmelzendem Schwefel löslich sind“.²⁾

Diese Vorstellung steht mit den Thatsachen, welche ich beobachtet habe, nicht im Einklang; es wäre richtiger,

¹⁾ Ann. chim. phys. 11, 246; 1819.

²⁾ Lehrbuch der Chemie.

zu sagen: Die verschiedenen Schwefelverbindungen des Arsens sind in einander löslich.

Nachstehende Untersuchung lehrt, dass die Producte der Einwirkung des Schwefels auf Arsen verschieden sind je nach den Mengen der beiden Körper, die man in Anwendung bringt. Sie sind immer wenig zahlreich und leicht zu bestimmen. Dies werde ich zu beweisen suchen.

Einwirkung des Schwefels auf Arsen, wenn das Metall im Ueberschuss ist.

Nimmt man einen Ueberschuss von Metall, so ist die Reaction sehr einfach; es bildet sich nur ein einziges Product. Dies Product ist von allen Arsensulfiden das flüchtigste, und man kann es in einer Glasretorte auf dem Sandbade und selbst über freiem Feuer leicht destilliren.

Erhitzt man also in einer Glasretorte eine Mischung von 5 Theilen Arsen und 1 Theil Schwefel, was etwas mehr als ein Aequivalent Metall auf das Aequivalent Schwefel ausmacht, so schmilzt letzterer, und fast sogleich geht die Vereinigung unter Wärme- und Lichterscheinung vor sich. Es geht dann in die Vorlage eine schwarze Flüssigkeit über, die bald zu einer rothen, klaren Masse erstarrt. Ungefähr die Hälfte des angewandten Arsens bleibt in der Retorte zurück.

Zuweilen wird etwas Metall mit übergerissen, oder es ist, wenn man sich einer zu grossen Vorlage bedient hat, eine kleine Menge des Products unvollständig verbrannt; es setzt sich dann ein braunes Pulver von fein zertheiltem Metall oder einer schwefelarmen Arsenverbindung ab. In diesen beiden Fällen ist das Destillat schmutzig; um es zu reinigen, braucht man es nur zum zweiten Male zu destilliren. Ich nehme als Vorlage gewöhnlich ein Porcellanrohr von 3—4 Ctm. im Durchmesser, welches ich an dem einen Ende mit einem Propfen von Erdreich unvollständig verstopfe.

Die rothe Masse, welche überdestillirt ist, hat mit dem deutschen Operment keine Aehnlichkeit, sie besitzt

92 A. Gólis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

weder seine Farbe, noch den Glanz, noch den muschligen Bruch; sie ist weder glasig noch durchsichtig; sie ist vielmehr eine undurchsichtige, blasserthe, äusserlich der Koralle ähnliche Masse. Ihre Textur ist krystallinisch; man kann sie durch Schmelzen und theilweises Erstarren krystallisirt erhalten, wie man es beim Schwefel und Wisnuth macht.

Ein Gramm dieser Substanz¹⁾ ergab als mittlere von

¹⁾ In dieser Abhandlung habe ich die Resultate einer grossen Zahl von Analysen mitzutheilen und da fast alle nach demselben Gange ausgeführt sind, so halte ich es, um Wiederholungen zu vermeiden, für zweckmässig, diesen Gang ein für alle Mal anzugeben.

Da die Stoffe, die ich zu analysiren hatte, nur aus zwei Elementen, Schwefel und Arsen, zusammengesetzt sind, so habe ich fast immer nur den Schwefel bestimmt, und den Gehalt an Arsen durch Differenz berechnet. Diese Methode ist rasch und wird bei binären Verbindungen oft von den Chemikern angewandt, aber ich verhehle mir auch ihre Uebelstände nicht. Sie ist nur zulässig, wenn das zu bestimmende Element fehlerfrei bestimmt werden kann, denn sonst würden die Fehler, auf beide Elemente übertragen, sehr zweifelhafte Resultate ergeben.

Die bisher angewandte Methode, den Schwefel in den Arsensulfiden zu bestimmen, ist zu mangelhaft, um beibehalten zu werden. Sie besteht im Behandeln mit mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure. Die Einwirkung ist langsam, oft bleiben Partikelchen von Schwefel, die schwer zu sammeln und zu wägen sind, im Kolben zurück, und wenn das Kochen nicht genügend überwacht wird, was bei einer Operation, die mehrere Tage dauert, zuweilen vorkommen kann, so wird leicht eine kleine Menge der gebildeten Schwefelsäure durch den Dampf mit fortgerissen.

Das von mir befolgte Oxydationsverfahren, welches mir stets gute Resultate gegeben hat, ist folgendes:

Ich wandte zur Analyse ein Gramm Substanz an und behandelte dieselbe in einem Glaskölbchen mit 4—5 Gramm Kalilauge, die mit ungefähr 10 Gm. destillirtem Wasser verdünnt war. Nachdem sich die Substanz gelöst, brachte ich in das Kölbchen 10 Gramm salpetersaures Kali und 10 Gramm reines Chlornatrium. Ich verdampfte das Wasser und erhitze die Mischung bis zur Entfärbung und zum Schmelzen. In diesem Augenblicke ist die Oxydation vollendet, sie vollzieht sich ruhig und ohne Aufschäumen der Masse.

Bei sehr arsenreichen Substanzen z. B. dem Zweifach- und weniger geschwefelten Schwefelarsen, verfuhr ich nach etwas abweichender Me-

A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 93

mehreren Bestimmungen 8,14 Grm. schwefelsauren Baryt, die 29,44 p.C. Schwefel entsprechen.

Die Substanz ist also Zweifach-Schwefelarsen — AsS_2 . — Die Zusammensetzung ist ähnlich der des natürlichen Realgars, welches 29,91 p.C. Schwefel enthält.

Die Darstellung dieses Körpers bietet durchaus keine Schwierigkeit, und es ist zu verwundern, dass man ihn nicht schon lange in den Laboratorien dargestellt hat.

Das Zweifach-Schwefelarsen, dessen Pulver schön orangeroth gefärbt ist, ist in verdünntem Ammoniakwasser durchaus unlöslich; sehr concentrirtes und warmes Ammoniak macht seine Farbe matter und scheint es zu verändern. Die kaustischen Alkalien greifen es augenblicklich an und verwandeln es in eine braune Masse, welche mit der weniger geschwefelten Arsenverbindung von Berzelius identisch ist.

Ich beschränke mich auf die Einwirkung des Ammoniaks und der Alkalien, weil diese Reactionen mir im Laufe dieser Untersuchung zur Erkennung und zur Trennung der verschiedenen Arsensulfide gedient haben.

Einwirkung von überschüssigem Schwefel auf metallisches Arsen.

Wenn man, anstatt einen Ueberschuss von Metall anzuwenden, im Gegentheil den Schwefel vorherrschen lässt, so ist die Reaction eine andere und verläuft nicht so einfach. Sie bietet eigenthümliche, beachtenswerthe Erscheinungen dar, die ich mit einigen Einzelheiten erläutern muss.

thode. Ich behandelte zuerst die gut gepulverte Substanz mit einer Mischung von 8 Grm. Salpetersäure und 20 Grm. Salzsäure. Nach ein- oder zweistündiger Einwirkung sättigte ich die Flüssigkeit mit Kalilauge und verdampfte das Ganze wie vorhin.

Man löst nun den Inhalt des Kölbchens nach dem Erkalten in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und fällt die Lösung auf gewöhnliche Weise mit Chlorbarium, was durchaus keine Schwierigkeiten darbietet.

94 A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

Berzelius hat schon auf die bemerkenswertheiten Erscheinungen hingewiesen; er hat eine homogene Masse erhalten, in welcher das Arsen mit mehr als dem siebenfachen Gewicht Schwefel verbunden war; er hat ferner festgestellt, dass diese Substanz wie der Schwefel in verschiedenen allotropischen Zuständen vorkommen kann.

Diese Angaben sind vollständig richtig. Wenn man in einem Glaskolben ein bestimmtes Gewicht Arsen (z. B. 10 Grm.) mit einem grossen Ueberschuss Schwefel (50—80 Grm.) erhitzt, so vereinigen sich beide Körper, und man erhält eine durchscheinende dünne Flüssigkeit, die sich von dem geschmolzenen Schwefel dadurch unterscheidet, dass sie lange Zeit erhitzt werden kann, ohne dickflüssig zu werden.

Beim Erkalten bleibt diese Flüssigkeit homogen und durchsichtig; zuweilen schwimmt etwas Schwefel oben, den man an seiner krystallinischen Beschaffenheit erkennen kann.

Lässt man die Flüssigkeit in dem Kolben, worin die Reaction vorgenommen war, erkalten, so haftet die Masse so fest am Glase, dass man sie, selbst nach dem Zerbrechen des Gefässes nicht gut davon ablösen kann.

Am Besten giesst man sie, während sie noch flüssig ist, auf einen kalten Gegenstand mit grosser Oberfläche, z. B. auf Marmor oder in einen grossen Glasmörser; sie wird dann fest und bildet, wenn das Erkalten rasch vor sich gegangen ist, eine elastische Masse, die sich leicht von dem Marmor oder dem Mörser ablösen lässt. Diese Masse ist dunkel gelbgrün gefärbt; sie hat die Consistenz von Kautschuk und lässt sich leicht mit der Scheere zerschneiden.

Nach einiger Zeit geht sie in eine andere Modification über, verliert ihre Elasticität und wird undurchsichtig; (dann löst sie sich auch vom Glase ab). Sie lässt sich pulverisiren, und giebt dann ein schön citrongelb gefärbtes Pulver. Jedoch erfordert die vollständige Umsetzung viel Zeit.

A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 95

Um die Natur dieses Products, welches ich arsenicirten Schwefel nennen will, zu erforschen, habe ich, seine verschiedenen Modificationen berücksichtigend, mehrere Agentien darauf einwirken lassen.

1. Einwirkung des Ammoniaks auf arsenicirten Schwefel.

In welcher Modification auch dieser Körper auftritt, stets wird er durch flüssiges Ammoniak in zwei Substanzen zerlegt. Man erhält einerseits eine gelb gefärbte Lösung, andererseits einen flockigen, blassgelben Niederschlag.

Dieser Niederschlag besteht ganz aus gewöhnlichem Schwefel, löslich in Schwefelkohlenstoff, und beim Verdampfen der Flüssigkeit in Octaedern krystallisirend. Jedoch werden wir später, wenn ich die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf diese Substanz bespreche, sehen, dass dieser Schwefel als solcher vorher nicht darin vorhanden war, wenigstens nicht in seiner ganzen Menge.

Die Lösung enthält ein Arsensulfid. Um dies zu erhalten, hat man das Ammoniak mit Salzsäure zu sättigen, wobei das Sulfid niederfällt; man sammelt es auf einem Filter, wäscht aus und trocknet es auf gewöhnliche Weise.

Ein Grm. dieses Niederschlags gab 3,75 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich zwischen Arsen und Schwefel das Aequivalentverhältniss von 1:5 berechnet.

Es ist dies also Fünffach-Schwefelarsen — AsS_5 .

Die Trennung durch die Säure ist das einzige Mittel, wie ich diesen Körper unverändert habe erhalten können. Es gelingt nicht durch Verjagen des Ammoniaks durch Wärme, denn das Ammoniak ist nicht nur, wie man annimmt, ein Lösungsmittel der Arsensulfide, sondern es wirkt, wenn auch in geringem Grade, ähnlich auf diese Körper ein, wie die fixen Alkalien. Diese Einwirkung selbst in der Kälte erfolgt, wenn das Ammoniak concentrirt ist. Es bilden sich Sulfosalze und zugleich oxydirte Arsenverbindungen; immer findet Schwefelwasserstoffentwicklung statt, wenn man diese Lösungen mit einer Säure behandelt. Diese Reaction wird verstärkt,

96 A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

wenn man in der Wärme operirt; wenn man, anstatt die ammoniakalische Flüssigkeit durch eine Säure zu fällen, nach Verjagung des Ammoniaks die Flüssigkeit zur Trockne eindampft, wie es in den Lehrbüchern der analytischen Chemie häufig empfohlen wird, so erhält man beim Schmelzen nicht Fünffach-Schwefelarsen, sondern einen viel arsenreichern, und in Folge dessen mehr gefärbten Körper. Das Pentasulfid hat während des Schmelzens auf die oxydirten Arsenverbindungen eingewirkt, was durch eine merkliche Entwicklung von schwefeliger Säure angezeigt wird.

Diese secundären Reactionen, denen man bis jetzt keine genügende Beachtung geschenkt hat, haben natürlich bei allen auf diese Weise ausgeführten Arsenbestimmungen Irrthümer veranlasst.

2. Einwirkung der Wärme auf arsenicirten Schwefel.

Die Wärme wirkt auf diesen Körper in demselben Sinne ein, wie das Ammoniak. Wenn man ihn in einer Thonretorte destillirt, so erhält man zuerst gewöhnlichen, schön gelb gefärbten Schwefel. Die Destillation geht einige Zeit fort, ohne dass die Farbe sich verändert; doch wird der überdestillirende Schwefel fortwährend unreiner, eine veränderliche, aber stets zunehmende Menge von Arsenverbindungen geht zugleich mit dem Schwefel in die Vorlage über, und wenn man die Destillation, ehe sie beendet ist, unterbricht, so hat man:

- 1) ein Destillat, bestehend aus mehr oder weniger mit Arsen vermengtem Schwefel, fest am Glase haftend; und
- 2) einen glasigen, durchscheinenden, hyazinthgelben Rückstand, welcher sich leicht von der Retorte löst.

Unterwirft man die erst übergegangenen Producte einer zweiten Destillation, so erhält man von Neuem reinen Schwefel, dann arsenicirten Schwefel, und zuletzt einen glasigen Rückstand, ähnlich dem ersten.

Die Zusammensetzung dieses Rückstandes ist verschieden, je nachdem man die Destillation früher oder

A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 97

später unterbricht. Geschieht dies in dem Augenblicke, wo der überdestillirende Schwefel sich merklich zu färben anfängt, so ist der bleibende Rückstand vollständig oder fast vollständig in Ammoniak löslich, und der geringe Rest, wenn überhaupt einer bleibt, ist gewöhnlicher Schwefel.

Jener Rückstand besteht dann ganz oder fast ganz aus Fünffach-Schwefelarsen.

Ist aber die Destillation weiter fortgesetzt, so ist er nicht mehr derselbe, man erkennt leicht, dass das Fünffach-Schwefelarsen durch andere Producte ersetzt ist.

In der That, unterwirft man den Rückstand von Pentasulfid einer neuen Destillation, so destillirt nicht das Pentasulfid über.

Die ersten Producte, welche in die Vorlage übergehen, sind sehr reich an Schwefel. Sie haben verschiedenes Aussehen; anfangs sind sie undurchsichtig und hellgelb, ziemlich von der Farbe des Schwefels, aber trüber; die folgenden sind durchscheinend und ähneln dem Bernstein. Sie haften fest am Glase.

Nach diesen Producten erhält man bei weiterm Fortsetzen der Destillation eine glasige Masse von sehr schönem Aussehen, deren Färbung zwischen hyazinthgelb und rubinroth variiren kann.

Die Zusammensetzung dieser Substanz ist verschieden, je nachdem die Destillation ausgeführt ist.

Aus zahlreichen Analysen darf ich schliessen, dass sie je nach der Färbung 3—5 Aequivalente Schwefel auf das Aequivalent Arsen enthalten.

Aus der Bildungsweise aller dieser Körper erkannte ich, dass alle durch Zersetzung des Fünffach-Schwefelarsens entstanden sind; da jedoch diese Zersetzung bis jetzt noch nicht besprochen ist, so ging ich, um diese Thatsache ausser Zweifel zu stellen, darauf aus, dieselben Producte mittelst eines nach bekanntem Verfahren bereiteten Fünffach-Schwefelarsens darzustellen. Zu diesem Zweck fällte ich eine Portion krystallisirtes Schwefelarsen-Schwefelnatrium mit Salzsäure; der erhaltene Niederschlag

98 A. Gölis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

wurde gewaschen, dann sorgfältig getrocknet und endlich destillirt.

Nun verhielt sich dieses Fünffach-Schwefelarsen ganz ebenso wie das direct aus Schwefel erhaltene.

Die Destillation gab mir die schon erwähnten beiden schwefelreichen Producte und der Rest, welcher in der Retorte zurückblieb, sah genau aus wie der Rückstand beim vorhergehenden Versuche.

Dieser Rückstand wurde analysirt: 1 Grm. gab 3,36 Grm. schwefelsauren Baryt oder 46,14 p.C. Schwefel. Das Aequivalentverhältniss war = 1 : 4,01.

Die Resultate dieses Versuchs liessen mich einen Augenblick an das Vorhandensein eines Schwefelarsens von der Formel AsS_4 denken, aber ich habe auf diese Annahme verzichtet in Anbetracht folgender Ergebnisse:

Der Rückstand, zum zweiten Male destillirt, gab noch eine kleine Menge arsenicirten Schwefel, die ich vernachlässigte, und glasige Producte, welche ich zu drei Partien sammelte.

Diese drei Producte gaben bei der Analyse folgende Resultate bei Anwendung von 1 Grm. Substanz:

	gefundener schwefelsaurer Baryt	Schwefel in p.C.	Aequivalent- Verhältniss
Erstes Destillat . . .	3,211	44,08	1 : 3,75
Zweites „ . . .	2,990	41,01	1 : 3,25
Rückstand oder Rest	2,900	39,77	1 : 3,09

Der Rückstand dieser Operation, von Neuem destillirt, änderte seine Zusammensetzung nicht.

Diese Analysen zeigen, dass das Fünffach-Schwefelarsen sich unter dem Einfluss der Wärme spaltet in Dreifach-Schwefelarsen, in arsenhaltigen Schwefel und in Schwefel:



Hätte sich eine Schwefelverbindung AsS_4 gebildet, so würde diese dieselbe Spaltung erleiden.

Ich sagte, dass diese Arsensulfide verschiedenes Ansehen haben, das eine ist durchscheinend, das andere un-

A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 99

durchsichtig. Ich untersuchte nun, in welchen Verhältnissen der Schwefel in diesen Producten enthalten sei.

Ein Grm. des durchscheinenden Products auf die gewöhnliche Weise behandelt, gab 5,09 Grm. schwefelsauren Baryt = 62,82 p.C. Schwefel oder das Aequivalentverhältniss von 1 Arsen auf 10,51 Schwefel. Dieser Körper war elastisch und nicht pulverisirbar.

Das undurchsichtige Product bestand zum grössten Theil aus gewöhnlichem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel.

Der unlösliche Theil bildete ein Pulver, welches beim Trocknen auf dem Wasserbade zusammenbackte, dabei durchscheinend und elastisch wurde.

Die Analyse zeigte, dass diese Substanz viel reicher an Schwefel war, als das durchscheinende, vorher geprüfte Product: 1 Grm. gab 8,22 Grm. schwefelsauren Baryt oder 85,32 p.C. Schwefel oder das Aequivalentverhältniss 1 : 27,28.

Ich gehe hier auf diese Zahlen nicht näher ein und stelle keine Formeln auf; ich begnüge mich, die Resultate meiner Versuche mitzutheilen und behalte mir vor, sie später zu erläutern.

Der Augenschein lehrt, dass diese geschwefelten Körper den im Anfang der Untersuchung angewandten völlig gleichen, die ich mit dem Collectivnamen: arsenicirter Schwefel bezeichnete, Producte, welche man direct erhält, wenn man Arsen mit einem Uberschuss von Schwefel zusammenschmilzt; dieser Benennung werde ich mich auch bei den Untersuchungen bedienen, welche den Gegenstand des folgenden Paragraphen bilden.

8. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf arsenicirten Schwefel.

Ich erwähnte, dass der arsenicirte Schwefel eine gelbe, dem gewöhnlichen Schwefel ähnliche Substanz sei.

Aufangs weich und elastisch wie Kautschuk, geht sie nach ihrer Darstellung gar bald in einen andern Zustand über. Zuerst nimmt sie das Aussehen und die Steifheit von Horn an, und zwar beginnt die Veränderung an der

100 A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

Oberfläche und verbreitet sich langsam von aussen nach innen.

Will man die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf diese Substanz, während sie noch elastisch ist, untersuchen, so kann man sie geradezu in dem Kolben, der zur Darstellung gedient hat, damit behandeln; dann aber ist die Durchdringung schwierig und die Behandlung dauert lange. Man operirt, wie Versuche mir gezeigt haben, rascher, wenn man den Schwefelkohlenstoff auf ein bestimmtes Gewicht der vorher geschmolzenen und mit der Scheere in möglichst kleine Stücke zerschnittenen Substanz einwirken lässt.

In Berührung mit Schwefelkohlenstoff löst sie sich theilweise, und die Flüssigkeit sättigt sich mit Schwefel, indem sie eine gelbe Farbe annimmt. Nach drei oder vier gleichmässigen Behandlungen färbt sich der Schwefelkohlenstoff nicht mehr merklich, und man könnte seine Einwirkung als beendet ansehen. Jedoch ist die Masse noch sehr reich an Schwefel, aber der Schwefelkohlenstoff wirkt nicht mehr wie zu Anfang des Versuchs. Wie oft man auch die Behandlungen wiederholt, das Lösungsmittel entzieht der Masse immer noch ein wenig Schwefel, aber es sättigt sich nicht mehr damit; die gelösten Mengen stehen nicht mehr im Verhältniss zu denen der angewandten Lösungsmittel; es ist keine Lösung mehr, es hat eine Veränderung statt gefunden.

Die Folge dieser Thatsache ist, dass der Gehalt an Schwefel in dem Product bedeutend variiren kann, je nachdem das Auswaschen mehr oder weniger lange fortgesetzt ist, und dass man, wenn es eine feststehende Zusammensetzung hat, diese nicht bestimmen kann.

Die Menge des gelösten Schwefels ist desto grösser, je länger die Berührung der Substanz mit Schwefelkohlenstoff gedauert hat; aber bei derselben Menge Flüssigkeit und derselben Berührungsdauer scheint sich diese Menge zu vermindern in dem Maasse, als die Substanz an Schwefel ärmer wird.

Die mit Schwefelkohlenstoff behandelte, gesammelte und getrocknete Masse fährt wahrscheinlich fort, sich von

A. Gólis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 101

selbst zu verändern; aber diese Veränderung ist eine sehr langsame, und länger als ein Jahr aufbewahrte Proben gaben bei neuem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff nur unbedeutende Spuren Schwefel ab.

Die rohe Mischung, d. h. die, aus welcher der gewöhnliche Schwefel durch Schwefelkohlenstoff noch nicht ausgezogen ist, scheint viel veränderlicher zu sein. Man kann dies mit dem Verhalten des Schwefels vergleichen. Man weiss in der That, dass der geschmolzene und elastische Schwefel sich rasch in den gewöhnlichen Schwefel verwandelt, während derselbe geschmolzene, in Schwefelkohlenstoff unlösliche und mit diesem behandelte Schwefel sich lange ohne Veränderung bei gewöhnlicher Temperatur halten kann.

Jedoch geschieht die Umsetzung der arsenhaltigen Substanz langsamer als die des Schwefels. Ich hob von jener eine Masse von ungefähr 300 Grm. vierzehn Monate lang auf; nach Verlauf dieser Zeit war sie hart, spröde, glasig und leicht zu pulverisiren. Ihr Pulver war schön citrongelb. Mehrere Male mit dem fünffachen Gewicht Schwefelkohlenstoff behandelt, gab dies Pulver eine beträchtliche Menge Schwefel an das Lösungsmittel ab, und nach vier Behandlungen schien es erschöpft, aber der unlösliche Rückstand war noch reich an Schwefel und Ammoniak schied daraus noch viel Schwefel ab.

Ein Grm. dieses Rückstandes gab 4,87 Grm. schwefelsauren Baryt; er enthielt also 66,80 p.C. Schwefel, was nach Berechnung des Arsens durch Differenz das Äquivalentverhältniss von 1 Arsen auf 9,27 Schwefel geben würde.

Man erstaunt unwillkürlich über die Aehnlichkeit dieses Resultats mit denen, welche die Analyse des durchscheinenden, schwefelreichen, durch Destillation des Fünffach-Schwefelarsens erhaltenen Products ergab. Dies Product, völlig gleich dem, welches mich jetzt beschäftigt, hatte das Verhältniss 1:10,51 ergeben, Zahlen, die 1:9,27 sehr nahe stehen.

102 A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

Wenn die Einwirkung der Zeit im arsenicirten Schwefel eine ähnliche Veränderung bewirken kann, wie Wärme- und Ammoniak, d. h. eine Spaltung in Fünffach-Schwefelarsen und Schwefel, so ist doch, wie man sieht, diese Umsetzung eine sehr langsame, da sie ja nach 14 Monaten lange noch nicht beendet war.

Aber dies ist nicht die einzige Folgerung, die man aus den obigen Thatsachen ziehen kann.

Die Natur der so eben besprochenen Verbindung kann andre Fragen anregen; man kann fragen, ob sie eine chemische Verbindung oder ein mechanisches Gemenge ist.

Ist sie eine chemische Verbindung, so sind die constituirenden Elemente durch sehr schwache Kräfte vereinigt und haben grosses Bestreben, sich zu trennen.

Ist sie ein Gemenge, so kann man nach den angeführten Thatsachen annehmen, dass dasselbe aus Fünffach-Schwefelarsen und einer allotropischen Modification des Schwefels, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und veränderlich durch Ammoniak, bestehen würde.

Beide Hypothesen waren gleich annehmbar.

In meinen ersten Analysen dieser Körper war ich oft auf das Aequivalentverhältniss von 1 Arsen auf 18—20 Schwefel gestossen. Nun hat Berzelius gerade die Existenz eines Arsensulfids von der Formel AsS_{18} angenommen; und nach diesem Chemiker würde sich diese Verbindung durch Spaltung der neutralen Schwefelarsen-Schwefelalkalien AsS_5 3MS in Gegenwart von Alkohol bilden. Jetzt schien mir die Frage entschieden, und ich glaubte die Schwefelverbindung AsS_{18} unter neuen Umständen erhalten zu haben. Leider konnte ich die Verbindung von Berzelius nicht wieder gewinnen; ich sammelte sorgfältig Krystalle, aber nachdem ich sie untersucht hatte, sah ich, dass sie aus Schwefel, mit veränderlichen Mengen Arsensulfid gemengt, bestanden. Die Trennung kann sofort durch Schwefelkohlenstoff bewirkt werden, welcher den Schwefel löst und das Arsensulfid zurücklässt.

A. Góllis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 103

Ich konnte mich also nicht auf die Existenz dieser Verbindung stützen, um die der meinigen zu behaupten, da ich beide ja nicht vergleichen konnte. Wenn diese letztere als bestimmte Verbindung existirt, so kann man daraus ihre Eigenschaften herleiten, ohne eine Analogie zu Hülfe zu nehmen. Ich komme später noch einmal hierauf zurück.

Ehe ich jedoch meine Betrachtungen über diesen Körper beschliesse, habe ich noch die zweite Annahme zu prüfen, die nämlich, dass man ihn als ein Gemenge von Fünffach-Schwefelarsen und einer besondern Modification des Schwefels betrachten könne.

Die Existenz eines solchen Gemenges wäre sehr wohl zulässig. Schon 1851 habe ich in einer Abhandlung, die ich in Gemeinschaft mit Fordos schrieb, ein ähnliches Gemenge besprochen, welches lange Zeit fälschlich als eine besondere Schwefelverbindung des Stickstoffs angesehen war.¹⁾ Diese Vorstellung schien mir also annehmbar.

Die bis jetzt ausgeführten Versuche waren jedoch nicht genügend, um meine Zweifel aufzuklären, ich stellte also neue an, deren Details ich jetzt geben werde.

1) Nach dem Zustande, in welchem man den Schwefel nach dem Zusammenschmelzen mit dem Arsen vorfindet, muss man annehmen, dass, wenn sich überhaupt eine allotropic Modification des Schwefels bildet, diese der elastische Schwefel ist.

Nun ist diese in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification eine der am wenigsten beständigen; man braucht sie nur einige Augenblicke auf einer 100° übersteigenden Temperatur zu erhalten, um sie in gewöhnlichen Schwefel zu verwandeln. Diese Umsetzung findet sogar statt, wenn man sie einige Zeit auf der Temperatur von kochendem Wasser erhält. Ich habe diesen Versuch mit der zu prüfenden Substanz auf verschiedene Art wiederholt, habe sogar mit Hülfe eines Oelbades die Temperatur auf 120° und 140° gesteigert, ohne das gesuchte Resultat zu erhalten;

¹⁾ Ann. Ch. Phys. [3] 32, 385.

die vorher gepulverte Substanz fing an zu schmelzen, und ihre Farbe wurde etwas intensiver, aber, nach dem Erkalten aus der Röhre genommen und von neuem gepulvert, färbte sie den Schwefelkohlenstoff durchaus nicht, und bei Verdampfung der Flüssigkeit erhielt ich dieselben Resultate, wie bei der nicht behandelten Substanz, d. h. nur unbedeutende Spuren von Schwefel.

Zur Controle wurde dieselbe Substanz mit Ammonflüssigkeit behandelt, dies Reagens schied beträchtliche Mengen Schwefel ab.

2) Berthelot hat gezeigt,¹⁾ dass der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel in Berührung mit Schwefelwasserstoff nach einigen Stunden in gewöhnlichen Schwefel verwandelt wird. Ich brachte nun eine kleine Menge der Substanz gut gepulvert in ein Fläschchen, welches eine gesättigte und frische Lösung von Schwefelwasserstoff enthielt. Die Mischung wurde in gut verstopfter Flasche vier Tage hingestellt, nach Verlauf dieser Zeit auf ein Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet etc. und dann von Neuem mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Sie gab nur unbedeutende Spuren Schwefel ab, die offenbar von der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs selbst und von der geringen Veränderung des Schwefelwasserstoffs durch die Luft herrührten, die nicht vollständig vermieden werden konnte.

Die negativen Resultate dieser beiden Versuche laufen der Vorstellung von einem Gemenge offenbar zuwider, oder man müsste zugeben, dass die Gegenwart des Arsensulfids dem modificirten Schwefel eine verhältnissmässige Beständigkeit mittheile, die der auf jede andere Weise dargestellte unlösliche Schwefel durchaus nicht zeigt.

Andrerseits führt die Constanz gewisser Resultate und der Umstand, dass man bei sehr verschiedenen Versuchen einander sehr nahe stehende Zahlen erhält, zu der Annahme einer chemischen Verbindung; in diesem Falle

¹⁾ Ann. Ch. Phys. [3] 49, 442.

müsste diese Verbindung durch eine noch ungewöhnliche Formel bezeichnet werden, wahrscheinlich AsS_{10} .

Aber das würde kein Hinderniss sein, denn solche complicirte Verbindungen, die vor zwanzig Jahren noch fremdartig erscheinen konnten, werden mit den modernen Ansichten viel leichter annehmbar, da ja nichts im Wege stehen würde, sie als ein Fünffach-Schwefelarsen zu betrachten, in welchem das Schwefelmolekül durch Verdichtung von zwei Aequivalenten des gewöhnlichen Schwefels gebildet würde.

Ich wäre an und für ganz geneigt, diese Ansicht anzunehmen. Doch halte ich die Erscheinungen für complicirter, und ich glaube, dass sich unabhängig von der Verbindung AsS_{10} stets eine wechselnde Menge von beigemengtem allotropischen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel bildet, und so erkläre ich mir den höheren Schwefelgehalt, welchen ich zuweilen erhalten habe.

Um nun die Betrachtungen über diese letzten Körper, über deren Natur noch einige Zweifel zurückbleiben können, kurz zusammenzufassen, so sieht man, dass, wenn man nur die daraus hergeleiteten Verbindungen berücksichtigt, die Einwirkung des Schwefels auf Arsen in den beiden bis jetzt erörterten Fällen eine sehr einfache ist. Arbeitet man mit überschüssigem Metall, so erhält man Zweifach-Schwefelarsen, herrscht der Schwefel vor, so erhält man Fünffach-Schwefelarsen.

Es bleibt mir noch übrig zu untersuchen, was geschieht, wenn der Schwefel und das Arsen innerhalb der durch diese beiden äussersten Verbindungen angegebenen Gewichtsgrenzen auf einander einwirken.

In diesem Falle erhält man Gemenge jener beiden Arsensulfide und des Dreifach-Schwefelarsens, welches auch, wie ich gezeigt habe, durch Spaltung des Fünffach-Schwefelarsens entstehen kann. Diese Gemenge sind sehr schön, je nach dem Verhältniss ihrer Bestandtheile verschieden, gefärbt; zu diesen Gemengen gehören das künstliche Realgar oder sächsisches Operment und das Arsenrubin.

Ich werde mich mit diesen Körpern, die ich direct habe darstellen können, jetzt beschäftigen; aber anstatt wie bisher durch Synthese vorzugehen, und die dargestellten Verbindungen, von ihren Elementen ausgehend, zu beschreiben, werde ich die Resultate anführen, welche ich durch Analyse der Handelsproducte gefunden habe. Meine bisherige Untersuchung über die directe Einwirkung des Schwefels auf Arsen wird das Verständniss aller Einzelheiten ihrer Darstellung erleichtern.

Das Operment des Handels oder künstliches Realgar.

Das Operment des Handels oder künstliches Realgar ist eine schöne Substanz, die in Stücken von ungleicher Grösse vorkommt, von glänzend rother, etwas ins Orange fallender Farbe, welche bei den einzelnen Proben etwas verschieden nüancirt ist; ihr Bruch ist muschlig und ihre Masse homogen; zuweilen ist sie in dünnen Blättchen durchsichtig.

Dieser Körper, der in mehreren Industriezweigen Anwendung findet, und dessen Verbrauch heute ziemlich bedeutend ist, ist früher niemals in Frankreich fabricirt worden; er kam aus Sachsen und Schlesien zu uns, aber seit dem Kriege producire ich ihn in meinem Hüttenwerk zu Villeneuve-la-Garenne bei Saint-Denis, und im Jahre 1872 konnte ich gegen 100,000 Kilogramm., die den schönsten Sorten der deutschen Fabrikate durchaus nicht nachstehen, in den Handel bringen.¹⁾

In Bezug auf die Natur dieses Körpers herrscht noch die grösste Ungewissheit. Mehrere Chemiker haben ihn analysirt, jedoch einander widersprechende Resultate

¹⁾ Trotzdem werden gegenwärtig, abgesehen von den Privat-Arsenwerken Sachsens und Schlesiens, aus den kaiserlichen Hüttenwerken bei Freiberg in Sachsen, nach gefälliger Mittheilung des Directors derselben, des Herrn Geheimen Bergrath Ihle, jährlich noch gegen 800,000 Kilo jenes Fabrikats in den Handel gebracht und zum grössten Theile nach Frankreich abgesetzt.

A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 107

gefunden. Er enthält zuweilen $1\frac{1}{2}$ —2 p.C. arsenige Säure beigemischt, die man mit kochendem Wasser ausziehen kann, und man weiss, dass der Rückstand nach dieser Behandlung nur Schwefel und Arsen enthält; aber die relativen Mengen dieser beiden Elemente hat man nicht feststellen können.

Laugier hat ein Product von rubinrother Farbe analysirt, welches 43,82 p.C. Schwefel enthielt. Meine Bestimmungen ergaben einen schwankenden Gehalt von Schwefel, aber immer unter dieser Zahl.

Folgende Tabelle giebt die hauptsächlichsten Resultate meiner Analysen und die daraus berechneten Verhältnisszahlen:

	gefundener schwefels. Baryt	Schwefel in p.C.	Verhältniss des As zu S.
Blass hellrothes Handelsproduct .	2,580	35,10	1 : 2,58
Lebhaft rothes Handelsproduct .	2,685	36,38	1 : 2,73
Lebhaft rothes (in dünnen Blättchen durchsichtiges) Handelsproduct	2,691	36,91	1 : 2,74
Lebhaft rothes (in dünnen Blättchen durchsichtiges) Handelsproduct	2,760	37,03	1 : 2,75
Rubinrothes und durchscheinendes Handelsproduct	2,958	40,50	1 : 3,10

Alle diese Producte enthalten viel mehr Schwefel als das natürliche Realgar, welches nur 29,91 p.C. enthält; ihre Zusammensetzung nähert sich mehr der des Anripiments, welches in p.C. enthält:

Schwefel	39,09
Arsen	60,97
	<hr/>
	100,00.

Aber sie dürfen nicht mit diesem verwechselt werden, denn alle ihre Eigenschaften lassen schliessen, dass es keine bestimmten Producte sind. Da sie äusserlich verschieden sind und die Analysen verschiedene Resultate ergeben, so muss man sie als Gemenge betrachten, und die Analysen, denen ich diese Substanzen unterworfen habe, stellen dies auch unzweifelhaft fest.

108 A. Gólis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

Die Einwirkung von Ammoniak allein würde schon genügen, diese Frage zu entscheiden. In der That trennt dies Reagens dieselben in zwei Substanzen von verschiedenem Gewicht, in eine unlösliche und eine lösliche.

20 Gramm von jeder in obiger Tabelle erwähnten Substanz gaben mit Ammonflüssigkeit behandelt, eine gelb gefärbte Flüssigkeit und einen Rückstand, welcher bei den einzelnen Proben wog:

1)	5,73	Gramm.
2)	5,59	„
3)	5,25	„
4)	4,90	„
5)	3,10	„

Dieser Rückstand war Zweifach-Schwefelarsen, As_2S_2 , undurchsichtig und korallenroth.

Die mit verdünnter Salzsäure behandelte Lösung gab einen gelbrothen Niederschlag, sehr leicht von dem hellgelb gefärbten Niederschlage von Fünffach-Schwefelarsen zu unterscheiden.

Ein Grm. dieser Substanz, im Oelbade getrocknet, gab 3 Grm. schwefelsauren Baryt oder 41,10 p.C. Schwefel oder in Verhältnisszahlen 1 : 3,33; sie ist also ein Gemenge von Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen.

Geschmolzen und dann destillirt gab dieselbe Substanz folgende Resultate:

Zuerst setzte sich im Halse der Retorte etwas Schwefel ab; aber diese Erscheinung, die wahrscheinlich von einer geringen Menge im Apparat eingeschlossener Luft herrührte, hörte bald auf, und die Masse destillirte jetzt gleichmässig über.

Das Product theilte ich in drei Theile. Gleich zu Anfang, ehe die einzelnen Partien gesondert gesammelt worden, beobachtete ich ein Kügelchen von Zweifach-Schwefelarsen von der Grösse eines Stecknadelknopfes, welches sich isolirt hatte.

Ich gebe hier die Resultate der Analyse von 1 Grm. von jedem dieser drei Theile:

A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen. 109

	Gefundener schwefels. Baryt	Schwefel in p.C.	Verhältniss des As zu S
Erstes Destillat	2,846	39,05	1 : 2,99
Zweites „	3,162	43,80	1 : 3,71
Rückstand in der Retorte	2,945	40,40	1 : 3,19

Diese Resultate sind leicht zu erklären, wenn man dabei auf das, was ich über die Destillation der verschiedenen Arsensulfide gesagt habe, Rücksicht nimmt, und wenn man die aus diesen drei Analysen berechneten Verhältnisszahlen mit denen des anfangs erwähnten, durch Fällung der ammoniakalischen Lösung erhaltenen Products vergleicht.

In dem ersten Destillat befindet sich das Trisulfid mit Spuren von Bisulfid gemengt, was das Verhältniss von 1 : 3 auf 1 : 2,99 herabdrückt.

Im zweiten Product befindet sich das Dreifach-Schwefelarsen mit einer kleinen Menge Schwefel oder vielmehr arsenicirtem Schwefel gemengt, der von der Zersetzung des Fünffach-Schwefelarsens herrührt; dies hebt das Verhältniss von 1 : 3 auf 1 : 3,71.

Im letzten Product nähert sich das Trisulfid wieder der Reinheit.

Durch Destillation des rothen Operments des Handels erhielt ich ganz ähnliche Resultate, wie bei den mit Hülfe des Ammoniaks ausgeführten Analysen.

Ich destillirte 500 Grm. Realgar des Handels von lebhaft rothem Farbenton.

Das erste Destillat, ungefähr der vierte Theil der ganzen Masse, bestand zum grössten Theil aus Zweifach-Schwefelarsen. Die übrigen drei Viertel fing ich in einer andern Vorlage auf und unterwarf sie von Neuem der fractionirten Destillation.

Zu Anfang dieser zweiten Destillation bedeckte sich der Hals der Retorte wieder mit unbedeutenden Spuren Schwefel.

Jeder der Theile wurde analysirt und gab folgende Resultate:

110. A: Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

	Gefundener schwefels. Baryt	Schwefel in p.C.	Verhältniss von As zu S.
Erstes Product	2,98	40,87	1 : 3,24
Zweites ..	3,03	41,70	1 : 3,85
Drittes ..	2,99	40,87	1 : 3,24
Viertes ..	2,93	40,19	1 : 3,14

Wie man sieht, ähneln diese Resultate denen, welche ich mit dem aus der ammoniakalischen Lösung abgeschiedenen Körper erhalten hatte.

In beiden Fällen bleibt nach Abscheidung des Zweifach-Schwefelarsens nur Dreifach-Schwefelarsen mit sehr geringen Mengen Fünffach-Schwefelarsen gemengt zurück.

Das Realgar des Handels kann also als ein Gemenge von Zweifach- und Dreifach-Schwefelarsen angesehen werden und zwar von 2 Aequivalenten Trisulfid auf 1 Aequivalent Bisulfid, da das Fünffach-Schwefelarsen sich nur in veränderlichen Mengen, welche jedoch 10 p.C. nicht übersteigen, darin befindet.

In einem solchen Gemenge ($2AsS_3, AsS_2$) würden Arsen und Schwefel im Verhältniss von 1 : 2,66 stehen, und diese Zahlen ergaben ja ungefähr die Proben Realgar des Handels, deren Analysen ich oben angeführt habe.

Obwohl die beiden Arsensulfide, aus denen das Handelsoperment oder Realgar zusammengesetzt ist, in einfachen Atomverhältnissen vereinigt sind, so sind doch diese Verhältnisszahlen offenbar rein zufällig, und ich betrachte nichts desto weniger dies Product als ein Gemenge, obwohl dasselbe immer in fast stabilen Verhältnissen auftritt.

Es ist also leicht darzustellen. Schmilzt man nun in dem oben angegebenen Verhältniss ein Gemenge dieser beiden für sich dargestellten Sulfide zusammen, so erhält man ein schönes Product, welches alle die Eigenschaften der besten Sorten des Operments besitzt.

Die Fabrikation der verschiedenen Arsenproducte, wie sie in Deutschland ausgeführt wurde, erhielt ums Jahr 1810 durch Héron de Villefosse eine gewisse Aus-

dehnung.¹⁾ Die Stellung dieses Ingenieurs, der damals die Gruben und Hüttenwerke der eroberten Länder beaufsichtigte, gestattete ihm, die Apparate, die man damals zu Geyer in Sachsen und zu Reichenstein in Schlesien angewandte, genau zu beschreiben. Jedoch blieben trotz seiner ausführlichen Beschreibungen noch einige Punkte unklar, die bis jetzt eine zweckmässige Anwendung derselben verhinderten.

Die von Héron de Villefosse beschriebenen Apparate, als zur Darstellung des deutschen Realgars dienend, bestehen aus einem Galseurofen, in dem zwei Reihen Thonretorten aufgestellt sind. Die Masse, mit welcher diese Retorten zu zwei Dritteln gefüllt werden, besteht aus einem Gemenge von Arsenkies und Eisenkies.

Die Feuerung, anfangs vorsichtig geleitet, wird acht Stunden lang unterhalten. Hierauf lässt man den Apparat erkalten, nimmt das Product heraus und schmilzt es, so dass man eine homogene Masse bekommt.

Héron de Villefosse sagt ferner, dass man dies Gemenge von Kiesen durch ein andres Gemenge, bestehend aus drei Theilen gepulvertem Arsenik und zwei Theilen rohem Schwefel ersetzen könne. Hier passirt ihm jedoch ein Irrthum oder eine Verwechslung. Wenn man unter der Bezeichnung: „gepulvertes Arsen“ metallisches Arsen versteht, so ist die Bezeichnung genau und man kommt mit einer solchen Mischung vollständig zum Ziel; aber es scheint nicht so zu sein; Héron de Villefosse spricht nämlich in seiner Beschreibung ohne Unterschied von gepulvertem Arsen oder arseniger Säure. Daraus muss man schliessen, dass er sich in der ursprünglich angewandten Masse geirrt hat, denn man würde mit Schwefel gemengte arsenige Säure in den beschriebenen Apparaten nicht behandeln können, ohne die Arbeitsräume mit so bedeutenden Mengen schwefliger Säure anzufüllen, dass alles Arbeiten unmöglich sein würde.

¹⁾ De la richesse minérale, etc. von Héron de Villefosse. 1810. Zweite Auflage, 1819 in 3 Bänden.

112 A. Gélis: Einwirkung des Schwefels auf Arsen.

Nun entsteht aber nichts dergleichen bei der von Héron de Villefosse beschriebenen Operation; die sich entwickelnde Gasmenge ist schon deshalb sehr gering, weil die Vorlagen nur einige kleine Oeffnungen erhalten, die sich jedoch zu rasch verstopfen, um alle die gasartigen Producte, die sich nach seiner Behauptung in den ersten Augenblicken der Operation bilden, herauszulassen.

Die von Héron de Villefosse angegebenen Gewichtsmengen kommen gleichfalls meiner Beweisführung zu Hülfe. Drei Theile metallisches Arsen und zwei Theile Schwefel entsprechen offenbar 1 Aequivalent Arsen auf $2\frac{1}{3}$ —3 Aequivalente Schwefel, und ich habe gezeigt, dass in diesem Verhältniss ungefähr sich diese beiden Körper zu dem Realgar vereinigen.

Wollte man es mit arseniger Säure darstellen, so müsste das Verhältniss ein ganz andres sein, denn der Schwefel hätte sich nicht nur mit dem Arsen zu verbinden, sondern auch mit dem Sauerstoff der arsenigen Säure, und 1 Theil arsenige Säure würde dann wenigstens $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefel erfordern.

Das Operment oder Realgar entsteht sehr leicht durch eine solche Mischung, aber es ist klar, dass man, um diesen Process anwenden zu können, sich eines ganz anderen Apparates als des von Héron de Villefosse angegebenen bedienen müsste; dieser müsste Gelegenheit geben, die Gase aufzufangen und sie zu benutzen. Ohne dies käme das Leben der Arbeiter in Gefahr und es fänden beträchtliche Verluste an Schwefel und Arsen statt, welche wiederum den Preis des Products erhöhen und den Process im Grossen auszuführen, unmöglich machen würden.

Das Operment oder das falsche Realgar fand früher nur sehr wenig Anwendung. Heutigen Tages wird es mehr benutzt, und sein Verbrauch nimmt jährlich in grossem Maasse zu. Es dient vorzüglich bei Verarbeitung der Wolle, und wird in der Weissgerberei mit Kalk gemengt als Rhusma verwendet.

Unächtcs Auripigment oder gelbes Operment.

Ehe ich meine Abhandlung schliesse, will ich noch einige Worte über ein andres Handelsproduct, über den „gelben Arsenik“ sagen, den man auch „gelbes Operment“ oder „unächtcs Auripigment“ nennt.

Dieser Körper gehört eigentlich nicht in diese Untersuchung, denn er lässt sich durch directe Einwirkung des Schwefels auf Arsen nicht darstellen, und man kann ihn eigentlich auch kein Arsensulfid nennen; aber er kommt wie das Realgar aus Deutschland und wird in denselben Hüttenwerken dargestellt. Andererseits hat man ihn oft mit dem Dreifach-Schwefelarsen oder Auripigment verwechselt, und aus diesen verschiedenen Gründen darf ich mich hier wohl damit beschäftigen.

Dies Product stellt man durch Einwirkung des Schwefels auf arsenige Säure dar, es findet jedoch nur wenig Anwendung.

Das unächte Auripigment findet sich im Handel in compacten Massen, schön gelb, oft ins Orange übergehend und fast undurchsichtig. Diese Massen haben den glasierten Glanz wie die arsenige Säure und bestehen, wie diese, aus auf einander liegenden Schichten von verschiedenem Farbenton, welche auf den ersten Blick die verschiedene Zusammensetzung des Körpers und seine Darstellungsweise durch Sublimation anzeigen.

Dieser Körper ist nichts andres als arsenige Säure, durch ein Arsensulfid gefärbt; die Analyse desselben ist leicht durch kochendes Wasser auszuführen, welches die arsenige Säure löst und das Sulfid ungelöst zurücklässt.

Gouibourt fand, dass er 94 p.C. arsenige Säure und nur 6 p.C. Arsensulfid enthielt. Bei meinen Versuchen fand ich, dass die Menge Arsensulfid je nach der Farbe zwischen 5 und 20 p.C. schwankte.

Es blieb nun noch übrig, zu bestimmen, welchem Arsensulfid dieser Körper seine Färbung verdanke; denn Guibourt hatte sich diese Frage nicht gestellt. Es wurde

mir nicht schwer, festzustellen, dass das durch kochendes Wasser abgeschiedene Arsensulfid Zweifach-Schwefelarsen ist. Uebrigens konnte ich dies Resultat vorhersehen, da das Zweifach-Schwefelarsen das flüchtigste von allen Arsensulfiden ist.

Die Darstellung des unächten Auripigments ist von Héron de Villefosse genau angegeben. Ich kann bestätigen, dass die von ihm angegebenen Gewichtsmengen sehr gute Resultate liefern. Diese Angaben waren öfter angezweifelt; man fand die Menge des Schwefels zu gering, da man von der falschen Ansicht ausging, dass das Product als Triarsensulfid zu betrachten sei. Wir wissen jetzt, dass das auf trockenem Wege gewonnene Dreifach-Schwefelarsen ihm weder äusserlich noch in seiner Zusammensetzung gleicht.

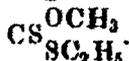
Ueber gemischte Aether der Xanthogensäure;

von

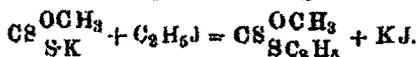
F. Salomon.

Um in der Kenntniss über die Aether der Sulfokohlensäuren einen gewissen Abschluss zu erlangen, schien es mir wünschenswerth, auch die gemischten Aether derselben einer Untersuchung zu unterziehen, und habe ich zu diesem Zweck in Gemeinschaft mit Herrn Manitz die Methyläthyläther und den Dimethyläther der Xanthogensäure dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Schon früher (Dies. Journ. 7, 250) habe ich darauf hingewiesen, dass je nach der Stellung des Methyls am S, oder O, zwei gemischte Aether der Xanthogensäure denkbar sind, welchen die Formeln $\text{CS} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ und $\text{CS} \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ entsprechen würden. E. Mylius, (Ber. Berl. chem. Ges. 6, 312) hat ähnliche Verbindungen schon beschrieben.

I. Darstellung und Eigenschaften des Aethers

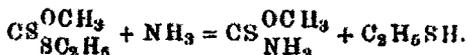


Behandelt man methylxanthogensaures Kali mit Jodäthyl oder Bromäthyl, so erhält man das Sulfo-carbonyloxymethylsulfäthyl, entsprechend folgender Gleichung:



Nach der Fällung mit Wasser und wiederholtem Fractioniren zeigt sich der Körper als eine dem gewöhnlichen Xanthogensäureäther in Farbe und Geruch sehr ähnliche Flüssigkeit von 184° Siedepunkt und 1,12 spec. Gewicht bei 18°.

Mit Ammoniak in weingeistiger Lösung behandelt, zerfällt der Aether in Methylxanthogenamid und Mercaptan:



Das Methylxanthogenamid ist der entsprechenden Aethylverbindung sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von Letzterer durch den Schmelzpunkt, welcher bei 43° liegt, während das gewöhnliche Xanthogenamid schon bei 38° schmilzt.

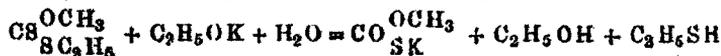
Stickstoffbestimmung.

0,8065 Grm. Substanz gaben 89,38 Cc. N., entspr. 0,0494 Grm. N = 16,1 p C. N.

Die Formel $\text{CS} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ verlangt 15,5 p.C.

In ganz anderer, als der erwarteten Weise, verlief die Einwirkung von Kaliumäthylat auf den Aether. Bekanntlich entsteht bei Einwirkung dieses Körpers auf den gewöhnlichen Xanthogensäureäther das Salz $\text{CO} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{array}$, es

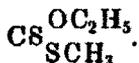
war also anzunehmen, dass hier das Salz $\text{CO} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{SK} \end{array}$ resultiren würde, gemäss der Gleichung:



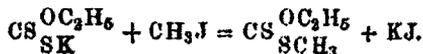
Führt man den Versuch aus, indem man dem mit Alkohol verdünnten Aether etwa das doppelte Volumen Kaliumalkoholat hinzumischt, so scheidet sich allerdings sehr bald ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz aus; die Kaliumbestimmung desselben ergab jedoch nur 27,2 p.C., während die Formel $\text{CO}_{\text{SK}}^{\text{OCH}_3} = 30,0$ p.C. verlangt.

Die Umsetzung war also in anderer Weise verlaufen, und da die Zahl 27,2 p.C. auf das Salz $\text{CO}_{\text{SK}}^{\text{OC}_2\text{H}_5}$ deutet, dessen Formel 27,1 p.C. K verlangt, so habe ich den Grund dieser Umsetzung untersucht und werde weiter unten näher auf diese Erscheinung eingehen.

II. Darstellung und Eigenschaften des Aethers



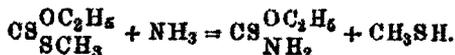
Diese Verbindung erhält man bei Einwirkung von Jodmethyl auf äthylxanthogensaures Kali:



Das durch wiederholte Destillation gereinigte Product, zeigte sich als dem vorher beschriebenen Aether in allen physikalischen Eigenschaften durchaus identisch. Der Siedepunkt lag bei 184° , das specifische Gewicht bei 18° betrug 1,129.

Das chemische Verhalten des Aethers, namentlich gegen Ammoniak, zeigte jedoch untrüglich, dass wirklich eine dem vorhin, S. 115, erwähnten Körper isomere Verbindung vorlag.

Behandelt man den Aether $\text{CS}_{\text{SK}}^{\text{OC}_2\text{H}_5} \text{SCH}_3$ mit Ammoniak in alkoholischer Lösung, so resultiren Xanthogenamid und Methylmercaptan, gemäss der Gleichung:



Das entstandene Xanthogenamid schmolz bei 38° .

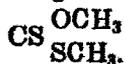
Die nach der Methode von Varrentrapp-Will angestellte N-bestimmung ergab:

12,9 p.C. N, berechnet für $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} = 13,3 \text{ p.C.}$

Versetzt man den Aether mit Kaliumalkoholat, so resultirt die Verbindung $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ entsprechend der Vor-

aussetzung, (gefunden 27,4 p.C., verlangt 27,1 p.C. K), indem zugleich Methylmercaptan auftritt. Chancel (Ann. chim. phys. 1852, Nr. 35) will durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kali und xanthogensaurem Kali einen Aether erhalten haben, welcher mit diesem identisch sein müsste. Seine Angaben über das Verhalten des Aethers sind im Allgemeinen richtig, jedoch gibt er den Siedepunkt etwas zu niedrig, bei 175°, an.

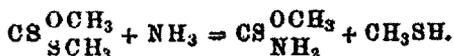
III. Darstellung und Eigenschaften des Aethers



Da über den Siedepunkt, das specifische Gewicht und das Verhalten dieses Aethers bis jetzt noch nichts bekannt war, so schien es wünschenswerth, denselben mit in die Vergleichung zu ziehen.

Man erhält den Dimethyläther bei Behandlung von methylxanthogensaurem Kali mit Jodmethyl¹⁾, als eine schwach gefärbte, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von 167 -- 168° Siedepunkt und 1,176 spec. Gewicht bei 18°.

Mit Ammoniak gibt derselbe Methylxanthogenamid und Methylmercaptan.



Das hier entstandene Methylxanthogenamid zeigte wieder den Schmelzpunkt 43°.

¹⁾ Bei der Darstellung der drei beschriebenen Aether verfährt man genau in derselben Weise, wie früher (dies. Journ. 6, 493) angegeben ist.

Stickstoffbestimmung:

0,3680 Grm. Substanz gaben 47,71 Co. N. red. =

0,0599 Grm. = 16,2 p.C. N.

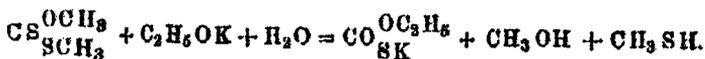
Die Formel $CS \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_3 \end{matrix}$ verlangt 15,5 p.C. N.

Die Zersetzung des Aethers mit Kaliumalkoholat lieferte ein Salz, welches sich durch die Analyse als $CO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SK \end{matrix}$ erwies, es war also auch hier die schon oben erwähnte Umsetzung eingetreten.

Es mag mir gestattet sein, die Versuche, welche ich angestellt habe, um dieser scheinbaren Anomalie auf den Grund zu kommen, hier darzulegen.

Die beobachteten Zersetzungen der beiden die Gruppe OCH_3 enthaltenden Aether $CS \begin{matrix} OCH_3 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$ und $CS \begin{matrix} OCH_3 \\ SCH_3 \end{matrix}$ mit Kaliumäthylat, liessen zunächst vermuthen, dass die Reaction in der Weise vor sich gehe, dass die Gruppe OC_2H_5 , welche in dem Kaliumalkoholat enthalten ist, an Stelle der Gruppe OCH_3 tritt.

Die Reaction verlief demnach wie folgt:



Um dieses zu beweisen, genügte jedoch die oben angeführte Zersetzung der beiden, die Gruppe OCH_3 haltenden Aether nicht, denn das Aethylsalz konnte ja beim Umkrystallisiren aus Alkohol gebildet sein.

Es war daher meine nächste Aufgabe, die Rohproducte, welche bei Behandlung der Körper $CS \begin{matrix} OCH_3 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$ und $CS \begin{matrix} OCH_3 \\ SCH_3 \end{matrix}$ mit Kaliumalkoholat entstanden, zu analysiren.

Analyse des rohen Salzes aus dem Dimethyläther:

0,386 Grm. Substanz gaben 0,236 K_2SO_4 entspr., 27,4 p.C. K.

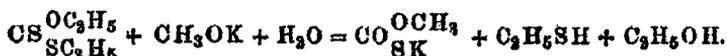
Analyse des rohen Salzes aus dem Aethylmethyläther:

1. 0,251 Grm. Substanz = 0,155 K_2SO_4 = 27,7 p.C. K.

2. 0,1825 " " = 0,112 K_2SO_4 = 27,5 " K.

Die Formel der Aethylverbindung $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ verlangt 27,1 und ist somit erwiesen, dass die Zersetzung wirklich in der oben angegebenen Gleichung ihren Ausdruck findet.

Um diese Reaction weiter zu verfolgen, unterwarf ich nun später die Aethyläther $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$ der Einwirkung von Kaliummethylat, denn es musste ja hier ein ähnlicher Vorgang eintreten:



In der That erhielt ich bei der Behandlung dieser Aether mit Kaliummethylat ein Salz, welches sich schon in den äusseren Eigenschaften von der Verbindung $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ unterschied. Der erhaltene Körper bildete büschelförmig vereinigte, mehr glasglänzende Nadeln, während das Salz $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ stets in dicht verfilzten, feinen, seideglänzenden Nadeln auftritt.

Kaliumbestimmung des rohen Salzes aus dem Aether $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$:

1. 0,323 Grm. Substanz gaben 0,220 Grm. K_2SO_4 , entspr. 30,5 p.C. K.
2. 0,578 " " " 0,377 " " " 29,6 " K.

Kaliumbestimmung des aus dem Aether $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ dargestellten rohen Salzes:

1. 0,2845 Grm. Substanz gaben 0,1880 K_2SO_4 = 29,69 p.C.¹⁾
2. 0,4125 " " " 0,2725 K_2SO_4 = 28,8 "

Die Verbindung $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SK} \end{smallmatrix}$ verlangt 30,0 p.C. Löst man jedoch dieses Methylsalz in heissem Alkohol, so

¹⁾ Die Zahlen fallen in der Regel zu niedrig aus, da das Kaliummethylat stets sehr stark gebräunt ist und der Farbstoff mit dem Salze zugleich ausgeschieden wird.

schiessen nach dem Erkalten Krystalle an, welche wieder die Form der Aethylverbindung zeigen.

0,320 Grm. Substanz ergaben 0,199 K_2SO_4 = 27,1 p.C. K.

Dasselbe geschieht, wenn man die aus dem Dimethyläther mit Kaliummethylat erhaltene Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch jeder Zweifel gehoben wird

Die Analyse des aus $CS \begin{matrix} OCH_3 \\ SCH_3 \end{matrix}$ mit Kaliummethylat erhaltenen und aus Alkohol krystallisirten Salzes ergab:

0,438 Grm. Substanz: 0,268 Grm. K_2SO_4 = 27,4 p.C. K.

Endlich habe ich noch das Aethylsalz mit Methylalkohol gekocht, in der Erwartung auf diesem Wege die Methylverbindung leicht erhalten zu können.

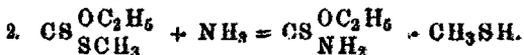
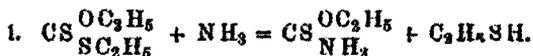
Diese Umsetzung trat jedoch nicht ein. Eben so wenig habe ich dieselbe in zugeschmolzenen Röhren erreichen können, da es sehr schwer ist, den Punkt, wo sich das Salz eben im Methylalkohol gelöst hat, zu treffen und dasselbe etwas höher erhitzt, zerlegt wird.

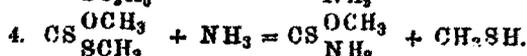
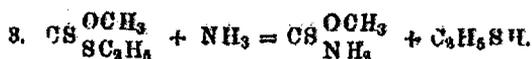
Ich habe aus Mangel an Material diese Versuche für den Augenblick eingestellt, werde jedoch dieselben in der nächsten Zeit noch einmal aufnehmen.

Es ist mir ausserdem aufgefallen, dass beim Umkrystallisiren des Methylsalzes aus kaltem Alkohol die Zahlen, welche die Analyse ergab, weder für Methyl- noch für die Aethylverbindung stimmten, sondern zwischen beide Werthe fielen. Ich vermuthete daher, dass bei allen diesen Reactionen die Wärme eine Hauptrolle spielt, und denke diesen interessanten Punkt später noch einmal näher in's Auge zu fassen.

Folgende Formeln mögen dazu dienen, die besprochenen Reactionen mit einander zu vergleichen.

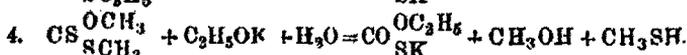
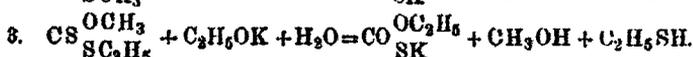
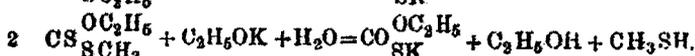
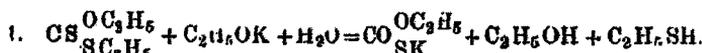
I. Einwirkung von NH_3 .





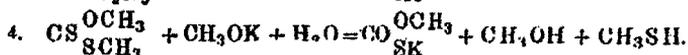
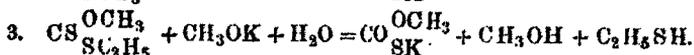
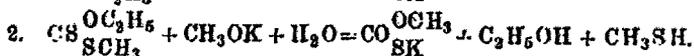
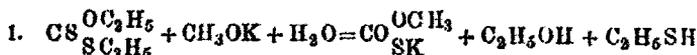
Die Einwirkung von Ammoniak verläuft also ganz normal, indem stets die Mercaptangruppe SC_2H_5 , resp. SCH_3 durch NH_2 ersetzt wird.

II. Einwirkung von Kaliumäthylat.



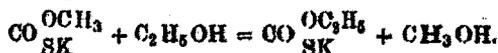
Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass, wie oben bewiesen ist, bei Einwirkung von Kaliumäthylat, die am K liegende OC_2H_5 -Gruppe in die Verbindung eingeht und so die vorher im Aether vorhandene OC_2H_5 - oder OCH_3 -Gruppe verdrängt. Es scheint beinahe als wenn der Aether bei der Reaction in Kohlenoxysulfid und seine anderen Componenten zerfiel, und das freiwerdende COS sich sofort mit dem vorhandenen Kaliumäthylat zu dem Salze $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{array}$ vereinigte.

III. Einwirkung von Kaliummethylat.



Die Reaction verläuft also in demselben Sinne wie mit Kaliumäthylat, es entsteht stets das Methylsalz als Endproduct und die vorher am Aether liegende sauerstoffhaltige Gruppe tritt als Alkohol aus.

IV. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht das Methylsalz stets in die Aethylverbindung über, der umgekehrte Fall tritt jedoch wahrscheinlich nur bei der geeigneten Temperatur ein.



Was nun zum Schluss die physikalischen Eigenschaften der besprochenen Aether anlangt, so sind auch hier gewisse Regelmässigkeiten nicht zu verkennen, wie folgende Zahlen zeigen:

Siedepunkte der Aether.

1.	CS	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	= 200°	}	Differenz 16°.
2.	CS	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	= 184°		
3.	CS	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	= 184°	}	Differenz 0.
4.	CS	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	= 167–169°		

Die beiden isomeren Aether zeigen demnach genau gleichen Siedepunkt, die Differenz zwischen dem Diäthyläther und den Aethylmethyläthern einerseits, sowie zwischen den Letztern und dem Dimethyläther scheint die gleiche zu sein.

Specifische Gewichte bei 18°.

1.	CS	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	= 1,176.	}	Differenz = 0,047.
2.	CS	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	= 1,129		
3.	CS	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	= 1,129	}	Differenz = 0.
4.	CS	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	= 1,085		

Während die Siedepunkte bei Eintritt von C_2H_5 für CU_3 steigen, fallen die specifischen Gewichte, und wie ein Blick auf die Zusammenstellung lehrt, in entsprechend umgekehrten Verhältnissen.

Verunreinigung eines Brunnens durch die Abfälle einer Gasanstalt;

von

Ferd. Fischer.

Leider wird die Vergleichung der jetzt zahlreich ausgeführten und veröffentlichten Wasseruntersuchungen durch die verschiedenartige Berechnung derselben wesentlich erschwert. Häufig verfährt man bei der Aufstellung der durch die Analysen erhaltenen Resultate in der Weise, dass die Schwefelsäure direct auf Gyps, das übrige Calcium und Magnesium als einfach oder doppelt kohlensaures Salz, Chlor auf Kochsalz berechnet wird u. s. f.¹⁾ Diese Aufstellung ist durchaus willkürlich und namentlich für städtische Wässer unrichtig, da Calcium und Magnesium vorwiegend als Bicarbonate, die Schwefelsäure aber als Alkalisalz (aus dem Harn) darin enthalten ist.²⁾

Die combinationslose Aufstellung der Bestandtheile als Oxyde und Säureanhydride (CO_2 , SO_3 , N_2O_5) hat den Uebelstand, dass die dem Chlor aequivalente Sauerstoffmenge von den betreffenden Metalloxyden abgezogen werden muss. Man hat daher vorgeschlagen, die Metalle als solche (K, Ca, Mg etc.) und die einzelnen Säurereste (CO_3 , SO_4 , NO_3 , Cl) getrennt anzugeben. Besondere Vorzüge dürfte aber die Aufstellung in Aequivalenten haben d. h. Milligrammaequivalente im Liter oder Grammaequivalente im Cubikmeter oder Tausendstel-Normallösung. Nicht nur wird dadurch die Berechnung der Analyse, sondern auch die Uebersicht und Combination der erhaltenen Resultate ganz ungemein erleichtert

Ein gutes Trinkwasser soll im Allgemeinen folgenden Anforderungen genügen.³⁾

¹⁾ Mohr, Titrimethode, 3. Aufl. 658.

²⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 5, 208.

³⁾ Vergl. Das Trinkwasser, seine Beschaffenheit, Untersuchung und Reinigung, unter Berücksichtigung der Brunnenwässer Hannovers. Von Ferdinand Fischer (Hannover, Hahn) 1873.

124 Fischer: Verunreinigung eines Brunnens durch

- 1) Es muss klar, farblos und geruchlos sein.
- 2) Die Temperatur in verschiedenen Jahreszeiten darf nur innerhalb geringer Grenzen (6—12°) schwanken.
- 3) Es darf nur wenig organische Stoffe und durchaus keine Fäulnisorganismen (Bakterien), Etozoeneier u. dgl. enthalten.
- 4) Es soll kein Ammoniak, keine salpetrige Säure und keine grösseren Mengen von Sulfaten, Nitraten und Chloriden enthalten.
- 5) Es soll nicht zu hart sein, namentlich keine wesentlichen Mengen von Magnesiumverbindungen enthalten.

Ein Liter eines guten Trinkwassers soll dem entsprechend höchstens enthalten:

Organische Stoffe: 40 Mgrm. (d. h. nicht mehr als 0,25 Aequivalente in Mgrm. = 2 Mgrm. Sauerstoff = 8 Mgrm. KMnO_4 zur Oxydation erfordern),
Chlor: 1 Aequivalent in Mgrm. (= 35,5 Mgrm. Cl),
Salpetersäure: 0,5 Aequivalente in Mgrm. (= 27 Mgrm. N_2O_5 = 31,5 Mgrm. HNO_3),
Schwefelsäure: 2 Aequivalente in Mgrm. (= 80 Mgrm. SO_3 = 96 Mgrm. SO_4 oder 98 Mgrm. H_2SO_4),
Magnesium: 2 Aequivalente in Mgrm. (= 24 Mgrm. Mg oder 40 Mgrm. MgO),
Calcium: 4 Aequivalente in Mgrm. (= 80 Mgrm. Ca = 112 Mgrm. CaO),

also zusammen 16,8 deutsche Härtegrade.

Wie wenig die städtischen Brunnenwässer diesen Anforderungen genügen, ist bekannt; folgende Untersuchung mag als Beispiel dienen, in welcher erschreckender Weise derartige Wässer zuweilen verunreinigt sind.

Seit Ende Juni d. J. zeigte sich das Wasser des Brunnens Hannover, Glockenstrasse 24, in auffallender Weise verändert; die Consumenten desselben klagten über schlechten Geschmack, namentlich aber über Verdauungsbeschwerden.¹⁾ Da ein hiesiger Chemiker erklärte, dass diese Ver-

¹⁾ Mittheil. des Gewerbever. f. Hannover 1873, 200.

unreinigung von der benachbarten Holztheerdestillation, Glockenstrasse 25, herrühre, so wurde Verfasser in Folge einer Beschwerde mit der Untersuchung dieses Brunnens beauftragt.

Das am 20. September d. J. geschöpfte Wasser ist weisslich trübe, riecht eigenthümlich nach Leuchtgas und hat einen sehr unangenehmen Geschmack. Ein Liter enthält in Mgrm.:

			Sollte höchstens enthalten:
Organische Stoffe	26,24 Aequiv.	(= 4198,4 Mgr.)	0,25 Aequiv
Chlor	12,40	" (= 440,2 " Cl)	1 " "
Schwefelsäure . .	24,79	" (= 991,6 " SO ₃)	2 " "
Salpetersäure . .	0,04	" (= 2,3 " N ₂ O ₅)	0,5 " "
Salpetrigsäure . .	0	" —	0 " "
Ammoniak . . .	4,80	" (= 81,6 " NH ₃)	0 " "
Calcium	32,36	" (= 906,1 " CaO)	4 " "
Magnesium . . .	6,81	" (= 196,2 " MgO)	2 " "
Gesamthärte	109,7 ^o		
Veränderliche Härte	14,8 ^o .		

Die mikroskopische Untersuchung ist in sofern besonders bemerkenswerth, als trotz des beispiellosen Gehaltes an organischen Stoffen und Ammoniak auch nicht die Spur von Bakterien und andern Organismen aufzufinden war.

Auffallend ist die dunkel blutrothe Farbe, welche das Wasser beim Zusatz von Eisenchlorid annimmt. Dieselbe wird nicht durch Salzsäure oder Erwärmen mit Alkohol verändert, verschwindet aber auf Zusatz von Quecksilberchlorid, das Wasser enthält demnach Rhodanverbindungen und zwar, wie chromometrische Vergleiche ergeben, etwa 400 Mgrm. Schwefelcyankalium im Liter.

Giftige Metalle fehlten und Kreosot oder sonstige Theersubstanzen konnten weder durch Ausschütteln mit Aether oder Destillation, noch durch Bromwasser nachgewiesen werden. Offenbar ist hier an eine Verunreinigung durch die Holztheerdestillation nicht zu denken.

Der auffallend grosse Gehalt an Ammoniak, namentlich aber die Rhodanverbindungen, deuten dagegen auf

126 Grimaux: Ueb. ein Glycerin d. aromatischen Reihe.

eine Verunreinigung des fraglichen Brunnens durch Abfälle¹⁾ der fast 300 Mtr. entfernten Gasanstalt, Glockenstrasse 33. In der That giebt ein Gemisch von 15 Th. Gaswasser mit 85 Th. destillirtem Wasser die gleiche Rhodanreaction als das Brunnenwasser, so dass wohl anzunehmen ist, dass dieses etwa 15 p.C. Gaswasser aufgenommen hat.

Der überaus starke Gehalt an Kalk und Schwefelsäure wird auf Gaskalk zurückzuführen sein, welcher in den Boden gedrungen und durch Oxydation in Gyps übergeführt ist, Chlor und Ammoniak auf die mit der Gasanstalt verbundene Salniakfabrik.

Als bemerkenswerth muss noch erwähnt werden, dass auch das Wasser des Brunnens, Glockenstrasse 28, welcher zwischen der südlich gelegenen Gasanstalt und dem untersuchten Brunnen liegt, dieselben Verunreinigungen enthält, wie dieser, während ein nur wenige Schritte östlich gelegener Brunnen diese Reactionen nicht zeigt.

Voraussichtlich hat hier ein poröser Boden das Fortwandern der Gasabfälle nach den beiden Brunnen begünstigt, während dichte Erdschichten die Verbreitung derselben nach anderen Richtungen hindern.

Nach den Untersuchungen von Pelikan und Settschenow²⁾ sind Rhodanverbindungen giftig; das Wasser ist somit ungeniessbar und zu jeder häuslichen Verwendung durchaus ungeeignet.

Hannover, 1. October 1873.

Ueber ein Glycerin der aromatischen Reihe;

von

Eduard Grimaux.

(Aus Bulletin de la Société Chimique de Paris 1873; 20, 118.)

Durch Substitution von einem oder mehreren Atomen Wasserstoff im Benzol durch Gruppen der fetten Reihe

¹⁾ Vergl. Mittheil. d. Gewerbever. f. Hannover 1873, 200.

²⁾ Virchow Archiv 14, 356.

erhält man aromatische Verbindungen, welche dieselben allgemeinen Eigenschaften wie die Körper der gesättigten Reihe besitzen. So ist die Benzoesäure = Phenylameisensäure, und der Benzylalkohol phenylirter Methylalkohol. Es war zu untersuchen, ob sich nach dieser Analogie auch mehratomige Alkohole bilden und dieser Gedanke veranlasste mich, Toluylenglycol $C_6H_4(CH_2, OH)_2$ aus Terexylen oder Dimethylbenzol darzustellen. Es schien mir interessant, diese Reihe von Untersuchungen fortzusetzen, um zu einem Glycerin der aromatischen Reihe zu gelangen.

Mehrere Vorgänge schienen mir die Erreichung dieses Ziels in Aussicht zu stellen. Der eine, auf der Darstellungsweise des Toluylenglycols basirend, würde darin bestehen, Trimethylbenzol $C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$ kochend mit Brom zu behandeln und so die Bromverbindung $C_6H_3(CH_2Br)_3$ darzustellen, welche sich wie ein Tribromhydrin des Glycerins verhalten würde; in der That geht die Substitution des Broms in Dimethyl- oder Aethylbenzol so vor sich, dass jedes Bromatom sich mit je einem Kohlenstoffatom der Gruppe Aethyl CH_2CH_3 , oder mit einer Gruppe CH_3 verbindet, und dies hat auch der Versuch mit Terexylen bestätigt, welches die Bromverbindung $C_6H_4(CH_2Br)_2$ giebt, und mit Aethylbenzol, welches die Bromverbindung $C_6H_5 - CHBr - CH_2Br$, identisch mit Cinnambromid¹⁾ giebt.

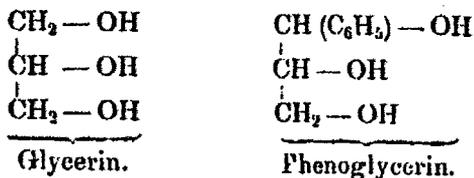
Die Schwierigkeit, eine hinreichende Menge Trimethylbenzol für diese Untersuchung zu erhalten, veranlasste mich, zu einem andern Process meine Zuflucht zu nehmen, wodurch man ein dem Propylbenzol entsprechendes und mit dem aus Trimethylbenzol abgeleiteten Glycerin offenbar isomeres Glycerin erhält.²⁾

¹⁾ E. Grimaux, Bull. Soc. chim. 1873, 19, 385.

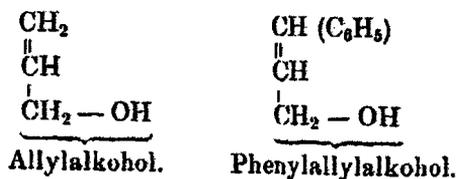
²⁾ Es versteht sich von selbst, dass noch zwei aromatische Glycerine $C_9H_{12}O_3$ existiren können, das eine abgeleitet vom Methyläthylbenzol, das andre vom Isopropylbenzol.

128 Grimaux: Ueb. ein Glycerin d. aromatischen Reihe.

Indem ich eine aus der fetten Reihe bekannte Reaction anwandte, gelangte ich zu einem Glycerin von der Formel $C_9H_9(OH)_3$, oder einem gewöhnlichen Glycerin, in welchem ein Atom Wasserstoff im Radikal durch die Gruppe Phenyl C_6H_5 ersetzt ist.



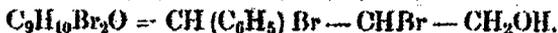
Man weiss nun wirklich, dass der Allylalkohol sich direct mit zwei Atomen Brom zu einem Dibromhydrin verbindet, welches durch Verseifung in Glycerin umgewandelt wird. Es muss also nach der Constitution der Zimmtsäure oder Phenylacrylsäure der Zimmtalkohol oder Styron als ein Phenylallylalkohol angesehen werden.



Es war also wahrscheinlich, dass das Styron wie der Allylalkohol zwei Atome Brom oder Chlor aufnehmen würde, um sich in einen bromwasserstoffsäuren oder salzsäuren Glycerinäther umzuwandeln, und das Experiment hat diese Vorstellung bestätigt. Das Styron verbindet sich mit zwei Atomen Brom und das Dibromhydrin oder Styronbromid $C_9H_{10}Br_2O$ verseift sich mit kochendem Wasser, indem es alles Brom abgibt und sich in das entsprechende Glycerin verwandelt.

Diesem dreiatomigen Alkohol, Pheno- oder Phenylglycerin, werde ich den kürzeren Namen Stycerin geben, der zugleich an seine Herleitung aus dem Styron und sein Verhalten als Glycerin erinnert.

Dibromhydrin-Styccerin.



Es entsteht durch directe Einwirkung von Brom auf Styron; man löst dies in Chloroform und fügt gleichfalls in Chloroform gelöstes Brom tropfenweis hinzu, indem man eine Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet. Das Brom wird sofort absorbirt ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, und wenn eine bernsteingelbe Färbung der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Brom anzeigt, so überlässt man sie der freiwilligen Verdunstung. Nach 24 oder 48 Stunden erhält man eine harte krystallinische Masse, die man durch Ausdrücken und langsame Krystallisation aus Aether reinigt.

Man erhält so das zweifach bromwasserstoffsäure Styccerin in weissen, breiten, glänzenden Blättchen oder in Gruppen von feinen Nadeln, die bei 74° schmelzen. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. Substanz	0,3445,	CO ₂ = 0,468,	H ₂ O = 0,112
II. „	0,3785,	„ = 0,515,	„ = 0,118
III. „	0,236,	AgBr = 0,306,	---

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
C ₉ H ₁₀ Br ₂ O			
C = 36,73	36,65	37,18	—
H = 3,40	3,61	3,46	—
Br = 54,42	—	—	55,15
O = 5,45	—	—	—
100,00			

Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch längeres Kochen mit Wasser verseift er sich, indem er alles Brom als Bromwasserstoff verliert.

Erwärmt man ihn mit einem grossen Ueberschuss Bromwasserstoffsäure, so verwandelt er sich in Tribromhydrin C₉H₉Br₃. In gelinder Wärme mit Acetylchlorid behandelt, giebt er Acetodibromhydrin C₉H₇Br₂OC₂H₃O.

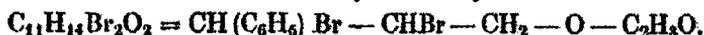
Behandelt man das Styron mit Brom, ohne jenes in Chloroform zu lösen und ohne abzukühlen, so erhält man

130 Grimaux: Ueb. ein Glycerin d. aromatischen Reihe.

eine teigige Masse, die mit kochendem Alkohol behandelt ein weisses wenig lösliches Product giebt, bestehend aus unreinem Tribromhydrin mit dem Schmelzpunkt von 121° und 127°.¹⁾

Die alkoholische Mutterlauge hält das löslichere Dibromhydrin zurück und es ist sehr schwer, diese Körper zu trennen und sie im Zustande der Reinheit darzustellen.

Acetodibromhydrin-Styccerin.



Man erhitzt das Dibromhydrin gelinde mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid, bis sich kein Salzsäuregas mehr entwickelt. Das Product der Einwirkung, im Wasserbade verdampft, ist Acetobromhydrin, welches man aus Aether krystallisiren lässt. Es stellt schöne schiefe Prismen dar, welche angenehm wie Blumen riechen, sich in Alkohol und Aether lösen und bei 85–86° schmelzen.

Die Analyse ergibt die Formel $C_{11}H_{14}Br_2O_2$.

I. Substanz	0,3450,	CO ₂ = 0,500,	H ₂ O = 0,113
II. „	0,225,	AgBr = 0,253,	—

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$C_{11}H_{14}Br_2O_2$			
C =	39,28	39,52	—
H =	3,57	3,64	—
Br =	47,62	—	48,20
O =	9,53	—	—
	<hr/>		
	100,00		

24 Stunden lang mit essigsäurem Silber und Eisessig auf 100° erhitzt, giebt das Acetodibromhydrin Bromsilber und einen nicht krystallisirbaren, in Aether löslichen Körper, welcher das entsprechende Triacetin zu sein scheint.

¹⁾ Das so bereitete Tribromhydrin hatte ich früher als Styronbromid betrachtet; da mir nur wenig Styron zu Gebote stand, konnte ich diesen Körper nicht so rein darstellen, dass ich ihn hätte analysiren können. (S. Bull. Soc. chim. II, 275.)

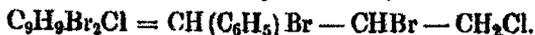
Im Protokoll der Société chimique ist in Folge eines Druckfehlers der Schmelzpunkt auf 147° angegeben. Ich fand ihn bei 127°, aber der des reinen Tribromhydrin liegt bei 124°.

132 Grimaux: Ueb. ein Glycerin d. aromatischen Reihe.

I. Substanz	0,1905,	CO ₂ = 0,211,	H ₂ O = 0,0465
II. „	0,22	AgBr = 0,952,	—

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
	C ₉ H ₉ Br ₃		
C =	30,25	30,20	—
H =	2,53	2,71	—
Br =	67,22	—	67,80

Chlordibromhydrin-Styccerin.



Bei längerem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure verseift sich das Styrcin schwierig; trotzdem erhält man so eine kleine Menge eines öligen, neutralen Körpers, des salzsauren Styronäthers C₉H₉Cl, der mit Brom Chlordibromhydrin giebt — C₉H₉Br₂Cl —. In kochendem Aether gelöst, scheidet sich dieser Aether in schönen durchscheinenden Blättchen daraus ab, welche sich beim Trocknen zu einer leichten perlmutterglänzenden Masse vereinigen. Dieser Körper ist ziemlich löslich in Chloroform, wenig in Aether in der Kälte; er schmilzt bei 96,5°.

Substanz:	0,266,	CO ₂ = 0,336,	H ₂ O = 0,0705.
-----------	--------	--------------------------	----------------------------

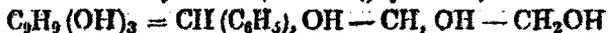
	Berechnet	Gefunden
	C ₉ H ₉ Br ₂ Cl	
C	= 34,56	34,44
H	= 2,87	2,94
Br u. Cl	= 62,57	—

Dreifach essigsäures Styccerin.

Ich versuchte, das Triacetin mit Hilfe von Acetodibromhydrin, welches ich 24 Stunden mit in Eisessig gelöstem essigsäurem Silber auf 110° erhitze, darzustellen. Es bildet sich Bromsilber; man erhitze dann das Ganze im Wasserbade, um den grössten Theil der überschüssigen Essigsäure zu verjagen, wäscht den Rückstand mit Wasser und zieht mit Aether aus. Dies Lösungsmittel hinterlässt beim Verdunsten einen dicken Syrup, welcher nicht krystallisirt, in Wasser unlöslich ist, besonders in der Wärme einen angenehmen, aromatischen Geruch besitzt und das

Triacetin sein muss. Da es nicht krystallisirt, so hielt ich es nicht für zweckmässig, es zu analysiren.

Stycerin (Phenoglycerin).



Erhitzt man Dibromhydrin-Stycerin mit dem dreissigfachen Gewicht Wasser 12 Stunden lang auf 150—160°, so ist fast alles Brom als Bromwasserstoff frei geworden, wovon man sich durch eine acidimetrische Bestimmung überzeugen kann, und die wässrige Lösung enthält einen in Wasser sehr leicht löslichen Körper; jedoch beobachtet man, indem man so verfährt, die Bildung eines in Wasser unlöslichen Körpers in merklicher Menge; dieser Körper besteht wahrscheinlich aus festen Alkoholen, analog denen, welche sich oft bei der Verseifung der Aether des gewöhnlichen Glycerins bilden.

Erhitzt man nur bis 100° und in offenen Gefässen 24 Stunden lang, so verseift sich das Dibromhydrin vollständig, und man erhält eine geringere Menge unföslicher Produkte. Um ihre Bildung ganz zu verhindern und eine weitere Einwirkung der Bromwasserstoffsäure zu vermeiden, ist es passender, die Verseifung durch kochendes Wasser in Gegenwart von essigsäurem Silber vorzunehmen, welches die Bromwasserstoffsäure in dem Maasse, wie sie sich bildet, sofort bindet (niederschlägt). Nach einer 24stündigen Einwirkung filtrirt man die Lösung, um das Bromsilber abzuschneiden, entfernt das überschüssige essigsäure Silber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, concentrirt die Flüssigkeit und verdampft zum Schluss im leeren Raume.

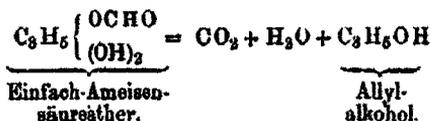
Das Stycerin stellt eine gummiartige, hellgelbe Masse dar, ähnlich dem Terpentin, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Sein Geschmack ist stark bitter. Es scheint sich an der Luft nicht zu verändern, aber seine Lösungen färben sich beim Verdampfen im Wasserbade bräunlich.

Da man es nicht destilliren noch krystallisirt erhalten kann, so habe ich es noch nicht zur Analyse hinlänglich

134 Rüdorff: Ueber die maassanalytische Bestimmung

rein darstellen können. Um seinen Charakter als den eines mehratomigen Alkohols ausser Zweifel zu stellen, nahm ich die Reaction der Ameisensäure auf Glycerin nach Tollens und Henninger und auf Erythrit nach Henninger zu Hilfe.

Ihre Versuche haben gezeigt, dass Glycerin mit Ameisensäure erwärmt, einen Einfach-Ameisensäureäther giebt, der sich nachher in Wasser, Kohlensäure und Allylalkohol spaltet.



Mit einem Ueberschuss von Ameisensäure geht die Reduction weiter, es entsteht Propylen und Diallyl.

Diese Reaction wandte ich beim Stycerin an. Der von A. Henninger ausgeführte Versuch zeigte, dass das aromatische Glycerin, mit einem Ueberschuss von Ameisensäure destillirt, wie das gewöhnliche Glycerin Wasser und Kohlensäure giebt. Was das reducirte Product anbetrifft, so ist dies ein dickes Oel, welches bei ca. 300° destillirt und wahrscheinlich aus Diphenyldiallyl besteht. Mit der kleinen Menge des erhaltenen Körpers konnte ich seine Natur noch nicht bestimmen, aber die Thatsache, dass sich Wasser und Kohlensäure bei Einwirkung von Ameisensäure auf Stycerin bildeten, beweist zur Genüge, dass es ein mehratomiger Alkohol ist.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen;

von

Dr. Rüdorff.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen geschieht bekanntlich durch Kochen desselben mit überschüssiger Kalilauge Einleiten des entweichenden

Ammoniaks in Normalsäure und Zurücktitriren des Ueberschusses der letzteren. Wenn schon ein längeres Kochen einer solchen Aetzkali-haltigen Flüssigkeit wegen des stets eintretenden Stossens eine unangenehme Operation ist, so wird diese Unannehmlichkeit noch sehr erheblich gesteigert, wenn auf Zusatz des Kalis ein Niederschlag entsteht, wie dieses der Fall ist, wenn das Ammoniak in einer ein Metallsalz enthaltenden Flüssigkeit bestimmt werden soll. Das Kochen erfolgt dann unter sehr heftigem Stossen und in nicht wenigen Fällen wird die Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert oder dieses zerspringt. Da ich eine grosse Anzahl solcher Ammoniakbestimmungen auszuführen hatte, so wandte ich alle sonst wohl in Vorschlag gebrachten Mittel, das Stossen einer solchen Flüssigkeit beim Kochen zu vermeiden, an, allein alle zeigten sich als mehr oder weniger wirkungslos. Und nach vielen misslungenen Versuchen verfiel ich auf ein allerdings naheliegendes, meines Wissens nach aber bisher noch nicht angewandtes (? die Red.), Mittel, das Stossen einer solchen kochenden Flüssigkeit durchaus zu vermeiden. Es besteht dieses darin, dass man die Flüssigkeit durch eingeleiteten Wasserdampf kocht. Bekanntlich lässt sich durch Wasserdampf von 100° eine Salzlösung, deren Siedepunkt weit über 100° liegt, bis zum Kochen erhitzen.¹⁾ Es wurde das zu untersuchende Salz in ein Kochfläschchen von 8 bis 400 CC. Inhalt gebracht, in etwas Wasser gelöst und zu der Lösung concentrirte Kali- oder Natronlauge gesetzt. Die Flasche wurde mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Durchbohrung führte ein Glasrohr bis auf den Boden des Gefässes und stand aussen mit einer Kochflasche in Verbindung, in welcher Wasser gekocht wurde. Durch die zweite Durchbohrung ging ein unter dem Kork mündendes Glasrohr, welches die entweichenden Wasserdämpfe und das Ammoniak in ein Glasgefäss leitete, in welchem der Wasserdampf condensirt und

¹⁾ Vgl. Pogg. Ann. 112, 408 und auch Ann. de chim. et de phys. 20, 325. (1822).

das Ammoniak durch Normalschwefelsäure absorbirt wurde. Das zuleitende Glasrohr ragte nur so weit in dieses Kochfläschchen hinab, dass es selbst nach der Condensation des Wasserdampfes nicht die Flüssigkeit berührte. Zur Abkühlung stand es in einer weiten Schale mit kaltem Wasser. Um eine vollständige Absorption des Ammoniaks zu bewirken, passirte das entweichende Gas noch einen Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat mit Normalschwefelsäure. Durch die dritte Durchbohrung ging ein kurzes, aussen durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossenes Glasrohr. Durch Ausströmenlassen von etwas Wasserdampf aus diesem Rohr gegen rothes Lackmuspapier konnte das Ende der Operation erkannt werden. Das die alkalische Flüssigkeit enthaltende Kochfläschchen stand auf einem Sandbade und wurde durch eine kleine Flamme soweit erwärmt, dass ein schwaches Kochen eintreten konnte. Hierdurch wurde vermieden, dass die Flüssigkeit, durch Condensation des eingeleiteten Wasserdampfes sich unnöthiger Weise verdünnte. Es erfolgte ein ruhiges gleichmässiges Sieden. Nachdem alles Ammoniak überdestillirt war, wurde die gesammte Menge der vorgeschlagenen Normalschwefelsäure in ein Glas gespült und der Ueberschuss derselben zurückgemessen. Von der Zuverlässigkeit der Methode habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt. In einem Versuche fand ich bei Anwendung von 0,939 Grm. reinen Salmiak, dessen Lösung etwas Kupfervitriol zugesetzt wurde, 17,4 CC. Normalsäure verbraucht; diese Menge entspricht 0,931 Grm. Salmiak. Bei Anwendung von 1,194 Grm. des krystallisirten Doppelsalzes von Chlorkupfer-Chlorammonium berechnete sich aus dem übergegangenen Ammoniak 1,192 Grm Doppelsalz.

Das Kochen einer Lösung durch eingeleiteten Wasserdampf möchte sich in noch anderen als dem hier besprochenen Fall empfehlen.

Ueber das Verhalten der Milch zum Lakmusfarbstoff¹⁾;

von

Prof. Vogel.

Ueber die Reaction der normalen frischen Kuhmilch auf Lakmus sind bekanntlich die widersprechendsten Angaben gemacht worden. Während sehr zahlreiche Beobachter die Milch sauer reagirend gefunden, erklärten andere, in nicht minderer Anzahl, sie für alkalisch reagirend. Man sollte glauben, es könne über diesen durch den einfachsten Versuch, wie es scheinen möchte, anklärbaren Gegenstand gar keine Meinungsverschiedenheit möglich sein. Und doch besteht gerade über die Frage, ob die frische normale Kuhmilch sauer oder alkalisch reagire, eine ausserordentlich umfangreiche Literatur. Schlossberger²⁾ hat sich die dankenswerthe Mühe gegeben, die ältern Angaben über das Verhalten der Milch zu Lakmus vollständig zusammenzustellen. Man gewinnt aus dieser Zusammenstellung einen lehrreichen Ueberblick über die früheren sehr von einander abweichenden Bemühungen zur Aufklärung dieser Frage.

Neuester Zeit ist es versucht worden, der Sache noch eine andere Wendung zu geben, wodurch eigentlich die beiden Reihen der Beobachter, sowohl die für die alkalische, als für die saure Reaction stimmende, Recht behalten. Soxhlet³⁾ behauptet nämlich in seiner vortrefflichen Abhandlung „Beiträge zur physiologischen Kenntniss der Milch“, welche in Hinsicht des Interessanten und Neuen sehr Vieles enthält, dass die Milch eine amphigene oder eine amphotere Reaction besitze, d. h. die Milch habe die merkwürdige Eigenschaft, zu gleicher Zeit blaues Lakmus-

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der königl. bayer. Akad. der Wissenschaften 1873.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 317 u. 96, 76.

³⁾ Dies. Journ. 1872. 6, 1.

papier roth und geröthetes Lakmuspapier blau zu färben, — vereinige also in sich zwei nach den gewöhnlichen Begriffen diametral verschiedene oder sich gegenseitig ausschliessende Zustände.

Die Erklärung, welche Soxhlet von dieser sonderbaren Erscheinung gibt, beruht auf dem Gehalte der Milch an saurem und neutralem phosphorsaurem Alkali. Er schreibt dies nämlich dem Umstande zu, dass die Milch zu den Lösungen gehört, welche sowohl saures, als neutrales phosphorsaures Alkali enthalten. Solche Lösungen reagiren nicht nur sauer, sondern zu gleicher Zeit auch alkalisch; sie röthen blaues und bläuen rothes Lakmuspapier.

Die Erkennbarkeit neutralen Alkaliphosphats neben saurem und umgekehrt, hat nach Soxhlet's eigener Angabe¹⁾ natürlich ihre Grenzen, da sich die Reactionen gegenseitig doch in ihrer Intensität beeinträchtigen, so dass sich minimale Mengen des einen neben grossen Mengen des andern je nach der Empfindlichkeit der Lakmusreagentien nicht oder doch sehr zweifelhaft zu erkennen geben. Da man zur frischen Milch ziemlich viel freie Säurezusetzen muss, um sie in jenen Zustand überzuführen, wo sie beim Erwärmen gerinnt, so zeugt dies von der Anwesenheit einer Menge neutralen phosphorsauren Alkali's, welche hinreicht, die alkalische Reaction der Milch zu einer unschwer erkennbaren zu machen.

Nach neueren Versuchen von W. Heintz: „Ueber die Ursache der Coagulation des Milcheaseins durch Lakmus und über die sogenannte amphotere Reaction“²⁾, deren Resultate mir erst, nachdem die vorliegende Notiz niedergeschrieben war, zur Kenntniss gekommen, beschränkt sich die amphotere Reaction einer Flüssigkeit, welche gleichzeitig saures phosphorsaures Alkali und das gewöhnliche phosphorsaure Alkali enthält, auf eine Violettfärbung des rothen und blauen Lakmuspapieres. Da sich meine Beobach-

¹⁾ A. a. O. S. 19.

²⁾ Dies. Journ. 6, 874.

tungen vorläufig nur auf die Reactionsverhältnisse der Milch selbst beziehen, nicht aber auf den Grund der Erscheinung, so glaube ich in Beziehung der Einzelheiten auf jene höchst interessante Abhandlung verweisen zu dürfen.

Ich habe zu dieser Art der Milchuntersuchung statt des Lakmuspapieres mich der Lakmustinctur bedient; selbstverständlich ist zur Reactionsprüfung nur sehr empfindliche, weder Säure-, noch Alkaliüberschuss enthaltene Lakmustinctur zu verwenden. Ich gebrauche mit Vortheil eine zu jeder Versuchsreihe *ex tempore* hergestellte Lakmustinctur. Das Verfahren zur Herstellung des Präparates ist ein sehr einfaches¹⁾. 16 Grm. käuflichen Lakmus werden fein gepulvert und in einem Cylinderglas mit 120 Cc. kalten destillirten Wassers übergossen 24 Stunden unter mehrmaligem Umrühren stehen gelassen; da dieser erste Auszug das freie Alkali der Lakmuskuchen enthält, so wird dieser weggegossen und der extrahirte Rückstand im Cylinderglase mit einer neuen Menge kalten destillirten Wassers (120 Cc.) während 24 Stunden wie angegeben behandelt; den nun zum zweiten Male abgegossenen Auszug theilt man in zwei gleiche Theile und rührt den einen Theil mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe um, bis dass die Farbe eben roth erscheint und setzt nun die andere blaue Hälfte hinzu, wodurch eine röthlichblaue Flüssigkeit entsteht. Durch dieses Verfahren erhält man eine für die Milchreactionen sehr geeignete d. h. möglichst neutrale Lakmustinctur. Die auf solche Weise hergestellte Lakmustinctur lässt man in einer bedeckten Porzellanschale im Wasserbade ohne zu kochen verdampfen. Es bleibt eine amorphe körnige Masse zurück, welche man in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt. Dieselbe löst sich in Wasser vollkommen ohne Rückstand auf und gibt je nach der Verdünnung eine hellblaue oder mehr tiefblau gefärbte Lösung.

Als Resultat meiner bisherigen Versuche ist zunächst zu erwähnen, dass ich bis jetzt keine frisch gemolkene

¹⁾ Buchner's N. Repertor. 11, 181.

Kuhmilch angetroffen habe, welche die alkalische Reaction entschieden zeigt, d. h. welche sogleich beim ersten Zusatze wenigstens nicht die vollkommen neutrale Lakmustrinctur, wie es mir schien, röthlich gefärbt hätte. Hierdurch wird indess das Vorkommen von alkalisch reagirenden Milchsorten, welche daher schwach geröthetes Lakmus von vornherein bläulich färben, keineswegs bestritten, noch die Richtigkeit der entgegengesetzten Beobachtung in irgend einer Weise ausgeschlossen. Theilt man die geröthete Flüssigkeit in zwei Theile und lässt den einen Theil in einem Uhrglase an der Luft, den andern in einem verkorkten Glase stehen, so hat man alsbald Gelegenheit, eine wesentliche Verschiedenheit im Verhalten beider Flüssigkeiten wahrzunehmen. Die durch Milch röthlich gefärbte Lakmustrinctur verliert im Uhrglase aufbewahrt allmählich die röthliche Farbe und geht ins Blaue über, während die unter Verschluss befindliche die ursprüngliche Färbung beibehält. Doch schien auch letztere nach Verlauf einiger Stunden sich nach und nach mehr blau zu färben. Erst nach drei bis vier Tagen werden beide Flüssigkeiten durch Bildung von Milchsäure intensiv roth; es geht hieraus hervor, dass in normaler frischer Kuhmilch freie Milchsäure nicht vorhanden ist.

Die durch Milch schwach geröthete Lakmustrinctur nimmt auch durch Schütteln und öfteres Hin- und Hergiessen von einem Gefäss in das andere die ursprüngliche Farbe wieder an und geht ins Blaue über. Am deutlichsten tritt die Farbenveränderung durch Aufkochen der Flüssigkeit ein. Dies eignet sich sogar zu einem Vorlesungsversuch. In zwei Proberöhren gleicher Dimension setzt man zu etwas Lakmustrinctur so viel Milch, dass eine schwach röthliche Farbennuance eintritt. Erhitzt man nun die eine Proberöhre mit ihrem Inhalte über der Lampe, so bemerkt man nach mehrmaligem Aufkochen eine deutlich blaue Färbung, welche ganz besonders auffallend hervortritt durch den Vergleich beider Flüssigkeiten; hält man nämlich die beiden Proberöhren neben einander, so erkennt Jedermann, auch sogar in einiger Entfernung, einen

wesentlichen Farbenunterschied beider. Die nicht gekochte Flüssigkeit ist schwach röthlich oder doch wenigstens nicht blau gefärbt, die gekochte dagegen hat unverkennbar eine blaue Färbung angenommen.

Nach meinem Dafürhalten findet die entschiedene alkalische Reaction der Milch nach dem Aufkochen, Stehenlassen an der Luft oder nach dem Schütteln und Umgiessen in dem Umstande theilweise Erklärung, dass die frische Milch bekanntlich stets Kohlensäure absorbirt enthält (nach Setchenow 5,01 bis 6,74 Volumprocente). Durch einen jeden Vorgang, welcher im Stande ist, die in der Milch ursprünglich enthaltene freie Kohlensäuremenge zu verdrängen, muss sich das Verhalten der Milch zu Lakmuspinctur ändern. Hiefür spricht auch der interessante Versuch, welchen Soxhlet¹⁾ ausgeführt und beschrieben. Es waren mohrmals verschiedene Proben noch warmer Kuhmilch mittelst einer gewöhnlichen Luftpumpe ausgepumpt worden und zwar unter der Vorkehrung, dass das aus der Milch austretende Gas durch Barytwasser streichen musste. Das Barytwasser trübte sich dabei stark und die Proben reagirten nach dem Auspumpen deutlicher alkalisch, als vorher.

Endlich hat Soxhlet zur Untersuchung der amphoteren Milchreaction statt des Lakmuspapieres dünne mit Lakmuspinctur bestrichene Gypsplatten verwendet, wie solche Liebreich²⁾ zur Reactionsprüfung thierischer Gewebe vorgeschlagen hat. Diese gestatten, da die trockenen Gypsplatten begierig die darauf gebrachten Flüssigkeiten einsaugen, dass eine bestimmte Menge Lakmusfarbstoff mit einer verhältnissmässig grossen Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in Berührung tritt. Meine Beobachtungen über Milchreaction mit lakmushaltigen Gypsplatten haben wiederholt ergeben, dass mit Lakmuspinctur bestrichene Gypsplatten, wenn sie durch Benetzen mit Milch röthliche Farbe angenommen hatten, nach einigen

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1868. 1, 48.

Stunden Stehens ins Bläuliche übergegangen waren. Ich habe geglaubt, ob mit Recht will ich nicht entscheiden, hierin eine Bestätigung der Ansicht zu finden, dass die alkalische Reaction mit der Entweichung der Kohlensäure im Zusammenhange stehe. Allerdings stimmen hiermit die Reactionen, welche ich im Verhalten der condensirten Milch zu Lakmustrinctur beobachtet habe, nicht überein. Bringt man condensirte Milch in Lakmustrinctur, so färbt sich diese nach meinen bisherigen Beobachtungen anfangs sehr röthlich; nach einigem Stehen aber verliert sich die Röthung und es tritt deutlich die blaue Farbe ein. Da die condensirte Milch sämtliche feste Bestandtheile der Milch nebst Zucker enthält, aber doch wohl kohlenstofffrei ist, so müsste das nachträgliche Eintreten der alkalischen Reaction als unabhängig von dem Entweichen der Kohlensäure betrachtet werden. Vielleicht ist gerade die mit condensirter Milch zuerst eintretende Reaction und die darauf folgende alkalische ein Beispiel der amphoteren Milchreaction.

Die alkalische Reaction der Milch hat, wie es mir scheint, immerhin noch etwas Räthselhaftes: es ist mir bis jetzt nicht gelungen, dieselbe auf irgend andere Weise, als durch Lakmus nachzuweisen. Nun ist allerdings vorsichtig geröthete Lakmustrinctur, wie ich schon früher gezeigt habe, das bei weitem empfindlichste Reagens auf Alkalinität. Indess kann man doch auch eine hellgelbe Curcumatrinctur darstellen, durch Vermischen von weingeistiger Curcumatrinctur mit Wasser, welche einen sehr hohen Grad von Empfindlichkeit besitzt. Von außerordentlich verdünnter Ammoniaklösung wird dieses Curcumapreparat noch deutlich braun gefärbt; durch Zusatz von frischer Milch und von condensirter Milch habe ich an denselben bis jetzt niemals die leiseste Farbenveränderung wahrnehmen können. Dies ist jedenfalls ein Beweis, dass die Alkalinität der Milch eine überaus geringe sein müsse, da, wie directe Versuche gezeigt haben, die oben erwähnte gelbe Curcumatrinctur noch bei ~~sehr~~ Verdünnung eines Alkali sehr bemerkbar braun gefärbt wird. Auch frisch

gefälltes Quecksilberchlorür durch Schütteln im Wasser suspendirt — eine Flüssigkeit, welche bekanntlich für Alkalien grosse Empfindlichkeit besitzt — hat in meinen Versuchen mit Milch versetzt, niemals eine Farbenveränderung bemerkbar werden lassen.

Wie sehr die Reactionerscheinungen der Milch von der grösseren oder geringeren Empfindlichkeit der angewendeten Reagentien abhängen, ergibt sich endlich aus den Versuchen, in welchen ich frische Kuhmilch mit dem bekannten Mohr'schen Doppelreagenspapier geprüft habe. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapier durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässerigen Lakmusauszuge (1 zu 8 Wasser) dargestellt¹⁾. Nach dem Trocknen des Papieres zieht man an den blauen Bogen mit einem Lineal ganz gerade Striche mit einem in verdünnte wässerige Borsäurelösung getauchten und wieder ausgedrückten Pinsel, so dass ebenso breite Streifen blau stehen bleiben, als der Pinsel roth streicht. Schneidet man nun einen rothen und blauen Streifen in der Mitte mit einer Scheere durch, so erhält man Streifen, die der Länge nach halb roth und blau sind. Zieht man hierauf mit einer in Milch eingetauchten und wieder abgestrichenen kleinen Feder einen Querstrich über die beiden Fächer des Papieres, so sollte man glauben, dass sich in solcher Weise die Beobachtung der amphoterer Reaction der Milch durch einen einzigen Versuch constatiren liesse. Ich habe dabei vorwaltend die Blaufärbung des rothen Streifens wahrgenommen, während eine Röthung des blauen Faches weit undeutlicher, bisweilen sogar zweifelhaft auftrat. Da dieselbe Milchsorte in verdünnte blaue Lakmustinctur gebracht, diese entschieden röthlich färbte, so erkennen wir hieraus den Einfluss der verschiedenen Empfindlichkeit des Reagenspapieres und der Tinctur auf das Eintreten der Doppelreaction.

Auf meine Veranlassung hat Herr Professor W. Bischoff auf dem Staatsgute Schleisheim über diesen Gegen-

¹⁾ Mohr, Lehrbuch der chemischen Titrimethode 1862. S. 148.

stand einige Versuche angestellt, deren Resultate ich hier noch zur Mittheilung bringen möchte. Es wurde mit dem Mohr'schen Reagenpapier von 30 Kühen die frisch gemolkene Milch auf ihr saures oder alkalisches Verhalten geprüft. Unter dieser beziehungsweise grossen Anzahl von Milchsorten haben sich nur zwei gefunden, welche mehr oder minder unzweifelhaft die Doppelreaction, d. h. Blaufärben des rothen und Rothfärben des blauen Papiers zeigten. Bei weitem die meisten der übrigen Milchsorten ergaben neutrale Reaction oder ursprünglich eine deutlich saure Reaction, welche nach einiger Zeit beim Eintrocknen in die alkalische überging. Diese Beobachtung stimmt überein mit den Ergebnissen meiner oben beschriebenen Versuche über das Verhalten der Milch zum Lakmusfarbstoff.

Auffälliger Weise haben einige der in Schleisheim untersuchten Milchsorten die entgegengesetzte Reaction gezeigt, nämlich anfangs schwach alkalisch, dann aber alsbald in die saure Reaction übergehend. Da die Schleisheimer Versuche unmittelbar an der Kuh, im Stalle, vorgenommen worden sind, so dürfte sich diese von den bisherigen Beobachtungen abweichende Erscheinung nach meinem Dafürhalten vielleicht aus einem durch die Localität bedingten Ammoniakgehalt der untersuchten Milchsorten erklären lassen. Jedenfalls erkennt man aus dem hier Mitgetheilten, dass sehr mannichfache Faktoren auf die Reactionserscheinung der Milch einzuwirken im Stande sind und der Gegenstand noch keineswegs vollständig aufgeklärt offen liegt. Ich beabsichtige daher, weitere vielfach abgeänderte Versuche zu veranlassen.

Ueber das Aurin

von

R. S. Dale und C. Schorlemmer.

(Aus d. Journal of the Chem. Soc. [2] 11, 434.)

Kolbe und Schmitt erhielten im Jahre 1861 einen roth färbenden Körper, indem sie Phenol mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure erhitzten. (Ann. Chem. Pharm. 119, 169.) Seitdem ist diese Farbe Gegenstand ausgebreiteter Fabrication geworden und erscheint unter den Namen: Aurin, gelbes Corallin und Rosolsäure im Handel. Der letzte Name wurde bekanntlich von Runge zuerst einem rothen Körper gegeben, welchen er aus Steinkohlentheer gewonnen hatte, und später ward dieser Name gebraucht, um alle rothen Verbindungen zu bezeichnen, welche durch verschiedene Reactionen aus Phenol erhalten werden. Wir enthalten uns einer geschichtlichen Skizze dieser rothen Phenolfarben, weil zweifellos, je nach der Methode der Darstellung, verschiedene Verbindungen entstehen.

In zwei vorläufigen Notizen (Journ. of the Chem. Soc. [2] 9, 466 und 10, 74) haben wir bereits mitgetheilt, dass uns die Darstellung des reinen Farbstoffes aus dem im Handel vorkommenden Producte gelungen ist. Bald nach unserer ersteren Mittheilung machte H. Fresenius in einer kleinen Abhandlung bekannt, dass er gleichfalls mit einer Untersuchung dieses Körpers beschäftigt sei (dies Journ. [2] 3, 477) und beschrieb dann später ausführlicher den rothen Körper, welchen er erhalten hatte, als er eine Mischung von einem Theil krystallisirter Oxalsäure, andert-halb Theilen farblosen krystallisirten Phenols und zwei Theilen Schwefelsäure während fünf bis sechs Stunden auf 140—150° erhitzte (dies Journ. [2] 5, 184). Die Analyse des krystallisirten Körpers, welchen Fresenius Corallin nennt, lieferte Zahlen, die mit der Formel $C_{40}H_{32}O_{11}$

stimmen. Wir werden auf die Abhandlung von Fresenius noch zurückkommen müssen und erwähnen an dieser Stelle nur, dass sein Corallin mit dem von uns erhaltenen und Aurin benannten Körper nicht identisch ist.

Das im Handel vorkommende Aurin ist ein spröder, harzartiger Körper, von käfergrünem Glanze; er liefert ein rothes Pulver. Das Material zu unserer Untersuchung stellten uns die Herren Roberts, Dale and Co, Cornbrook, Manchester mit grosser Liberalität zur Verfügung und gestatteten uns auch, das Rohproduct in ihrer Fabrik zu reinigen.

Diese Reindarstellung wird leicht bewerkstelligt, wenn man eine concentrirte wässrige, oder besser noch alkoholische Ammoniaklösung zu einer kalten concentrirten alkoholischen Lösung des rohen Aurins zufügt. Ein krystallinischer Niederschlag, eine Verbindung von Aurin mit Ammoniak, scheidet sich aus, während die übrigen im Rohproducte enthaltenen Substanzen gelöst bleiben. Die Ammoniumverbindung wurde mit Hülfe einer Saugpumpe auf dem Filter mit Alkohol gewaschen; sie bildet nach dem Trocknen ein dunkelrothes krystallinisches Pulver mit bläulichem Schimmer. Sie ist ein sehr unbeständiger Körper, da sie das Ammoniak vollständig verliert, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt wird. Wird diese Verbindung mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure zum Sieden erhitzt, so erhält man das Aurin als ein krystallinisches braunrothes Pulver mit grünem Glanze; es muss durch wiederholte Krystallisation aus Essigsäure gereinigt werden. — Bei der ersten Krystallisation wurde es gewöhnlich in kleinen, dunkelrothen Nadeln erhalten, welche im reflectirten Lichte stahlblau erschienen; darauf krystallisirte es in grösseren Nadeln oder Prismen, welche die Farbe der Chromsäure und einen prächtigen Diamantglanz besaßen, oder bei dunklerer Färbung einen blauen oder grünlich blauen Reflex zeigten; einmal erhielten wir es in kleinen Krystallen mit dem käfergrünem Schimmer der Rosanilinsalze. Die schönsten Krystalle bilden sich bei freiwilliger Verdunstung einer alkoholischen, Essigsäure

enthaltenden Lösung. Wir haben diese verschiedenen Krystalle analysirt, nachdem sie theils bei 100°, theils bei höherer Temperatur getrocknet waren, und obgleich Proben derselben Darstellung sehr übereinstimmende Resultate gaben, wichen solche von verschiedenen Darstellungen doch sehr weit in ihrer Zusammensetzung von einander ab. Wir fanden den Grund dieser Erscheinung in dem Umstande, dass das Aurin sehr hartnäckig Wasser und Essigsäure zurückhält, ohne jedoch, wie wir glauben, dieselben chemisch gebunden zu haben.

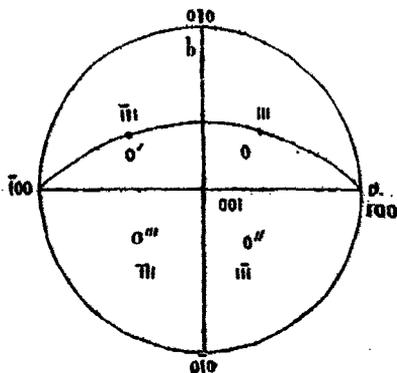
Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in dünnen rothen Nadeln, welche selbst nach dem Trocknen bei 110° immer noch eine grosse Menge Salzsäure festhalten. Wir versuchten die reine Substanz durch Fällung einer verdünnten alkalischen Aurinlösung mittelst schwacher Salzsäure und Auswaschen des Niederschlages mit Hülfe der Saugpumpe darzustellen; aber auch das auf solche Weise erhaltene Product enthielt nach dem Trocknen bei 110° immer noch Chlorwasserstoffsäure. — Ueberlässt man eine alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man das Aurin als rothe Krystalle mit grünem Glanze; dieselben enthalten nach dem Trocknen bei 110° zwar keinen Alkohol mehr, aber mehrere Procente Wasser, welches erst bei einer Temperatur über 140° frei wird.

Aurin, welches wiederholt aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt worden ist, schmilzt nicht bei 220°; bei dieser Temperatur nehmen die Krystalle eine dunklere Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet, und die Substanz scheint durchaus keine Veränderung zu erleiden. Bei höherer Temperatur schmilzt die Substanz und entwickelt gleichzeitig den Geruch nach Phenol, sie erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen käfergrünen Masse. In Alkalien löst sich das Aurin mit einer Magenta-rothen Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren als krystallinisches Pulver niedergeschlagen.

Wir sind Herrn W. J. Lewis vom Oriol College zu Oxford zu bestem Danke verpflichtet für die Untersuchung der Krystalle und Mittheilung der folgenden Resultate:

Aurin, welches aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure krystallisirt war, bildet dunkelrothe Krystalle von mässiger Dicke im Verhältnisse zur Länge.

Die Krystalle gehören zum triklinischen Systeme. Das Verhältniss der Axen ist:



1 : 0.5604 : 0.471,9

Combina-
tionen 100, 010, 111
Winkel $00' = 37^{\circ} 88'$
Winkel $00'' = 91^{\circ} 20'$

Die Fläche b hat einen starken stahlblauen Glanz und erscheint von unregelmässiger Bildung und muschligem

Bruche. Es gelang nicht, gute Schnitte zu erhalten, um die Lage der optischen Axen zu bestimmen. Doch schienen sie rechtwinklig zu 100 und 010 und somit parallel zu 001.

Die aus Essigsäure erhaltenen rothen Krystalle besitzen dieselbe Gestalt, sind aber im Verhältniss zur Länge weniger dick.

Wir haben bereits erwähnt, dass aus Essigsäure krystallisirtes Aurin nicht zur Analyse verwendbar sei; selbst nachdem es einige Zeit bis auf 220° erhitzt worden war, entwickelte es beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt noch immer den Geruch nach Essigsäure und dann beginnt auch bereits die Zersetzung, die sich durch den Geruch nach Phenol bemerkbar macht. Zwei Analysen eines Productes, welches fünfmal aus Essigsäure umkrystallisirt und zwei Tage lang auf 220° erhitzt worden war, ergaben:

C = 77,87 und 77,96 p.C., H = 5,04 und 5,09 p.C.

Nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol resultirten

Zahlen (Analyse 4), welche mit den Analysen mehrfach aus Alkohol umkrystallisirter Producte (Nr. 1, 2 und 3), sowie der grossen Krystalle (Nr. 5), die aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure erhalten waren, im Einklange standen. Da das Aurin beim Erhitzen eine grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle zurücklässt, so wurden alle Verbrennungen in einem Strome reinen Sauerstoffgases zu Ende gebracht.

	Angew. Substanz.	CO ₂	H ₂ O
(1)	0,8620	1,0590	0,1710
(2)	0,8465	1,0095	0,1665
(3)	0,8270	0,9510	0,1485
(4)	0,9970	0,9715	0,1865
(5)	0,2135	0,6270	0,0980

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	79,98	79,45	79,82	80,08	80,09
H	5,24	5,84	5,04	5,10	5,10

Die Formel $C_{21}H_{16}O_3$ stimmt am nächsten mit den Resultaten der Analyse überein, während die Formel $C_{20}H_{14}O_3$, welche wir in unserer zweiten vorläufigen Notiz angenommen hatten, weniger Kohlenstoff und Wasserstoff erheischt:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{21}H_{16}O_3$	$C_{20}H_{14}O_3$	im Mittel
C	79,75	79,47	79,78
H	5,06	4,88	5,16
O	15,19	15,90	15,11
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Dennoch glauben wir aus später anzuführenden Gründen, dass die zweite Formel wahrscheinlicher richtig ist, als die erste. Da die verschiedenen Verbindungen und Abkömmlinge des Aurin nicht gut geeignet sind zur genauen Feststellung seines Molekulargewichtes, von welchem dann die correcte Formel abgeleitet werden könnte, so werden wir in dieser Abhandlung stets die für beide Formeln berechnete procentische Zusammensetzung geben.

Verbindung des Aurins mit schwefliger Säure.
Wenn schweflige Säure in eine heisse, concentrirte, alko-

hollische Lösung von Aurin geleitet wird, so nimmt die dunkel gelbrothe Flüssigkeit eine hellere Farbe an und beim Abkühlen scheidet sich eine Verbindung von Aurin mit schwefliger Säure aus, entweder in der Form von ziegelrothen Krystallkrusten oder als körnige granatrothe Krystalle mit mehr oder weniger käfergrünem Glanze. Ueber concentrirter Schwefelsäure getrocknet hält die Verbindung keinen Alkohol zurück, wohl aber eine beträchtliche Menge Wasser, welche bei 100° nicht ausgetrieben wird, jedoch über dieser Temperatur sammt der schwefligen Säure entbunden wird.

- (1) 0,6516 Grm. der ziegelrothen Krystallkrusten bei 100° getrocknet, wurden mit Soda und Salpeter geschmolzen und lieferten 0,2075 BaSO_4 .
- (2) 0,4368 Grm. der granatrothen Krystalle, über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei gleicher Behandlung 0,1363 BaSO_4 .
- (3) 0,2560 Grm. Krystalle mit starkem käfergrünem Glanze, über Schwefelsäure getrocknet, gaben nach der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali 0,0785 BaSO_4 .
- (4) 0,8176 Grm. der granatrothen Krystalle hinterliessen nach dem Erhitzen auf 180° : 0,6460 Aurin.
- (5) 0,3662 Grm. der ziegelrothen Krusten hinterliessen 0,2899 Aurin.
- (6) 0,3312 Grm. von derselben Darstellung lieferten 0,2620 Aurin.

Daraus berechnet sich:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6) ²
SO_2	8,75	8,55	8,20	—	—	
Aurin	—	—	—	79,02	79,16	79,10

Diese Zahlen weisen darauf, dass die Verbindung ein Molekül schwefliger Säure an zwei Moleküle Aurin gebunden enthält. Ob das in derselben enthaltene Wasser chemisch gebunden ist, oder durch blosse Adhäsion, wie beim Aurin, ist bis jetzt noch nicht zu entscheiden. Unter der Annahme, dass das Wasser chemisch gebunden sei, mögen folgende zwei Formeln die Verbindung veranschaulichen.

	Berechnet für		Gefunden
	$(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3)_2\text{SO}_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}; (\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3)_2\text{SO}_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		im Mittel
Aurin	79,49	78,74	79,09
SO_2	8,05	8,34	8,50
H_2O	12,46	12,92	12,41
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00

Saures schwefligsaures Aurin-Kalium wird dargestellt durch Zufügen einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali zu einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Aurin, bis die gelbrothe Farbe der letzteren verschwunden ist. Es scheidet sich ein zartes weisses Pulver aus, ähnlich dem Niederschlage von kohlen-saurem Kalke die Menge desselben nimmt beim Stehen zu. Unter dem Mikroskope zeigt es ein gleichförmiges Ansehen und besteht aus kleinen rechtwinkligen Blättchen. Es ist in Wasser löslicher als in Alkohol und kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden; wird aber die wässerige Lösung gekocht, so tritt Zersetzung ein und Aurin wird gefällt. Sowohl Säuren als Alkalien zersetzen dasselbe leicht, so dass es an der Luft bald eine gelbe oder rothe Färbung annimmt.

- (1) 1,1350 Grm. der Verbindung gaben 0,2340 K_2SO_4 .
 (2) 0,8800 „ lieferten 0,1770 K_2SO_4 .
 (3) 0,4930 „ lieferten 0,2750 $BaSO_4$.
 (4) 0,7005 „ gaben 0,3705 $BaSO_4$.

		Berechnet für		Gefunden			
		$C_{21}H_{16}O_3 + KHSO_3$; $C_{20}H_{14}O_3 + KHSO_3$		(1)	(2)	(3)	(4)
K	8,95	9,26	9,25	9,02	—	—	—
S	7,84	7,58	—	—	7,84	7,26	—

Saures schwefligsaures Aurin-Ammonium wird durch eine ähnliche Reaction erhalten wie die Kaliumverbindung, mit welcher es auch die grösste Aehnlichkeit besitzt. Die Analyse ward in folgender Weise ausgeführt. Die Verbindung wurde mit einem Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 120° getrocknet; nach dem Erkalten wurde das Chlorammonium mit einer kleinen Menge kalten Wassers ausgewaschen und das rückständige Aurin wiederum bei 180° getrocknet und gewogen.

- (1) 0,7565 Grm. gaben 0,5625 Aurin und 0,1800 metallisches Platin.
 (2) 0,5275 „ gaben 0,3030 Platinsalmiak.

		Berechnet für		Gefunden	
		$C_{21}H_{16}O_3 + (NH_4)HSO_3$; $C_{20}H_{14}O_3 + (NH_4)HSO_3$		(1)	(2)
Aurin	76,14	75,31	—	74,36	—
NH_3	4,09	4,24	—	4,09	4,37

152 Dale und Schorlemmer: Ueber das Aurin.

Saures schwefligsaures Aurin-Natrium hat Eigenschaften, welche denen der beiden vorhergehenden Verbindungen sehr ähnlich sind; nur scheint es löslicher in Wasser zu sein. *)

1,5695 Grm. lieferten 1,1570 Aurin und 0,2470 NaCl

Berechnet für

	$C_{21}H_{16}O_8 + NaHSO_3; C_{20}H_{14}O_8 + NaHSO_3$		Gefunden
Aurin	75,24	74,88	73,72
Na	5,48	5,66	6,19

Leukaurin. — Kolbe und Schmitt fanden, dass ihre rothe Verbindung bei Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeile sich in einen farblosen in Alkalien löslichen Körper verwandelte. Wurde diese Lösung der Berührung der Luft ausgesetzt, so nahm sie allmählich wieder eine rothe Farbe an; fügte man Ferridcyankalium hinzu, so wurde augenblicklich eine intensiv rothe Lösung hervor gebracht. Die alkalische Lösung des rothen Körpers wird auch durch Natriumamalgam entfärbt, aber durch die Einwirkung der Luft wieder roth.

Wir stellten unser Leukaurin dar theils durch Erwärmen einer alkalischen Aurinlösung mit Zinkstaub und Fällen der farblosen Flüssigkeit mittelst Salzsäure, theils durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von Aurin in Essigsäure oder auf eine angesäuerte alkoholische Lösung. Verdünnt man die farblose Lösung mit Wasser, so scheidet sich das Leukaurin als krystallinischer Niederschlag aus und die Mutterlauge liefert beim Stehen noch eine weitere, in Nadeln krystallisirte Menge.

*) Als wir diesen Körper das erste Mal darstellten, gebrauchten wir verdünnte Lösungen, welche einen Ueberschuss an saurem schwefligsaurem Natron enthielten; beim Stehen krystallisirten grobe Prismen aus, welche wir als die neue Verbindung betrachteten, aber die Analyse zeigte, dass sie nichts als doppelt schwefligsaures Natron waren, welches etwas Mutterlauge eingeschlossen enthielt. Durch Concentration der übrig bleibenden Lösung krystallisirte eine Masse seidenartiger Nadeln aus, welche nicht vollkommen frei von der syrupartigen Mutterlauge erhalten werden konnten. Die Analyse ergab Zahlen, welche einer Verbindung von zwei Molekülen sauren schwefligsauren Natrons, einem Moleküle Aurin und Krystallwasser entsprechen.

Reines Leukaurin ist vollkommen farblos; wird es unkrystallisirt, so nimmt es rasch eine gelbliche Färbung an. Es ist leicht löslich in Essigsäure, und krystallisirt daraus in dicken ziemlich harten Prismen, deren Flächen nur an dem einen Ende gut ausgebildet sind, während das andere Ende sehr unregelmässig ist; es zeigt auch eine starke Neigung zur Zwillingsbildung. Aus der alkoholischen Lösung wurde es in äusserst zerreiblichen Prismen erhalten. Es kann bis auf 130° erhitzt werden ohne zu schmelzen, wobei es eine röthliche Farbe annimmt; bei stärkerem Erhitzen wird es allmählich weich und tief roth. Seine alkalische Lösung absorbiert begierig Sauerstoff und wird durch Zugabe von Ferridocyankalium dunkelroth. Die auf solche Weise gebildete rothe Verbindung ist jedoch nicht Aurin, sondern ein Oxydationsproduct desselben; giebt man zu der Lösung eine Säure, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher in Alkohol und Essigsäure beinahe unlöslich ist.

Die Analyse des Leukaurin ergab folgende Zahlen:

Angewandte Menge		CO ₂	H ₂ O		
1)	0,3168	0,9150	0,1660		
2)	0,3471	1,0080	0,1850		
3)	0,2970	0,8580	0,1680		
4)	0,2375	0,6842	0,1285		
5)	0,2427	0,7020	0,1270		
	1.	2.	3.	4.	5.
C	78,77	79,20	78,78	78,56	78,69
H	5,85	5,92	6,09	6,00	5,81
Berechnet für					
	C ₂₁ H ₁₈ O ₃		C ₂₀ H ₁₆ O ₃		Gefunden
C	79,25		78,94		78,84
H	5,66		5,26		5,93
O	15,09		15,80		—
	100,00		100,00		

Das Leukaurin enthält dreimal die Hydroxylgruppe, deren Wasserstoff leicht durch Säureradicalc ersetzt werden kann.

Triaetyl-Leukaurin wird durch Erhitzen von Leukaurin mit überschüssigem Acetylchlorid erhalten. Da die Verbindung durch Alkalien und siedendes Wasser leicht zersetzt und in einen harzigen Körper verwandelt wird, so muss das Product der Reaction durch anhaltendes Schütteln mit kaltem Wasser und Krystallisation aus warmem Alkohol gereinigt werden. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Essigsäure und stellt sich in kurzen seidenen Nadeln dar.

Zum Behufe der Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

- 1) 0,3120 gaben 0,8885 CO_2 und 0,1580 H_2O .
- 2) 0,2925 gaben 0,7875 CO_2 und 0,1545 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$	1)	2)
C	72,98	72,56	79,29	78,42
H	5,41	5,12	5,82	5,88
O	21,61	22,32	—	—
	100,00	100,00		

Tribenzoyl-Leukaurin bildet sich leicht, wenn Leukaurin mit Benzoylchlorid erhitzt wird. Es ist ein sehr beständiger Körper, welcher von verdünnter Natronlauge auch beim Sieden noch nicht angegriffen wird und der bis 180° , selbst noch weiter erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Es ist nur spärlich löslich in Alkohol und Essigsäure, aber reichlich in Benzol, aus welchen es in durchsichtigen Krystallen sich ausscheidet. Diese Krystalle enthalten Benzol, welches sie an der Luft oder beim Erwärmen verlieren und dabei zu Pulver zerfallen. Die zur Analyse verwandte Substanz war bei 180° getrocknet.

- 1) 0,2195 Grm. gaben 0,6465 Grm. CO_2 und 0,0965 H_2O .
- 2) 0,2290 Grm. lieferten 0,6795 Grm. CO_2 und 0,1085 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$	1)	2)
C	80,00	79,87	80,32	80,21
H	4,76	4,55	4,89	5,02
O	15,24	15,58	—	—
	100,00	100,00		

Obwohl es uns bislang nicht gelungen ist, die Formel des Aurins endgültig festzustellen, so kann doch kein Zweifel sein, dass dieser Körper mit dem Corallin von Fresenius nicht identisch ist; letzteres schmilzt bereits bei 156° und krystallisirt in Combinationen von Prisma und Pinakoid, während Aurin selbst bei 220° nicht schmilzt und nur Pinakoide und Tetartopyramiden bildet, welche letztere beim Corallin nicht gefunden werden; überdem sind auch die axialen Parameter der zwei Krystallformen, die beide zum trimetrischen Systeme gehören, sehr abweichend von einander.

Es schien uns von Interesse zu sein, die Ursache dieser Verschiedenheit zu ermitteln und wir stellten deshalb den Farbstoff dar aus reinem Phenol, welches den constanten Siedepunct von 184° besass und bei 42° schmolz und von welchem uns eine ansehnliche Menge von den Herrn Chas. Lowe & Co. gütigst zur Verfügung gestellt worden war. Durch einige vorläufige Versuche wurden wir belehrt, dass die Bildung der Farbe bereits zwischen 100 und 110° beginne; wir haben deshalb das Gemisch nicht über diese Temperatur erhitzt, um so viel wie möglich die Bildung von Nebenproducten zu vermeiden, was auch gelang. Nachdem wir etwa fünf bis sechs Tage erwärmt hatten, war eine genügende Menge des Farbstoffes gebildet; derselbe wurde mit Wasser abgeschieden und zur Entfernung des freien Phenols zum Sieden erhitzt. Die harzartige Masse zeigte nach dem Erkalten einen krystallinischen Bruch. Um das noch immer anhängende Phenol wegzuschaffen, wurde der Körper in verdünnter Natronlauge gelöst und mittelst schwacher Salzsäure niedergeschlagen. Ein krystallinischer Niederschlag wurde erhalten, der aus Alkohol vollständig in kleinen aber deutlichen Nadeln krystallisirte, welche die Farbe der Chromsäure und Diamantglanz besaßen und ohne Veränderung einer Temperatur von 220° ausgesetzt werden konnten. Herr Lewis hat diesen Körper gleichfalls in Bezug auf seine Krystallform untersucht und gefunden, dass er dieselbe Gestalt hat, wie der aus einer Mischung von Alkohol und Essig-

156 Dale und Schorlemmer: Ueber das Aurin.

säure krystallisirte; nur der stahlblaue Reflex auf der Fläche 010 konnte nicht bemerkt werden. Es ist wohl beachtenswerth, dass aus reinem Phenol dargestelltes Aurin nicht Wasser zurückhält, wie das aus dem Handelsproducte gewonnene; die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist wasserfrei, denn beim Erhitzen bis zu 200° findet kein Gewichtsverlust statt. Einmal, beim Krystallisiren aus verdünnten Alkohol, erhielten wir Nadeln mit grünem Glanze, welche beim Trocknen bis 100° zu Pulver zerfielen und darum vermuthlich Wasser enthielten. Zu unserem Bedauern konnten wir dieselben nicht wieder erhalten.

Die Ergebnisse der Analyse sind folgende:

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
1)	0,2657	0,7755	0,1218
2)	0,5260	1,5280	0,2850
3)	0,3203	0,9525	0,1470
4)	0,2980	0,8645	0,1385

	1)	2)	3)	4)
C	79,60	79,22	79,49	79,12
H	5,09	4,94	5,00	5,16

Diese Zahlen stimmen mit den von der Formel C₂₀H₁₄O₃ verlangten überein.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	79,47	79,38
H	4,88	5,05
O	15,90	—
	<hr/> 100,00	

Als wir diese Verbindung mit Essigsäure und Zinkstaub erhitzen, erhielten wir das Leukaurin, welches aus Alkohol in prächtigen weissen Nadeln krystallisirte; dieselben wurden über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
1)	0,2340	0,6725	0,1220
2)	0,3058	0,8773	0,1575
3)	0,2210	0,6373	0,1165
	1)	2)	3)
C	78,38	78,24	78,64
H	5,80	5,72	5,65

Diese Zahlen stimmen besser mit der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ als mit $C_{20}H_{16}O_3$.

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
	$C_{20}H_{16}O_3$	$C_{20}H_{14}O_3$	
C	78,94	78,48	78,42
H	5,26	5,89	5,79
O	15,80	15,69	—
	100,00	100,00	—

Da aber diese Körper meist hartnäckig Wasser zurückhalten und da zur Vermeidung von Oxydation die Verbindung nur über Schwefelsäure getrocknet worden war, so ist die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ die wahrscheinlichere. Das Aurin aus reinem Phenol ist, wenn nicht identisch mit dem in dem Handelsproducte enthaltenen, so doch sicher in sehr naher Beziehung zu demselben und folglich verschieden von dem Corallin von Fresenius. Die Ursache dieser Verschiedenheit muss in den abweichenden Darstellungsweisen gesucht werden. Fresenius sowohl wie auch Kolbe und Schmitt stellten ihre Verbindung dar, indem sie die Mischung auf 140—150° erwärmten, während unser Körper bei einer Temperatur nicht über 110° entstand.

Das Aurin aus reinem Phenol wurde ohne Bildung von Nebenproducten erhalten und darum kann die Reaction, welcher es die Entstehung verdankt, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das Phenol, welches zur Gewinnung des im Handel vorkommenden Productes dient, enthält stets kleine Mengen von Cresol, und es erscheint wahrscheinlich, dass das letztere an der Reaction Theil nimmt, etwa in folgender Weise:



Um diesen Punkt aufzuklären, unternahmen wir folgende Versuche:

Aurin aus dem im Handel vorkommenden Producte wurde mit Zinkstaub wohl gemischt, das Gemenge in einer Verbrennungsröhre allmählich erhitzt und die Zersetzungsproducte über eine lange Schichte rothglühenden Zink-

ataubes geleitet. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen, die hiebei entstanden, war nur gering; der Hauptantheil bestand aus Benzol, welches bei 82—85° siedete; nachdem dieses übergegangen war, stieg der Siedepunkt rasch auf 200° und dann allmählich bis über 300°. Der kleine zwischen 85 und 200° siedende Theil lieferte bei weiterer Destillation noch etwas Benzol und Körper, deren Siedepunkte über 200° lagen; doch konnte kein Toluylen darin gefunden werden. Der hochsiedende Antheil ist ein Gemisch von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen; doch ist die gegenwärtig uns zu Gebote stehende Menge zu gering, um eine Scheidung zu erlauben.

Wenn Aurin sorgfältig in einer Verbrennungsröhre erhitzt wird, so geht eine röthlich gefärbte, ölige Flüssigkeit über, und eine grosse Menge poröser Kohle bleibt im Rückstande. Das Destillat ist fast vollständig löslich in kaustischem Natron; nur eine Spur eines festen Körpers mit dem Geruche nach Diphenyl bleibt zurück. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure zersetzt und das Oel über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation desselben ging zuerst eine geringe Menge Wassers über und der Siedepunct stieg sehr rasch bis auf 184°, wo er beständig blieb, bis der letzte Tropfen übergegangen war; das Destillat erstarrte zu einer Masse nadelförmiger Krystalle und bestand aus reinem Phenol; Cresol, deren Bildung zu erwarten war, wenn es an der Entstehung des Farbstoffes Theil nahm, war nicht zugegen.

Wir dürfen somit für jetzt annehmen, dass das Aurin, welches in dem Handelsproducte enthalten ist, mit dem aus reinem Phenol gewonnenen identisch ist. Es ist bekannt, wie leicht man durch die anscheinende Reinheit krystallinischer Substanzen getäuscht wird; erst vor Kurzem hat Wichelhaus in seiner schönen Untersuchung über die Oxydation des Phenols (Ber. Berl. Chem. Ges. 5, 846) auf diesen Punkt hingewiesen. Wir hoffen durch weitere Untersuchungen diese Frage zu erledigen.

Wenn Aurin mit wässrigem Ammoniak auf 140—150° erhitzt wird, so entsteht ein neuer Farbstoff, welcher der

Wolle und Seide eine mehr rothe Nuance mittheilt als das Aurin, und im Handel unter dem Namen „rothes Corallin“ oder „Paeonin“ vorkömmt. Wir haben die Untersuchung dieses Körpers begonnen, aber noch keine abschliessenden Resultate erhalten.

Ein anderes Derivat des Aurins, Azurin oder Azulin genannt, wird durch Behandlung desselben mit Anilin erhalten. Eine Untersuchung desselben hat bisher folgendes Ergebniss geliefert.

Wenn Aurin mit Anilin und etwas Essigsäure zu gelindem Kochen gebracht wird, so nimmt die Lösung bald eine rein blaue Farbe an. Kocht man das Product mit verdünnter Salzsäure, um das überschüssige Anilin zu entfernen, so erhält man eine blaue harzartige Substanz, ein Gemenge verschiedener Körper, welche in Alkohol und Essigsäure zum Theil löslich, zum Theil unlöslich sind.

Erwärmt man die obige Mischung im Wasserbade, so erhält man nach 16—20 Stunden eine blaue Lösung, welche jedoch gleichfalls mehrere Körper enthält. Ein Theil des Productes ist leicht und mit Purpurfarbe in Aetznatron löslich und wird durch Säuren aus dieser Lösung in blauen, in Alkohol und Essigsäure löslichen Flocken gefällt. Der in Natronlauge unlösliche Theil löst sich vollständig in Essigsäure und Alkohol mit schöner blauer Farbe; Aether jedoch nimmt nur einen Theil davon auf, eine dunkelrothe Lösung bildend, welche beim Eindampfen einen blauen harzartigen Körper zurücklässt. Der in Aether unlösliche Theil bildet ein dunkelblaues Pulver mit Goldschimmer.

Wir haben keines dieser Producte analysirt, da wir sie noch nicht in bestimmten Krystallen erhalten konnten.

Ueber Rosolsäure;

von

M. Frud'homme¹⁾.

Das allgemein angewandte Verfahren zur fabrikmässigen Darstellung der Rosolsäure (des Corallins im Handel) besteht in fünf- bis sechsstündigem Erhitzen eines Gemisches von 1 Theil Oxalsäure, $1\frac{1}{2}$ Theilen Phenol und 2 Theilen Schwefelsäure auf 140 bis 150°.

H. Fresenius schreibt in einer Abhandlung (dies. Journ. [2] 3, 184) die Entstehung der Rosolsäure der Einwirkung des nasirenden Kohlenoxyds auf Phenolsulfosäure zu. Ich bin der Meinung, dass die Gegenwart einer gepaarten Säure des Phenols gar nicht nöthig ist, und dass die Schwefelsäure nur wasserentziehend wirkt.

In der That entsteht Rosolsäure, 1) wenn man die Schwefelsäure durch Bor-, arsenige und Arseniksäure ersetzt, und 2) beim Erhitzen von Phenol mit sublimirter Oxalsäure, welche also kein Krystallwasser mehr enthält.

Wird die gewöhnliche Oxalsäure mehrere Stunden lang mit Phenol erhitzt, so erhält man keine Rosolsäure. Wenn man jedoch einige Stellen des Gefässes (in dem die Reaction sich vollzieht) überhitzt, so bilden sich daselbst Spuren eines Farbstoffs: man hat also den Fall der sublimirten Oxalsäure. Um das zu vermeiden und der Entwässerung des Gemisches vorzubeugen, habe ich bei allen meinen Versuchen einen Rückflusskühler angewendet.

Das Ergebniss dieser Versuche scheint mir zu sein, dass die Bildung der Rosolsäure einfach der directen Einwirkung des nasirenden Kohlenoxyds auf Phenol zuzuschreiben ist. Fresenius hat in der That durch directe Versuche festgestellt, dass die Kohlensäure (aus der Oxalsäure) sich in keiner Weise an der Reaction theilnimmt. Ist die Gegenwart der Schwefelsäure unnöthig, so begreift

¹⁾ Aus Monit. scientif. [8] 3, 890 ff.

man, dass Fresenius dieselbe Ausbeute an Farbstoff mit den beiden isomeren Phenolsulfosäuren erhalten hat.

Endlich hat Kolbe die Hypothese über die Constitution der Rosolsäure aufgestellt, dass sie formylirtes Phenol sein könnte, und sich nach folgender Gleichung bilde:



Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit denen überein, welche Fresenius bei der Analyse der reinen, krystallisirten Rosolsäure erhalten hat. Die Hypothese selbst entspricht dem Resultat meiner Versuche.

Notiz über das Corallin;

von

A. Comaille¹⁾.

Eine bedauerliche Verwirrung herrscht in den zur Bezeichnung der aus dem Phenol sich ableitenden Farbstoffe angewandten Namen: Rosolsäure, gelbes, rothes Corallin sind Worte, welche bald dasselbe Product, bald Substanzen bezeichnen, welche durch ganz verschiedene Reactionen erhalten wurden.

Vor kurzer Zeit noch hielt man die „gelbes Corallin“ und „Rosolsäure“ genannten Körper für identisch, welche Materialien auch zu ihrer Darstellung gedient hatten. Jetzt verhält es sich anders. Nach seinen Untersuchungen erklärt Alfraise einfach, dass das Corallin nicht Rosolsäure ist; er legt der Rosolsäure von Runge die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_5\text{O}_4$ bei, während das aus Phenol, Schwefel- und Oxalsäure erhaltene Corallin durch die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_7$ darzustellen sei (Aequivalentbezeichnung).

H. Fresenius nennt Corallin oder Rosolsäure mit der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{O}_{11}$ das mit den Säuren gewonnene Product, und Pseudocorallin mit der wahrscheinlichen For-

¹⁾ Aus Monit. scientif. [3] 3, 902 ff. — In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte: C = 6; O = 8. (D. Red.)

mel $C_{12}H_{18}O_{10}$) den aus Rosanilin, salpetrigsaurem Kali und Salzsäure entstehenden Farbstoff.

Die Verwirrung ist noch grösser, wenn man die 5 oder 6 Darstellungsweisen näher betrachtet, welche Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften liefern. In dieser Notiz handelt es sich nur um das nach dem Verfahren von Persoz erhaltene Product, welches Verfahren in der Einwirkung von Schwefel- und Oxalsäure auf Phenol bei geeigneter Temperatur besteht.

Aber, wenn man glaubt, dass Uebereinstimmung wenigstens in Bezug auf die anzuwendende Temperatur bestehe, so irrt man sich. In dem Dictionaire de chimie wird angegeben, dass 110 bis 115° nicht zu überschreiten sind. Schützenberger nennt in seinem „Traité des matières colorantes“ eine gemässigte Temperatur. Nach Alfraise erhält man die beste Ausbeute, wenn man nicht über 150° erhitzt; denn schon bei dieser Temperatur verbindet sich das entstandene Corallin vollständig mit der Schwefelsäure zu einer sehr löslichen Säure. Fresenius gibt an einer Stelle an, dass man auf 150 bis 160°, an einer anderen, dass man auf 140 bis 150° erhitzen soll.

Die Angaben in Betreff der Ausbeute gehen noch weiter aus einander. Während Alfraise die Möglichkeit versichert, die von ihm für theoretisch geltende Ausbeute zu erzielen, nämlich 85 p.C. des angewandten Phenols (das bei 41° schmelzende Phenol und die vorher getrocknete Oxalsäure geben für sich allein diese Ausbeute) gewinnt Fresenius nur 16 bis 17 p.C. des Phenols. — Was die Formeln betrifft, so hat man mindestens acht für die Coralline aufgestellt.

Bei meinen Versuchen habe ich mit dem Phenol, der Schwefel- und Oxalsäure des Handels operirt. Bald habe ich die Temperatur von 115°, bald die von 145 bis 150° angewendet. Das Gemisch wurde im Oelbade erhitzt.

1. Versuch.

Weisses Phenol	300 Grm.
SO ₃ .OH	200 "
Oxalsäure	200 "

Die Temperatur ging nicht über 150°. Nach 4stündigem Erhitzen wurden 68 Grm. Corallin, also 22,7 p.C. des Phenols erhalten. Durch Fällung der nach Concentration dickflüssig gewordenen Mutterlaugen wurden weitere 10 Grm. gewonnen, also im Ganzen 78 Grm. oder 26 p.C. des angewandten Phenols.

2. Versuch.

Phenol	48 Grm.
SO ₃ .OH	32 "
Oxalsäure	32 "

Während 7 $\frac{1}{2}$ Stunden wurde erhitzt, so, dass die Temperatur nicht über 115° stieg. Die Schwefelsäure war vollkommen zerstört; denn sie liess sich in den Mutterlaugen nicht mehr nachweisen. Das erhaltene Corallin wog 9 Grm., entsprach also 18,9 p.C. des Phenols. — Aus den Mutterlaugen habe ich 28 Grm. krystallisirter Oxalsäure gewonnen, also 71,8 p.C. der angewandten Säure.

3. Versuch.

Phenol	96 Grm.
SO ₃ .OH	64 "
Oxalsäure	64 "

Nach 7stündigem Erwärmen auf 115° wurden 15 Grm. Corallin, also 15,6 p.C. des angewandten Phenols erhalten. — Aus den Mutterlaugen konnte ich 37 Grm. krystallisirter Oxalsäure, also 57,8 p.C. der ursprünglichen Säure, darstellen. Ausserdem enthielten die syrupartigen Mutterlaugen viele Krystalle von Oxalsäure, welche ich nicht gewinnen konnte.

Die Menge der angewandten Oxalsäure ist demnach viel zu bedeutend, da ein grosser Theil derselben, wenn alle Schwefelsäure verschwunden ist, unzersetzt bleibt. Erwägt man, dass ausser der in Krystallen erhaltenen Oxalsäure ein Theil in den Mutterlaugen zurückbleibt, ein an-

därer sublimirt, wenn man nicht in einer Retorte¹⁾ operirt, so erscheint eine Verringerung des Gewichts dieser sehr theuren Säure, und somit eine Reduction des Preises vom Corallin möglich. Man erkennt übrigens, dass das Corallin sich ebenso bei 115°, wie bei 150° bildet, dass aber im letzteren Falle die Operation schneller verläuft, und die Ausbeute beträchtlicher ist.

Ich habe an einem anderen Ort angegeben, dass die bei der Darstellung des Corallins erhaltenen Mutterlaugen mit Bleioxyd verschiedene Producte liefern, von denen zwei wohl definierte und gut krystallisirte Salze sind: das parathionsaure Blei von Alfraise aufgefunden, und das thioamylsaure (? d. Red.) Blei, welches ich entdeckt habe. Ausserdem erhält man, wenn man die mit Bleioxyd digerirten und stark gefärbten Mutterlaugen kochend filtrirt und mit kaltem Wasser versetzt, einen sehr schönen rothen Farbstoff von bemerkenswerther Reinheit des Tones. Zu beachten ist, dass, wenn man Corallin mit neutralem oder angesäuertem Wasser behandelt, sodann dies Wasser mit Bleioxyd digerirt, kein gefärbtes Product erhalten wird. Nimmt man aber die in Wasser ungelöste Masse mit siedendem Alkohol auf, so entsteht eine rothe Lösung, welche durch kaltes Wasser unter Ausscheidung eines lebhaft mennigrothen Pulvers gefällt wird.

Demnach besteht ein wichtiger Unterschied zwischen der Leichtigkeit, mit der ein bleihaltiges, stark gefärbtes Product erhalten wird, wenn man in den Mutterlaugen gelöstes Corallin anwendet, und zwischen dem negativen Resultat, zu welchem man bei Bearbeitung des einmal gefällten Corallins gelangt. Ich füge hinzu, dass trotz eines

¹⁾ Ein sonderbarer Fall bei der Bereitung des Corallins ist die Sublimation der Oxalsäure bei 115°. Operirt man in einem mit einer Glasplatte bedeckten Gefäss, so sieht man, wie dieselbe sich mit Krystallen von Oxalsäure überzieht, gleich als ob die Säure für sich erhitzt würde. Dieselbe sublimirt in Gegenwart der Schwefelsäure, welche sie nicht zu zersetzen vermag gleich als ob sie schnell eine rapide Veränderung erführe. Es wäre nicht unmöglich, dass die Gasentwicklung daran einigen Antheil hätte.

grossen Ueberschusses von Bleioxyd, die letzten Mutterlaugen nach Entfernung des rothen Productes und der Bleisalze, gelb bleiben. Der darin enthaltene Farbstoff verräth sich leicht durch Alkalien, welche eine Purpurfarbe erzeugen. Barytwasser bringt eine rosenrothe, Kalkwasser eine kirschrothe Färbung hervor.

Die Annahme, dass das rothe Corallin ein Amid des gelben sei, halte ich nicht für richtig. Man weiss in der That, mit welcher Leichtigkeit der gelbe Körper in einen rothen übergeht, nicht nur durch Ammoniak, sondern auch durch alle Alkalien, Erdalkalien und selbst Metalloxyde, ohne dass Temperaturerhöhung nöthig ist. — Ausserdem zersetzt sich mit der Zeit das in wässrigem Ammoniak gelöste gelbe Corallin und liefert eine braune Flüssigkeit, wie das rothe Corallin oder Päonin.

Endlich habe ich ein käufliches rothes Corallin, dessen Bereitungsart mir unbekannt war, und welches mir aus Lyon unter der falschen Bezeichnung „Rosolsäure“ gesandt war, auf Stickstoff geprüft; dass dasselbe rothes Corallin war, bewies seine leichte Löslichkeit in Wasser unter Bildung einer tief rothen Lösung. Die Resultate waren negativ, ich war nicht im Stande, Ammoniak durch Einwirkung fixer Alkalien auf die Substanz nachzuweisen.

Da das gelbe Corallin sich leicht mit Basen zu prächtig gefärbten Körpern verbindet, hat man gemeint, es sei eine Säure. Aber das aus Phenol, Oxal- und Schwefelsäure erhaltene Corallin ist keine Säure; der ihm gegebene Name „Rosolsäure“ ist völlig ungeeignet.

Verschiedene Autoren, zuletzt H. Fresenius, haben gezeigt, dass das Corallin keine definirten Salze liefert. Ich habe mich gefragt, ob nicht die Bleiverbindung, welche man leicht durch die Einwirkung von Bleioxyd auf die Mutterlaugen erhält, eine constante Zusammensetzung zeigt, und ob man nicht dann aus derselben die wahre Formel des Corallins ableiten könne. Dem ist nicht so. Die Producte verschiedener Darstellungen haben mir in Procenten ergeben:

$$\text{PbO} = 80,59; 54,52; 66,39; 53,93, 58,00.$$

Der Wasserverlust dieser Körper wurde bei 125° bestimmt und schwankte zwischen 0,65 und 1,38 p.C.

Das durch Fällen einer ammoniakalischen Corallinlösung mit krystallisiertem essigsaurem Blei erhaltene Product ergab 62,12 p.C. PbO; bei Anwendung des oben erwähnten käuflichen (aus Lyon bezogenen) rothen Corallins erhielt ich 57,97 p.C. PbO.

Die von Alfraise vorgeschlagene Formel $C_{20}H_8O_4$, welche die verdoppelte von Kolbe und Schmitt ist¹⁾, und welche nicht einfach aus der Zersetzung des Phenols und der Schwefelsäure in Corallin und Parathionsäure hergeleitet werden kann, weil gleichzeitig sich Thioamylsäure bildet, die Formel von Alfraise, sage ich, verlangt 58,2 p.C. PbO für eine Verbindung: $2PbO \cdot C_{20}H_8O_4$.

Die aus den Analysen von Fresenius abgeleitete Formel, $C_{40}H_{19}O_{11}$, verlangt 56,24 p.C. PbO für die Verbindung $4PbO \cdot C_{40}H_{19}O_{11}$; und die von Kolbe vorgeschlagene, $C_7H_6O_2$, verlangt 64,6 p.C. PbO für die Verbindung $PbO \cdot C_7H_6O_2$, ohne basischen Wasserstoff wegzunehmen.

Aus dem Obigen folgt: 1) Bis jetzt sind die Metallverbindungen des Corallins, auf welche Art sie auch dargestellt wurden, Lacke und nicht definirte Salze.

2) Das rothe Corallin enthält keinen Stickstoff, ist also kein Amid des gelben.

3) Das gelbe Corallin ist keine Säure, da es die Kohlensäure nicht aus ihren Salzen austreibt und keine Salze, sondern Lacke bildet, welche mehr oder weniger in Wasser löslich sind; einige derselben lösen sich in Alkohol.

¹⁾ Die Formel von Alfraise, welche 75 p.C. Kohlenstoff, 5 p.C. Wasserstoff, 20 p.C. Sauerstoff ergibt, stimmt nicht, obwohl durch die Zusammensetzung der nitrirten und bromirten Coralline erhärtet, mit den Analysen von Fresenius, welcher, mit krystallisiertem Corallin arbeitend, nicht mehr als 70 p.C. Kohlenstoff gefunden hat.

Ueber Cymolmercaptan und Versuche zur Aufklärung der Constitution des Thymols;

von

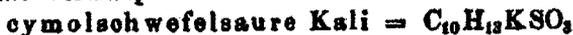
Martin Bechler.

In den diesjährigen Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft und schon vorher in einer Doctordissertation (Leipzig, 24. März 1879) theilt Fittica mit, dass er durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Thymol ausser dem Thymo-Cymol noch einen schwefelhaltigen Körper bekommen hat, den er Cymolmercaptan nennt, und dessen Eigenschaften von ihm in jener Arbeit näher beschrieben sind. Analog der Bildung dieses Cymolmercaptans, sollte durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf das dem Thymol isomere, durch Verschmelzen der aus Kamphercymol dargestellten Cymolsulfosäure mit Kalihydrat erhaltene Cymophenol ein solches Mercaptan entatehen, und es schien mir von Interesse, zu erfahren, ob diese beiden Cymolmercaptane identisch oder isomer seien. In dieser Absicht begann ich vorliegende Arbeit, stellte das in Rede stehende Mercaptan, die Quecksilber- und Bleiverbindung desselben, die aus dem Mercaptan durch Behandeln mit Salpetersäure resultirende Sulfotoluylsäure und einige Salze derselben dar, um alle diese Verbindungen mit denen aus dem Thymoocymolmercaptan gewonnenen, von Fittica dargestellten, zu vergleichen. Behufs Darstellung meines Cymolmercaptans schlug ich einen andern, als den im Vorhergehenden angedeuteten Weg ein und werde denselben weiterhin beschreiben.

Ich versprach mir ferner durch verschiedene Versuche, welche ich an meinem Mercaptan vorzunehmen gedachte und die im Verlauf der Arbeit dargelegt werden, Aufschluss über die Constitution des Thymols und des diesem isomeren Cymophenols zu erhalten.

Um Cymolmercaptan zu gewinnen, bereitete ich mir zunächst aus Camphercymol und Schwefelsäure cymol-

schwefelsaures Kali. Gleiche Volumina Cymol und Schwefelsäure — von letzterer ein halbes Volumen concentrirte und ein halbes Volumen Nordhäuser rauchende — wurde in einem passenden Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe kein Cymol mehr abschied, dann mit viel Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, heiss colirt, das in Lösung befindliche Kalksalz mit kohlensaurem Kali zersetzt, der kohlensaure Kalk abfiltrirt und das Filtrat erst auf freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Man erhält so das



als eine braune Masse. Hieraus stellte ich nun Cymolschwefelsäurechlorid dar. Die betreffende Reaction lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:



Wie verschiedene Versuche ergaben, wurden am vortheilhaftesten grössere Quantitäten feingepulvertes cymolschwefelsaures Kali und fünffach Chlorphosphor in äquivalenten Verhältnissen in einem geräumigen Kolben, der mit aufrecht stehendem Kühler verbunden war, innig gemischt. Die hierbei stattfindende Reaction ist ziemlich heftig, so dass man für gute Abkühlung Sorge zu tragen hat. Die grösste Menge des gebildeten Phosphororychlorids wurde nun abdestillirt, mit Aether extrahirt und letzterer auf dem Wasserbad verdunstet. Es resultirt eine braune syrupartige Masse, zum grössten Theil jedenfalls das gewünschte Cymolschwefelsäurechlorid. Dasselbe rein zu gewinnen versuchte ich nicht, sondern verwendete das rohe Product zur

Darstellung des Cymolmercaptans = $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SH}$.

Um letztere zu bewerkstelligen, wurde das Cymolschwefelsäurechlorid der Einwirkung von nascoirendem Wasserstoff unterworfen.



Das rohe Cymolschwefelsäurechlorid wurde in eine ziemlich grosse Retorte gebracht, in welcher Wasserstoffent-

wickelung (aus Zink und Schwefelsäure) in vollem Gange und die mit einem abwärts gehenden Kühler verbunden war. Bei der hierauf folgenden Destillation mit Wasserdämpfen ging ein Oel über, das mit Aether extrahirt, über Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt wurde. Man erhält so eine farblose, das Licht stark brechende, widerlich süßlich riechende Flüssigkeit, welche bei 293° siedet und ein spezifisches Gewicht von 0,995 hat. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,496 Grm. Substanz gaben:

1,820 Grm. CO₂ = 0,860 Grm. C = 72,58 p.C. C.

0,375 Grm. H₂O = 0,041 Grm. H = 8,38 p.C. H.

Schwefelbestimmung:

0,402 Grm. gaben:

0,572 Grm. BaSO₄ = 0,076 Grm. S = 19,40 p.C. S.

Die Formel: C₁₀H₁₃.SH verlangt: gefunden:

72,39 p.C. C	72,58 p.C. C
8,48 „ H	8,38 „ H
19,27 „ S	19,40 „ S
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99,99	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,36 p.C.

Die Quecksilberverbindung des Cymolmercaptans



krystallisirt in schönen seideglänzenden Nadeln und wurde erhalten durch directes Eintragen von Quecksilberoxyd in das Mercaptan. Umgekehrt ist die Reaction zu heftig. Es findet schon in diesem Fall eine so bedeutende Wärmeentwicklung statt, dass zeitweiliges Abkühlen nöthig ist. Nachdem die Reaction vorüber, kocht man mit Alkohol. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt die Verbindung in oben beschriebener Form.

Quecksilberbestimmung:

0,394 Grm. Substanz gaben:

0,148 Grm. Hg, entsprechend 37,56 p.C. Hg.

Die Formel: $\begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S} \end{array} \Bigg\} \text{Hg}$ verlangt 38,46 p.C. Hg.

Die Bleiverbindung des Mercaptans = $\begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S} \end{array} \Bigg\} \text{Pb}$

konnte nicht krystallisirt erhalten werden, weder durch

170 Bechler: Ueber Cymolmercaptan und Versuche zur

ein dem vorhergehenden analoges Verfahren (directes Eintragen von Bleiglätte), noch auch durch Fällen aus alkoholischer Lösung mittelst essigsauerm Blei und versuchtes Umkrystallisiren.

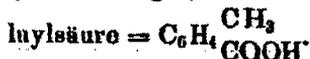
Sie ist eine schön gelbe Verbindung, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich stets wieder als Oel ab, welches zu einer colophoniumartigen Masse erstarrt.

Das von mir auf oben beschriebene Weise dargestellte Cymolmercaptan unterscheidet sich also von dem vor einiger Zeit von Fittica aus dem Thymo-Cymol mittelst Fünffach-Schwefelphosphor erhaltenen hauptsächlich dadurch, dass die Bleiverbindung des Thymocymolmercaptans in schönen gelben Nadeln krystallisirt, während mir dies bei meinem aus dem Kamphercymol dargestellten Mercaptan trotz aller Versuche nicht gelang. Es war mir von Interesse, die schon von Fittica in den diesjährigen „Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft“ angedeutete Isomerie der beiden Mercaptane aus Thymo- und aus Kamphercymol nachzuweisen, welche durch Flesch's Untersuchungen (ebenfalls in den diesjährigen Berichten), respective Vergleichung der aus beiden Mercaptanen durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Sulfosäuren, nicht genügend constatirt war, weil derselbe nicht die gleichen Salze seiner Sulfosäure wie Fittica dargestellt hatte. Nebenbei sei bemerkt, dass Flesch während meiner Arbeit die Darstellung des mit dem meinigen jedenfalls identischen Cymolmercaptans aus den Rückständen der Cymolbereitung (mittelst Kampher und Fünffach-Schwefelphosphor) veröffentlichte, während ich es auf die im Eingang dieses beschriebene Weise erhielt.

Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure im aufrecht stehenden Kühler findet eine ziemlich heftige Reaction statt, so dass man bei Eintritt derselben mit dem Erhitzen nachlassen muss. Bis auf einen ganz geringen zähen Rück-

stand geht Alles nach ein bis zwei Stunden in Lösung. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure im Wasserbad hinterbleibt eine gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Masse, in welcher man unter dem Mikroskop schöne büschlig gruppirt^e Nadeln bemerkt. Dieselben durch Krystallisation rein zu erhalten, wollte mir ihrer ausserordentlich leichten Löslichkeit halber schwer gelingen. Bei versuchter Sublimation jedoch erhielt ich schöne grosse Krystallnadeln, die sich als schwefelfrei erwiesen, den Schmelzpunkt von 175° hatten, sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösten. Die Analyse bestätigte, wie ich vermuthete, die Bildung von To-



0,867 Grm. Substanz lieferten:

0,940 Grm. CO_2 = 0,256 Grm. C = 69,75 p.C. C.

0,200 Grm. H_2O = 0,022 Grm. H = 5,99 p.C. H.

Die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$

verlangt:	gefunden:
70,59 p.C. C	69,75 p.C. C
5,99 „ H	5,99 „ H
23,53 „ O	23,53 „ O
<hr/> 100,0 p.C.	<hr/> 99,27 p.C.

Schien mir die ausschliessliche Bildung von Toluylsäure durch Behandeln des Mercaptans mit Salpetersäure etwas unwahrscheinlich, so zeigte mir auch die Prüfung auf Schwefelsäure, dass nicht aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt war, sondern sich nur Spuren davon gebildet hatten. War Toluylsäure vorhanden, so konnte ich dieselbe von einer jedentalls entstandenen schwefelhaltigen Säure durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen. Bei dieser Operation überzeugte ich mich von der Abwesenheit der Toluylsäure, da mit den Wasserdämpfen keine Säure überging und die Toluylsäure ja mit denselben flüchtig ist. Klar war es nun, dass die Toluylsäure erst bei der Sublimation entstand. Wiederholt versuchte ich die so leicht lösliche ursprünglich entstandene Säure rein darzustellen, was mir endlich durch öfteres Zerlegen des

172 Bechler: Ueber Cymolmercaptan und Versuche zur

Bleisalzes der Säure ziemlich gelang. Durch längeres Stehen krystallisirt sie aus einer concentrirten wässrigen Lösung in prachtvollen concentrisch gruppirten Nadeln, welche sowohl in Wasser und Alkohol als in Aether leicht löslich sind. Die Analyse der unter dem Exsiccator getrockneten Säure ergab:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,895 Grm. Substanz lieferten:

0,592 Grm. CO_2 = 0,1615 Grm. C = 40,86 p.C. C

0,150 „ H_2O = 0,017 „ H = 4,30 „ H.

Schwefelbestimmung.

0,511 Grm. Substanz gaben: 0,511 Grm. BaSO_4 = 0,070 Grm. S
18,70 p.C. S.

Diese für Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel gefundenen Procentzahlen entsprechen den von der Sulfololylsäure verlangten, deren Bildung ja erwartet werden muss, nicht.



Die Formel: $\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$



verlangt:	gefunden:
44,44 p.C. C	40,86 p.C. C
3,70 „ H	4,30 „ H
14,81 „ S	18,70 „ S
37,08 „ O	—

Hierdurch veranlasst, schloss ich auf einen Krystallwassergehalt der Säure. Letzteren konnte ich jedoch nicht bestimmen — ebenso den Schmelzpunkt nicht —, da die Säure schon bei 100° anfängt sich zu zersetzen. Bei Annahme von einem Molekül Krystallwasser verlangt die



Formel: $\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$



berechnet:	gefunden:
41,02 p.C. C	40,86 p.C. C
4,37 „ H	4,30 „ H
18,60 „ S	18,70 „ S
41,02 „ O	41,02 „ O
<hr/> 99,91 p.C.	<hr/> 99,88 p.C.

Da mehrere Analysen meine gefundenen Werthe be-

stätigten, so glaube ich in der Sulfotoluylsäure ein Molekül Krystallwasser annehmen zu dürfen; sie be-

CH₃

sitzt demnach folgende Formel: C₆H₃COOH + H₂O.
SO₂OH

Von den Salzen dieser Säure wurden zwei der Analyse unterworfen. Das Bleisalz, welches ich nicht ganz rein erhalten konnte, krystallisirt nicht besonders schön. Es ist ziemlich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser löslich, lagert sich in Warzen ab, deren jede unter dem Mikroskop sich als dichter Complex concentrisch gruppirter Nadeln erkennen lässt.

Bleibestimmung.

0,5605 Grm. Substanz lieferten:

0,4000 Grm. SO₂^OPb = 0,2782 Grm. Pb = 48,74 p.C. Pb

CH₃

Die Formel: C₆H₃COO } Pb verlangt: 49,16 p.C. Pb.
SO₂O }

Beim Erhitzen auf 100° verlor das Bleisalz an Gewicht und zwar erlitten 0,1905 Grm. des Salzes einen Verlust von:

0,0084 Grm. entspricht: 4,40 p.C. H₂O.

Also krystallisirt auch das Bleisalz der Säure mit Krystallwasser und gehört ihm die Formel:

CH₃

C₆H₃COO } Pb + H₂O an, welche 4,10 p.C. H₂O verlangt.
SO₂O }

Die reinste Säure verwandte ich zur Darstellung des Magnesiumsalzes, um dieses, wie auch die Säure selbst mit der von Fittica aus dem Thymocymolmercaptan durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellten Sulfotoluylsäure zu vergleichen, und so neue Anhaltspunkte für die Isomerie oder Identität der beiden erwähnten Mercaptane zu gewinnen.

Das Magnesiumsalz krystallisirt in prachtvollen büschlig gruppirten, farblosen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

174 Bechler: Ueber Cymolmercaptan und Versuche zur

0,378 Grm. Substanz lieferten mittelst Salpeterschwefelsäure zerstört und als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt nach dem Glühen: 0,186 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,040 Grm. Mg = 10,58 p.C. Mg.

Die Formel: $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \\ \text{SO}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{Mg}$ verlangt: 10,08 p. C. Mg.

Beim Erhitzen auf 100° verlor das lufttrockene Salz an Gewicht, und zwar betrug der Verlust bei

0,209 Grm. Substanz: 0,089 Grm. = 18,66 p.C. H₂O.

Bei Annahme von einem Molekül Krystallwasser wäre dieser gefundene Werth viel zu hoch, derselbe stimmt jedoch ganz genau auf drei Moleküle, also auf die Formel:

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \\ \text{SO}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{Mg} + 3 \text{H}_2\text{O}.$

Noch mehrere andere Salze meiner Sulfosäure krystallisiren sehr schön; dieselben in grösseren Mengen darzustellen gestattete mir der Mangel an Material nicht.

Der Unterschied der von mir aus dem Kampherocymolmercaptan und der von Fittica aus dem Thymocymolmercaptan dargestellten Sulfotoluylsäure gibt sich äusserlich dadurch zu erkennen, dass letztere gelb gefärbt, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und kein Krystallwasser enthält, während die meinige farblos, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt; ferner ist die Fittica'sche beständiger als die meinige, jene schmilzt bei 190° ohne sich zu zersetzen, während die meinige schon bei 100° theilweise zerfällt. Merkwürdiger Weise lassen sich aber alle Salze meiner Säure, obwohl die Säure selbst unbeständiger ist als die von Fittica dargestellte, leicht erhalten und zwar ohne dass, wie Fittica in seiner Arbeit angibt, Schwärzung eintritt. Bezüglich der Magnesiasalze beider Säuren tritt bei dem meinigen die Farblosigkeit und der Krystallwassergehalt charakteristisch hervor. Das Fittica's ist gelb gefärbt und enthält kein Krystallwasser.

Die angeführten Verschiedenheiten der Bleiverbindungen der Mercaptane, der aus beiden Mercaptanen er-

haltenen Sulfosäuren und ihrer Salze sind ein Beweis für die Nichtidentität, also für die Isomerie des Thymocymolmercaptans und des aus Kamphercymol dargestellten Mercaptans. Worauf dieselbe beruht, wird im weiteren Verlauf der Arbeit erörtert werden.

Oxydation des Mercaptans mit übermangansaurem Kali (in alkalischer Lösung).

Zu einer Lösung des Mercaptans in Natronlauge wurde allmählich eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali gegeben. Im Anfang fand von selbst Erwärmung statt, später wurde auf dem Sandbad erhitzt, und so lange übermangansaures Kali zugesetzt, bis die Lösung deutlich grün gefärbt blieb. Hierauf wurde bis zur Entfärbung der Lösung Schwefelsäure zugefügt. Dabei schied sich auf der Oberfläche ein Oel ab, das ich mit Wasserdämpfen vergebens zu destilliren versuchte. Von der übrigen Masse abgehoben, um seine Eigenschaften festzustellen, erstarrte es beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, zeigte sich absolut unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol etc. und konnte auf keine Weise gereinigt werden. Beim Schütteln der zurückgebliebenen Masse mit Aether hinterblieb nach dem Verdunsten desselben ein Oel, das unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich aber in Alkohol und Aether war. Beim Destilliren zersetzte es sich unter starker Entwicklung von schwefeliger Säure. Auch hier war es nicht möglich, ein zur Analyse taugliches Product zu gewinnen.

In saurer Lösung war die Einwirkung ungleich heftiger, ich operirte aber mit demselben Misserfolg.

Einwirkung von Brom auf das Mercaptan.

Das Mercaptan wurde, um die Reaction zu schwächen, in Wasser suspendirt und Brom langsam zussieden gelassen. Es tritt auch in diesem Fall ziemlich bedeutende Erwärmung ein. Nachdem das überschüssige Brom mit Wasserdämpfen abdestillirt worden war, resultirte eine schwere, ölige Masse, die Neigung zum Erstarren zeigte. Sie ist

176 Bechler: Ueber Cymolmercaptan und Versuche zur

unlöslich in Wasser, —schwierig löslich in Alkohol, leicht aber in Aether. Aus der ätherischen Lösung wurden die Unreinigkeiten durch Alkohol abgeschieden, es fiel dann bei späterem Zusatz von Wasser ein etwas leichter flüssiges Oel aus, das, nachdem es in ätherischer Lösung entwässert worden war, einer Brombestimmung unterworfen wurde.

0,7685 Grm. Substanz gaben:

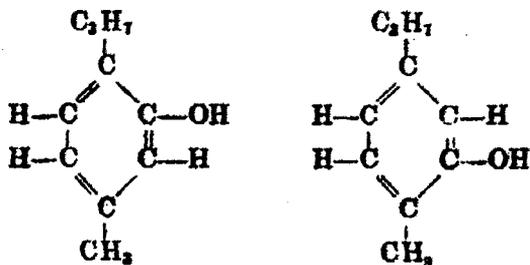
0,6540 Grm. AgBr = 0,2788 Grm. Br = 36,81 p.C. Br.

Die Formel: $C_{10}H_{18}.SBr$ (also 1 H durch 1 Brom substituirt) verlangt nur: 32,65 p.C. Br.

Hieraus erhellt, dass zum Theil sich schon ein höher gebromtes Product gebildet hat. Um nun einen möglicher Weise reinen Körper zu erhalten, wurde nochmals mit Brom behandelt. Es trat von selbst wieder Erwärmung ein, bei späterem Erhitzen entwichen Ströme von Bromwasserstoffsäure und nach Beseitigung des überschüssigen Broms resultirte eine fleischrothe, zähe, gummiartige Masse, die zur Analyse vollkommen unbrauchbar war.

Der folgende Theil meiner Arbeit sollte mir Aufschluss über die Stellung der Hydroxylgruppe in dem beiden isomeren Verbindungen, dem Thymol und den aus Kampher-cymol durch Verschmelzen der Cymolsulfonsäure mit Kalihydrat erhaltenen Cymophenol verschaffen.

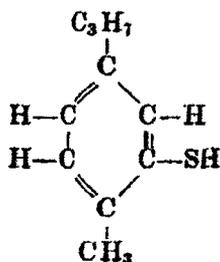
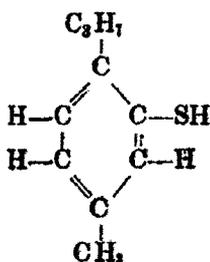
In der einen dieser beiden Verbindungen muss, da in beiden die Methyl- und Propylgruppe, wie nachgewiesen worden ist, die Parastellung einnehmen, die Hydroxylgruppe neben der Propylgruppe, in der andern neben der Methylgruppe stehen, so dass folgende Formeln resultiren:



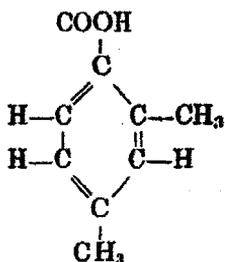
Dies zu entscheiden machte ich mir zur Aufgabe, und ich

will nun die zu diesem Zweck mit meinem Mercaptan vorgenommenen Operationen näher beschreiben.

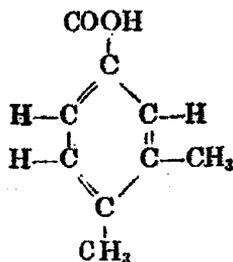
Die Gruppe SH nimmt in meinem aus dem cymolsulfonsauren Kali mittelst Fünffach-Chlorphosphor und nachheriger Reduction des entstandenen Cymolschwefelsäurechlorids dargestellten Mercaptan dieselbe Stelle ein, wie die Gruppe OH in dem aus derselben Cymolsulfonsäure durch Verschmelzen mit Kalihydrat erhaltenen Cymolphenol. Wenn ich nun in meinem Mercaptan, dem eine der folgenden Formeln angehört:



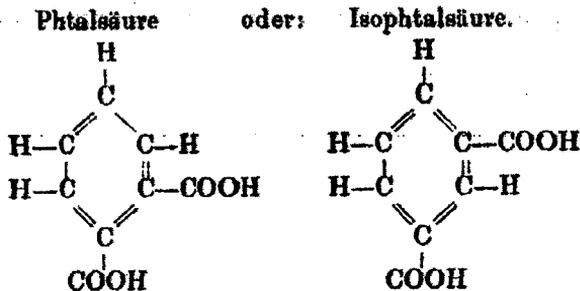
den mit dem Schwefel verbundenen Wasserstoff durch Methyl substituirt, den Schwefel auf irgend eine Weise herausnehme, hierauf mit Salpetersäure oxydire, wodurch zunächst nur die Gruppe C_3H_7 in die Gruppe COOH übergeführt wird, und eine der folgenden Säuren entsteht:



oder:



wenn ich weiter aus dieser entstandenen Säure Kohlensäure (COO) herausnehme und dann mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure den erhaltenen Kohlenwasserstoff oxydire, so werden die beiden Methylgruppen in die Gruppe COOH übergeführt und es resultirt entweder:



Terphtalsäure, in welcher den Carboxylgruppen die Stellung 1:4, also die Parastellung zukommt, kann nicht entstehen, da in dem ursprünglichen Mercaptan die Propylgruppe der Methylgruppe gegenüber schon die Parastellung einnimmt.

Aus der Bildung von Phtalsäure würde sich dann ergeben, dass in meinem Cymolmercaptan die Gruppe SH neben der Methylgruppe gestanden — denn SH war durch Methyl, das in COOH übergeführt wird, substituirt — dass folglich auch die Gruppe OH im Cymophenol neben der Methylgruppe steht, mithin OH im isomeren Thymol neben der Propylgruppe.

Die Isophtalsäurebildung würde beweisen, dass im Cymolmercaptan SH neben der Propylgruppe gestanden, folglich im Cymophenol OH ebenfalls neben der Propylgruppe, also im isomeren Thymol OH neben der Methylgruppe.

Zunächst substituirt ich in meinem Mercaptan = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_7 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SH}$ den mit dem Schwefel verbundenen Wasserstoff durch Natrium, indem ich das Natriummercaptid darstellte, um dann durch Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe, Jodnatrium abzuschneiden und auf diese Weise Methyl an Stelle des ursprünglichen Wasserstoffs einzuführen. Der hierbei entstandene geschwefelte Aether = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_7 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SCH}_3$ wurde hierauf mit Kupfer entschweifelt, der erhaltene Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure oxydirt, die entstandene Säure mit Kalk destillirt und der hierbei resultirende Kohlenwasserstoff,

ein Dimethylbenzol = $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, schliesslich mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt.

Darstellung des Natriumercaptid und des geschwefelten Aethers.

Ersteres wurde erhalten durch Eintragen berechneter Mengen Natrium in eine Lösung des Mercaptans in wasserfreiem Aether. Diese Operation, wobei eine ziemlich energische Reaction stattfindet, wurde in einer Kochflasche mit aufgesetztem Kühlrohr vorgenommen. Zeitweiliges Abkühlen zu Anfang der Reaction und etwas Erwärmen zu Ende derselben wurden nöthig. Nachdem das Natrium vollständig verschwunden war, wurde die berechnete Menge Jodmethyl zugesetzt. Hierbei trat abermals bedeutende Erwärmung ein, ja bisweilen gerieth die ganze Masse in lebhaftes Kochen, so dass gekühlt werden musste. Jodnatrium schied sich aus, nachdem man filtrirt und den Aether im Wasserbad verdunstet hatte, blieb eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von ziemlich constantem Siedepunkt zurück. Nach zweimaliger Rectification erhielt ich den reinen

geschwefelten Aether = $C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot CH_3 \cdot SCH_3$.

Er ist eine farblose, ebenfalls, gleich dem Mercaptane, das Licht stark brechende, ziemlich unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 244° siedet und ein specifisches Gewicht von 0,986 besitzt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,347 Grm. Substanz lieferten:

0,928 Grm. CO_2 = 0,253 Grm. C = 72,91 p.C. C

0,281 Grm. H_2O = 0,031 Grm. H = 8,93 p.C. H.

Schwefelbestimmung.

0,425 Grm. Substanz gaben:

0,561 Grm. $BaSO_4$ = 0,077 Grm. S = 18,12 p.C. S.

Nach der Formel: $C_{10}H_{13} \cdot S \cdot CH_3$

berechnet:	gefunden:
78,38 p.C. C	72,91 p.C. C
8,88 „ H	8,93 „ H
17,76 „ S	18,12 „ S
<hr/> 99,97 p.C.	<hr/> 99,97 p.C.

Entschwefelung des Aethers.

Sowohl durch Kochen, als auch beim Einschliessen und stundenlangen Erhitzen des Aethers mit fein vertheiltem Kupfer auf 360° wurde keine Bildung von Schwefelkupfer erzielt. Das einzige Mittel schien mir noch das Ueberleiten der Dämpfe des Aethers über erhitztes Kupfer. Im Anfang wandte ich fein vertheiltes Kupfer (wie man es durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Zink und nachherige Reduction im Wasserstoffstrom erhält) an, musste jedoch selbst beim öfteren Ueberleiten des Aethers bemerken, dass das Product, obwohl immer frisches Kupfer genommen wurde, schwefelhaltig blieb. Offenbar war die gebotene Oberfläche nicht gross genug, denn das oben auf liegende Kupfer schwärzte sich. Mit grösserem Vortheil benutzte ich Kupferdrehspähne. Möglichst weite, schwer schmelzbare Glasröhren wurden mit frisch reducirten Kupferdrehspähnen gefüllt, in einem Verbrennungsofen nicht zu hoch erhitzt und die Dämpfe des Aethers darüber geleitet. Da bei der hohen Siedetemperatur des Aethers nicht die Dämpfe desselben, sondern immer die wieder verdichteten Flüssigkeitstropfen in die stark erhitzte Glasröhre eintraten, so wurde das Springen der letzteren herbeigeführt, bis ich endlich in der Weise verfuhr, dass ich das ziemlich dünne Ende des Kölbchens, in welchem der Aether erhitzt wurde, bis mitten in die Kupferdrehspähne einführte, so dass die Flüssigkeitstropfen, ohne die Wandungen der Glasröhre zu berühren, in Dampf verwandelt wurden. Vollständige Schwärzung der Kupferdrehspähne trat ein und schon nach zweimaligem Ueberleiten erhielt ich ein schwefelfreies Product, einen leichtflüssigen Kohlenwasserstoff, der das gewünschte Dimethylpropylbenzol sein musste. Rein darstellen konnte ich diesen Kohlenwasserstoff nicht, da ich nur über mässige Quantitäten zu verfügen hatte, deshalb behandelte ich denselben roh mit Salpetersäure. Ich bekam eine gelblich gefärbte Säure, die in Wasser, Alkohol und Aether sich löste, in feinen weissen Nadeln sublimirte,

und der Formel: $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ entsprach. Auch hier unter-

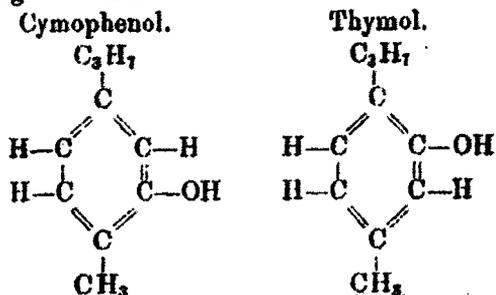
liess ich, weil ich zu viel Verlust befürchten musste, das Reinigen der Säure, schaffte doch das Endresultat die gewünschte Aufklärung. Durch inniges Mischen und trockene Destillation dieser Säure mit Aetzkalk erhielt ich nun ein Dimethylbenzol = $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, das der Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure unterworfen, Phtal- oder Isophtalsäure liefern musste.

Schon nach drei- bis vierstündiger Oxydation im aufrecht stehenden Kühler, war der Kohlenwasserstoff, von dem ich etwa 2 Grm. angewendet hatte, vollständig verschwunden. Im Kühler bemerkte man ganz feine Nadeln, die mir Phtalsäureanhydrid zu sein schienen. Diese Vermuthung erhielt Bestätigung dadurch, dass, als ich den Oxydationsrückstand mit Aether extrahirte, nach dem Verdunsten des letzteren keine Krystalle von Isophtalsäure, sondern nur ganz wenig syrupartige Flüssigkeit zurückblieb, in der sich Spuren von Essigsäure durch den Geruch kund gaben. Hätte Bildung von Isophtalsäure stattgefunden, so musste dieselbe, da sie nach Fittig's Versuchen (Ann. Chem. Pharm. 153, 271) einem Oxydationsgemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure länger als 20 Stunden zu widerstehen vermag, sich im ätherischen Auszug vorfinden. Dies war, wie schon bemerkt, nicht der Fall, und so ist wohl mit ziemlicher Bestimmtheit die Bildung von Phtalsäure, welche ich allerdings als solche nicht nachweisen konnte, constatirt. Sie hatte sich ohne Zweifel weiter oxydirt — Fittig's Versuche über die Oxydation der Phtalsäure mittelst saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure (Ann. Chem. Pharm. 156, 241) gaben dasselbe Resultat.

Der auftretende Essigsäuregeruch ist mir nicht befremdend, da Fittig ebenfalls bei Oxydation zweibasischer Säuren durch saures chromsaures Kali und Schwefelsäure als Oxydationsproduct Essigsäure nachgewiesen hat.

182 Thorn: Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus

Wenn also Phtalsäure sich gebildet hat, so geht daraus hervor, dass im Cymophenol OH neben der Methylgruppe steht, während im isomeren Thymol OH neben der Propylgruppe liegt, so dass also beider Formeln folgende sind:



Da im Verlauf der Arbeit gezeigt worden ist, dass in dem aus dem Thymocymol dargestellten Mercaptan die Gruppe SH denselben Platz einnimmt, wie die Gruppe OH im Thymol, dass in dem aus dem Kamphercymol erhaltenen Mercaptan SH dieselbe Stelle behauptet wie OH in dem Cymophenol, so geht daraus auch hervor, dass die Isomerie der beiden Mercaptane darauf beruht, dass in dem aus Kamphercymol dargestellten Mercaptan SH neben der Methylgruppe steht, während in dem aus dem Thymocymol erhaltenen Mercaptan SH neben der Propylgruppe steht.

Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen und aus Kleie, sowie aus Lignose;

von

William Thorn in Stuttgart.¹⁾

I.

'Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen.

Nach den Angaben, welche über diesen Gegenstand existiren, wird bei der fabrikmässigen Darstellung der

¹⁾ Aus Dingler's Polytechn. Journal 210, 24 ff.

Oxalsäure ein bestimmtes Gemenge von Kali- und Natronlauge mit Sägespänen erhitzt.

Es ist längst constatirt, dass bei diesem Process Natronhydrat das Kalihydrat nicht vollständig ersetzen kann, was auch Possoz (Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie für 1858, S. 119; Dingl. polytechn. Journal 150, 382) besonders hervorgehoben hat. Es bilden sich bei der Einwirkung von Natronhydrat allein auf Holz, geringere Mengen Oxalsäure, manchmal nur Spuren. Doch hat Possoz durch Vermehrung des Natronhydrates bei der Einwirkung, z. B. bei Anwendung von 4 Theilen NaOH auf 1 Theil Holz und Erhitzen auf nur 150—180°, grössere Mengen von Oxalsäure erhalten; aber welche Ausbeute bei Anwendung von Holz erhalten wurde, ist nicht angegeben. Bei Anwendung von Kleie statt Holz erhielt er 90 p.C. Oxalsäure auf getrocknete Kleie berechnet, glaubt jedoch im Grossen nur auf 50 p.C. rechnen zu können. Ob die Anwendung von Kleie in den Fabriken sich Eingang verschafft hat, ist mir nicht bekannt, ich glaube aber kaum, dass diess der Fall ist, wegen der geringen Ausbeute gegenüber der verwendeten Menge Natron und der kostspieligen Wiedergewinnung des letzteren, neben dem relativ hohen Preise der Kleie. Dagegen ist bekannt, dass Sägespäne von mehreren Fabriken zur Gewinnung von Oxalsäure verwendet werden, aber nur wenig ist über die Verhältnisse in die Oeffentlichkeit gedrungen, unter welchen man am zweckmässigsten die Alkalien auf die Sägespäne einwirken lässt. Es scheint mir daher angezeigt, Resultate von darauf bezüglichen Versuchen, die ich anstellte, zu veröffentlichen. Bei Herstellung der Schmelzen wurde zunächst ein rundes eisernes Gefäss von 5 Cm. Höhe, 10 Cm. unterem und 13 Cm. oborem Durchmesser angewendet; das Gesamtquantum der Sägespäne wurde in die siedende, 30—42° Baumé starke Lauge eingetragen und weiter über freiem Feuer unter fleissigem Umrühren erhitzt. Bei Anwendung einer concentrirteren, 42° B. starken Lauge wird dieselbe von dem Holz aufgesaugt und das sonst lästige Umherschleudern der Masse verhindert.

Im Laufe meiner Versuche wurde ich darauf aufmerksam, dass sich Differenzen in der Ausbeute ergeben, je nachdem man beim Erhitzen in dickerer oder dünnerer Schicht operirt; es wurde deshalb eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher die Erhitzung auf flacher Eisenblechschale vorgenommen wurde, so dass das Material nur in einer Dicke von $1-1\frac{1}{2}$ Cm. aufgetragen war. Die zu den Versuchen verwendeten Sägespäne waren solche von Tannenholz mit 15 p.C. hygroskopischem Wasser. Zur Bestimmung der gebildeten Oxalsäure wurde je 1 Grm. der Schmelze mit warmem Wasser behandelt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, durch Kochen die Kohlensäure verjagt und die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt; der erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen als Calciumsulfat zur Wägung gebracht und aus dem Resultate auf krystallisirte Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ pro 100 Holz berechnet.

Oxalsäurebildung durch Schmelzen von Sägespänen mit Natronhydrat allein.

Es wurde 1 Gewichtstheil Holz in so viel Natronlauge eingetragen, dass auf 1 Gwth. Holz 2 Gwth. Natronhydrat, andererseits 4 Gwth. Natronhydrat kamen. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten.

Beim Schmelzen im eisernen Gefäss gaben 50 Grm. Holz mit 100 Grm. NaOH bei

200° C. 36,0 p.C. Oxalsäure auf Holz berechnet

240° „ 33,2 „ „ „ „ „

Beim Erhitzen in dünner Schichte bei:

200° C. 34,68 p.C. Oxalsäure auf Holz berechnet

220° „ 31,00 „ „ „ „ „

Als 25 Grm. Holz auf 100 Grm. NaOH angewandt wurden, im eisernen Gefäss geschmolzen bei:

240° C. 42,30 p.C. Oxalsäure auf Holz berechnet.

In dünner Schicht erhitzt bei:

240° C. 52,14 p.C. Oxalsäure auf Holz berechnet.

Die Farbe der Schmelze ging von Braun in schön Curcumagelb über; über 180° erhitzt, nahm die Masse eine

grüne bis braungüne Färbung an; bei noch höherer Temperatur treten leicht unangenehm riechende Dämpfe auf, welche eine weitergehende Zersetzung befürchten lassen. Das Erhitzen über 200° musste sehr sorgfältig überwacht werden, weil überaus leicht beim schnellen Steigen der Temperatur dieselbe zu hoch wird und die anfangs gebildete Oxalsäure sich wieder zersetzt; es ist dies besonders der Fall bei den Versuchen mit der geringeren Menge Natronhydrat.

Oxalsäurebildung durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat in dickeren Schichten.

Wenn bei Herstellung der Schmelzen ein Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat in einem bestimmten Verhältniss genommen wird, so soll nach früheren Angaben die Ausbeute an Oxalsäure ebenso gross oder selbst grösser sein als mit Kalihydrat allein.

Das Verhältniss, welches die günstigsten Resultate liefern soll, wird aber sehr verschieden angegeben. Nach einem Berichte von Flock (Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie für 1862, 515; Dingl. polytechn. Journ. 162, 281) wurde in der Fabrik von Roberts, Dale & Comp. in Warrington (Lancashire) ein Gemenge von $1\frac{1}{2}$ Th. KOH und 1 Th. NaOH angewendet; nach einer anderen Angabe (Wagner's Jahresbericht für 1864, S. 492) wird 1 Aequivalent Kalihydrat auf 2 Aequivalente NaOH, entsprechend nahezu 1 Th. KOH auf $1\frac{1}{2}$ Th. NaOH genommen; in der Fabrik von Kuhnheim in Berlin soll ein atomistisches Gemenge von KOH und NaOH als das günstigste gebräuchlich sein, welches Verhältniss wieder nahezu mit der ersten der obigen Angaben übereinstimmt.

Von einem Gemenge aus 10 Th. KOH, 90 Th. NaOH und 50 Holz ausgehend, beobachtete ich, dass bei diesem Verhältniss der Alkalien zu einander die Masse einer eigenthümlichen Zersetzung unterworfen ist. Die Farbe der Masse geht beim langsamen Erhitzen sowohl als auch beim

raschen Steigern der Temperatur von Braungelb in Grünlichgelb über und hatte, als das Thermometer 180° zeigte, Dichteig-Consistenz angenommen, es zeigte sich nun ein starker Nebel über der Schmelze; die Temperatur stieg nach Entfernung der Flamme zuerst langsam, dann rascher innerhalb einiger Minuten über 360° ; die Masse blähte sich auf und zeigte kraterähnliche Bildungen unter Entwicklung grosser Mengen brennbarer Gase; schliesslich trat Verkohlung ein. Selbat durch Aufblasen eines kräftigen Stromes kalter Luft liess sich die Zersetzung nicht aufhalten.

So oft ich diesen Versuch mit demselben Gemenge wiederholte, beobachtete ich dieselbe Erscheinung. Bei Anwendung eines Gemenges von 20 Th. KOH, 80 Th. NaOH und 50 Th. Holz, konnte dagegen die Temperatur schon weit eher über 200° gesteigert werden, ohne dass eine so weitgehende Zersetzung eintrat.

In dem Verhältniss als man die Kalimenge vergrössert, geht die Farbe der fertigen Schmelze von Gelb mehr und mehr in Braun über und ist für gleiche Consistenz der Masse ihre Temperatur höher; allerdings variiren die Schmelzen auch etwas in ihrem Verhalten, je nachdem man schnell oder langsam erhitzt. Ueber 200° wird die Schmelze wieder dünnflüssiger und bläht sich stark auf, so dass sie leicht aus dem Gefäss übersteigt, ehe sie beim weiteren Erhitzen wieder dickflüssiger wird, daher ich Schwierigkeiten hatte, die Masse auf eine höhere Temperatur zu bringen; ich erreichte dagegen leicht eine solche, wenn ich die auf 200° erhitzte Masse auf $60-80^{\circ}$ erkalten liess und während des Erkaltens öfters durchrührte, um Klumpenbildung zu verhüten und mehr eine erdige lockere Masse zu erhalten; erhitzt man hierauf zum zweiten Mal, so ist die Masse bei derselben Temperatur viel dickflüssiger und lässt sich leicht auf $240-250^{\circ}$ bringen. Bei dieser Temperatur zersetzt sich wohl ein Theil der Humuskörper, was ich aus der helleren Farbe des wässrigen Auszuges der Schmelze schliesse, gegenüber der Farbe des Auszuges aus weniger stark erhitzter Schmelze; da-

Sägespänen und aus Kleie, sowie aus Lignose. 187

gegen steigert sich die Bildung von Oxalsäure bei dieser hohen Temperatur, was die folgenden Versuche zeigen, bei welchen je 50 Grm. Holz mit 100 Grm. Alkalihydrat in wechselnden Verhältnissen von KOH und NaOH zusammengeschmolzen wurden. Die Schmelzdauer war $\frac{3}{4}$ —1 Stunde.

Verhältnis von KOH zu NaOH.	Temperatur- Grade.	Zahl der Versuche.	p.C. der Oxalsäure.
20 : 80	190	2	19,78
"	200	1	21,50
"	240	2	30,04
30 : 70	190	3	21,38
"	240	4	38,89
40 : 60	190	1	14,00
"	200	3	30,35
"	240—245	4	43,70
50 : 50	200	2	25,78
"	240—245	4	39,04
60 : 40	200	3	30,57
"	240—245	4	42,67
80 : 20	200—220	4	45,59
"	240	3	61,32
90 : 10	240	2	64,24
100 : 0	240—245	3	65,51

Nach diesen Versuchen war in keinem Fall die Ausbeute an Oxalsäure bei Anwendung eines Gemenges von Kalihydrat und Natronhydrat eben so gross als bei Anwendung von Kalihydrat allein. Wesentlich andere Resultate aber wurden erhalten beim Erhitzen in dünner Schichte auf der Eisenschale.

Oxalsäurebildung durch Erhitzen von Sägespänen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat in dünnen Schichten.

Die Sägespäne wurden wieder in die siedende, 42° B. starke Lauge eingetragen und zwar 50 Grm. Holz auf 100 Grm. Alkalihydrat, so dass alle Lauge vom Holz aufgesaugt wurde, dann die Mischung auf der eisernen Platte

188 Thorn: Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus

in circa 1 Centimeter dicker Schichte erhitzt. Durch häufiges Umrühren wurde ein Schmelzen der Masse möglichst verhindert. Ueber 200° tritt dasselbe immer mehr oder weniger auf, wobei die grobpulverige Masse in eine feuchte, bröckliche übergeht, was mehr der Fall ist, wenn ein Gemenge der Alkalien, als wenn nur Kalihydrat allein zur Anwendung kommt, in welchem letzterem Fall auch die Farbe des Endproductes eine dunklere ist. Die Masse bleibt beim Erhitzen in dünnen Schichten viel poröser als in dickerer Schichte, wodurch die Luft besser mit der Masse in Berührung kommen kann. Diese vermehrte Berührung mit Luft wirkte deshalb günstig, weil die Verdunstung des Wassers erleichtert, sowie die Oxydation der Holzfaser wesentlich befördert wird, womit auch die vermehrte Oxalsäurebildung im Zusammenhang steht, worauf die folgenden Resultate hinweisen. Es wurden wieder auf 50 Grm. Holz 100 Grm. Alkalihydrat verwendet; das Erhitzen dauerte 1 — 1½ Stunden.

Verhältniss von KOH zu NaOH.	Temperatur- Grade.	Zahl der Versuche.	p.C. Oxalsäure.
0 : 100	200—220	2	33,14
10 : 90	230	2	53,36
20 : 80	240—250	4	74,76
30 : 70	240—250	3	76,77
40 : 60	240—250	6	80,57
60 : 40	240—250	6	80,08
80 : 20	245	4	81,24
100 : 0	240—250	6	81,23

Bei dieser Methode des Erhitzens in dünner Schichte unter möglichster Vermeidung des Schmelzens der Masse, war nach diesen Versuchen die Ausbeute an Oxalsäure bedeutend grösser. Zugleich ergeben die Versuche, dass sich ein Gemenge von 40 KOH und 60 NaOH gleich wirksam erweist wie 100 KOH allein, welches Verhältniss nahezu übereinstimmt mit 1 Aequivalent KOH auf 2 Aequivalente NaOH. Bei geringeren Mengen KOH fällt aber die Ausbeute an Oxalsäure rasch mit Verminderung desselben.

Oxalsäurebildung durch Erhitzen von Sägespänen und Alkalihydrat in dünnen Schichten bei gleichzeitiger Zuführung von erwärmter Luft.

Das Ergebniss der zuletzt angegebenen Versuche führte mich zu Versuchen, über die in dünner Schichte erhitzte Masse einen schwachen Strom erwärmter Luft zu blasen. Die Masse blieb lange pulverig, erst bei 220° fing sie an weich zu werden. Es traten in der Masse, welche bis zu dieser Temperatur gleichmässig braun gefärbt war, einzelne schwarze Flecken auf, welche sich schnell in der ganzen Schmelze verbreiteten. Bei Anwendung von auf 100° erwärmter Luft wurde bis 215° erhitzt; die Temperatur stieg dann von selbst auf 240° unter gleichzeitigem Dunkelbraunwerden der Masse. Als ich ein Gemenge von KOH und NaOH anwandte, trat die Reaction nicht so stark ein und blieb die Masse weit heller als bei Anwendung von KOH allein. Bei Anwendung von Luft, welche auf 120° erhitzt war, stieg die Temperatur rasch von 190° auf 250° und es kürzte sich durch Aufblasen von erwärmter Luft die Zeit des nöthigen Erhitzens bedeutend ab. Die Versuche, zu welchen 50 Grm. Holz auf 100 Grm. KOH genommen wurden, ergaben folgende Resultate:

Temperatur der übergeblasenen Luft.	Temperatur, auf welche erhitzt wurde.	Temperatur, welche die Masse nach dem Erhitzen annahm.	Zahl der Versuche.	p.C. Oxalsäure.
120°	220°	250°	2	78,27
100	215	240	2	82,08
100	200	240	2	82,60
100	190	240	2	79,52
100°)	190	250	2	80,64

Die Ausbeute an Oxalsäure war hierbei nicht grösser als bei den Versuchen ohne Ueberblasen von erwärmter Luft, dagegen genügte eine kürzere Erhitzungszeit zur Bildung der Oxalsäure.

) Die Mischung bestand aus 40 Grm. KOH, 60 Grm. NaOH und 5 Grm. Holz.

Oxalsäurebildung unter Mitauwendung von Braunstein.

Possoz nahm im Jahr 1858 für England ein Patent, nach welchem zur Vermeidung der Bildung von ulminsauren, essigsäuren, ameisensäuren und kohlenäuren Salzen 100 Th. Kleie oder sonstige organische Substanz mit 100 Th. Kalihydrat und 500 Th. mangansaurem Kali auf 160–204° erhitzt werden sollen, wobei die Schmelztemperatur nicht über 200° steigen darf. Diese Methode könnte wohl nur dann eine Anwendung finden, wenn wirklich eine viel grössere Ausbeute an Oxalsäure erhalten würde, als ohne Anwendung von mangansaurem Kali, im anderen Fall wäre dieselbe jedenfalls zu kostspielig.

Statt mangansaures Kali anzuwenden, versuchte ich, ob nicht durch Aufstreuen von Braunstein auf das erhitzte Gemenge von Sägespänen und Alkalihydrat die Oxalsäureausbeute sich erhöhe. Es wurden die Sägespäne mit dem Alkali in dünner Schichte erhitzt und bei 150° pro 50 Grm. Holz 10 Grm. Braunstein übergestreut. Bei Anwendung von 50 Grm. Holz, 100 Grm. KOH und 10 Grm. Braunstein erhielt ich als Mittel aus 4 Versuchen, die wenig in ihren Ergebnissen von einander abwichen, 78,74 p.C. Oxalsäure. Der Zusatz von Braunstein war bei diesen Versuchen also von keinem Einfluss auf die Ausbeute an Oxalsäure. Eine Bildung von mangansaurem Kali war bei der niedrigen Temperatur nicht zu beobachten, es schien überhaupt der Braunstein unverändert geblieben zu sein.

Ausbeute an Oxalsäure bei Anwendung verschiedener Holzarten.

Zu diesen Versuchen wurden auf 50 Grm. Holz 40 Grm. KOH und 60 Grm. NaOH angewendet und in dünner Schichte auf 240–250° erhitzt, wobei die folgenden Resultate als Durchschnitt von je 4 ziemlich übereinstimmenden Versuchen erhalten wurden.

	p.C. hygroskopisches Wasser.	p.C. Oxalsäure.	p.C. Oxalsäure auf bei 100° ge- trockn. Holz ber.
Tannenholz	15,0	80,50	94,70
Föhrenholz	15,0	80,50	94,70
Pappelholz	14,0	80,10	93,14
Buchenholz	8,6	79,00	86,48
Eichenholz	6,5	75,12	88,42

Es gaben somit die weichen Hölzer eine grössere Ausbeute als die harten.

Ausbeute an Oxalsäure bei Vergrößerung des Holzquantums auf dieselbe Menge Alkali.

Mit Vergrößerung der Holzmenge tritt während der Bildung der Oxalsäure noch andere Zersetzung des Holzes ein; man bemerkt deutlich, dass eine trockene Destillation und endlich Verkohlung des Holzes vor sich geht. Als auf 100 Grm. KOH 75 Grm. Holz genommen wurden, fing die Masse erst bei 210° an zu schmelzen, bei 215° traten einzelne schwarze Flecken in der hellbraunen Masse auf. Die Temperatur stieg langsam von selbst auf 250°, bei welcher die Masse ganz schwarz geworden war. Bei 100 Grm. KOH auf 100 Grm. Holz trat schon unter 200° dunklere Färbung der Masse ein. Versuche, welche nach dieser Richtung in Beziehung auf Oxalsäureausbeute angestellt wurden, und bei welchen ich je 100 Grm. KOH anwandte und bis auf 250° erhitze, lieferten folgende Resultate.

Holzmenge in Grammen.	p.C. Oxalsäure auf 100 Holz.	p.C. Oxalsäure auf 100 KOH.	
50	65,50	82,75	in dickerer Schichte geschmolzen.
60	54,56	32,73	
75	52,00	39,00	
80	47,12	37,70	
100	36,15	36,15	in dünner Schichte erhitzt.
50	81,00	40,49	
60	76,30	45,78	
75	68,90	51,76	
80	66,77	53,41	
100	54,14	54,14	

Beim Erhitzen in dicker Schichte fällt nach obigen Versuchen die Ausbeute an Oxalsäure, auf Holz wie auf Alkali berechnet, bei bedeutender Vergrößerung der Holzmenge, und stellte sich ein Verhältniss von 75 Holz zu 100 KOH berechnet am günstigsten, während beim Erhitzen in dünner Schichte die Oxalsäureausbeute auf KOH berechnet um so grösser war, je mehr Holz angewendet wurde. Hinsichtlich des meist billigen Preises der Sägespäne, gegenüber dem Preise des Alkalis, wäre es bei der Oxalsäuregewinnung angezeigt, nicht auf eine grosse Ausbeute an Oxalsäure in Beziehung auf das angewendete Holz, sondern auf eine solche in Beziehung auf das verwendete Alkali hinzuwirken; es stellen sich jedoch praktische Schwierigkeiten bei der Leitung des Schmelzprocesses und bei der nachherigen Gewinnung der Oxalsäure aus der Masse ein, welche verbieten, das Verhältniss von 50 Grm. Holz auf 100 Alkalihydrat weit zu überschreiten.

Darstellung der Oxalsäure aus der Schmelze.

Die weitere Verarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Art vorgenommen werden: entweder wird der wässrige Auszug der Schmelze direct mit Kalkmilch gekocht, um die Oxalsäure als oxalsauren Kalk abzuscheiden, oder, wenn ein Gemenge von Kali und Natron angewendet worden ist, lässt sich die Oxalsäure durch Krystallisation von oxalsaurem Natron aus der Flüssigkeit abcheiden.

Nach der ersten Methode erhält man neben dem oxalsauren Kalk eine grosse Menge Calciumcarbonat gefällt, welche zur nachherigen Zersetzung eine äquivalente Menge Schwefelsäure erfordert, also überhaupt einen grösseren Aufwand an Kalk und Schwefelsäure verursacht; ausserdem werden grössere Apparate und mehr Brennmaterial nothwendig, da man mehr Niederschlag und deshalb beim Filtriren und Auswaschen mehr Flüssigkeit erhält.

Abgesehen hiervon ist es schwierig, reine Oxalsäure aus der so erhaltenen Fällung zu erhalten, da die in der Lauge enthaltenen Humuskörper hartnäckig von den Kalksalzen zurückgehalten werden und bei der nachherigen Zersetzung mit Schwefelsäure eine viel dunkler gefärbte Oxalsäurelösung geben. Alles Alkali wird wieder im kaustischen Zustande in der Lauge erhalten, aber diese Lauge kann wegen der vielen organischen Stoffe, welche sie enthält, nicht direct wieder zum Schmelzen verwendet werden, sondern muss eingedampft, calcinirt und wieder mit Kalk kaustisch gemacht werden, so dass also durch den Kalk eine zweimalige Kausticirung bei diesem Vorgehen nothwendig wird. Weit rationeller ist es daher, die Oxalsäure als oxalsaures Natron abzuscheiden, wodurch allerdings eine Operation mehr nöthig wird, dagegen die oben angeführten Nachtheile umgangen werden. Bei dieser letzteren Methode zerfällt der Process der Gewinnung der Oxalsäure aus der Schmelze in folgende fünf Hauptoperationen.

Darstellung der Lauge.

Es wird die Schmelze mit Wasser gekocht, bis sich dieselbe nahezu gelöst hat, die erhaltene Flüssigkeit alsdann concentrirt bis auf ungefähr 38° B. = 1,35 spec. Gew.

Abscheidung des oxalsauren Natrons aus der Lauge.

Da die Schmelzen eine grosse Menge Humussubstanzen enthalten, so nimmt die Lösung derselben bei der Concentration eine sehr schmierige Beschaffenheit an, was die Trennung des feinkörnig krystallisirenden Natronsalzes aus der Lauge schwierig macht. Als auf 4 Th. Alkali nur 1 Th. Holz genommen wurde, schied sich aus der 38° B. starken Lauge beim Erkalten fast sämtliche Oxalsäure als oxalsaures Natron aus und liess sich die Mutterlauge leicht durch Abgiessen von dem Salz trennen, so dass unmittelbar ein verhältnissmässig reines oxalsaures Natron erhalten werden konnte. Weit ungünstiger ge-

stalten sich die Verhältnisse bei Vergrößerung der Holzmenge. Bei Anwendung von 2 Th. Alkalihydrat auf 1 Th. Holz ist die Lauge nach der Concentration sehr dickflüssig, so dass dieselbe nicht durch Abgiessen oder gewöhnliches Filtriren von dem Krystallbrei getrennt werden kann, sondern besondere Vorrichtungen für die Trennung beider nothwendig werden. Ich benutzte hierzu für meine Versuche im Kleinen eine Bunsen'sche Filtrirpumpe. Es wurde die Mutterlauge von dem Krystallbrei möglichst abgesaugt und letzterer mit kleinen Quantitäten kalten Wassers so lange nachgewaschen, als im Filtrat deutlich Oxalsäure nachgewiesen werden konnte; es wurde so ein ziemlich reines hellbraunes oxalsaures Natron erhalten. Bei der fabrikmässigen Gewinnung liessen sich wohl zweckmässig Filterpressen oder Centrifugen zur Trennung des Krystalbreies von der Mutterlauge verwenden.

Das oxalsaure Natron scheidet sich in Form eines sandigen Pulvers aus, welches keine bestimmte Krystallform erkennen lässt; es bildet runde Körner in der Grösse von Rübsamen; die grösseren Körner sind häufig hohl und namentlich am Rande des Krystallisationsgefässes beobachtet man häufig schalenartige, den Hülsen von Hanfkörnern ähnliche Ausscheidungen.

In Wagner's Jahresbericht 1862 ist folgende Gewinnungsmethode des oxalsauren Natrons aus der Schmelze beschrieben:

Man behandle die Schmelze mit Wasser von 16°, wodurch kohlen saure und ätzende Alkalien sich auflösen, während das oxalsaure Natron ungelöst zurückbleibt. — Nach meinen Versuchen bleibt allerdings der grösste Theil des oxalsauren Natrons zurück, aber doch befindet sich eine nicht unbeträchtliche Menge Oxalsäure in Lösung, ohne Zweifel als oxalsaures Kali, welche durch Kalk abgetrennt werden müsste.

Wenn man dagegen die Schmelze durch Kochen vollständig auflöst und nach gehöriger Concentration das oxalsaure Natron krystallisiren lässt, so gelingt es, eine nahezu oxalsäurefreie Mutterlauge zu erhalten, wohl weil

in der Schmelze vorhandenes oxalsaures Kali sich beim Kochen vollständig in oxalsaures Natron umsetzt.

Umsetzung des oxalsauren Natrons in oxalsauren Kalk.

Das nach der angegebenen Weise erhaltene Natronsalz wird in kochendem Wasser gelöst und in die Flüssigkeit allmählich Kalkmilch, einen kleinen Ueberschuss über die berechnete Menge Kalk enthaltend, gegeben und circa 2 Stunden gekocht. Es ist rathsam die Flüssigkeit ziemlich verdünnt anzuwenden; weil sonst die Umsetzung langsam vor sich geht und mehr Kalk zur vollständigen Zersetzung zugesetzt werden muss. Gibt eine filtrirte Probe, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt, noch einen Niederschlag, so setzt man noch kleine Quantitäten Kalkmilch zu; ist die Umsetzung eine vollständige, so zieht man die kaustische Lauge ab, kocht den Niederschlag einigemal mit Wasser aus und filtrirt.

Zersetzung des oxalsauren Kalkes mit Schwefelsäure.

Hierzu ist immer ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure nothwendig. Nach einer Angabe in Wagner's Jahresbericht 1864, S. 492 sind für 1 Aequivalent oxalsauren Kalk 3 Aequivalente Schwefelsäure erforderlich, was meine Versuche auch bestätigten. Es ist hierbei wichtig, die Masse mit viel Wasser zu versetzen, um eine gleichmässige Einwirkung der Säure zu erzielen. Der oxalsaure Kalk wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und allmählich die erforderliche Menge Schwefelsäure von 15—20° B. unter Umrühren zugesetzt. Unter Bildung von Gyps wird die Masse ziemlich steif, nach einigem Stehen aber wieder dünner und lässt sich dann leicht durchrühren; man setzt hierauf noch so viel Wasser zu, dass ein dünner Brei entsteht und erhitzt unter häufigem Umrühren gelinde 1—2 Stunden; zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, weil dadurch die Lösung leicht eine dunkle Farbe bekommt. Ist die Zersetzung beendigt,

196 Thorn: Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus

so. filtrirt man die Flüssigkeit ab und wäscht den ausgeschiedenen Gyps nach; ein öfteres Durcharbeiten des Gypses ist nothwendig, weil sich derselbe leicht zusammensetzt.

Abscheidung der Oxalsäure aus der schwefelsaurehaltigen Lösung.

Die erhaltene Lösung enthält neben Oxalsäure und Schwefelsäure auch Gyps. Sie wird auf 15° B. = 1,116 spec. Gewicht concentrirt; dann scheidet sich nach 3—4stündigem Stehenlassen Gyps in kleinen asbestähnlichen Krystallen aus. Nach Entfernen desselben concentrirt man weiter auf 30° B. = 1,261 spec. Gewicht; alsdann scheidet sich beim Erkalten die Oxalsäure in langen Krystallen aus, welche, um sie rein zu erhalten, noch einige Mal umkrystallisirt wird. Die Schwefelsäure wird bei der folgenden Operation wieder verwendet; falls dieselbe endlich zu reich an organischen Stoffen ist, wird dieselbe durch Concentration gereinigt.

Regeneration des Alkalis.

Bei dem verhältnissmässig hohen Preise der Alkalien sind die Laugen wieder in die Fabrication einzuführen, sie sind aber sehr reich an organischen Stoffen, von welchen sie durch Eindampfen und Calciniren zu befreien sind. Werden die Laugen direct eingedampft und calcinirt, so will es trotz hoher Temperatur nicht gelingen, die organische Substanz zu zerstören, weil das Alkali mit der organischen Substanz zu schlackenartigen Bildungen zusammenschmilzt. Weit leichter gelangt man auf folgende Art zum Ziel.

Man concentrirt die Laugen auf 40° B. = 1,380 spec. Gewicht, mischt mit so viel Sägespänen, dass alle Lauge von ihnen aufgesaugt wird und bringt die Masse auf Eisenplatten oder in einen Flammofen und calcinirt in dünner Lage, bis die mit warmem Wasser erhaltene Lauge nur noch schwach gefärbt ist.

Die calcinirte Masse ist ein Gemenge, hauptsächlich aus Koble, kohlenurem und kaustischem Alkali von grau-

schwarzer Farbe, ist sehr porös und lässt sich deshalb leicht auslaugen. Zu diesem Auslaugen kann statt Wasser die bei der Zersetzung des oxalsauren Natrons mit Kalk erhaltene verdünnte Lauge benützt werden.

Nachdem die Lauge mit Kalk kaustisch gemacht ist, wird sie auf 42° B. = 1,407 spec. Gewicht concentrirt, um wieder in die Fabrikation zu gelangen.

II.

Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Kleie.

Die Angaben von Possoz (Wagner's Jahresbericht 1868, S. 119), durch Erhitzen von Kleie (Weizenkleie) mit Kalihydrat 150 Oxalsäure auf 100 verwendete Kleie berechnet erhalten zu haben, schienen mir bei weitem zu hoch und veranlassten mich hierüber Versuche anzustellen.

Die Versuche wurden in derselben Weise, wie früher bei Anwendung von Holz angegeben, ausgeführt. Es wurden pro Versuch 50 Grm. Kleie (mit 15 p.C. hygroskopischem Wasser) und 100 Grm. Alkalihydrat angewendet und folgende Resultate erhalten.

Verhältnisse von KOH zu NaOH.	Temperatur-Grade.	Zahl der Versuche.	p.C. Oxalsäure auf 100 Kleie berechnet.
80 : 70	190	2	18,56
100 : 0	185	1	27,76
"	200	1	40,00
"	220	2	61,80
"	245	4	79,47
"	245	3	82,10
"	240-270	1	71,08
40 : 60	240	2	79,80

in dickerer Schichte geschmolzen.
in dünner Schichte erhitzt.

Man erhält eine weisse oder nur schwach gelb gefärbte Masse, aus welcher durch Auflösen, Concentration und Krystallisation reineres oxalsaures Natron ausgeschieden wird, als wenn Holz angewendet wurde, dadurch bedingt, dass die Lauge nicht so viele Humuskörper enthält und deshalb das ausgeschiedene Salz leichter von der Mutterlauge getrennt werden kann. Bei der nachherigen Um-

198 Thorn: Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus

setzung des oxalsauren Natrons mit Schwefelsäure erhält man eine weniger dunkel gefärbte Oxalsäurelauge und deshalb bei der ersten Krystallisation schon reinere Oxalsäure.

In Bezug auf Ausbeute hat nach meinen Versuchen Kleie vor dem Holz nichts voraus, abgesehen davon, dass dieselbe ein ziemlich kostspieliges Rohmaterial ist; in Süddeutschland kostet Weizen- oder Dinkelkleie 2 fl. 48 kr. pro Ctr. und ist auch in Quantitäten von 100 Ctr. nicht leicht billiger zu erhalten.

Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an Oxalsäure.

Zu diesen Versuchen wurden 250 Grm. Holz resp. 250 Grm. Kleie mit 200 Grm. Kalihydrat und 300 Grm. Natronhydrat auf eiserner Platte in dünner Schichte erhitzt, und als Durchschnitt von je zwei Versuchen folgende Resultate erhalten.

Temperatur-Grade.	p.C. Oxalsäure berechnet auf		p.C. Oxalsäure in der Masse bei	
	Kleie.	Holz.	Kleie.	Holz.
120	10,14	5,00	5,56	1,15
140	15,13	10,11	8,56	2,80
160	25,64	19,00	9,26	4,82
180	40,00	39,10	15,62	13,24
200	46,15	47,50	18,74	17,14
220	66,16	67,00	22,05	21,00
240	80,65	81,80	24,09	25,01

Hiernach ist die Ausbeute an Oxalsäure unter 180° bei Anwendung von Kleie bedeutend höher als bei Anwendung von Holz, über 180° ist diese Differenz weit geringer und geht bei 240° so ziemlich auf 0 herab.

III.

Darstellung von Lignose und Bildung von Oxalsäure durch Erhitzen von Lignose mit Natronhydrat.

Die Holzfaser enthält hauptsächlich zwei verschiedene Substanzen, die eigentliche Cellulose und die zwischen den einzelnen Zellen liegende incrustirende Substanz. Die Menge der letzteren ist bei Kernholz, namentlich altem Holz, weit grösser als bei jungem Holz und dem Splint.

Zur Fabrikation von Papierzeug wurde früher empfohlen (Payen in den Compt. rend. 64, 1167), die Holzfaser zuerst mit verdünnter Salzsäure zu behandeln. Durch Kochen oder Erhitzen mit verdünnter Salzsäure werden hauptsächlich die festen Zellen gelockert, die incrustirende Substanz gelöst und in Traubenzucker übergeführt, während eine reinere Faser (Fasercellulose oder Lignose) zurückbleibt, welche von Alkalien leichter angegriffen und gelöst wird.

Da beabsichtigt wurde, mit der Präparirung der Holzfaser die Gewinnung von Traubenzucker resp. Alkohol zu verbinden, so war zunächst das Verhältniss von Holz und Salzsäure und die passendste Concentration der letzteren festzustellen, um mit dem Minimum von Salzsäure das Maximum von Zucker zu erhalten.

Zu diesem Zweck stellte ich folgende Versuche an:

1) 200 Grm. Sägespäne (Tannenholz mit 15 p.C. hygroskopischem Wasser) wurden mit 2 Liter Salzsäure von 5° B. = 1,040 spec. Gewicht, entsprechend 162,2 Grm. HCl, 1—2 Stunden gekocht. Die Sägespäne, welche hierdurch eine braunrothe Farbe angenommen hatten, wurden bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, die Flüssigkeit mit Natronlage neutralisirt, mit Bleiacetat versetzt und filtrirt. Nach Bestimmung mit Fehling'scher Kupferlösung ergaben sich 18,12 p.C. Traubenzucker (Glycose) auf die angewandte Holzmenge berechnet. Die bei 100° getrocknete Lignose von graubrauner Farbe wog 129 Grm. entsprechend 64,50 p.C. des angewandten Holzes. Erdmann (Annalen

200 Thorn: Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus

der Chemie und Pharmacie 1867) gibt für Lignose die Formel $C_{10}H_{20}O_{11}$ an und erhielt 60—85 p.C. Lignose; derselbe stellt für die Zersetzung der Cellulose folgende Formel auf:



wornach aus reiner Cellulose 56,83 p.C. Lignose erhalten würden.

2) 100 Grm. Sägespäne mit 1 Liter Salzsäure von 10° B. = 1,075 spec. Gewicht, entsprechend 150 Grm. HCl, in derselben Weise behandelt gaben 25 p.C. Glycose und 51,60 Lignose.

Die Farbe der Lignose glich in nassem Zustand der von faulem Eichenholz, trocken war dieselbe rothbraun. Beim schliesslichen Auswaschen der Lignose mit sehr verdünnter Sodalösung, war die abfliessende Flüssigkeit stark braun gefärbt, was bei gewöhnlicher Holzfaser nicht eintrat.

Indem die Sodalösung in die einzelnen mit Salzsäure getränkten Zellen eindringt, wirkt die entwickelte Kohlensäure zerreissend auf die Faser, wodurch vielleicht zweckmässig die Holzfaser für die weitere Bearbeitung vorbereitet werden könnte.

3) 180 Grm. Sägespäne mit 800 Cc. Salzsäure von $6,5^{\circ}$ B. = 1,048 spec. Gewicht, entsprechend 76,8 Grm. HCl, mehrere Stunden gekocht, gaben 20,83 p.C. Glycose und 62,22 p.C. Lignose.

Mit feinen Eichenholzsägespänen (6,5 p.C. Wassergehalt) gaben zwei Versuche:

p.C. Glycose:	p.C. Lignose:
13,23	62,75
15,48	66,11

Die Bildung von Glycose war nach den drei Versuchen mit Tannenholz folgende:

	Menge HCl auf 100 Holz verwendet.	p.C. Glycose auf 100 Holz berechnet.	p.C. Glycose auf 100 HCl berechnet.
1.	81,10	13,12	22,87
2.	150,00	25,00	16,66
3.	42,60	20,83	48,89

Sägespänen und aus Kleie, sowie aus Lignose. 201

Nach einer Notiz im Engineer vom 29. Novbr. 1872 (aus dem Scientific American soll das Verhältniss 8) in Amerika in Anwendung sein und soll man, nachdem die saure Zuckerlösung mit Kalk bis auf $\frac{1}{2}^{\circ}$ des Lüdersdorff'schen Säure-Arätometers neutralisirt worden ist, nach 24stündiger Gährung, durch Destillation der Masse aus 9 Ctr. Sägespänen 26,5 Liter 50procentigen Alkohol, frei von jeglichem Terpentingeruch und vorzüglichem Geschmack erhalten.

Oxalsäurebildung durch Erhitzen von Lignose mit Natronhydrat.

Bei der Einwirkung von Natronhydrat auf Lignose ist die Masse dunkler gefärbt; die Schmelzen sind dünnflüssiger als bei Anwendung von Holz und haben dieselben mehr Aehnlichkeit mit den Producten, bei welchen ein Gemenge von KOH und NaOH benutzt wurde.

Dies erklärt sich dadurch, dass nach Buchet und Machard (Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, 1869, S. 204) durch die Behandlung mit Salzsäure die den Einschlag der incrustirenden Substanz bildende, weniger dichte schwammige Cellulose aufgelöst, die Menge der incrustirenden Substanz hierdurch in der rückständigen Masse vermehrt und die von der schwammigen Cellulose befreite Incrustationssubstanz in Folge hiervon in Alkalien leichter löslich wird.

Die Versuche, zu welchen je 100 Grm. Natronhydrat verwendet wurden, gaben folgende Resultate:

Lignose äquivalent 50 Grm. Holz.	Temperat. Grada.	Zahl der Versuche.	Oxalsäure per 100 Lignose.	p.C. Oxalsäure per 100 Holz.
32,7	190	2	23,67	15,39
25,8	"	3	20,79	10,37
31,1	"	3	22,16	14,09
31,4	"	1	26,40	16,59
31,1	240	2	47,66	29,64
31,4	206	3	31,03	22,58
31,4	240	2	49,86	31,00

in dickerer Schichte geschmolzen.

in dünner Schichte erhitzt.

Nach diesen Versuchen war die Ausbeute an Oxalsäure bei Anwendung von Lignose nicht grösser, als wenn gewöhnliche Sägespäne genommen wurden, wie ich erwartet hatte, sondern es stellte sich sogar die Ausbeute ca. 33—38 p.C. niedriger, als wenn Natronhydrat und Holz angewandt wurde. Es darf hiernach angenommen werden, dass hauptsächlich die schwammige Cellulose mehr zur Bildung von Oxalsäure beiträgt, als die nach der Behandlung mit Salzsäure zurückbleibende, an inorustirender Substanz reichere und in Alkalien leichter lösliche Lignose.

Ueber Aethylamyl;

von

Harry Grimshaw.

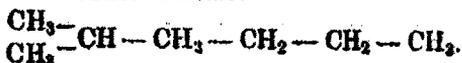
(Aus dem Journ. of the Chem. Soc. [2] 9, 309.)

Methylamyl wurde zuerst von Wurtz dargestellt (Ann. Chim. Phys. [3] 54, 278), indem er Natrium auf die Jodide von Amyl und Methyl einwirken liess. Er fand den Siedepunkt desselben bei 88° und das spec. Gew. = 0,7069, untersuchte aber keinen der Abkömmlinge. Im Jahre 1862 zeigte Schorlemmer (Journ. chem. Soc. [2] 1, 425), dass daraus durch Einwirkung von Chlor Heptylchlorid entstehe, und 1866 untersuchte er einige andere Derivate dieses Kohlenwasserstoffes (Proc. Roy. Soc. 14, 166), stellte den Essigsäureäther und den Alkohol dar, und erhielt durch Oxydation des letzteren eine Säure von der Zusammensetzung der Oenanthylsäure. In einer weiteren Mittheilung an die Royal Society bewies er, dass der bei 99° siedende, Heptan genannte Kohlenwasserstoff nicht identisch sei mit Aethylamyl.

Wir kennen jetzt die Ursache dieser Isomerie; denn Schorlemmer hat gezeigt, dass der Heptylwasserstoff aus Petroleum ein normales Paraffin ist von der Constitution:



während aus der Constitution des Amylalkohols (Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 337) hervorgeht, dass Methylamyl die Isopropylgruppe enthält, und also folgende Constitution besitzt:



Durch seine jüngsten Untersuchungen über die normalen Paraffine (Trans. Roy. Soc. 157, 111), hat Schorlemmer ferner gezeigt, dass bei Einwirkung von Chlor auf diese Kohlenwasserstoffe ausser dem primären Chloride noch ein secundäres gebildet werde. Es war daher vom grössten Interesse, die Wirkung des Chlors auch auf solche Paraffine zu studiren, welche nicht zur Gruppe der normalen gehören, aber von bekannter Constitution sind, und sorgfältig die Oxydationsproducte des von ihnen stammenden Alkohols zu untersuchen.

Von diesen Paraffinen ist das Methylamyl aus offenkundigen Gründen das passendste und ich unternahm auf Anregung des Herrn Schorlemmer die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes in dem oben angedeuteten Sinne.

Der hohe Preis, in welchem das Jod damals stand, führte darauf, das Methylamyl, statt mittelst der Jodüre, mittelst der Bromüre darzustellen, und der Versuch liess die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoffe, wenn man den durch die Flüchtigkeit des Bromäthyls notwendigen Verlust in Rechnung zog, zufriedenstellend erscheinen. Es wurden im Ganzen etwa anderthalb Liter erhalten.

Zur Darstellung des Amylbromids wurden 400 Grm. Amylalkohol und 25 Grm. amorpher Phosphor in eine tubulirte Retorte oder eine Flasche gebracht und dieselbe mit einem aufwärts gekehrten Kühler verbunden. Aus einem Scheidetrichter liess man allmählich hierzu 350 Grm. Brom fliessen und die Mischung über Nacht stehen. Die Flüssigkeit wurde sodann von dem etwa noch ungelösten Phosphor abgegossen und in eine Vorlage überdestillirt, worin sich etwas Aetznatron befand. Das Bromid wurde erst mit Aetznatron, dann mit Wasser geschüttelt, hierauf mit Stücken von kaustischem Kali getrocknet und der

fractionirten Destillation unterworfen; der zwischen 118° und 124° übergehende Antheil wurde zur Darstellung von Aethylamyl verwendet. Aus 400 Grm. Alkohol und 850 Grm. Brom wurden durchschnittlich 600 Grm. Bromamyl gewonnen.

Das Bromäthyl wurde auf dieselbe Weise dargestellt; auf 450 Grm. einmal rectificirten Alkohol wurden 400 Grm. Brom und 50 Grm. amorpher Phosphor genommen, und die Mischung sorgfältig abgekühlt. Fast die ganze Menge des auf diese Weise gewonnenen Bromides siedete constant bei 41° .

Um das Methylamyl zu erhalten, wurden 150 Grm. des Bromäthyls sowie des Bromamyls und etwa 50 Grm. Natrium angewandt. Man nahm von dem Bromäthyl etwas mehr als die äquivalente Menge, da man seiner grösseren Flüchtigkeit wegen Verlust zu erwarten hatte. Die Mischung der Bromide wurde in eine Flasche gegeben, die mit einem langen, aufwärts gerichteten, wohl gekühlten Condensator verbunden war. Das Natrium wurde in kleinen Mengen zugegeben, so dass die Temperatur auf etwa $20\text{--}25^{\circ}$ erhalten blieb; auch wurde zu diesem Behufe die Flasche in ein Oelbad gesetzt und dieses, wenn nöthig, noch mit einem Wassergefässe umgeben. Man muss in dieser Rücksicht sehr aufmerksam sein, da unterhalb der angegebenen Temperatur kaum eine Reaction eintritt, während darüber die Einwirkung so heftig wird, dass Verlust an Substanz stattfindet, doch kann man, wenn die Einwirkung nicht rasch genug beginnt, was manchmal der Fall ist, ohne Gefahr ein wenig erwärmen, sofern nur wenig Natrium vorhanden ist. Wenn alles Natrium zugesetzt worden und die Reaction beendet war, wurde das Oelbad erwärmt und die Temperatur einige Stunden auf etwa 100° erhalten, so dass die Flüssigkeit ziemlich schnell aus dem Kühler zurückfloss. Dann wurde der Kühler umgekehrt und die Producte der Reaction abdestillirt. Die durchschnittliche Ausbeute an Kohlenwasserstoffen aus 150 Grm. Bromamyl und 150 Grm. Bromäthyl war etwa 100 Grm., wovon 80 Grm. Methylamyl und 20 Grm. Diamyl waren.

So gross auch der Ueberschuss an Bromäthyl gewesen sein mag, stets bildete sich etwas Diamyl, und die Menge desselben wechselte in weiten Grenzen bei gleichem Verhältnisse der Bromide; 150 Grm. von jedem der beiden gaben in einem Falle 80 Grm. Diamyl und 77 Grm. Aethylamyl, in einem anderen nur 8 Grm. Diamyl und 92 Grm. Aethylamyl. Die Bedingungen, unter welchen Diamyl sich bildet, konnten nicht festgestellt werden; denn weder die Temperatur, bei welcher die Reaction sich vollzog, noch die Länge der Zeit, welche sie in Anspruch nahm, schienen von Einfluss auf die Bildung. Stets war eine gewisse Menge Bromäthyl unzersetzt geblieben.

Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe wurde nach der Destillation einige Wochen über Natrium stehen gelassen. Dann wurde es wiederholt über Natrium rectificirt und endlich der fractionirten Destillation unterworfen. Die zwischen 85° und 100° siedenden Antheile wurden mit starker Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt.

Bei der gewöhnlich befolgten Methode, erst concentrirte Schwefelsäure und dann allmählich Salpetersäure zuzufügen, dauert es mindestens eine Woche, bevor jede Reaction aufhört; die Einwirkung vollendet sich aber in weit kürzerer Zeit, wenn man nach folgender Weise verfährt. Man bringt zu dem Kohlenwasserstoffe etwa ein Viertel seines Volumens an concentrirter Schwefelsäure und lässt unter häufigem Schütteln einige Stunden stehen. Hierauf lässt man mittelst eines Scheidetrichters die Säure abfliessen, welche alle Verunreinigungen aufgenommen hat; denn bei Zugabe von frischer Schwefelsäure und etwas Salpetersäure findet kaum mehr eine Einwirkung statt und hört völlig auf, wenn man die Mischung über Nacht stehen lässt.

Nach Abscheidung der Säuren wurde der Kohlenwasserstoff zweimal mit etwa seinem eignen Volumen Wasser gewaschen und während acht und vierzig Stunden über Stücken von Alkali stehen gelassen; hierauf wurde von Neuem über etwas Natrium fractionirt destillirt, wobei die ganze Menge bis auf einen sehr geringen Antheil zwi-

schen 88° und 90° überging. Um den Kohlenwasserstoff so rein wie möglich zu erhalten, liess man denselben nach wiederholter Behandlung mit Chlor ein oder zwei Wochen lang mit Stücken von Aetzkali in Berührung. Das so erhaltene Aethylamyl hatte den constanten Siedepunkt bei 90°. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

0,1746 Grm. Aethylamyl gaben 0,5402 Grm. CO₂ und 0,2460 Grm. H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C ₇	84	84,37
H ₁₆	16	15,66
Specificisches Gewicht:		
Gewicht des Fläschchens mit Aethylamyl bei 18,4°	= 1)	4,4465
.. .. .	= 2)	4,4468
.. .. .	= 3)	4,4464
Gewicht des Fläschchens mit Wasser bei 18°		5,1065
Gewicht des Fläschchens		3,0227
Hieraus ergibt sich als specificisches Gewicht bei 18,4°	=	0,8833

Um das Aethylamyl zu chlören, wurden etwa 100 Grm. des Kohlenwasserstoffes in eine Flasche gegeben, in welche mit Schwefelsäure getrocknetes Chlor mittelst einer Röhre geleitet wurde, welche bis etwa 90 Mm. über den Flüssigkeitsspiegel in die Flasche hineinreichte. Die Flasche war mit einem aufwärts gekehrten Kühler verbunden, an dessen oberes Ende zwei Waschflaschen mit Aetzkalilösung angefügt waren, um allen Kohlenwasserstoff, der etwa übergerissen werden möchte, zurückzuhalten. Das Chlor liess man durch den Apparat streichen, bis die Luft ausgetrieben war; dann wurde der Kohlenwasserstoff in die Flasche gebracht und dieselbe erwärmt, so dass die Flüssigkeit rasch aus dem Kühler zurücktropfte. Diese Operation wurde einen ganzen Tag unterhalten; dann wurde die Flasche weggenommen und der noch unveränderte Theil des Kohlenwasserstoffes durch eine sehr langsame Destillation von dem gechlorten Producte getrennt, während inzwischen eine andere Menge des Kohlenwasserstoffes der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wurde.

Es erwies sich nothwendig, an sonnigen Tagen die Flasche gegen das Licht zu schützen, weil sonst das Chlor

Feuer fing und in dem Dampfe des Kohlenwasserstoffes brannte. Das gleiche fand auch bei schwächerem Lichte statt, wenn man das Chlor zu rasch durchströmen liess.

Das so erhaltene Chlorür wurde mehrfachen fractionirten Destillationen unterworfen, und der zwischen 140° und 150° siedende Antheil, welcher die ganze Menge ausmachte, zur Darstellung des Essigäthers genommen. Nebenbei hatten sich stets auch höher gechlorte Producte gebildet.

Folgendes ist das Ergebniss der Analyse des erhaltenen Chlorürs:

1.	0,227 Grm. des Chlorürs gaben	0,221 Ag Cl	und	0,028 Ag.
2.	0,5205 " " " "	0,5508 " "		0,0219 "
	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_7H_{15}Cl$	1.	2.	
	26,39 p.C. Cl	25,7	26,15	

Zur Darstellung des Essigäthers wurden etwa 15 oder 20 Grm. der Chlorverbindung, mit etwas weniger als der gleichen Menge essigsäuren Kalis und Eisessig in starke Glasröhren von etwa 25, Mm. im Durchmesser eingeschmolzen und auf einer Temperatur von etwa 200°, etwa sechs Stunden lang unterhalten oder bis zur Vollendung der Reaction, die sich dadurch zu erkennen gab, dass die Abscheidung von Chlorkalium an der Berührungsstelle der beiden Schichten aufhörte. Dass alles Chlor entfernt war, sah man beim Entzünden einer kleinen Menge der brennbaren Flüssigkeit, wenn die Flamme nicht mehr die geringste grüne Färbung zeigte.

Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasser ausgezogen und die erhaltene leichte Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem kohlen-saurem Kali getrocknet, und der fractionirten Destillation unterworfen. Etwa ein Viertel der Flüssigkeit ging zwischen 85° und 100° über und der Rest zwischen 150° und 180°. Dieser höher siedende Antheil wurde abermals destillirt und ging grösstentheils zwischen 160° und 175° über, welcher Theil zur Darstellung des Alkohols genommen wurde. Eine kleine Menge

der Flüssigkeit siedete über 200°. Bei der Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung des Essigsäureäthers:

0,1547 Grm. des Aethers lieferten 0,3850 Grm. CO₂ und 0,157 Grm. H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C ₉ 108	68,35	67,81
H ₁₈ 18	11,39	11,37
O ₂ 32	30,26	—
	<u>158</u>	<u>100,00</u>

Die niedriger (zwischen 85° und 100°) siedende Flüssigkeit liess man über Aetzkali stehen und erhielt bei fractionirter Destillation Heptylen mit dem constanten Siedepunkt bei 91° und einem spec. Gew. = 0,706 bei 16°, wie sich aus folgenden Zahlen berechnet:

Gewicht der Flasche mit Heptylen bei 16°	1. 4,9955
„ „ „ „ „ „ „	2. 4,4956
„ „ „ „ Wasser „ „	5,1088
„ „ „ „	3,0227

Zur Darstellung des Alkohols wurde der Essigsäureäther mit so viel Aethylalkohol vermischt, dass er damit eine klare Lösung gab, dann ein Ueberschuss von Aetzkali zugefügt und das Ganze vier und zwanzig Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Um die letzten Spuren der Essigsäureverbindung zu entfernen, wurde die Flüssigkeit ein bis zwei Stunden lang mit einem Stückchen Aetzkali gelinde erwärmt, bis der Geruch des Aethers völlig verschwunden war. Hierauf wurde der Alkohol zweimal mit Wasser gewaschen, über geschmolzener Potasche getrocknet und fractionirt destillirt. Das Sieden begann bei 145° und die Temperatur stieg zuletzt bis 170°. Der niedrigst siedende Theil wurde zur Entfernung der letzten Spuren Aethylalkohols nochmals gewaschen.

Durch wiederholte Destillationen wurde die Flüssigkeit in zwei Portionen geschieden; die niedriger siedende, den grösseren Theil betragende, ging zwischen 146° und 148° über. Der Siedepunkt der höher siedenden wurde bei 163° bis 165° liegend gefunden.

Da die Menge der Alkohole nur gering war, so konnte die Trennung keine vollständige werden; doch war sie

hinreichend um darzuthun, dass in der Flüssigkeit zwei Alkohole vorhanden seien, deren Siedepunkte beträchtlich aus einander liegen. Die beiden Portionen wurden daher vereinigt der Oxydation unterworfen, da die Verschiedenheit der Oxydationsproducte eine sehr vollständige Trennung zu gestatten versprach.

Aus denselben Gründen wurde auch ein Theil der Mischung der beiden Alkohole zur Analyse genommen und dabei folgendes Ergebniss gewonnen:

0,2142 Grm. lieferten 0,5664 Grm. CO_2 und 0,2666 Grm. H_2O .

Berechnet: Gefunden:

C_7	84	72,4	72,11
H_{16}	16	13,8	13,83
O	16	13,8	—
		<hr/>	
		100,0	

Oxydation der Alkohole. Das Gemische der Alkohole wurde der Einwirkung einer oxydirenden Mischung von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, 2 Theilen doppelt-chromsaurem Kali und 10 Theilen Wasser ausgesetzt (Schorlemmer, Proc. Roy. Soc. 114, 125). Die Mischung liess man gänzlich abkühlen und fügte sie dann in kleinen Mengen nach und nach dem Alkohol zu, wobei man zur Vermeidung jeder Temperaturerhöhung das Gefäss in kaltes Wasser stellte. Die Flüssigkeit wurde häufig geschüttelt und von der oxydirenden Mischung so lange zugegeben, bis ein Ueberschuss derselben durch eine bleibende braune Färbung sich anzeigte. Man liess über Nacht stehen und destillirte sodann aus einer Retorte, bis der grössere Theil übergegangen war; das Destillat bestand aus einer sauren Flüssigkeit, auf welcher eine ölige Schicht schwamm. Der Rückstand in der Retorte wurde mit Wasser auf sein früheres Volum gebracht und nochmals destillirt. Man wiederholte diese Operation noch einmal, neutralisirte dann alle Destillate mit kohlenurem Natron und destillirte die Lösung bis die ölige Flüssigkeit vollständig übergegangen war. Der Rückstand wurde im Wasserbade zur Trockne eingedampft; er bildete das rohe Natronsalz der Säure.

Dieses rohe Natronsalz wurde mit der gerade zureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die dadurch abgeschiedene ölige Säure durch einen Scheidetrichter getrennt und einen bis zwei Tage lang über wasserfreier Phosphorsäure getrocknet. Der Siedepunkt derselben wurde bei 210° bis 213° (uncorrigirt) gefunden. Sie bildete eine farblose ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser, mit einem eigenthümlichen unangenehmen Geruche.

Silbersalz. — Der Theil der Säure, welcher mit der wasserfreien Phosphorsäure vermischt geblieben war, wurde mit einer beträchtlichen Menge Wasser verdünnt und aus einer Retorte destillirt; das Destillat bildete eine saure Flüssigkeit, auf welcher ein wenig ungelöste Säure schwamm. Dieses Destillat wurde zum Sieden erhitzt und kohlen-saures Silber zugegeben, bis die Reaction nur noch schwach sauer war; die Lösung wurde heiss filtrirt und liess während des Abkühlens das Silbersalz als weissen, bald körnigen, bald flockigen Niederschlag ausfallen. Ueberliess man dasselbe der Krystallisation durch freiwillige Verdunstung, so erhielt man das Salz in kleinen nadelförmigen Krystallen. Der Niederschlag wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet und dann 24 Stunden lang über concentrirte Schwefelsäure gestellt. Zur Bestimmung des Silbers wurde das Salz in einem Porcellantiegel einer allmählich steigenden Hitze ausgesetzt; zuerst schmolz es zu einer dunklen Flüssigkeit mit grünem Metallglanze und erlitt gleichzeitig Zersetzung. Die Hitze wurde verstärkt bis alle organische Substanz weggetrieben war und das im Rückstande verbliebene Silber über dem Gebläse geschmolzen.

1. 0,101 Grm. des Silbersalzes lieferten	0,0463 Ag
2. 0,095 " " "	0,0160 Ag
Berechnet für	Gefunden:
$C_7H_{13}AgO_3$	1. 2.
45,57 p. C. Ag	45,84 45,71

Bariumsalz. — Eine Portion der Säure wurde mit wenig Wasser zum Sieden gebracht und mit kohlen-saurem Baryt nahezu neutralisirt. Weder durch Abdampfen in der

Wärme, noch über Schwefelsäure konnte dieses Salz in anderer Form, denn als gummiartige Haut erhalten werden; und obgleich, als man die Lösung mehrere Wochen sich selbst überliess, sich eine Masse von anscheinend krystalinischer Beschaffenheit ausschied, so zeigte das Salz bei der Analyse dennoch keine bestimmte Zusammensetzung.

Kalksalz. — Das Barytsalz wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die Säure abdestillirt. Die Lösung derselben wurde siedend mit Kalkmilch neutralisirt, filtrirt und bei gelinder Wärme verdampfen gelassen. Man erhielt das Salz auf diese Weise in mikroskopischen Tafeln und Nadeln, welche nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier beim Erhitzen auf 160° 9,35 p.C. Wasser verloren, was ziemlich nahe mit der Formel $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 2 \text{Aq.}$ übereinstimmt, die 10,78 p.C. Wasser verlangt.

0,0652 Grm. des Salzes verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0061 Grm., und die zurückbleibenden 0,0591 Grm. trockener Substanz gaben 0,0205 CaCO_3 .

Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ Gefunden:
13,42 p.C. Ca 13,87 p.C. Ca.

Die von dem Natriumsalze abdestillirte Flüssigkeit, welche das Oel enthielt, wurde nochmals destillirt, solange noch Oel überging und diese Operation zweimal wiederholt. Das letzte Destillat wurde mit kohlen-saurem Kali gesättigt, um der Lösung das Oel soviel als möglich zu entziehen. Die geringe noch bleibende Oelschicht wurde abgehoben und über geschmolzenem kohlen-saurem Kali getrocknet. Durch Destillation erhielt man einen zwischen 143° und 145° siedenden Theil und einen flüssigen Rückstand von dem Siedepunkte 196° .

Die bei 144° siedende Flüssigkeit ist farblos, von schwachem Fruchtgeruch und bildet mit zweifach schweflig-saurem Natron eine Verbindung; wodurch sie sich als ein Aceton erweist. Ihr specifisches Gewicht wurde bei 17° als 0,8747 gefunden.

Gewicht des Fläschchens und Acetons bei 17°	1)	4,8548
" " " " " " " "	2)	4,8551
" " " mit Wasser	" "	5,1073
" " " leer		3,0220

Bei der Elementaranalyse gaben 0,2378 Grm. Substanz 0,643 CO₂ und 0,2655 H₂O.

	Berechnet: Gefunden:		
C ₇	84	73,68	73,90
H ₁₄	14	12,28	12,42
O	16	14,04	—
	114	100,00	

Oxydation des Acetons. Der Aceton wurde in eine Flasche mit einer Chromsäuremischung gebracht und mit einem aufwärts gekehrten Kühler verbunden; die Mischung wurde zum Sieden erhitzt und ein bis zwei Stunden siedend erhalten; alsdann war die ölige Schicht fast gänzlich verschwunden und die Flüssigkeit hatte eine grüne Färbung angenommen.

Die Flüssigkeit und der noch unzersetzte Theil des Acetons wurden nun abdestillirt, doppelt-chromsaures Kali und Schwefelsäure im richtigen Verhältnisse zugegeben, die Flüssigkeit zum Sieden gebracht und nochmals destillirt. Die beiden Rückstände von der oxydirenden Mischung wurden vereinigt und mit Wasser destillirt, so lange noch eine saure Flüssigkeit überging. Alle diese Destillate wurden dann mit kohlelsaurem Natron neutralisirt, in einer Retorte eingedampft, um etwa noch unoxydirtes Aceton zu entfernen und dann im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Natronsalz wurde mit einer möglichst kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich eine Schicht einer öligen Säure von dem Geruche nach Valeriansäure an der Oberfläche der sauren Lösung ausschied. Das Ganze wurde in einer kleinen Retorte destillirt, bis die ölige Flüssigkeit vollständig übergangen war, und die Destillation des Oeles mehrmals wiederholt, um die ölige Säure möglichst frei von Wasser zu erhalten und von der anderen in Lösung befindlichen Säure zu trennen. Die Lösung wurde nun mit Chlorcalcium gesättigt, um wo möglich noch die letzten Antheile der Säure aus der Lösung auszuschcheiden, die oben schwimmende Schicht abgehoben und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Die zurückbleibende Chlorcalciumlösung wurde nochmals zum Theile abdestillirt, das Destillat mit Chlor-

calcium gesättigt, und auf diese Weise noch eine geringe Menge der Säure erhalten. Nachdem durch wasserfreie Phosphorsäure alles Wasser entzogen war, wurde die Säure destillirt und ihr Siedepunkt zwischen 173° und 176° (uncorrigirt) gefunden.

Silbersalz. Dasselbe wurde wie das der Oenanthylsäure dargestellt und erlitt dieselbe Zersetzung beim Erhitzen. Bei der Analyse erhielt man:

1. 0,050 Grm. des Silbersalzes gaben 0,026 Ag.
2. 0,0117 " " " " 0,006 Ag.

Berechnet für $C_5H_9AgO_3$	Gefunden:	
	1.	2.
51,67 p.C Silber	52,00	51,29

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass ein Theil des Salzes sich in 97,4 Theilen Wasser von 18° löse, oder dass 100 Theile Wasser von 18° 1,03 Theile des Salzes auflösen; denn 11,4945 Grm. Lösung von 18° lieferten 0,0793 AgCl und 0,0087 Ag.

Barytsalz. — Die Lösung der Säure wurde kochend mit kohlensaurem Baryt gesättigt, um das Barytsalz zu erhalten; obgleich man jedoch die Lösung wochenlang stehen liess, so konnte doch das Salz nicht in krystallinischer Form erhalten werden, nur ein häutiger Ueberzug bildete sich an der Oberfläche. Dasselbe geschah beim Eindampfen in der Wärme oder über Schwefelsäure.

Kalksalz. — Da das Barytsalz nicht krystallisirte, so wurde es mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Säure abdestillirt und die Lösung heiss mit Kalkhydrat neutralisirt, um das Kalksalz zu erhalten. Beim Abkühlen fiel dasselbe in kleinen, kurzen, farblosen Nadeln aus. Dampfte man die Lösung in der Wärme ein, so schied sich das Salz als gummiartige Haut an der Oberfläche aus; beim Erkalten wurde diese Haut jedoch spröde und nahm die gleiche krystallinische Form an. Als ein Theil der Lösung in einem Probir Röhrchen etwa eine Woche lang gestanden hatte, fand man das Salz an den Wänden des Röhrchens in schönen baumartig verzweigten Krystallen.

Das Salz wurde zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt:

0,0705 Grm. verloren durch Trocknen bei 160° 0,007 Grm. und lieferten 0,027 Grm. CaCO_3 .

Der Verlust an Wasser betrug 9,93 p.C., entsprechend der Formel $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, welche 10,04 p.C. Wasser verlangt.

Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$	Gefunden:
16,53 p.C. Ca	17,06

Der Rückstand von der Valeriansäure wurde ganz nahe zur Trockniss destillirt; das Destillat war eine wässrige Flüssigkeit von saurer Reaction und dem Geschmack und Geruch nach Essigsäure. Um die Säure zu concentriren, wurde sie wiederholt auf ein kleines Volum abdestillirt und die stark sauren Rückstände vereinigt. Diese wurden zum Sieden erhitzt, mit kohlen-saurem Silber nahezu gesättigt und heiss filtrirt. Beim Abkühlen schied sich das essigsäure Silber in dünnen, flachen, farblosen, glänzenden Nadeln aus. Es wurde zwischen Fliesspapier und über Schwefelsäure getrocknet und lieferte bei der Analyse folgendes Ergebniss.

1. 0,098 Grm. des Silbersalzes gaben 0,063 Ag.
 2. 0,174 " " " " 0,112 Ag.

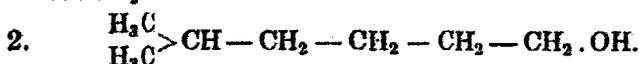
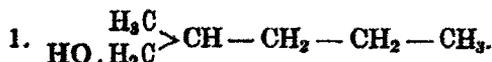
Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgO}_2$	Gefunden:	
	1.	2.
64,67 p.C. Ag	64,3	64,37

Aus den Resultaten dieser Versuche mögen nachstehende Folgerungen gezogen werden.

Schorlemmer's Beobachtung von der Bildung zweier isomerer Chloride bei der Einwirkung von Chlor auf die normalen Paraffine erfährt beim Aethylamyl offenbare Bestätigung; denn man erhielt eine Mischung von Chloriden, welche keinen constanten Siedepunkt besass, jedoch beinahe vollständig in einem Temperaturintervall von 10 Graden überdestillirte. Diese Mischung gab bei Einwirkung von essigsäurem Kali und Essigsäure eine Flüssigkeit, welche ebenfalls nicht von constantem Siedepunkt erhalten werden konnte, sondern innerhalb 15° überging. Hieraus

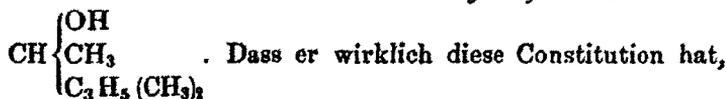
wurde aber eine Mischung von Alkoholen erhalten, welche eine mehr oder minder vollständige Scheidung in eine bei etwa 147° und eine bei etwa 165° siedende Flüssigkeit gestattete.

Der erhaltene primäre Alkohol ist ein Isoheptylalkohol. Es erhellt dieses aus dem Siedepunkte, welcher etwa 10° niedriger ist als der des normalen Heptylalkohols, der bei 170—175° siedet (Schorlemmer, Proc. Roy. Soc. 1872. 162, 121) und aus der Säure, welche durch Oxydation erhalten wurde und welche Isoönanthylsäure sein muss. Der Siedepunkt dieser Säure wurde bei 210—213° gefunden, also 8—10° niedriger als von der normalen Säure, welche bei 221° siedet (Schorlemmer a. a. O.). Da jedoch das Aethylamyl drei Methylgruppen enthält, so können von ihm zwei isomere primäre Alkohole abgeleitet werden; nämlich:



Gegenwärtig ist es nicht möglich zu entscheiden, welche dieser beiden Formeln die wahre Constitution ausdrückt; doch ist vielleicht die zweite Formel die wahrscheinlichere.

Der secundäre Alkohol ist Methylamylcarbinol



wird durch die Thatsache bewiesen, dass er bei der Oxydation einen zwischen 143—145° siedenden Methylamylketon liefert, da mit dem von Popoff dargestellten (Zeitschrift f. Chem. 1865. S. 577) bei 144° siedenden identisch ist. Die Verbindungen haben den gleichen Siedepunkt und wurden. eide bei weiterer Oxydation in Essigsäure und Valeriansäure gespalten (Popoff, Ann. Chem. Pharm. 145, 283). Erlenmeyer und Hell (Ann. Chem. Pharm. 160, 257) haben kürzlich die Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs sorgfältig untersucht. Sie fanden, dass die von

216 Schorlemmer: Ueber die Heptane aus Petroleum.

dem optisch inactiven Amylalkohol stammende Säure ein krystallisirendes Bariumsalz liefere, während die vom activen Alkohol herrührende ein amorphes Bariumsalz gibt. Ich habe die optischen Eigenschaften des Alkohols, welchen ich zur Darstellung des Aethylamyl benutzte, nicht untersucht; aber es war zweifellos ein Gemenge von activem und inactivem Alkohol, da ja die beiden Varietäten stets zusammen vorkommen, und folglich hatte ich es auch mit einem Gemenge von Valeriansäuren zu thun, in welchem die Gegenwart der activen Säure die Krystallisation des Bariumsalzes verhinderte. Die Menge der erhaltenen Säure war unglücklicher Weise zu gering für weitere Prüfung.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind übrigens völlig hinreichend, um darzuthun, dass Aethylamyl oder Dimethylbutylmethan von Chlor genau dieselbe Einwirkung erfährt, wie die normalen Paraffine.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne den Herrn Dr. Roscoe und Schorlemmer für ihre gütige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank auszudrücken.

Ueber die Heptane aus Petroleum;

von

O. Schorlemmer.

(Aus dem Journ. of the Chem. Soc. [2] 11, 319.)

In meiner Abhandlung „Ueber die normalen Paraffine“ (Phil. Trans. 162, 111) zeigte ich, dass das Petroleum aus Pennsylvanien ausser dem normalen Heptylwasserstoffe C_7H_{16} noch einen isomeren Kohlenwasserstoff enthält, mit dem Siedepunkte bei etwa 90° , der zuerst von Warren beobachtet worden ist. Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass dieser Körper mit Aethylamyl identisch sei, so stellte ich einige Abkömmlinge desselben dar und verglich sie mit den entsprechenden Derivaten von Aethylamyl, welche in der vorstehenden Abhandlung von H. Grimshaw beschrieben sind.

Schorlemmer: Ueber die Heptane aus Petroleum. 217

Dieser Kohlenwasserstoff, welcher durch eine sehr sorgfältig geleitete fractionirte Destillation von dem normalen Heptylwasserstoffe getrennt wurde, siedete bei $89,5^{\circ}$ – 90° , doch stieg gegen Ende der Destillation das Thermometer bis auf 92° , auch dann, wenn die unter 90° siedenden Antheile für sich aufgesammelt worden waren, während von den höher siedenden Portionen eine gewisse Menge stets unter 90° überging; Warren fand den Siedepunkt bei $90,4^{\circ}$.

Die Derivate dieses Kohlenwasserstoffes wurden nach denselben Methoden dargestellt, wie die der normalen Paraffine und des Aethylamyls, das Resultat war, dass wie bei diesen Kohlenwasserstoffen gleichfalls primäre und secundäre Verbindungen gebildet wurden, deren Alkohole annähernd getrennt werden konnten. — Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte dieser Verbindungen im Vergleiche mit den entsprechenden Abkömmlingen des Aethylamyls:

	Derivate des Kohlenwasserstoffes aus Petroleum.	Derivate des Aethylamyls.
C_7H_{16}	$89,5-90^{\circ}$	90°
C_7H_{14}	$90-92^{\circ}$	91°
$C_7H_{15}Cl$	$144-158^{\circ}$	$140-150^{\circ}$
$C_7H_{15} \left. \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right\}$	$160-185^{\circ}$	$160-175^{\circ}$
$C_7H_{15} \left. \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Primärer} \\ \text{Secundärer} \end{array}$	$165-170^{\circ}$ $148-150^{\circ}$	$163-165^{\circ}$ $146-148^{\circ}$
$C_7H_{14}O$	$142-146^{\circ}$	$143-145^{\circ}$
$C_7H_{14}O_2$	$209-213^{\circ}$	$210-213^{\circ}$

Die Säure $C_7H_{14}O_2$ siedet bei derselben Temperatur wie die Isoönanthylsäure, und hat einen sehr ähnlichen Geruch, ebenso gleichen ihre Salze den entsprechenden Salzen der Isoönanthylsäure.

Das Silbersalz ist ein flockig krystallinischer Niederschlag, welcher bei der Analyse folgende Resultate gab:

1. 0,1801 Grm. lieferten 0,0818 Silber = 45,42 p.C.
 2. 0,0719 " " 0,0327 " = 45,48 "
- Für die Formel $C_7H_{13}AgO_2$ berechnen sich 45,57 p.C.

Das Bariumsalz krystallisirt nicht, sondern bildet eine amorphe Masse, wie der isoönanthylsaure Baryt.

218 Schorlemmer: Ueber die Heptane aus Petroleum.

Das Calciumsalz schied sich beim Eindampfen in der Wärme als eine amorphe Haut aus; durch freiwillige Verdunstung wurde es in langen durchsichtigen Nadeln oder Prismen erhalten.

Das Keton $C_7H_{14}O$ siedet bei derselben Temperatur wie das Methylamylketon und sieht dem letzteren sehr ähnlich; bei der Oxydation wurde jedoch ein ausgeprägter Unterschied zwischen den beiden Verbindungen beobachtet, insofern das Aceton aus Petroleum nicht eine Spur Valeriansäure lieferte; die Oxydationsprodukte besaßen einen rein sauren Geruch und bei der Zersetzung des aus demselben dargestellten Natronsalzes schied sich auch nicht die geringste Spur einer öligen Säure aus.

Ein anderer Theil des Natronsalzes wurde daher mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, und die freigemachte Säure abdestillirt. Durch Wiederholung dieses Processes wurde die Säure in vier Fractionen geschieden, welche durch Kochen mit kohlen saurem Silber in die Silbersalze übergeführt wurden.

1. Fraction: kleine, weisse Nadeln; 0,2085 Grm. gaben 0,1338 = 64,17 p.C. Ag.
2. Fraction: kleine, weisse Nadeln; 0,0575 Grm. gaben 0,0376 = 65,22 p.C. Ag.
3. Fraction: flache, glänzende Nadeln; 0,3629 Grm. gaben 0,2335 = 64,84 p.C. Ag.
4. Fraction: flache, glänzende Nadeln; 0,0800 Grm. gaben 0,0515 = 64,37 p.C. Ag.

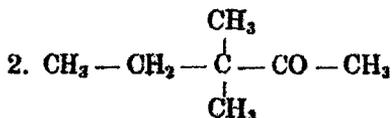
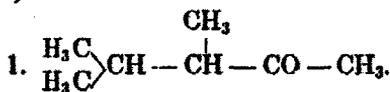
Für essigsäures Silber berechnen sich 64,67 p.C. Ag.

Um mich völlig davon zu überzeugen, dass wirklich keine andere Säure als Essigsäure gebildet wird, liess ich die noch übrige grössere Menge von essigsäurem Natron aus Wasser krystallisiren und destillirte die Mutterlauge mit einer Menge Schwefelsäure, welche nur einen kleinen Bruchtheil der Säure in Freiheit setzen konnte. Das aus dem Destillate erhaltene Silbersalz krystallisirte in kleinen, weissen Nadeln, welche aus reinem essigsäurem Silber bestanden, wie folgende Analyse zeigt:

0,3436 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,222 Grm. Silber = 64,61 p.C.

Dadurch entsteht nun die Frage: welches ist die Constitution eines Acetons von der Formel $C_7H_{14}O$, welches bei der Oxydation nur Essigsäure liefert?

Aus Popoff's Untersuchungen (Ann. Chem. Pharm. 161, 285) geht hervor, dass zwei Acetone dieses Resultat liefern können, nämlich:



Dieser Chemiker hat nämlich gezeigt, dass bei der Oxydation eines Ketons das beständigere Alkoholradical stets mit der Carbonylgruppe vereinigt bleibt, während das andere Radical genau dasselbe Oxydationsproduct liefert, als sein Alkohol liefern würde. Das erstere dieser beiden Ketone wird deshalb zunächst in Essigsäure und Methylisopropylketon gespalten werden, und das letztere wird bei fortgesetzter Oxydation Essigsäure und Dimethylketon liefern, welches schliesslich gleichfalls zu Essigsäure oxydirt wird. Das zweite dieser beiden Ketone muss dem Gesetze von Popoff gemäss Essigsäure und die Oxydationsproducte des tertiären Amyls liefern. Diese letzteren bestehen aber auch nur aus Essigsäure; denn Butlerow hat nachgewiesen, dass bei der Oxydation eines tertiären Alkohols das einfachste Radical stets mit dem Kohlenstoffatome verbunden bleibt, welches die ganze Gruppe zusammenhält, während die beiden anderen Radicale für sich oxydirt werden, und der Versuch hat bestätigt, dass tertiärer Amylalkohol oder Dimethyläthylcarbinol vollständig zu Essigsäure oxydirt werde.

Das erstere der obigen Ketone ist ein Derivat des Methyläthylisopropylmethan $\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, ein bis jetzt noch nicht bekanntes Paraffin; das zweite Keton leitet sich

220 Schorlemmer: Ueber die Heptane aus Petroleum.

ab von dem Dimethyldiäthylmethan oder Carbodimethyldiäthyl $C \begin{matrix} ((C H_3) \\ ((C_2 H_5)_2) \end{matrix}$, welche Verbindung von Friedel und Ladenburg durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Methylchloracetol $CH_3 - CCl_2 - CH_3$ dargestellt wurde (Ann. Chem. Pharm. 142, 810).

Bis jetzt ist es noch unmöglich zu entscheiden, mit welchem dieser beiden Paraffine das im Petroleum vorkommende identisch sei. Die geringe Menge Keton, welche ich zu meiner Verfügung hatte, gestattete mir nicht die intermediären Oxydationsstufen zu isoliren, deren Studium gewiss die Constitution der Ketone und also auch des Kohlenwasserstoffes aufklären würde. Sobald ich im Stande sein werde, eine grössere Menge des Kohlenwasserstoffes zu erhalten, werde ich mir die Lösung dieser Frage anlegen sein lassen.

Die Eigenschaften meines Kohlenwasserstoffes stimmen, wenn auch nicht vollständig, so doch hinlänglich mit denen des Dimethyldiäthylmethan überein, um die Identität der beiden nicht unwahrscheinlich zu machen. Das letztere Paraffin siedet bei $86-87^\circ$ und besitzt bei $20,5^\circ$ das spec. Gew. von 0,6958, während der Kohlenwasserstoff aus Petroleum bei $89,5-90^\circ$ siedet und bei 16° das spec. Gew. 0,709 besitzt. Der höhere Siedepunkt, welchen ich beobachtet habe, ist wenigstens zum Theile durch eine Beimischung von normalem Heptylwasserstoff, welcher bei 98° siedet, verursacht. Es ist dieses um so wahrscheinlicher, als bei Oxydation des Ketons eine geringe Menge einer Flüssigkeit erhalten wird, welche bei $149-152^\circ$ siedet; dies ist aber der Siedepunkt des Methylamylketons, einer beständigen Verbindung als das bei niedrigerer Temperatur siedende Keton.

Was immer jedoch die Constitution des Kohlenwasserstoffes aus Petroleum sein mag, sicher ist er mit Aethylamyl nicht identisch.

Von den neun isomeren Kohlenwasserstoffen C_7H_{16} , welche der Theorie nach existiren können, sind uns bis jetzt die folgenden bekannt:

Schorlemmer: Ueber die Heptane aus Petroleum. 221

Normaler Heptylwasserstoff	$C_7 H_{16}$
Dimethylbuthylmethan oder Aethylamyl: OH	$\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \\ C_4 H_9 \end{matrix}$
Triäthylmethan	$CH (C_2 H_5)_3$
Dimethyldiäthylmethan	$CH \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \\ (C_2 H_5)_2 \end{matrix}$

Durch Zersetzung der Chloride des normalen Heptylwasserstoffs mit essigsauerm Kali erhielt ich etwas bei 98—99° siedendes Heptylen, welches ich zur Darstellung reiner secundärer Heptylverbindungen benutzen wollte. Zu diesem Zwecke versetzte ich es mit reiner rauchender Salzsäure und liess die Mischung mehrere Wochen stehen, während dieser Zeit sie häufig schüttelnd. Als ich das Product untersuchte, fand ich, dass sich das Heptylen beinahe zur Hälfte mit der Salzsäure in der Kälte verbunden habe. Das unangegriffene Heptylen wurde nochmals in Berührung mit rauchender Salzsäure gelassen, aber selbst nach vielen Wochen fand keine Verbindung statt; als jedoch die Mischung in geschlossenen Röhren auf 120° erhitzt wurde, bildete sich ein bei 149—150° siedendes Heptylchlorid, während das in der Kälte entstandene Chlorid keinen beständigen Siedepunkt hatte, sondern bei der Destillation unter Ausgabe von Salzsäure Zersetzung erlitt; der grössere Theil jedoch siedete bei etwa 140°.

Die Chloride wurden durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wiederum in die Oelbildner zurückverwandelt. Beide Heptylene siedeten wieder bei etwa 98°; aber neben den Oelbildnern hatten sich noch andere Verbindungen gebildet, wahrscheinlich Aethylheptyläther.

Als ich das bei 90—91° siedende Heptylen mit kalter Salzsäure behandelte, fand ich, dass der bei weitem grössere Theil dieses Kohlenwasserstoffes sich schnell mit Salzsäure verbindet, während nach einer Beobachtung von Grimshaw von dem aus Aethylamyl stammenden Heptylen wenig mehr als die Hälfte in der Kälte sich mit Salzsäure verbindet, zu einem bei 134—137° siedenden Heptylchlorid.

Wir besitzen somit ein Mittel, um isomere Oelbildner

222 Battershall: Ueber einige neue Derivate

zu trennen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von Le Bel gemacht, welcher fand, dass das Steinöl von Pechelbronn im Elsass zwei Amylene enthält, von welchen das eine sich in der Kälte mit Salzsäure vereinigt, das andere nur bei höheren Temperaturen; ebenso enthält es zwei Hexylene, welche denselben Unterschied zeigen (Compt. rend. 75, 267).

Ich beabsichtige die Einwirkung von kalter und heisser Jodwasserstoffsäure auf die Oelbildner, welche von Paraffinen stammen, zu untersuchen, und die so gebildeten secundären Jodide oder Chloride in die Alkohole umzuwandeln, deren Oxydationsproducte dann ein weiteres Licht auf die Constitution der Kohlenwasserstoffe dieser beiden Reihen werfen werden.

Ueber einige neue Derivate des Naphthalins;

von

Dr. J. B. Battershall.

(Aus American Chemist 4, 121.)

Zahlreiche Untersuchungen über die Abkömmlinge des Naphthalins, welche während der letzten Jahre angestellt worden sind, haben erwiesen, dass dieser Kohlenwasserstoff, ähnlich wie das Sumpfgas und das Benzol, als ein typischer Körper betrachtet werden darf, als der Typus einer neuen Reihe von Verbindungen. Diese dritte grosse Abtheilung organischer Körper ist von den Forschern bisher nicht unberücksichtigt geblieben, und eine Reihe von Säuren und von Verbindungen, welche durchaus den Charakter der Phenole (Naphthole) und Chinone besitzen, ist erhalten worden. Alle diese Verbindungen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe. Es erschien von Interesse, zu versuchen, ob die Darstellung des Aldehydes der Naphthalingruppe, welcher dem Bittermandelöl entspricht, möglich sei. Es war alsdann zu erwarten, dass durch Einwirkung von nas-

eirendem Wasserstoff auf diesen Aldehyd ein Alkohol der Naphthalinreihe erhalten werden könne. Der folgende Bericht über meine Untersuchungen, welche auf Anregung des Herrn Prof. Fittig in Tübingen unternommen wurden, wird zeigen, bis zu welchem Grade diese Erwartungen sich erfüllt haben. — Im Anhang an diese Versuche über die Aldehyde der Naphthoësäuren und deren Abkömmlinge wurden auch noch Versuche über die Wirkung der Schwefelsäure auf die α und β Naphthoësäure angestellt, da man hoffen durfte, durch Schmelzen der auf diese Weise erhaltenen Sulphosäuren mit Kali isomere Oxysäuren zu erhalten. Die Frage nach der Identität oder Isomerie dieser Säuren mit den beiden Oxysäuren, welche bereits Schäffer (Ann. Chem. Pharm. 152, 291) durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf α und β Naphthol erhalten hatte, bot Interesse genug, um zu Untersuchungen nach dieser Richtung hin aufzufordern.

Von den mannigfachen Methoden, welche gewöhnlich zur Darstellung der Aldehyde angewendet werden, schien die Destillation einer innigen Mischung von arneisensaurem Kalk mit dem Calciumsalze der betreffenden Säure für den vorliegenden Fall die brauchbarste. Die Umwandlung des Naphthalins in die isomeren Monosulfosäuren geschah nach der Methode von Merz (Zeitschr. f. Chem. [2] 4, 393). Die beiden Säuren wurden mittelst der Bleisalze von einander geschieden, wie Merz empfiehlt, und dann in die entsprechenden Cyanüre und Naphthoësäuren übergeführt. Doch sind die so erhaltenen Naphthoësäuren noch nicht völlig rein, da die Trennung der Sulphosäuren eine unvollkommene ist. Deshalb wurden die Kalksalze der α und β Naphthoësäure dargestellt; da diese Salze bezüglich ihrer Löslichkeit sehr weit auseinander liegen, so fand eine vollständige Trennung der Säuren keine Schwierigkeit. Die Kalksalze der beiden Säuren wurden jedes für sich mit arneisensaurem Kalk gemischt und in einer Glasretorte einer hohen Temperatur ausgesetzt. Die α Säure lieferte hierbei nur Spuren eines Aldehydes, aber

grosse Mengen Naphthalins. Dieses negative Resultat stimmt mit den Untersuchungen Hofmann's (Ber. Berl. Chem. Ges. 1, 43), der den Aldehyd der α -Naphthoösauren ebenfalls nicht in reinem Zustande erhalten konnte. Die Temperatur, bei welcher der α -naphthoösaure Kalk in Naphthalin und Kohlensäure zerfällt, ist augenscheinlich niedriger, als die Temperatur, bei welcher die Salze auf einander wirken. Ich wiederholte die Operation dreimal, doch stets mit negativem Resultate. Bei meinem ersten Versuche gebrauchte ich ein α -naphthoösaures Salz, welches noch nicht einem zweiten Reinigungsprocess mittelst des Kalksalzes unterzogen war und deshalb jedenfalls eine verhältnissmässig geringe Menge des Iso- oder β -Salzes enthielt. In diesem Falle wurde ein flüssiger Aldehyd gewonnen, welcher, obgleich er zweifelsohne mit etwas β -Aldehyd vermischt war, dennoch von dem letzteren gänzlich verschiedene Eigenschaften besass. Es hatte also jedenfalls das α -Salz an der Reaction theilgenommen. Günstigerer Erfolg wurde erzielt bei Anwendung des isonaphthoösauren Kalkes.

Aldehyd der Isonaphthoösaure. Isonaphthoösaurer Kalk wurde mit Ameisensaurem Kalke innig gemischt und in einer kleinen Glasretorte erwärmt. Anfangs schmolz die Masse und entband reichliche Dämpfe. Sobald die Entwicklung der Gase aufhörte, destillirte ein dunkel gefärbtes Oel über, welches im Hals der Retorte theilweise erstarrte. Zur Reindarstellung wurde das Destillat mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron behandelt, wobei die den Aldehyden gemeinsame unlösliche Verbindung gebildet wurde. Sie wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und durch Pressen zwischen Filtrirpapier gut getrocknet. Etwa noch vorhandenes Naphthalin wurde durch wiederholtes Waschen mit Aether entfernt. Die so gereinigte Verbindung ist vollständig weiss und unlöslich in Wasser und Aether. Durch kohlensaures Natron wird sie leicht zersetzt und der Aldehyd frei gemacht. Es stellte sich also vorthellhaft heraus, die Mischung der Verbindung von

doppelt schweflige saurem Natron und Soda unter Wasserzusatze zu destilliren, denn der Aldehyd der Isonaphthoösäure geht leicht mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat wurde mit etwas Aether gut geschüttelt, die ätherische Lösung des Aldehydes mit der Pipette abgehoben und der Aether abdestillirt.

Der Aldehyd bildet sich nach der Gleichung:



Der Aldehyd der Isonaphthoösäure ist ein weisser krystallinischer Körper, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der wässrigen Lösung scheidet er sich in voluminösen, dünnen, schimmernden Blättchen ab. Aus alkoholischer Lösung wurde es beim Abdampfen in gleicher Form erhalten. Der Aldehyd schmilzt unzersetzt bei 59,5°. Er besitzt einen schwachen aromatischen Geruch, und ist entzündbar, wobei er mit einer glänzend gelben Farbe verbrennt. Mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet, gab er bei der Analyse folgende Resultate.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C ₁₁	132	84,61	85,15	84,42
H ₆	8	5,12	5,88	5,07
O	16	10,26	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	156	100,00		

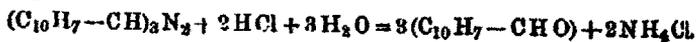
Bei leichtem Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali wird der Aldehyd leicht in Isonaphthoösäure übergeführt, unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. Wiederholte Versuche, den Aldehyd C₁₁H₆—CHO in den entsprechenden Alkohol C₁₁H₇—CH₂OH überzuführen, gaben nur negative Resultate. Der Isonaldehyd wird von warmer concentrirter Salpetersäure leicht gelöst; das Product der Einwirkung reagirt neutral und wird aus der sauren Lösung durch Wasser abgeschieden.

Hydroisonaphthamid. Isonaphthoösäure ist in concentrirtem alkoholischem Ammoniak leicht löslich. Lässt man die Lösung einige Tage stehen, so scheidet sich an den Seiten und auf dem Boden des Gefässes eine unlös-

liche Amidverbindung des Aldehydes aus. Dieselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, an der Luft getrocknet und analysirt. Die Stickstoffbestimmung wurde ausgeführt, indem man die Verbindung mit Salzsäure zersetzte und aus dem Platin des erhaltenen Ammoniumplatinchlorids den Stickstoff berechnete. Folgende Zahlen wurden erhalten:

	Berechnet für $C_{10}H_7N_2$:	Gefunden:
C	88,39	88,32
H	5,35	5,64
N	6,26	5,94
	100,00	99,90

Lässt man die Mutterlauge einen oder zwei Tage lang stehen, so erhält man eine weitere Ausscheidung der Amidverbindung. Diese Verbindung ist ohne Zweifel dem Hydrobenzamid ($C_6H_5-CH_2N_2$) analog und hat die Zusammensetzung ($C_{10}H_7-CH$) $_2N_2$. Ich schlage daher Hydroisonaphthamid als geeigneten Namen vor. Die Bildung geschieht nach der Gleichung: $3(C_{10}H_7-CHO) + 2NH_3 = (C_{10}H_7CH)_2N_2 + 3H_2O$. Hydroisonaphthamid bildet harte, farblose, warzige Krystalle, ist unlöslich in Wasser, kaltem Aether und Alkohol. Durch kochendes Wasser wird es nicht zersetzt; hierin unterscheidet es sich wesentlich von seinem Analogon, dem Hydrobenzamid, welches beim Kochen mit Wasser in Bittermandelöl und Ammoniak zersetzt wird. Durch verdünnte Salzsäure wird es aber leicht in Isoaldehyd und Chlorammonium zerlegt nach folgender Reaction:



Mit Hilfe dieser Reaction wurde die oben erwähnte Stickstoffbestimmung ausgeführt. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Aether erleidet das Hydroisonaphthamid eine entsprechende Zersetzung, indem in beiden Fällen der Isoaldehyd wieder gebildet wird. Hydroisonaphthamid schmilzt bei $146-150^\circ$; bei dieser Temperatur wird es aber zersetzt und geht in eine gelbe, glasige, feste Substanz über.

Sulfonaphtoësäuren. Naphthoësäure wurde 24 Stunden lang mit kalter rauchender Schwefelsäure behandelt, und löste sich dabei in ansehnlicher Menge zu

einer dicken stark gefärbten Flüssigkeit. Diese wurde in die etwa zwölfwache Menge warmen Wassers gegossen, wobei sich keine Naphthoësäure ausschied. Zwei Sulfosäuren waren in dieser Lösung enthalten, welche ich als α und β Sulfonaphthoësäuren bezeichnen werde. Der weit überwiegende Theil bildete die Alpha-Modification. Die Salze der α Sulfosäure sind viel weniger löslich in Wasser und besitzen ein weit grösseres Krystallisationsbestreben als die isomeren Beta-Salze. Die wässrige Lösung der beiden Säuren wurde zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt war, wurde die Lösung des Alpha- und Beta-salzes auf ein geringes Volum eingedampft. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren fast reines α sulfonaphthoësäures Salz, während die grössere Menge des β Salzes in der Mutterlange zurückblieb. Durch wiederholte Krystallisation wurde das α Salz in reinem Zustande erhalten.

α Sulfonaphthoësäure $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{CO OH} \\ \text{SO}_2 \text{OH} \end{matrix}$ wurde aus

dem Barytsalze durch Ausfällen des Barytes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure erhalten. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages wurde die saure Lösung auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockniss abgedampft und über Schwefelsäure gestellt. Auf diese Weise wurde sie in dünnen farblosen Nadeln erhalten. Dieselben sind in Wasser sehr löslich aber nicht zerfliesslich. Die Säure schmilzt bei 230—240°, wobei sie eine leichte Zersetzung erfährt. — Folgende Salze wurden dargestellt und untersucht:

Sulfonaphthoësaurer Baryt $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{SO}_2 \text{O} \end{matrix} \text{Ba} + 4H_2O$.

Dieses Salz schießt in grossen durchsichtigen Krystallen an, welche nach der von Prof. Reusch gütigst ausgeführten Messung dem monoklinischen Systeme angehören. Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser. Das Salz wurde an der Luft getrocknet und das Krystallwasser bei 130 bis 170° bestimmt. Die Analyse ergab:

228 Battershall: Ueber einige neue Derivate

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{11}H_9SO_5$	250	54,47	—
Ba	137	29,85	29,53
$4H_2O$	72	15,68	15,20
	<u>459</u>	<u>100,00</u>	

Sulfonaphthoesaurer Kalk $C_{10}H_7 \left\langle \begin{array}{l} COO \\ SO_2O \end{array} \right\rangle Ca + 3H_2O$

wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Es krystallisirt aus wässriger Lösung in Knoten, die aus schönen dünnen Blättchen zusammengesetzt sind. Dieselben wurden an der Luft getrocknet und analysirt:

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
$C_{11}H_9SO_5$	250	72,08	—	—
Ca	40	11,63	11,17	11,29
$3H_2O$	54	15,69	15,21	—
	<u>344</u>	<u>100,00</u>		

Das Krystallwasser wurde bei 180° entbunden; bei 150° wurden nur $2\frac{1}{2}$ Moleküle H_2O ausgetrieben.

Sulfonaphthoesaures Kali $C_{10}H_7 \left\langle \begin{array}{l} COOK \\ SO_2OK \end{array} \right\rangle + 2H_2O$

wurde dargestellt, indem man die heisse Lösung des Bariumsalzes mit schwefelsaurem Kali versetzte. Es ist weit löslicher in Wasser als das Barium- und Calciumsalz. Durch Eindampfen der Lösung bis nahe zur Trockniss wurde das Salz in dünnen farblosen Platten erhalten. Dieselben wurden an der Luft getrocknet und analysirt:

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{11}H_9SO_3$	250	68,64	—
K_2	78,2	21,47	21,37
$2H_2O$	36	9,89	10,06
	<u>364,2</u>	<u>100,00</u>	

Das Krystallwasser ging bei 150° weg.

Sulfonaphthoesaures Kupferoxyd

$C_{10}H_7 \left\langle \begin{array}{l} COO \\ SO_2O \end{array} \right\rangle Cu + 3H_2O$ wird durch Fällen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupfer als blaugrüner Niederschlag erhalten. Es ist schwer löslich in Wasser und krystalli-

sirt mit drei Molekülen Krystallwasser, welches bei 140° entweicht.

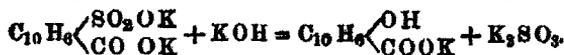
Oxynaphthoëssäure $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ α Sulfonaphthoëssaures Kali wurde gut getrocknet und gepulvert in kleinen Portionen in schmelzendes Kalihydrat eingetragen.

Die Mischung wurde etwa 10 Minuten lang in einem Silbertiegel erhitzt und die Masse beständig umgerührt. Dieselbe nahm eine gelbe Farbe an und schmolz endlich zu einem dunklen Flusse. Die Reaction wurde als beendet angesehen, sobald eine kleine Menge der Schmelze beim Mischen mit Wasser keinen Niederschlag mehr gab. Als die erkalte alkalische Masse in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wurde, schied sich ein weisser krystallinischer Körper aus und schweflige Säure wurde entwickelt. Der Niederschlag wurde von der Mutterlauge abfiltrirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{11}	182	70,21	69,96	69,42	—
H_8	8	4,25	4,03	4,46	4,29
O_3	48	25,54	—	—	—
	<u>198</u>	<u>100,00</u>			

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_{11}H_8O_3 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$

Die Bildungsgleichung dieser Oxysäure ist folgende:



Nur wenig Kohlensäure wurde bei der Zersetzung der Schmelze mit Salzsäure entwickelt. Die α Oxysäure ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in grösseren Mengen kochenden Wassers. Beim Abkühlen erhält man sie aus letzterem in schönen, dünnen, federförmigen Krystallen. Versuche, die Säure aus Alkohol krystallisirt zu erhalten, misslangen. Durch Sublimation wird dieselbe gleichfalls in weissen federförmigen Krystallen erhalten. Die α Oxysäure schmilzt bei 284—287° und erleidet dabei eine ge-

ringe Zersetzung. Eine verdünnte wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag. — Das Bariumsalz wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Dieses Salz ist in Wasser sehr löslich und kann nicht in wohl geformten Krystallen erhalten werden. Deshalb wurde auch von einer Analyse desselben Abstand genommen. Die α Oxynaphthoësäure ist mit der von Schäffer dargestellten Carbonaphtholsäure (Ann. Chem. Pharm. 152, 291) nicht identisch, wie der Schmelzpunkt der letzteren Säure (186—188°) und deren Reaction mit Eisenchlorid — reine blaue Färbung — beweisen.

β Sulfonaphthoësäure. Es ist oben erwähnt worden, dass durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α Naphthoësäure zwei isomere Säuren entstehen. Das Bariumsalz der β Säure bleibt in der Mutterlauge der α Säure gelöst und wurde beim Eindampfen der Lösung in amorpher Form erhalten. Es ist in Wasser sehr löslich und zeigt sehr wenig Neigung zur Krystallisation. Das Salz hat die Formel: $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} COO \\ SO_2O \end{array} \right\rangle Ba + 4H_2O$. Es wurde an der Luft getrocknet und analysirt und gab folgendes Resultat:

	Berechnet:		Gefunden:
$C_{11}H_6SO_5$	250	54,47	—
Ba	137	29,85	29,88
$4H_2O$	72	15,68	15,02
	459	100,00	

β Sulfonaphthoësaurer Kalk $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} COO \\ SO_2O \end{array} \right\rangle Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$

Dieses Salz wurde aus dem Bariumsalze durch sorgfältige Fällung mit schwefelsaurem Kalke erhalten. Das Salz bildet ein feines krystallinisches Pulver.

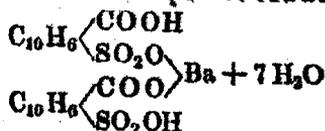
	Berechnet:		Gefunden:
$C_{11}H_6SO_3$	250	78,88	—
Ca	40	12,61	12,37
$1\frac{1}{2}H_2O$	27	8,51	8,85
	317	100,00	

Das Krystallwasser ging bei 180° weg.

Das β -sulfonaphthoösaure Kali wurde wie das entsprechende α -Salz dargestellt und mit Kalihydrat geschmolzen. Die aus der Schmelze gewonnene Oxysäure hatte ihren Schmelzpunkt zwischen 195 und 210°. Ohne Zweifel ist dieses Verhalten der Gegenwart von etwas Oxysäure zuzuschreiben. Wiederholte Versuche, die reine Säure durch fractionirte Krystallisation zu gewinnen, blieben erfolglos, obgleich die β -Oxysäure in Wasser etwas löslicher ist, als die isomere α -Säure. Auch die Kalksalze boten keine Möglichkeit der Reindarstellung, da beide sich in Wasser sehr leicht lösen und nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Sulfoisonaphthoösaure. Rauchende Schwefelsäure wirkt auf Isonaphthoösaure in derselben Weise wie auf Naphthoösaure. Grosse Mengen der Säure lösen sich zu einer syrupartigen Flüssigkeit, welche im reflectirten Lichte eine blaue Fluorescenz zeigt. Die Masse wurde in warmes Wasser gegossen, die Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der Niederschlag abfiltrirt und somit eine Lösung der Barytsalze der Sulfoisonaphthoösauren erhalten. Doch konnten die verschiedenen Salze nicht durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, da sie fast gleiche Löslichkeit besitzen. Daher wurden die neutralen Salze in die entsprechenden sauren Salze umgewandelt. Man theilte die Lösung in zwei gleiche Theile, fällte aus dem einen das Barium mit der genau äquivalenten Menge Schwefelsäure und fügte den anderen Theil hinzu. Die Flüssigkeit wurde hierauf durch Eindampfen concentrirt. Beim Abkühlen schied sich ein saures Salz aus, welches die Eigenschaften einer reinen Verbindung besass; dieses wurde zur Untersuchung genommen. Das in Lösung gebliebene Salz konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Aus diesem Grunde sowohl, wie auch wegen des geringen Materials, wurde von einer Untersuchung des letzteren Salzes abgesehen.

Saurer sulfoisonaphthoësaurer Baryt



wurde nach oben beschriebener Methode dargestellt. Es ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht jedoch in kochendem. Beim Abkühlen der wässerigen Lösung krystallisirt er in schönen langen Tafeln. Dieselben wurden lufttrocken analysirt:

	Berechnet:		Gefunden:
$(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{SO}_6)_2$	502	85,82	—
Ba	187	17,91	17,86
$7\text{H}_2\text{O}$	126	16,47	15,78
	<u>785</u>	<u>100,00</u>	

Das Krystallwasser entwich bei 140° .

Neutraler sulfoisonaphthoësaurer Baryt

$\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{SO}_2\text{O} \end{array} \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Neutralisation des vorigen Salzes mit kohlensaurem Baryt erhalten. Aus concentrirter Lösung krystallisirt er in monoklinischen oder triklinischen wohl ausgebildeten Krystallen. Die Analyse ergab:

	Berechnet:		Gefunden:
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{SO}_6$	250	61,74	—
Ba	137	33,82	33,41
H_2O	18	4,44	5,12
	<u>405</u>	<u>100,00</u>	

Das Krystallwasser wurde bei 160° ausgetrieben.

Oxyisonaphthoëssäure $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$ Das saure

isosulfonaphthoësaure Kali wurde in derselben Weise mit Kalihydrat geschmolzen, wie bei den sulfonaphthoësauren Salzen angeführt ward; auch erfolgte die Reindarstellung der Isooxysäure nach der oben beschriebenen Methode. Die Oxyisonaphthoëssäure gleicht dem Ansehen nach der isomeren α Säure. Sie schmilzt bei $212-213^\circ$, wird aber bei dieser Temperatur missfarbig. Die Säure wurde zuerst über Schwefelsäure und sodann bei 120° getrocknet (bei

welcher Temperatur ihr Gewicht unverändert blieb) und dann analysirt.

	Berechnet:		Gefunden:
C ₁₁	192	70,21	70,20
H ₈	8	4,25	4,52
O ₃	48	25,54	—
	<u>188</u>	<u>100,00</u>	

Oxyisonaphthoösaurer Baryt ist leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung scheidet er sich beim Abdampfen als eine braune harzige Masse ab. Setzt man Alkohol zu der wässerigen Lösung, so wird er als braune voluminöse Substanz niedergeschlagen. Isooxynaphthoösaures Blei wurde als ein voluminöser unlöslicher Niederschlag erhalten, als man essigsaures Blei zu einer Lösung der Isooxysäure fügte.

Eine wässerige Lösung des neutralen Ammoniaksalzes wurde mit folgenden Reagentien geprüft: .

AgNO₃: gab einen weissen Niederschlag, welcher beim Kochen zu metallischem Silber reducirt wurde.

FeCl₃: verursachte erst eine leicht gelbe Färbung, dann einen röthlichen Niederschlag. Beim Kochen wurde der Niederschlag schwarz.

ZnSO₄: verursachte keinen Niederschlag.

CuSO₄: gab einen lichtgrünen Niederschlag, welcher beim Kochen unverändert blieb. Da das isooxynaphthoösaure Kupfer beständig schien, so wurde es bei 80° getrocknet und eine Kupferbestimmung gemacht.

Berechnet: Cu 14,49. Gefunden: 14,77.

Daraus ergibt sich die Formel:
$$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COO} \end{array} \right\rangle \text{Cu} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle \end{array}$$

Bemerkenswerth ist, dass die meisten der isooxynaphthoösauren Salze in wässriger Lösung sich so leicht zersetzen. Es ist unmöglich zu bestimmen, ob diese Isooxynaphthoösaure identisch oder nur isomer mit der von Schäffer erhaltenen β Carbonaphthoösaure sei, da der Schmelzpunkt dieser letzteren nicht bestimmt worden zu sein scheint.

Ueber die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser;

von

A. Buchner.¹⁾

Die arsenige Säure erscheint bekanntlich in zweierlei Zuständen, in einem glasartigen, durchsichtigen und in einem porzellanartigen undurchsichtigen oder, um mit Fuchs zu reden, im amorphen und krystallinischen Zustande, abgesehen davon, dass sie im letzteren Zustande dimorph ist und wie die antimonige Säure (Antimonoxyd) bald in Octaëdern und Tetraëdern des tesseralen Systemes, bald in geraden rhombischen Prismen zu krystallisiren vermag.

Haben diese verschiedenen Modificationen der arsenigen Säure eine ganz gleiche Wirkung auf den menschlichen Organismus oder zeigen sich auch hierin Verschiedenheiten? Es wird zwar kaum angenommen werden können, dass die amorphe und krystallinische arsenige Säure, wenn im Wasser oder in einer Lösung des kohlen-sauren Kalis gelöst, noch eine Verschiedenheit in den Eigenschaften überhaupt und in der Wirkung insbesondere besitzen, und folglich wird es ganz einerlei sein, ob man zur Bereitung der Fowler'schen Tropfen die glasige oder porzellanartige arsenige Säure nimmt. Allein da jene von Wasser und wässrigen Flüssigkeiten leichter gelöst wird als diese, so liegt der Gedanke nahe, dass wenn die arsenige Säure im festen Zustande in den Körper gelangt, die amorphe Modification stärker resp. giftiger wirken müsse als die krystallinische.

Eine genaue Kenntniss der Löslichkeit der arsenigen Säure, worüber so viele sich widersprechende Angaben bestehen, hat gleiches Interesse, sowohl für die Chemie als auch für die Therapie und Toxikologie, und so viele Beobachtungen hierüber auch schon gemacht worden sind, so bedarf doch der eine und der andere Punkt dieses Gegenstandes einer näheren Aufklärung.

¹⁾ Aus d. Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch., mitgetheilt vom Verf.

Von den bisherigen zahlreichen Versuchen über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser haben keine so viel Klarheit in die scheinbar verwickelte Sache gebracht als diejenigen, welche Bussy im Jahre 1847 hierüber veröffentlicht hat.¹⁾ Dieser Beobachter fand, indem er seine Versuche auf die beiden Varietäten der arsenigen Säure erstreckte, dass die glasige Säure sich nicht nur viel schneller, sondern auch, der früheren Annahme entgegen, in viel grösserer Menge als die porzellanartige Säure löst, und zwar bei einer Wärme von 13° ungefähr um das dreifache; während nämlich 1000 Theile Wasser von ersterer 40 Theile aufnehmen, lösen sich von letzterer nur 12 bis 13 Theile auf. Allein keine von beiden Säuren besitzt eine constante Löslichkeit, was daher kommt, dass während der Auflösung ein Uebergang von der einen in die andere Modification stattfindet, dass die undurchsichtige und krystallinische Säure sich durch längeres Kochen mit Wasser in die durchsichtige oder amorphe Säure verwandelt, wodurch also jene ebenso löslich als diese wird, so dass davon bei 100° 110 Grm. in 1 Liter Flüssigkeit gelöst sind, während umgekehrt die glasige Säure unter dem Einflusse des Wassers und einer niedrigen Temperatur nach und nach undurchsichtig und zur krystallinischen Modification wird, wodurch eine Auflösung der glasigen Säure binnen einer gewissen Zeit zum Sättigungspunkt der undurchsichtigen Säure herabsinkt. Es können demnach in einer Auflösung beide Modificationen der Säure, wenigstens vorübergehend, vorhanden sein, was die Anomalien erklärt, welche man in der Löslichkeit der arsenigen Säure beobachtet hat. Ferner hat Bussy gefunden, dass die Vertheilung, welche die Auflösung der undurchsichtigen Säure erleichtert, ohne ihre Löslichkeit zu vermehren, die der glasigen Säure beträchtlich vermindert, so dass die letztere Säure in sehr fein zerriebenem Zustande in der Kälte nicht merklich löslicher ist als die undurchsichtige, offenbar in Folge einer Veränderung ent-

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [3], 12, 321. In vollständiger Uebersetzung in Buchner's Repertorium 98, 90i.

weder durch das Zerreiben oder durch die Berührung mit Wasser. Die durch langsame Umwandlung der glasigen Säure, sowie die durch Ammoniak undurchsichtig gewordene und die aus wässriger Lösung krystallisirte Säure verhalten sich nach Bussy gegen Wasser ganz gleich und scheinen demnach einer und derselben Varietät anzugehören. Auch in verdünnter Salzsäure löst sich die undurchsichtige Säure langsamer auf als die durchsichtige.

Um den Unterschied in der Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure unter gleichen Verhältnissen durch eigene Erfahrung an selbst dargestellten reinen Präparaten kennen zu lernen, liess ich von Herrn Stud. W. Stelzer aus Sachsen einige Versuche anstellen, für deren Genauigkeit ich büрге. Die Menge der aufgelösten arsenigen Säure wurde nicht, wie es Bussy gethan, mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali, sondern auf die bekannte Weise mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung und dann zur Controlle auch noch direkt durch Eindampfen der Lösung und Wägung des bei mässiger Wärme wohl getrockneten Verdampfungsrückstandes bestimmt.

Um die arsenige Säure nicht blos krystallinisch, sondern in ausgebildeten octaëdrischen Krystallen zu erhalten, wurde sie in heisser verdünnter Salzsäure aufgelöst und die filtrirte gesättigte Lösung zum langsamen Abkühlen hingestellt. Die gesammelten Krystalle wurden durch Abwaschen mit kaltem Wasser ganz von anhängender Salzsäure befreit, dann getrocknet und zerrieben.

Von dieser Säure übergoss man einen Theil in einem Kolben mit so viel reinem Wasser, dass etwas von der Säure ungelöst bleiben musste, dann überliess man die Mischung 24 Stunden lang unter bisweiligem Umschütteln einer Temperatur von $+ 15^{\circ}$, worauf die entstandene Lösung filtrirt wurde.

Von dieser Lösung wurden je 10 Cc. mit der gehörigen Menge reinen kohlensauren Natrons und etwas Stärkelösung vermischt; dann liess man von der $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung, wovon 1 Cc. 0,00495 Grm. arseniger Säure entspricht, unter beständiger Bewegung der Flüssigkeit so lange aus einer Bürette hinzutröpfeln, bis eine bleibende blaue

Färbung der Flüssigkeit eingetreten war. In drei Versuchen waren hiezu jedesmal gerade 5,7 Cc. Jodlösung erforderlich, welche mithin 0,028215 Grm. arseniger Säure entsprechen.

Folglich sind in 100 Cc. dieser Lösung 0,28215 Grm. und in 1 Liter 2,8215 Grm. krystallisirter arseniger Säure gelöst.

Zur direkten Bestimmung wurden 50 Cc. derselben Lösung in einem Schälchen bei gelinder Wärme zum Verdampfen gebracht, worauf der Verdampfungsrückstand bei 75° vollkommen ausgetrocknet und gewogen wurde. Seine Menge betrug 0,136 Grm., mithin für 100 Cc. 0,272 und für 1 Liter 2,720 Grm. was mit dem durch Titirung erhaltenen Resultat ziemlich genau übereinstimmt.

Bussy fand nach 24 Stunden und bei + 13° von dem feinen Pulver der undurchsichtigen Modification, welcher offenbar noch amorphe Säure beigemischt war, 6,86 und von dem der krystallisirten Säure 2,92 Grm. in 1 Liter aufgelöst.

Ein anderer Theil der zerriebenen krystallisirten Säure wurde dann mit destillirtem Wasser auf 100° erhitzt, und die Flüssigkeit 20 Minuten lang im Kochen erhalten, wobei ein Theil der Säure ungelöst blieb. Dann wurde die Mischung bis auf 15° abgekühlt und 24 Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt, bevor man sie filtrirte.

Diessmal forderten je 50 Cc. der Lösung; 1) 22,0, 2) 22,2, 3) 22,1, mithin im Mittel 22,1 Cc. der $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung, entsprechend 0,109395 Grm. arseniger Säure.

Unter den angegebenen Verhältnissen, nämlich durch vorheriges Kochen und dann Abkühlenlassen auf 15° konnten also von der krystallisirten arsenigen Säure 2,1873 in 100 Cc., oder 21,873 Grm. in 1 Liter Lösung verwandelt werden — eine Menge, welche beinahe die achtfache (genauer $7\frac{3}{4}$ fache) von derjenigen ist, welche aus der nicht vorher zum Kochen erhitzten Mischung in Lösung überzugehen vermochte. Ein so grosser Unterschied in der Löslichkeit derselben Säure kann nur durch eine während des Kochens stattfindende molekulare Veränderung, welche offenbar in dem Uebergang des krystallinischen Zustandes in den amorphen besteht, erklärt werden.

Bussy fand in der in der Kochhitze mit undurch-

sichtiger Säure gesättigten und dann abgekühlten Lösung nach zweitägigem Stehen 32,225 Grm. und erst nach drei Tagen 20,840 Grm. Säure pr. Liter, allein die undurchsichtige oder porzellanartige arsenige Säure enthält, wie schon oben erwähnt, sicherlich noch mehr oder weniger von der amorphen, anfangs löslicheren Modification beigemengt. In 1 Liter der heiss bereiteten und dann auf 13° abgekühlten Lösung der krystallisirten Säure fand Bussy nach zweitägigem Stehen 18,00 Grm. derselben.

Um die krystallisirte Säure so gut wie möglich in die amorphe Modification zu verwandeln, wurde ein Theil der sehr fein zerriebenen Krystalle in einem dünnwandigen Kölbchen so lange erhitzt, bis das weisse Pulver in eine gleichartige zähe Masse verwandelt war, wobei ein Theil der Säure sublimirte. Dann wurde das Kölbchen, um die erweichte Säure so rasch als möglich zum Erstarren zu bringen, sogleich in Eis gesetzt, wo sie zu einer glasigen etwas bräunlich gefärbten Masse erstarrte, die, vom Sublimat getrennt, zerrieben wurde.

Von dieser amorphen Säure wurde nun ebenfalls ein Theil auf die bei der krystallinischen Modification beschriebene Weise 24 Stunden lang mit reinem Wasser von + 15° behandelt. 5 Cc. der von der überschüssigen Säure abfiltrirten Lösung erforderten von der $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung im Mittel von drei fast ganz übereinstimmenden Versuchen 9,4 Cc., entsprechend 0,04653 Grm. arseniger Säure.

Die so bereitete Lösung enthält demnach in 100 Cc. 0,9306 und in 1 Liter 9,306 Grm. arseniger Säure.

Die direkte Bestimmung durch Abdampfen gab auch diessmal wieder etwas weniger arsenige Säure, nämlich 0,906 für 100 Cc. und 9,06 Grm für 1 Liter.

Diese Versuche bestätigen also die zuerst von Bussy gemachte Beobachtung, dass Wasser von mittlerer Temperatur eine viel grössere Menge amorpher, als krystallisirter arseniger Säure und zwar von jener beiläufig $3\frac{1}{4}$ mal mehr als von dieser auflöst.

Bussy fand nach eintägiger Berührung von Säure und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von der glasigen arsenigen Säure als feines Pulver 8,00 Grm., von der als gröbliches Pulver mehr als das doppelte, nämlich 18,235 und von der in ganzen Stücken nur 2,76 Grm. in 1 Liter gelöst.

Endlich liess man die amorphe Säure mehrere Minuten lang mit Wasser kochen, worauf die Mischung bis auf 15° abgekühlt und 24 Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten wurde, bevor man die Flüssigkeit vom ungelösten

Theil abfiltrirte und deren Gehalt bestimmte. Im Mittel von drei sehr gut übereinstimmenden Versuchen brauchten diessmal 5 Cc. der Lösung 34,4 Cc. $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung, welche 0,17028 Grm. arseniger Säure entsprechen.

Mithin enthält diese Lösung in 100 Cc. 3,4056 und in 1 Liter 34,056 Grm. arseniger Säure.

Bussy ermittelte in 1 Liter der in der Kochhitze mit glasiger arseniger Säure gesättigten Lösung nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 38,7 Grm. Säure.

Nach obigem Versuche beträgt die Menge der in 1 Liter Lösung unter den beschriebenen Verhältnissen übergegangenen amorphen Säure nicht viel über das $1\frac{1}{2}$ -fache von der bei gleicher Behandlung zur Lösung gekommenen krystallisirten Säure. Jedenfalls ist, wenn man die Säure mit Wasser kochen und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure bei weitem nicht so gross, als bei der Behandlung der zwei Varietäten mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, was wieder für Bussy's Annahme spricht, dass die krystallinische Säure durch längeres Kochen mit Wasser in die amorphe Modification verwandelt wird.

Ich will nun hier die Resultate dieser neuen Versuche über die Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure in Wasser zusammenstellen.

Es sind in 1 Liter gefunden worden:

Von der krystallisirten Säure in der bei 15° bereiteten Lösung	2,821 Grm.
Von der amorphen Säure in der bei 15° erhaltenen Lösung	9,808 „
Von der krystallisirten Säure in der kochend heiss bereiteten und dann abgekühlten Lösung nach eintägigem Stehen bei 15°	21,879 Grm.
Von der amorphen Säure in der kochend bereiteten, hierauf abgekühlten Lösung nach eintägigem Stehen bei 15°	34,056 „

Wenn man von dem specifischen Gewichte der Auflösung der arsenigen Säure, welches, beiläufig gesagt, in der kochend bereiteten Auflösung der amorphen Säure nach eintägigem Stehen bei 15° = 1,0273 gefunden wurde, abstrahirt, so kann man den beschriebenen Versuchen zufolge die zur Auflösung eines Theiles arseniger Säure erforderliche Wassermenge mit folgenden Ziffern bezeichnen:

1 Theil krystallisirter Säure löst sich in ungefähr 355 Theilen Wasser von 15° bei eintägiger Berührung.

1 Theil amorpher Säure braucht bei gleicher Behandlung nahezu 108 Theile Wasser zur Lösung.

1 Theil krystallisirter Säure ist gelöst in ungefähr 46 Theilen Wasser, wenn die Lösung in der Siedhitze bereitet und dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° überlassen wurde.

1 Theil der amorphen Säure bleibt, auf dieselbe Weise behandelt, in nahezu 30 Theilen Wasser gelöst.

Durch die mitgetheilten Versuche ist es zur Gewissheit erhoben, dass auch die arsenige Säure hinsichtlich ihrer Löslichkeit demselben Gesetze unterworfen ist, wie andere Körper, welche im amorphen und krystallinischen Zustande aufzutreten vermögen, dass nämlich die Körper im amorphen Zustande leichter löslich in den betreffenden Lösungsmitteln sind als im krystallinischen Zustande. Ich zweifle nicht daran, dass sich eine ähnliche Gesetzmässigkeit auch bei der arsenigen Säure in Beziehung auf das specifische Gewicht herausstellen wird, wenn die früheren von verschiedenen Beobachtern hierüber angestellten und sich widersprechenden Versuche mit grosser Genauigkeit wiederholt werden. Sicherlich wird man finden, dass die amorphe arsenige Säure ein etwas geringeres specifisches Gewicht hat, als die krystallinische Modification.

Neue Synthese des Guanidins;

von

G. Delitsch.

(Vorläufige Mittheilung.)

Beim Erhitzen des Rhodanammoniums auf 220° habe ich neben entweichendem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff eine schön krystallisirende Verbindung erhalten, welche nach Analyse und Reactionen rhodanwasserstoffsaures Guanidin ist. Der Process scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Das aus demselben dargestellte salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, deren Platingehalt mit dem des salzsauren Guanidinplatinchlorids ebenfalls übereinstimmt.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Reaction bin ich eben beschäftigt.

Leipzig. Kolbe's Laboratorium, am 18. Dec. 1878.

Ueber Anthrapurpurin;

von

W. H. Perkin.

(Aus dem Journ. of the Chem. Soc. [2] 11, 425.)

Als das künstliche Alizarin des Handels als Färbemittel eingeführt wurde, glaubte man allgemein Purpurin in denselben annehmen zu müssen, wegen der Reinheit der rothen Farben, welche durch Thonerdebeizen daraus hervorgerufen werden; aber in einer Abhandlung, welche ich vor einiger Zeit in der chemischen Gesellschaft zu London vorgetragen habe, wurde gezeigt, dass diese Annahme unrichtig sei; gleichwohl wurde in derselben Abhandlung dargelegt, dass in dem Handelsproducte ein vom Alizarin verschiedener Farbstoff enthalten sei. Ich habe mit dieser Substanz nachher Versuche angestellt, und darüber im vergangenen August der chemischen Gesellschaft einen kurzen Bericht erstattet (Bd. 25, 659). Ich erlaube mir, über die Resultate, welche ich bei dieser Untersuchung erhalten habe, in mehr eingehender Weise zu berichten.

Um diese Substanz, für welche ich den Namen Anthrapurpurin vorschlage, aus dem künstlichen Alizarin des Handels zu gewinnen, habe ich verschiedene Mittel versucht, unter anderen auch wiederholte Krystallisation aus Lösungsmitteln; aber es gelang mir dadurch nicht, sie von Alizarin und anderen beigemengten Stoffen vollkommen rein zu erhalten, obgleich sie in der Löslichkeit beträchtlich verschieden sind. Ich musste daher zur Trennung chemische Prozesse in Anwendung bringen.

In der oben bereits erwähnten Abhandlung hatte ich bemerkt, dass diese Substanz vom Alizarin sich durch das Verhalten ihres Thonerdelackes gegen kohlen saure Alkalien unterscheide, da in diesem Falle der Farbstoff in die alkalische Lösung übergehe, während der Alizarinlack unangegriffen bleibe. Durch dieses Verhalten gelangt man zu sehr guten Resultaten, aber die Filtrationen sind äusserst

langwierig. Anstatt nun das käufliche Alizarin in einen Lack zu verwandeln, wie ich vorher that, und darauf diesen mit dem kohlen-sauren Alkali zu behandeln, fand ich es zweckmässiger, den rohen Farbstoff in verdünntem kohlen-saurem Natron zu lösen und die erhaltene Lösung mit frisch gefälltem Thonerdehydrat tüchtig zu schütteln, wobei das Alizarin gebunden wird und das Anthrapurpurin in Lösung geht. Diese wird von dem Alizarinlacke abfiltrirt, zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure angesäuert. Der ausgefüllte Farbstoff wird dann auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Anthrapurpurin ist sehr unrein; es enthält noch eine Substanz, welche die Thonerdebeize orange färbt, — dieselbe wird gegenwärtig untersucht — ferner Anthrallavinsäure etc.

Diese Verunreinigungen können zum grossen Theile durch wiederholtes Kochen des Productes mit Alkohol entfernt werden, da derselbe Anthrapurpurin nur wenig zu lösen vermag. Ich habe diese Operation gewöhnlich neun- oder zehnmal wiederholt; aber das zurückbleibende Product hat nach der Krystallisation aus Eisessig, selbst bei öfteren Analysen, keine sehr zufriedenstellende Resultate gegeben. Zur weiteren Reinigung fand ich am geeignetsten mit alkoholischem Natron zu kochen, und die so entstandene schwer lösliche Natronverbindung auf ein Filter zu bringen und mit alkoholischem Natron mehrere Male auszuwaschen. Hierauf wird die Verbindung in Wasser gelöst, zum Sieden gebracht und der Farbstoff mittelst Chlorbarium gefällt; die so erhaltene purpurfarbige Barytverbindung wird auf einem Filter gesammelt, wenige Male mit heissem Wasser gewaschen und hierauf durch Kochen mit kohlen-saurem Natron zersetzt. Man filtrirt die purpurfarbene Lösung ab und fällt das Anthrapurpurin mit Salzsäure. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Wasser wohl ausgewaschen, getrocknet und schliesslich zweimal aus Eisessig krystallisirt.

Die Proben, welche zu den folgenden Analysen verwendet wurden, waren nicht alle auf die eben beschrie-

bene Weise erhalten; bei einigen war die Behandlung mit alkoholischem Aetznatron unterblieben, bei anderen war der Farbstoff statt mit Chlorbarium mit essigsauerm Zinkoxyd gefällt etc.; aber ich halte das oben beschriebene Verfahren für das beste von denen, die ich versucht habe. Die zur Analyse genommenen Proben¹⁾ wurden meist bei Temperaturen über 100° getrocknet, einige sogar bei 180 bis 190°

I.	0,3240	Grm. Substanz liefert.	0,5424	Grm. CO ₂ u.	0,0700	Grm. H ₂ O
II.	0,2025	„	0,4894	„	0,0594	„
III.	0,2560	„	0,6130	„	0,0760	„
IV.	0,8591	„	0,8572	„	0,1055	„
V.	0,2412	„	0,7577	„	0,0707	„
VI.	0,8237	„	0,7800	„	0,0935	„
VII.	0,3012	„	0,7234	„	0,0870	„
VIII.	0,3758	„	0,9107	„	0,1102	„
IX.	0,2518	„	0,6070	„	0,0723	„
X.	0,2363	„	0,5678	„	0,0681	„
XI.	0,3182	„	0,7608	„	0,0910	„
XII.	0,2645	„	0,6335	„	0,0758	„

Die aus diesen Ergebnissen berechneten Procentzahlen stimmen mit der Formel: C₁₄H₈O₅ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet		Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C ₁₄	168	65,62	66,03	65,91	65,80	65,1	65,11	65,71
H ₈	8	3,12	3,47	3,26	3,29	3,26	3,25	3,20
O ₅	80	31,26	—	—	—	—	—	—
	256	100,00						
			VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
			65,5	66,12	65,74	65,53	65,2	65,31
			3,2	3,25	3,19	3,20	3,17	3,18

¹⁾ Die zur Analyse I. verwendete Substanz war durch wiederholte Krystallisation von rohem Anthrapurpurin, welches vorerst mit Alkohol digerirt war, erhalten worden. Das für Nr. II. verwendete stammte aus einem ähnlichen Producte, war aber durch Verwandlung in die Zinkverbindung gereinigt worden; ebenso war das zur Analyse VIII. genommene, aus rohem Anthrapurpurin durch Fällen der alkalischen Lösung mit Chlorbarium und Krystallisiren des aus dem Niederschlage erhaltenen Productes aus Carbonsäure erhalten.

Wird Anthrapurpurin erhitzt, so schmilzt es zuerst und entwickelt dann orangefarbene Dämpfe, welche als gelbrothe Blätter oder Nadeln erstarren; der überwiegende Theil jedoch wird verkohlt. Es ist in Alkohol und Aether schwer löslich, etwas mehr in Eisessig. Aus der siedenden essigsäuren Lösung scheidet er sich beim Stehen aus in kleinen schwammartigen Gruppen, die aus kaum unterscheidbaren orangefarbenen Nadeln gebildet sind. Diese Gruppen haben gewöhnlich nur 2 bis 3 Mm. im Durchmesser, und erscheinen wegen der Anordnung der Krystalle meistens an der unteren Seite heller als an der oberen. Sie können nur unter dem Mikroskope deutlich gesehen werden. Da Anthrapurpurin nur sehr langsam von Eisessig gelöst wird, so muss man bisweilen einen Theil der Säure abdestilliren, bevor aus der Lösung Krystalle sich abscheiden. In Wasser ist Anthrapurpurin sehr schwach löslich, und kann der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden. Wird es mit Zinkstaub erhitzt, so liefert es geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes, welcher nach erfolgter Reinigung den Schmelzpunkt und andere Eigenschaften des gewöhnlichen Anthracens besitzt.

Anthrapurpurin und Essigsäureanhydrid.

Betrachtet man das Resultat der oben angeführten Analysen und hält man fest, dass das Anthrapurpurin ein Abkömmling des Anthracens ist, so kann über die Richtigkeit der ihm zugeschriebenen Formel nur wenig Zweifel sein. Nichts desto weniger hielt ich es für wünschenswerth, dieselbe noch durch die Untersuchung einiger Verbindungen des Körpers zu begründen. Durch Füllen des Körpers aus seinen Lösungen mittelst Metallsalzen erhielt ich Producte, deren Untersuchung keine brauchbaren Resultate lieferte; ich dachte nun, dass ich vielleicht mit Essigsäure ein Derivat von ausgeprägtem Charakter erhalten würde und sah mich hierin auch nicht enttäuscht. Wird Anthrapurpurin mit überschüssiger wasserfreier Essigsäure vier bis fünf Stunden lang unter Druck auf 150 bis 60° erhitzt, so löst es sich vollständig auf und beim Ab-

kühlen setzen sich aus der Lösung eine grosse Menge blassgelber Krystalle ab; diese lassen sich leicht reinigen, wenn man das überschüssige Essigsäureanhydrid ablaufen lässt und vier bis fünfmal aus Eisessig umkrystallisirt. Ich fand nicht nöthig, reines Anthrapurpurin zur Darstellung dieser Verbindung zu verwenden; das Rohproduct, wie es vor der Behandlung mit alkoholischem Natron erhalten wird, entspricht dem Zwecke vollkommen, aber dann muss die neue Verbindung so lange umkrystallisirt werden, bis die Mutterlauge eine reine blassgelbe Farbe besitzen. Folgendes sind die Resultate der angestellten Analysen:

- I. 0,231 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5828 Grm. CO₂ und 0,0796 H₂O.
 II. 0,2563 Grm. der bei 160 – 170° getrockneten Substanz gaben 0,5899 Grm. CO₂ und 0,0870 H₂O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich eine procentische Zusammensetzung, welche mit der für die Formel



übereinstimmt, wie die nachfolgende Zusammenstellung beweist:

	Theorie		Versuch	
C ₂₀	240	62,89	62,90	62,77
H ₁₄	14	3,66	3,8	3,77
O ₈	128	33,51	—	—
	382	100,00		

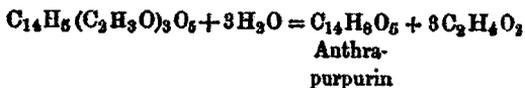
Die oben angeführten Zahlen stimmen allerdings am Besten mit der Formel einer Triacetylverbindung, aber sie kommen auch der Formel des Diacetylderivates C₁₄H₅(C₂H₃O)₂O₅ = C₁₈H₁₂O₇ sehr nahe, welche 63,5 p.C. Kohlenstoff und 3,5 p.C. Wasserstoff verlangt. So blieb denn, um über die Natur der Substanz Aufschluss zu erhalten, kein anderer Ausweg, als dieselbe zu zersetzen und das Gewicht der Essigsäure oder des Anthrapurpurin zu bestimmen, welches aus einer gegebenen Quantität erhalten wird. Glücklicher Weise spaltet sich die Acetylverbindung leicht unter der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron, dadurch wird die Bestimmung sehr erleichtert,

besonders da Anthrapurpurin in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Das Verfahren ist folgendes:

Eine gewogene Menge der Acetylverbindung wurde in einer Flasche mit alkoholischem Natron gekocht, bis der Alkohol nahezu verdampft war: dann wurde Wasser zugegeben und die purpurrothe Lösung wiederum gekocht bis zum gänzlichen Verflüchtigen des Alkohols; hierauf wurde das Anthrapurpurin mit Salzsäure gefällt, etwa vier und zwanzig Stunden stehen gelassen und auf ein gewogenes Filter gebracht; nachdem es mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen war, wurde es bei 110° getrocknet und gewogen. Da das Filtrat eine geringe Menge Anthrapurpurin in Lösung hielt, so wurde es mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung in einer gewogenen Schale verdampft. Die Resultate wurden aus dem Gesamtgewichte beider Mengen berechnet. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

I. 0,6338 Grm. Subst. lieferten	0,4222 Grm. Anthrapurpurin	= 66,61 p.C.
II. 0,6127 „ „ „	0,4118 „ „	= 67,21 „

Die Zersetzung des Triacetylanthrapurpurins nach der Gleichung:



würde 67,01 p.C. Anthrapurpurin liefern, eine Menge, welche mit den Resultaten des Versuches nahe übereinstimmt; die Diacetylverbindung dagegen würde bei der Zersetzung 75,3 p.C. Anthrapurpurin ergeben. Die Verbindung ist also Triacetylanthrapurpurin.

Der bei einer der obigen Bestimmungen erhaltene Farbstoff wurde analysirt, die Resultate der Verbrennung finden sich oben unter XII. angeführt.

Triacetylurpurin schmilzt bei $220-222^{\circ}$. Es ist in Alkohol nicht sehr löslich, aber mässig in Eisessig. Aus letzterem krystallisirt es in schönen, schwach gelben, glitzernden Schuppen; beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt es sich.

Wird Anthrapurpurin in kleinen Quantitäten nach und nach zu Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 gegeben, so löst es sich ohne Gasentwicklung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; lässt man diese langsam in eine grosse Menge kalten Wassers fließen, so scheidet sich ein lichtbrauner Niederschlag aus, welcher sich nach dem Auswaschen in Kali mit rother Farbe löst. Diese Lösung weist bei der Untersuchung mit dem Spectroskope keine Streifen auf, zeigt aber beträchtliche Absorption im Orange und Violett. Säuren fällen den Farbstoff als orangefarbenen Niederschlag.¹⁾ Dieser Farbstoff verleiht Thonerdebeizen eine Orangefarbe und schwachen Eisenbeizen eine röthliche Purpurfarbe.

Anthrapurpurin und Benzoylchlorid.

Wird Anthrapurpurin mit Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure und der Farbstoff löst sich rasch. Das Endproduct der Reaction bildet nach dem Erkalten eine zähe Masse, welche man erst verschiedene Male mit Wasser auskocht, um den Ueberschuss an Benzoylchlorid und den grössten Theil der entstandenen Benzoesäure zu entfernen, und hierauf aus Eisessig krystallisiren lässt. Die letztere Operation muss wiederholt werden. Zuerst scheidet sich die Substanz als gelbes Pulver aus, welches abfiltrirt wird; die Mutterlauge liefert beim Stehen nach und nach kleine Gruppen von dunkelgelben oder bräunlichen Krystallen in der Form von Rosetten. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskope wohl ausgebildet und durchsichtig. Bei der Analyse gab die Substanz folgende Zahlen:

¹⁾ Diacetylalizarin giebt bei gleicher Behandlung einen Farbstoff, welcher aus Eisessig in Nadeln krystallisirt. Dasselbe färbt Thonerdebeizen mit einem glänzenden Orange, und Eisenbeizen mit einem stark rothen Purpur. Diese Farben übertreffen die oben erwähnten. Es löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe, und die Lösung giebt ein Spectrum mit beträchtlicher Absorption im Orange, welches aus zwei undeutlichen Streifen zu bestehen scheint. Mit Strecker's Nitroxylizarin scheint es nicht identisch zu sein, da sich jenes mit rother Farbe in Alkalien löst.

I.	0,2756 Grm. Substanz	lieferten	0,7438 Grm. CO ₂	und	0,0893 H ₂ O
II.	0,2527 " "	" "	0,6826 " "	" "	0,0822 " "
III.	0,2410 " "	" "	0,6515 " "	" "	0,0800 " "

Diese Zahlen stimmen mit den von der Formel



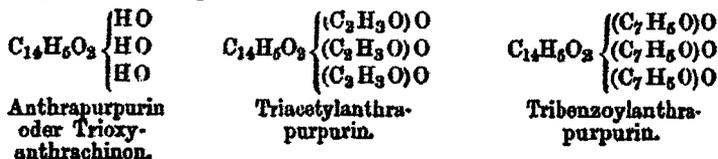
erforderten überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet		Gefunden		
C ₃₅	420	78,94	78,6	78,65	78,72
H ₂₀	20	3,58	3,6	3,58	3,68
O ₈	128	22,58	—	—	—
	568	100,00			

Die Substanz ist das Tribenzoylanthrapurpurin. Ein Dibenzoylderivat würde 72,5 p.C. Kohlenstoff und 3,45 p.C. Wasserstoff enthalten.

Tribenzoylanthrapurpurin schmilzt bei 183—185°. Es ist mässig löslich in siedendem Eisessig. Durch alkoholisches Kali wird es zersetzt.

Aus den vorstehenden Resultaten geht klar hervor, dass man das Anthrapurpurin als ein Anthrachinon betrachten kann, in welchem drei Atome Wasserstoff durch drei Hydroxyle vertreten sind. Man kann daher diesen Körper und seine beiden so eben beschriebenen Abkömmlinge durch folgende Formel darstellen.



Weitere Verbindungen des Anthrapurpurin.

Anthrapurpurin bildet Verbindungen mit Metallen, welche mit Ausnahme der Alkaliverbindungen ganz oder nahezu unlöslich in Wasser sind.

Kali- und Natronlösungen nehmen das Anthrapurpurin auf und bilden schöne violette Lösungen, welche beim Erhitzen blau werden. Doch sind sie nicht von demselben Blau, wie die mit Alizarin erhaltenen Lösungen. Die Natronverbindung ist in Alkohol schwer löslich. Anthra-

purpurin löst sich auch in kohlensauren Alkalien mit röthlich purpurner Farbe und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron löst bei gelindem Erwärmen das Anthrapurpurin leichter auf, als das Alizarin.

Mit den Chloriden von Calcium, Magnesium, Strontium und Barium gibt eine ammoniakalische Anthrapurpurinlösung purpurfarbene Niederschläge. Theile des Bariumniederschlagcs wurden mehrmals bei 170—180° getrocknet und analysirt; aber man gelangte nicht zu befriedigenden Resultaten, da der Procentgehalt an Barium stets etwa 2 p.C. niedriger ausfiel, als von der Formel $C_{23}H_{10}Ba_2O_{10}$ verlangt wird. Mit Thonerde wird ein rother Lack erhalten, ähnlich dem mit Purpurin dargestellten.

Wird zu einer alkoholischen Lösung von Anthrapurpurin essigsaurcs Kupfer gegeben, so geht die gelbe Farbe der Lösung in eine schöne Purpurfarbe über, welche von der unter ähnlichen Umständen mit Alizarin hervorgebrachten Färbung nicht unterschieden werden kann.

Beim Kochen mit Alaun oder schwefelsaurer Thonerde gibt es keine besondere Reaction, während sein Isomeres, das Purpurin, bekanntlich eine nelkenfarbige, fluorescirende Lösung gibt. In basisch schwefelsaurer Thonerde löst es sich etwas auf; die Farbe der Lösung steht zwischen Orange und Nelkenfarbe; die Lösung zeigte keine Fluorescenz; Säuren füllen den Farbstoff aus derselben.

Anthrapurpurin und Ammoniak.

Wird eine ammoniakalische Lösung von Anthrapurpurin in geschlossenen Röhren einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so geht die Purpurfarbe in Indigblau über. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure, so erhält man die neue Verbindung als einen dunklen purpurnen Niederschlag, welcher in Ammoniak und kohlensaurem Natron sich mit blauer Farbe, in ätzenden Alkalien jedoch mit purpurrother Farbe löst. Es färbt Thonerdebeizen purpurn und schwache Eisenbeizen indigblau. — Dieser Kör-

per ist vermuthlich isomer mit Dr. Stenhouse's Purpurein oder Purpuramid.

Anthrapurpurin und Brom.

Eine Quantität Anthrapurpurin wurde mit Brom und Schwefelkohlenstoff in einer mit aufwärts gekehrtem Kühler verbundenen Flasche mehrere Stunden lang digerirt. Nachdem der Ueberschuss der beiden letzteren Substanzen entfernt war, wurde der Rückstand aus Eisessig umkrytallisirt. Das orangefarbene Product enthielt grosse Mengen Brom, dessen Bestimmung eine Zahl ergab, die nur wenig höher als die für Dibromanthrapurpurin $C_{14}H_6Br_2O_4$ erforderte war. Ich hoffe diesen Körper genauer untersuchen zu können.

Anthrapurpurin und Salpetersäure.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt beim Erwärmen heftig auf Anthrapurpurin unter Entwicklung einer grossen Menge rother Dämpfe. Etliche Gramme des nicht ganz reinen Körpers lieferten bei Behandlung mit dieser Säure Oxalsäure und eine Nitrosäure, jedoch keine Phthalsäure.

Absorptionspectrum des Anthrapurpurins

Bei den ersten Darstellungen des Farbstoffes glaubte ich denselben nicht rein erhalten zu haben, sondern mit kleinen Mengen Alizarins vermischt; denn die Lösung in Aetzkali zeigte stets zwei Absorptionsstreifen an derselben Stelle, wo sie auch bei alkalischen Alizarinlösungen auftreten. Doch bei näherer Prüfung der Darstellungsmethode und durch die Untersuchung von Proben, wie ich sie aus dem vollkommen reinen Acetyl-derivate erhalten hatte, gewann ich die Ueberzeugung, dass diese Streifen dem Anthrapurpurin selbst angehören. Bei Lösungen, welche mit ätzenden Alkalien dargestellt werden, treten sie bestimmter auf, als bei Lösungen mit kohlensauren Alkalien; stets sind sie aber schwächer als bei Alizarin. Die ammoniakalische Lösung scheint keine Streifen zu geben, ebenso wenig die ätherische Lösung des Farbstoffes; im letzteren Falle ist jedoch das Violett fast gänzlich absorbirt.

Anthrapurpurin als Färbemittel.

Das Anthrapurpurin hat zu Beizen etwa die gleiche Verwandtschaft wie das Alizarin. Die hervorgerufenen Farben sind bis zu gewissen Grenzen den Alizarinfarben gleichfalls analog, indem Thonerdebeizen Roth hervorbringen, Eisenbeizen aber Purpur und Schwarz. Ein bemerkenswerther Unterschied besteht aber im Farbenton, indem das Roth viel reiner und weniger bläulich ist, als das Alizarinroth, während das Purpur und Schwarz intensiver erscheint. Der Seife und dem Licht widerstehen sie, wie die Alizarinfarben.

Wird es zu Türkischroth benutzt, so erzeugt es sehr prächtige Farben mit Scharlachton, welche von bemerkenswerther Beständigkeit sind. — Bei anderer Gelegenheit hoffe ich über die Reaction, durch welche Anthrapurpurin bei der Alizarinfabrikation entsteht, Rechenschaft zu geben. Gegenwärtig bin ich beschäftigt, einige neue acetylhaltende Derivate des Purpurins aus Krapp darzustellen.

Krystallographische Untersuchungen über
Naphtalinderivate;

von

C. Hintze.

(Aus Pogg. Ann. Ergänzungsband 6, 177 ff., 1873.)

Die Arbeit Laurent's: Sur la série naphthalique, die im Jahre 1850¹⁾ erschien vermehrte um ein Bedeutendes die Zahl der bis dahin dargestellten Substitutionsproducte des Naphtalins, und lieferte zugleich eine grosse Anzahl krystallographischer Bestimmungen derselben. Namentlich war es die Reihe der Chlorsubstitutions- und Chloradditionsproducte, die in grosser Vollzähligkeit in dieser Abhandlung in die Wissenschaft eingeführt wurden.

Trotzdem erfreuten sich Laurent's Angaben keines

¹⁾ Revue scientifique et industrielle.

252 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

grossen Vertrauens, und namentlich erregte die grosse Zahl von Isomeren, die Laurent beobachtet haben will, Bedenken.

Im Jahre 1870 unternahmen es nun Faust und Saame¹⁾, den chemischen Theil der Laurent'schen Arbeit einer Revision zu unterwerfen, deren Resultat war, dass ein grosser Theil von Laurent's Angaben als einer Berichtigung bedürftig erwiesen wurde.

Die krystallographischen Bestimmungen der betreffenden Körper liessen jedoch die genannten Forscher ganz unberücksichtigt, und doch sind diese in der Gestalt, wie sie in Laurent's Buch vorliegen, für die Wissenschaft gänzlich unbrauchbar.

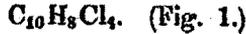
Da ich nun durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Groth von Hrn. Faust in Göttingen die Krystalle erhielt, die bei der oben erwähnten Arbeit dargestellt worden waren, so war es mir möglich, zu versuchen, auch in krystallographischer Beziehung Laurent's Untersuchungen zu sichten, indem ich theils durch eigene Messungen, so weit ich von den betreffenden Körpern die Krystalle besass, Laurent's Angaben zu revidiren, theils auf eine später zu crörternde Weise diese an sich selbst zu controliren, und so das als zuverlässig Annehmbare festzustellen vermochte.

Die eigentlichen Naphtalinsubstitutionsproducte krystallisiren nun theils gar nicht, theils für genauere krystallographische Bestimmungen zu unvollkommen. Laurent's vereinzelte Angaben hierüber erwiesen sich auch, namentlich was die Präcisirung der chemischen Constitution der betreffenden Körper anlangt, als so unzuverlässig, dass ich dieselben aus meiner Untersuchung ausschliessen musste. Dagegen liegen in dieser Arbeit die Resultate vor, die ich über die krystallographischen Verhältnisse der Reihe der Chloradditionsproducte des Naphtalins erlangt habe. Daran schliessen sich noch einige theoretische Schluss-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, Heft 1. „Ueber Naphtalinderivate von A. Faust und E. Saame.“

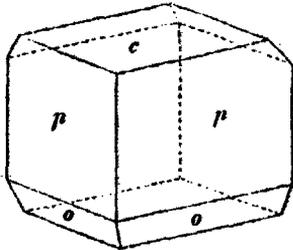
folgerungen, betreffend den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der chemischen Constitution.

I. Naphtalintetrachlorid,



Das Naphtalintetrachlorid, Laurent's „chlorure de Naphtaline“, bildet farblose, ziemlich durchsichtige, wenig glänzende Krystalle, welche in den zur Messung verwendeten Individuen die Länge von einem Millimeter selten erreichten, und dem monoklinischen Systeme angehören, wie schon Laurent erkannte. Die Zeichen der von mir beobachteten Flächen sind die folgenden:

Fig. 1.



$$c = oP = (\infty a : \infty b : c)$$

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$o = +P = (a' : b : c).$$

Bei der folgenden Tabelle der Krystallwinkel, sowie bei den späteren sind die mit * bezeichneten Winkel der Rechnung zu Grunde gelegt, und auch Laurent's Angaben zur Vergleichung beigelegt worden.

	Berechnet	Beobachtet	Laurent
$p:p$ (über a)	$= 109^\circ 20'$	$109^\circ 10'$	109°
$p:p$ (über b)	$= 70 40$	$70 50$	
$c:p$	$= *$	$108 8$	$108^\circ 30'$
$q:o^1)$	$= *$	$117 36$	118
$c:o$	$= *$	$121 41$	$121 40$
$o:p$	$= 130 11$	$130 4$	$129 50$

Das aus den bezeichneten Fundamentalwinkeln berechnete Axenverhältniss ist:

$$^2) a:b:c = 0,76733:1:0,70035$$

$$\gamma = 112^\circ 25',8.$$

¹⁾ Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

²⁾ Klinodiagonale, Orthodiagonale, Verticale.

254 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

Das von Laurent aufgestellte Axenverhältniss ist falsch berechnet.

Ausser obigen Flächen gibt Laurent noch folgende an, die ich an keinem der mir vorliegenden Krystalle vorfand:

$$\begin{aligned} -P &= (a : b : c) \\ 2P\infty &= (1/2 a' : \infty b : c) \\ \infty P\infty &= (a : \infty b : \infty c) \\ \infty P\infty &= (\infty a : b : \infty c) \\ 2/3 P\infty &= (\infty a : 2/3 b : c) \end{aligned}$$

Die von Laurent dafür angeführten Winkel sind die folgenden, welchen die von mir berechneten Werthe beigefügt sind:

	H. Berechnet	Laur. beobachtet
$\sigma P : \infty P\infty$	$= 112^\circ 25',8$	113°
$\infty P\infty : 2P\infty$	$= 147^\circ 22',3$	147°
$\sigma P : -P$	$= 138^\circ 55',7$	144°
$\infty P\infty : 2/3 P\infty$	$= 136^\circ 2',8$	$137^\circ 30'$

Da Laurent selbst dem Winkel $\sigma P : -P = 144^\circ$ ein „environ“ zufügt, ist es wohl geeigneter, die durch eine ungenaue Messung Laurent's hervorgebrachte Differenz mit dem berechneten Werthe anzunehmen, als der Fläche $-P$ das unwahrscheinliche Zeichen $-2/3 P$ zu vindiciren, welches dem Winkel 144° entsprechen würde

Ferner berichtet Laurent von zwei Krystallen, bei denen er an der einen Seite

$$\begin{aligned} \infty P\infty : 2/3 P\infty &= 139^\circ 30' \text{ und an der anderen} \\ &= 137^\circ 30' \end{aligned}$$

gefunden habe, sowie

$$\sigma P : \infty P\infty = 92^\circ$$

$$\text{und} = 88,$$

$$\text{statt beide Winkel} = 90.$$

Er bleibt deshalb im Zweifel, ob nicht die Krystallform des Naphtalintetrachlorides etwa triklinisch sei. Da aber ausser meinen Messungen auch das optische Verhalten des Körpers das monoklinische System beweist, so sind die bezeichneten Abweichungen auf eine ungünstige Beschaffenheit der betreffenden Flächen zurückzuführen.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene, und zwar nahezu parallel der Basis. Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene. Der scheinbare spitze Axenwinkel in Luft beträgt 85° für weisses Licht. Genauere Bestimmungen gestattete die Beschaffenheit der Krystalle nicht.

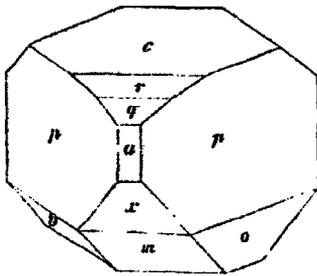
Der Schmelzpunkt liegt nach Faust und Saame bei 182° .

II. Monochlornaphtalintetrachlorid



Das Monochlorsubstitutionsproduct des vorigen Körpers, Laurent's „chlorure de chlonaphtase“, bildet Krystalle, welche an Grösse, Farblosigkeit und Durchsichtigkeit denen des Naphtalintetrachlorides gleichstehen, und ebenfalls monoklinisch sind. Laurent gibt fälschlich an, dass das Monochlornaphtalintetrachlorid dimorph sei, und aus Aether rhombisch, dagegen

Fig. 2.



aus Alkohol monoklinisch krystallisire. Beide angeblichen Modificationen sind jedoch identisch und monoklinisch, die eine nur flächenreicher, als die andere.

Die Zeichen der von mir beobachteten Flächen sind folgende:

Die Zeichen der von mir beobachteten Flächen sind folgende:

$$\begin{aligned}
 p &= -\infty P &= (a : b : \infty c) \\
 a &= \infty P \infty &= (a : \infty b : \infty c) \\
 o &= + P &= (a' : b : c) \\
 g &= -\frac{2}{3} P \infty &= (a : \infty b : \frac{2}{3} c) \\
 r &= -\frac{1}{3} P \infty &= (a : \infty b : \frac{1}{3} c) \\
 c &= o P &= (\infty a : \infty b : c) \\
 m &= + P \infty &= (a' : \infty b : c) \\
 x &= + 2 P \infty &= (a' : \infty b : 2 c).
 \end{aligned}$$

Die Flächen der Hemidomen waren meistens so matt, dass sie im Fernrohr kein Bild des leuchtenden Objectes,

256 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

(einer kleinen Gasflamme in genügender Entfernung) mehr gaben; die Messung konnte in diesem Falle nur durch Einstellung des Schimmers ausgeführt werden, wozu also das Fernrohr in ein Mikroskop verwandelt werden musste. Solche Messungen sind in der folgenden Tabelle mit *appr.* bezeichnet, in der auch Laurent's Angaben wieder beigestellt sind:

	Berechnet	Beobachtet	Laurent
$p : p$ (über a)	$= 110^{\circ} 20'$	$110^{\circ} 20'$	$109^{\circ} 45'$
$p : p$ (über b)	$= *$	$69\ 40$	
$p : a$	$= 145\ 10$	$145\ 10$	
$o : o^1)$	$= 113\ 6$		
$o : p$	$= 129\ 23$	$129\ 18$	
$o : c$	$= *$	$117\ 28$	120
$c : p$	$= *$	$119\ 9$	
$a : q$	$= 141\ 35,7$	$141\ 34$	140
$r : q$	$= 170\ 30$		
$a : r$	$= 132\ 6$	$131\ 35$	<i>appr.</i>
$r : c$	$= 166\ 31$	$166\ 35$	
$c : q$	$= 157\ 1$	$157\ 18$	
$a : c$	$= 118\ 37$	$118\ 47$	
$c : m$	$= 123\ 33$	$124\ 1$	<i>appr.</i>
$a : m$	$= 117\ 49,5$	$117\ 12$	<i>„ 115\ 55</i>
$m : x$	$= 149\ 49$	$149\ 29$	<i>„ 148\ 35</i>
$m : o$	$= 146\ 33$	$146\ 22$	<i>„</i>
$a : x$	$= 148\ 1,8$	$147\ 33$	<i>„</i>
$m : p$	$= 112\ 31,3$	$112\ 15$	<i>„ 111\ 25.</i>

Das aus den Fundamentalwinkeln berechnete Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0,79275 : 1 : 0,74698$$

$$\gamma = 118\ 37',0.$$

Das von Laurent aufgestellte Axenverhältniss ist falsch berechnet.

Bei Laurent sind noch folgende Flächen angegeben:

$$-P = (a : b : c)$$

$$-\frac{1}{2}P \infty = (a : \infty b : \frac{1}{2}c)$$

¹⁾ Die in der Symmetricebene gelegene Kante.

$$-\frac{1}{2} P \infty = (a : \infty b : \frac{2}{3} c)$$

$$+\frac{1}{2} P \infty = (a' : \infty b : \frac{2}{3} c).$$

Folgenden dazu gehörigen Winkeln sind wiederum die von mir dafür berechneten Werthe zugefügt:

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet
$-\frac{1}{2} P \infty : \infty P \infty$	$= 102^{\circ} 28'$	$102^{\circ} 5'$
$-\frac{2}{3} P \infty : \infty P \infty$	$= 99 \ 89,8$	$99 \ 5$
$+\frac{2}{3} P \infty : \infty P \infty$	$= 152 \ 52,7$	151
$-P : -P$	$= 137 \ 8$	$138 \ 85$
$o P : -P$	$= 143 \ 58$	$144 \ 90.$

Die verhältnismässig grossen Differenzen zwischen den Laurent'schen Winkeln und den berechneten Werthen in beiden Winkeltabellen sind dem Umstande zuzuschreiben, dass Laurent das System für rhombisch nahm, daher bei den Mittelziehungen seiner Messungen die positiven und negativen Hemidomen auf jeder Seite vereinigte, und dabei die ähnliche Winkel bildenden Flächen verwechselte, wie namentlich mehrfach $o P$ mit $+ P \infty$.

Laurent's angebliche zweite, monoklinische Modification des Monochlornaphthalintetrachlorides tritt nur mit den Flächen

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$c = o P = (\infty a : \infty b : c)$$

$$o = + P = (a' : b : o).$$

auf, wofür Laurent folgende Winkel angibt, mit der Charakteristik „environ“:

$$p : p = 110^{\circ}$$

$$c : o = 118 \text{ à } 119^{\circ}$$

$$o : p = 127 \text{ à } 128^{\circ},$$

welche wohl an der Identität mit dem pseudorhombischen Körper keinen Zweifel übrig lassen.

Von den optischen Eigenschaften des Monochlornaphthalintetrachlorides konnte nur bestimmt werden, dass die Symmetrieaxe die erste Mittellinie ist, und die optische Axenebene ungefähr parallel der Basis liegt.

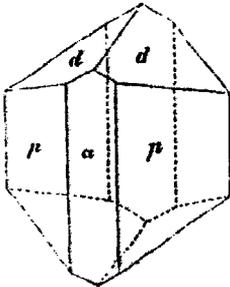
Der Schmelzpunkt ist nach Faust und Saame bei 128° .

III. 1. Dichlornaphthalintetrachlorid



Das Dichlornaphthalintetrachlorid, Laurent's „chlorure de chlonaphthèse“, bildet kleine farblose Krystalle, die ebenfalls dem monoklinischen Systeme angehören, wie auch Laurent erkannte.

Fig. 3.



Die Zeichen der beobachteten Flächen sind folgende:

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$a = \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c)$$

$$d = P \infty = (\infty a : b : c)$$

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 1,1282 : 1 : 0,6175$$

$$\gamma = 115^\circ 40',9.$$

Dasselbe Axenverhältniss gibt auch Laurent an, und ist dieses der einzige Fall, in welchem er seine Krystalle richtig berechnet hat.

Aus später zu erörternden Gründen scheint es mir jedoch vorzuziehen, statt der primären Indices die wenig complicirteren

$$p = \infty P \frac{3}{2} = (\frac{3}{2} a : b : \infty c)$$

$$a = \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c)$$

$$d = \frac{1}{2} P \infty = (\infty a : b : \frac{1}{2} c)$$

zu wählen, denen folgendes Axenverhältniss entsprechen würde:

$$a : b : c = 0,75214 : 1 : 1,2350$$

mit derselben Axenschiefe

$$\gamma = 115^\circ 40',9.$$

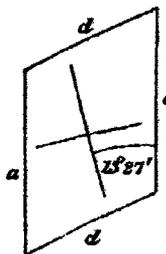
Die Krystallwinkel sind:

	Berechnet	Beobachtet	Laurent.
$p : p$ (über a)	$= 89^\circ 3'$	$89^\circ 3'$	
$p : p$ (über b)	$= *$	$90 57$	$90^\circ \text{ à } 91^\circ$
$p : a$	$= 134 31,5$	$134 31,5$	
$d : d$ (über oP)	$= *$	$121 48,5$	$112 \text{ à } 123$
$d : p$	$= *$	$127 45$	$128 \text{ à } 129$
$d : a$	$= 112 15,1$	$112 14.$	

Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene.

Zur Bestimmung der Lage der Elasticitätsaxen im Krystall wurde eine Platte, parallel der Symmetrieebene geschliffen, durch Messung der Neigung ihrer Flächen gegen die noch vorhandenen Krystallflächen als nur einige Minuten von der erforderlichen Lage abweichend erkannt, und dann der Winkel, welchen einer der beiden, senkrecht dazu stehenden optischen Hauptschnitte mit der Querfläche einschliesst, mittelst des von Groth¹⁾ angegebenen Stauroskops bestimmt. Dieser Winkel ist identisch mit demjenigen, welchen eine der beiden, in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsaxen mit der Verticale bildet. Wegen ungünstiger Beschaffenheit der Krystalle konnte dieser Winkel nur für einfarbiges gelbes Licht bestimmt

Fig. 4.



werden und wurde zu $13^{\circ}27'$ gefunden, und zwar in der Lage, wie Fig. 4 zeigt. Diese Elasticitätsaxe ist zugleich die erste Mittellinie. Der Winkel der optischen Axen ist sehr klein, konnte aber nicht gemessen werden, weil die Krystalle in der erforderlichen Richtung zu dünn waren, als dass man hätte eine geeignete Platte schleifen können.

Der Schmelzpunkt liegt nach Faust und Saame bei 172° .

Leider sind von den nun folgenden Substitutionsproducten des Naphtalintetrachlorides keine Krystalle in meinen Besitz gelangt, so dass ich Laurent's Angaben nicht durch eigene Messungen zu revidiren vermochte. Es blieb mir also nur der eine Weg übrig, Laurent's Angaben an sich selbst zu controliren, das heisst variirend Laurent's Winkel der Reihe nach, die einen aus den anderen zu berechnen. Durch diese Methode konnte augenscheinlich ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der einzelnen Werthe erlangt, und besonders falsche Messungen Laurent's ermittelt werden.

¹⁾ Pogg. Ann. 144, 40.

260 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

Die so als die genauesten gefundenen Winkel wurden nun als Fundamentalwinkel benutzt, und daraus die Axen berechnet, so dass die schliesslich auf diese Weise erlangte Winkeltabelle wohl als der Wahrheit am nächsten kommend anzunehmen ist.

Zunächst enthält nun Laurent's Arbeit Angaben über eine Anzahl Körper, welche dem Dichlornaphthalintetrachlorid analog zusammengesetzt sind, und sich davon nur dadurch unterscheiden, dass ein Theil des Chlors durch die entsprechende Anzahl Bromatome vertreten ist.

Diese sollen deshalb zunächst betrachtet werden:

III. 2. Dibromnaphthalintetrachlorid

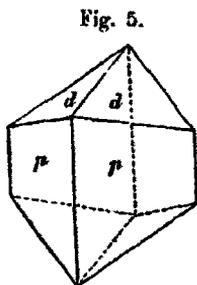
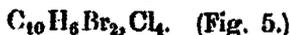


Fig. 5.

Das Dibromnaphthalintetrachlorid, Laurent's „chlorure de bronaphtèae“, krystallisirt in sehr einfachen, monoklinischen Formen, von ganz ähnlichem Habitus, wie die entsprechende gechlorte Verbindung, und zwar mit den Flächen:

$$p = \infty P = (a : b : \infty c)$$

$$d = P \infty = (\infty a : b : c).$$

Laurent gibt nur die 3 Winkel

$$p : p = 90^\circ$$

$$d : d = 122 \text{ à } 123^\circ$$

$$p : d = 129$$

an, so dass in diesem Falle natürlich die erwähnte Controlirungsmethode nicht zur Anwendung gelangen konnte. Indess kann bei diesen Winkeln kein Zweifel obwalten, dass diese Substanz mit dem Dichlornaphthalintetrachlorid isomorph ist. Beziehen wir daher ihre Flächen auf das zweite, definitiv für den Chlorkörper angenommene Axenverhältniss

$$a : b : c = 0,75214 : 1 : 1,2850$$

$$\gamma = 115^\circ 40',9$$

so erhalten sie folgende Zeichen:

$$p = \infty P \frac{2}{3} = (\frac{2}{3} a : b : \infty c)$$

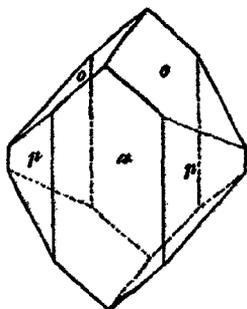
$$d = \frac{2}{3} P \infty = (\infty a : b : \frac{2}{3} c).$$

Schmelzpunkt nach Laurent bei 155°.

III. 3. Dichlornaphtalintetrabromid



Fig. 6.



Das Dichlornaphtalintetrabromid, Laurent's „bromure de chlor-naphtèse“, krystallisirt ebenfalls monoklinisch. Laurent's Angaben wurden der erwähnten Controlirungsmethode unterworfen, und daraus für die auftretenden Flächen folgende Zeichen berechnet:

$$p = \infty P 2 = (2 a : b : \infty c)$$

$$o = + P 3 = (3 a' : b : c)$$

$$a = \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c).$$

In der folgenden Winkeltabelle, wie bei den späteren, sind die mit * bezeichneten Winkel als die zuverlässigsten gefunden, und der Berechnung zu Grunde gelegt worden.

	H. Berechnet	Laur. beobachtet.
$p : p$ (über a)	$= 69^{\circ} 12', 6$	
$p : p$ (über b)	$= 110^{\circ} 47', 4$	
$p : a$	$= 124^{\circ} 36', 3$	122°
$p : o$ (vorn)	$= 126^{\circ} 21', 6$	125
$o : p$ (hinten)	$= *$	133
$a : o$ (hinten)	$= *$	$94^{\circ} 30'$
$o : o^1$)	$= *$	$78^{\circ} 30'$

Das aus den Fundamentalwinkeln berechnete Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0,79232 : 1 : 1,2334$$

$$\gamma = 114^{\circ} 51', 3.$$

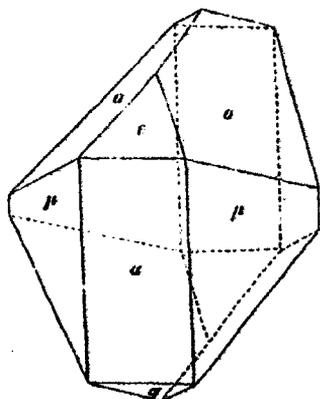
Schmelzpunkt nach Laurent etwas über 100°.

¹⁾ Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

III. 4. Chlorbromnaphthalintetrabromid

 $C_{10}H_6ClBr, Br_4$. (Fig. 7.)

Fig. 7.



Dieser Körper, Laurent's „bromure de chlorobronaph-tèse“, gehört, wie die vorhergehenden, dem monoklinischen Systeme an. Für die auftretenden Flächen wurden folgende Zeichen gefunden:

$$p = \infty P 2 = (2 a : b : \infty c)$$

$$a = \infty P \infty = (a : \infty b : \infty c)$$

$$o = + P 3 = (3 a' : b : c)$$

$$q = + P \infty = (a' : \infty b : c)$$

$$c = - \frac{1}{2} P \infty = (6 a : \infty b : c).$$

Bei der Winkeltabelle sind wieder die aus den wahrscheinlichsten Winkeln berechneten Werthe den übrigen zugefügt.

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet.
$p:p$ (über a)	$= 68^{\circ} 28', 3$	
$p:p$ (über b)	$= 111 \quad 36,7$	
$a:p$	$= 124 \quad 11,7$	
$o:o^1)$	$= *$	78°
$o:p$ (hinten)	$= *$	133
$o:p$ (vorn)	$= 127 \quad 7,6$	125
$a:o$ (vorn)	$= *$	86
$a:q$	$= 133 \quad 42,3$	135
$o:q$	$= 120 \quad 1,3$	120
$e:q$ (über $o:o$)	$= 100 \quad 3,8$	99
$o:e$	$= 117 \quad 36,0$	$118.$

Das Axenverhältniss wurde gefunden:

$$a:b:c = 0,80737:1:1,2425$$

$$\gamma = 114^{\circ} 17' 5.$$

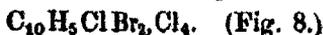
Der Schmelzpunkt liegt nach Laurent bei 110° .

Ferner finden wir in der Laurent'schen Arbeit noch Angaben über zwei analog zusammengesetzte Verbindungen,

¹⁾ Die in der Symmetrie gelegene Kante.

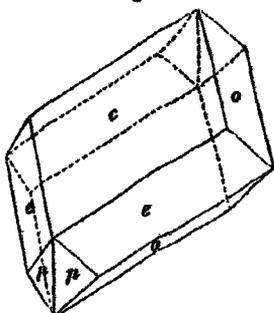
bei denen noch ein Wasserstoffatom mehr, als in der letzten Gruppe, durch Chlor, resp. Brom substituirt ist.

IV. 1. Monochlordibromnaphtalintetrachlorid



Das Monochlordibromnaphtalintetrachlorid, Laurent's

Fig. 8.



„chlorure de broméchlonaftise“ krystallisirt nach Laurent triklinisch. Jedoch bemerkt dieser selbst, dass die Symmetrieverhältnisse denen des monoklinischen Systemes sehr nahe kommen. In der That, betrachtet man die Winkel genauer, so zeigt es sich, dass die Schiefe der Basis einmal nach der rechten Seite, und ein anderes Mal nach

der linken Seite angenommen werden müsste, und dass ausserdem die Abweichungen von dem monoklinischen Systemen nicht grösser sind, als die möglichen Fehler der nur ganz approximativen Beobachtungen Laurent's.

Bei Auffassung des Systemes als eines monoklinischen erhalten die von Laurent angegebenen Flächen folgende Zeichen:

$$\begin{aligned} p &= \infty P &= (a : b : \infty c) \\ c &= o P &= (\infty a : \infty b : c) \\ o &= + P 3 &= (3 a' : b : c) \\ e &= - 2 P 3 &= (3 a : b : 2 c). \end{aligned}$$

Winkeltabelle.

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet.
$p:p$ (über a) =	*	111°
$p:p$ (über b) =		69°
$e:e^1$) =	*	$77^{\circ} 15'$
$e:p$ =	*	148
$c:o$ =		$130^{\circ} 49',7$ 132
$o:o^1$) =		90 8 93

¹) Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

264 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet.
$c:e$	$= 120^{\circ} 30'$	$\left. \begin{matrix} 119 \\ 122 \end{matrix} \right\}$
$c:p$	$= 103^{\circ} 28',7$	102
$c:a$ (Polk.)	$= 138^{\circ} 38,5$	
$e:o$ (Seitenk.)	$= 110^{\circ} 40,2$	109

Die grösste vorkommende Differenz, nämlich die der Werthe des Winkels $c:o$, beruht wahrscheinlich auf der technischen Schwierigkeit der Messung, die für Laurent darin bestand, dass die beiden Flächen nach seiner Zeichnung keine Kante bilden.

Das Axenverhältniss ist folgendes:

$$a:b:c = 0,71654:1:1,0173$$

$$\gamma = 106^{\circ} 25',8$$

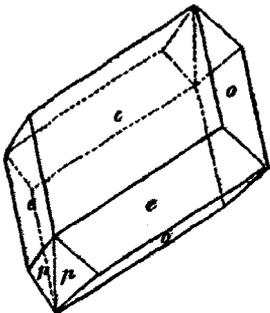
Schmelzpunkt nach Laurent bei 150° .

IV. 2. Tribromnaphthalintetrabromid



Von dem Krystallsystem des Tribromnaphthalintetrabromides, Laurent's „bromure de bronaphtise“, gilt dasselbe, was über das des vorigen Körpers soeben gesagt wurde. Die Winkel des ersteren sind denen des letzteren trotz Laurent's ungenauen Messungen ganz ähnlich, so dass auch die Flächenzeichen für beide Körper dieselben sind:

Fig. 9.



$$\begin{aligned} p &= \infty P &= (a:b:\infty c) \\ c &= o P &= (\infty a:\infty b:c) \\ o &= + P 3 &= (3 a':b:c) \\ e &= - 2 P 3 &= (3 a:b:2 c). \end{aligned}$$

Tabelle der Krystallwinkel.

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet.
$p:p$ (über a)	= *	110°
$p:p$ (über b)	= 70°	
$c:p$	= *	105

	H. Berechnet	Laur. Beobachtet.
$e : e^1)$	= *	77° 30'
$o : o^1)$	= 89° 8',0	93 30
$c : e$	= 121 9,0	{ 122 30 120
$c : o$	= 130 15,7	{ 132 130
$o : e$ (Polk.)	= 139 53,7	140
$e : o$ (Seitenk.)	= 110 16,0	109 30
$e : p$	= 148 45,7	148.

Wie beim vorigen Körper weicht am beträchtlichsten der Winkel $o : o$ von dem berechneten Werthe ab, wofür wohl derselbe Grund, der oben für den entsprechenden Fall angegeben wurde, geltend zu machen ist.

Das Axenverhältniss ist

$$a : b : c = 0,73801 : 1 : 1,0276$$

$$\gamma = 108^\circ 24',8.$$

Den Schmelzpunkt hat Laurent in diesem Falle nicht bestimmt, jedoch garantirt die angegebene, gut stimmende Analyse dafür, dass die gemessenen Krystalle wirklich Tribromnaphtalintetrabromid waren.

Was das Lösungsmittel anlangt, aus dem die Krystalle der vorliegenden Körper auskrystallisirt wurden, so verwandten Faust und Saame für ihre, von mir gemessenen Krystalle Chloroform, Laurent dagegen für die seinigen Aether, und nur bei dem Monochlornaphtalintetrachlorid für seine beiden Modificationen einmal Aether und einmal Alkohol.

Dass zwischen den im Vorhergehenden abgehandelten Körpern in ihren krystallographischen Eigenschaften besondere, interessante Beziehungen stattfinden, ist auch Laurent nicht entgangen. In einem speciellen Abschnitt seiner Abhandlung ergeht er sich ausführlich darüber, und kommt schliesslich zu dem Endresultat, dass alle Substitutionsproducte des Chlornaphtalins, resp. Bromnaph-

1) Die in der Symmetrieebene gelegene Kante.

266 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

talins, unter sich und mit diesem selbst isomorph sind. Zufällig unterstützten ihn hierbei seine falsch berechneten Axenverhältnisse, und die ungenauen, sich gegenseitig durch Abrundung näher kommenden Messungen, aber es kommt auch vor, dass den Krystallen willkürliche Stellungen, die nicht durch die Symmetrieverhältnisse des Krystallsystems gestattet sind, vindicirt werden, um ähnliche Winkel aufzufinden. Tritt dennoch der Fall ein, dass zwei Winkel 102° und $111^\circ 25'$ betragen, die eigentlich einander nahe stehen sollten, so führt Laurent die beruhigende Erklärung dafür an, dass ein dritter Körper, der jedoch bei chemischer Anordnung seine Stellung nicht einmal zwischen den beiden anderen erhalte, einen entsprechenden Winkel von $108^\circ 30'$ besitzt. Uebrigens gipfelt dieses Princip in dem beiläufig erwähnten Bemühen, den Kalkspath mit dem Aragonit in Verbindung zu bringen, da zwischen den Prismenwinkeln des ersten von 120° und des letzteren von 116° die Zwischenglieder beim Witherit, Strontianit und Weissbleierz vorhanden sind! Ein „*aperçu qui mériterait d'être poussé plus loin!*“

Trotz seiner Annahme der Isomorphien ist Laurent nicht auf den Gedanken gekommen, zu untersuchen, ob die betreffenden Körper wirklich theils rhombisch, theils monoklinisch, theils triklinisch krystallisiren, und nicht alle vielleicht demselben Systeme angehören, wie es ja in Wirklichkeit der Fall ist. Laurent spricht sogar davon, dass von seinen beiden Modificationen des Monochlornaphtalintetrachlorides eine jede grosse Aehnlichkeit mit dem Naphtalintetrachlorid habe, ohne aber auf die nahe liegende Vermuthung zu kommen, dass diese vielleicht unter einander isomorph, resp. ganz identisch sind, wie oben nachgewiesen worden ist. Laurent bemüht sich, gestützt auf ein falsches Axenverhältniss, die nicht vorhandene Isomorphie von Naphtalintetrachlorid und Monochlornaphtalintetrachlorid mit Dichlornaphtalintetrachlorid und Dibromnaphtalintetrachlorid nachzuweisen, während er eine wirklich vorhandene, interessante Isomorphie, von der so gleich die Rede sein soll, völlig übersieht.

Mit Laurent's Gedankengang waren offenbar die Vorstellungen der Typentheorie so eng verbunden, dass er leicht zu der irrigen Annahme gelangte, Chlor, Brom und jedes andere Element oder Radical, das den Wasserstoff in einem Typus substituirt, müsse mit diesem isomorph sein. Fand er nun eine offenbare Ausnahme dieser willkürlichen Regel, so glaubte er Isomerien annehmen zu müssen, wo von späteren Forschern, die in dieser Hinsicht objectiver waren, keine Isomeren gefunden wurden. Seine Vorstellungen übertrug Laurent auf seine Bezeichnungen, indem er die für isomorph gehaltenen Substitutionsproducte als entsprechende Isomere betrachtete und mit demselben Buchstaben bezeichnete. Als erläuterndes Beispiel mögen seine eigenen Worte dienen: „le chlonaphtèse A est isomorphe avec le chlonaphtèse A, et isomère avec les chlonaphtèses B, C. etc.“

Hierin ist wohl auch die Veranlassung zu suchen zu dem Irrthum in Betreff der Dimorphie des Monochlornaphtalintetrachlorides. Die im Habitus weniger dem Naphtalintetrachlorid ähnliche „erste Modification“ dieses Körpers kam ihm so unerwartet, dass er lieber die unwahrscheinliche Annahme einer Dimorphie machte, als die Ansicht aufgab, dass das Monochlornaphtalintetrachlorid dem Naphtalintetrachlorid isomorph wäre.

Laurent ging so weit, dass er sich, um seinen Vorstellungen gerecht werden zu können, einen neuen Begriff von Isomorphie bildete, der schlechterdings nicht mehr mit den Grundprincipien der Krystallographie vereinbar ist. Obendrein wählte er für seine Isomorphie den Namen „Hemimorphie“, der ja längst in der Krystallographie für einen ganz anderen Begriff Verwendung gefunden hat.

Es ist bei alledem klar, dass Laurent auf einem richtigen Wege mit seiner Ansicht gewesen ist, wenn er erkannte, dass mit der Isomorphie, wie sie Mitscherlich auffasste, allein nicht mehr die krystallographischen Beziehungen der Körper einer Substitutionsreihe, mit der wir es ja hier zu thun haben, erklärt werden können. Vielmehr sind die krystallographischen Relationen zwischen

268 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

Substitutionsproducten, wie sie zuerst bei den Benzolderivaten von Groth nachgewiesen und „morphotropische“ benannt worden sind, ganz anderer Natur, als die Isomorphie.

Wie schon oben erwähnt, sind aber Laurent isomorphe Beziehungen entgangen, wo sie wirklich vorhanden sind; nämlich da, wo es sich um Körper handelt, welche sich nur dadurch unterscheiden, dass eine Anzahl Chloratome des einen bei dem anderen durch gleich viel Bromatome ersetzt sind, so dass also die Constitution analog, und die Anzahl der substituirten Wasserstoffatome bei beiden gleich ist. Zwar hatte Laurent erkannt, dass das Dichlornaphtalintetrachlorid mit dem Dibromnaphtalintetrachloride, und ferner das Dichlornaphtalintetrabromid mit dem Chlorbromnaphtalintetrabromide isomorph ist, was leicht zu sehen war, da ja die Krystalle paarweise denselben Habitus zeigen, aber stellen wir zur Vergleichung die Axenverhältnisse aller dieser vier Körper zusammen, so haben wir für

	a	b	c	γ
$C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$	= 0,75214	: 1	: 1,2350	115° 40',9
$C_{10}H_6Br_2, Cl_4$	= 0,75214	: 1	: 1,2350	115 40 ,9
$C_{10}H_6Cl_2, Br_4$	= 0,79232	: 1	: 1,2334	114 51 ,3
$C_{10}H_6Cl Br, Br_4$	= 0,80737	: 1	: 1,2425	114 17 ,5.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass alle vier Körper isomorph sind.

Jetzt dürfte es auch als gerechtfertigt erscheinen, warum schon bei der obigen krystallographischen Beschreibung der beiden ersten Körper, statt der primären Flächenzeichen die complicirteren Indices gewählt wurden, denn wenn man Prisma oder Pyramide, resp. Klinodoma primär genommen hätte, so würden die anderen beiden Körper bedeutend complicirtere Flächenindices erhalten haben, als jetzt, wo alle Coëfficienten doch immer noch einfache genannt werden müssen.

Ebenso ist das Tribromnaphtalintetrabromid isomorph mit dem Monochlordibromnaphtalintetrachloride, denn die Axenverhältnisse:

a	b	c	γ
$C_{10}H_5Br_3, Br_4 = 0,73801 : 1 : 1,0276$			$108^{\circ} 24',9$
$C_{10}H_5Br_2Cl, Cl_4 = 0,71654 : 1 : 1,0173$			$106^{\circ} 25,8$

würden gewiss noch näher übereinstimmen, wenn Laurent's Messungen genauer wären.

Stellt man, wie es in der folgenden Tabelle geschehen, ist, die Axenverhältnisse sämtlicher in dieser Arbeit beschriebenen Krystalle zusammen, so sieht man, dass in der That nur die analog zusammengesetzten Körper, nämlich die der Gruppe III, und die der Gruppe IV, einander isomorph sind, während sich die Körper verschiedener Gruppen theils durch ihr Axenverhältniss, theils durch die Axenschiefe erheblich unterscheiden:

	a	b	c	γ	$p : p^1$
I. $C_{10}H_5Cl_4$	$= 0,76733$	$: 1$	$0,70095$	$112^{\circ} 25',8$	$109^{\circ} 20'$
II. $C_{10}H_7Cl, Cl_4$	$= 0,79275$	$: 1$	$0,74698$	$118^{\circ} 37,0$	$110^{\circ} 20,$
III. 1. $C_{10}H_6Cl_3, Cl_4$	$= 0,75214$	$: 1$	$1,2350$	$115^{\circ} 40,9$	$(110^{\circ} 44,3)$
2. $C_{10}H_6Br_3, Cl_4$	$= 0,75214$	$: 1$	$1,2350$	$115^{\circ} 40,9$	$(110^{\circ} 44,3)$
3. $C_{10}H_6Cl_2, Br_4$	$= 0,79232$	$: 1$	$1,2394$	$114^{\circ} 51,2$	$(108^{\circ} 34,7)$
4. $C_{10}H_6ClBr, Br_4$	$= 0,80737$	$: 1$	$1,2425$	$114^{\circ} 17,5$	$(108^{\circ} 18,3)$
IV. 1. $C_{10}H_5Br_3, Br_4$	$= 0,73801$	$: 1$	$1,0276$	$108^{\circ} 24,9$	110
2. $C_{10}H_5Br_2Cl, Br_4$	$= 0,71654$	$: 1$	$1,0173$	$106^{\circ} 25,8$	$111,$

Vergleicht man nun die Körper der Gruppe III mit einander, so sieht man, dass beliebig viel, und beliebig welche (substituirte oder addirte) Chloratome durch Bromatome ersetzt werden, ohne dass die entstehenden Verbindungen aufhören, isomorph zu sein. Es ist aber unbedingt anzunehmen, dass diese Isomorphie nur dann bestehen bleibt, wenn für ein Chloratom ein substituirtes Bromatom an derselben Stelle des Moleküls eintritt. Anderenfalls müsste ein Product entstehen, welches einem isomeren der Chlorverbindung entspricht. Da nun isomere organische Verbindungen bisher niemals isomorph gefunden worden sind, so ist dies noch weniger zu erwarten bei zwei derartig verschiedenen Körpern.

Die Krystallform des Dichlornaphthalintetrachlorides ist

¹) $p : p$ ist die vordere Prismenkante, und eingeklammert, wenn die Flächen des primären Prismas nicht beobachtet worden sind.

270 Hintze: Krystallographische Untersuchungen über

nach den Anschauungen, die sich aus dem Studium der Benzolderivate ergeben haben, das Resultat einer morphotropischen Wirkung auf das Monochlornaphtalintetrachlorid, durch den wasserstoffsubstituierenden Eintritt eines Chloratoms. Wir sehen nun aber, dass eine isomorphe Verbindung entsteht, wenn statt dieses Chloratoms ein Bromatom eintritt, das heisst, es ist die morphotropische Wirkung des Broms auf jene Verbindung sehr nahe gleich derjenigen des Chlors. Bezeichnen wir also solche Elemente oder Radicale, welche bei der Substitution an derselben Stelle im Molekül einer bestimmten Verbindung so ähnliche morphotropische Wirkung ausüben, dass dabei isomorphe Körper entstehen, als „isomorphotrop in Bezug auf jene Verbindung“, so können wir jetzt sagen, Chlor und Brom sind isomorphotrop in Bezug auf Monochlornaphtalintetrachlorid. Sie sind es ferner aber auch in Bezug auf Monobromnaphtalintetrachlorid, denn wenn von den noch übrigen Wasserstoffatomen eines durch Chlor oder Brom vertreten wird, so entstehen wieder zwei isomorphe Körper, wie die obige Tabelle zeigt. Ja, es entstehen sogar isomorphe Körper, wenn die addirten Chloratome durch gleich viel Bromatome ersetzt werden.

Die Gruppe IV zeigt nun endlich, dass auch Chlor und Brom isomorphotrop sind in Bezug auf Dibromnaphtalintetrabromid.

Daraus ist als höchst wahrscheinlich der Schluss zu ziehen, dass wenn zwei Stoffe, wie Chlor und Brom, in Bezug auf eine Verbindung, wie das Naphtalin, isomorphotrop sind, sie es auch in Bezug auf alle weiteren Derivate derselben sind.

Der Umstand, dass man bereits eine Anzahl Isomorphien zwischen einem Brom- und dem entsprechenden Chlorsubstitutionsproducte organischer Verbindungen kennt, deutet darauf hin, dass ein solches Gesetz auch bei anderen Verbindungen, als denen des Naphtalins, gelten dürfte. Diese Frage könnte nur durch die krystallographische Untersuchung grosser Reihen von Substitutionsproducten gelöst werden.

Wegen der Isomorphotropie des Chlors und Broms in Bezug auf die Naphthalinverbindungen muss der Körper Trichlornaphtalintetrachlorid, über dessen Krystallform keine Angaben vorliegen, isomorph sein mit Tribromnaphtalintetrabromid und Monochlordibromnaphtalintetrachlorid. Wir können also, wenn wir die morphotropische Aenderung des Chlors oder Broms in Bezug auf das Naphthalintetrachlorid, die ja nahe gleich ist, erforschen wollen, die Krystallform dieser letzten beiden als isomorph substituiren. Dann besitzen wir in der obigen Tabelle eine vollständige Substitutionsreihe von vier Gliedern, nämlich Naphthalintetrachlorid selbst, und dasselbe mit ein, zwei und drei substituirten Chloratomen. Stellen wir die Krystallformen dieser vier Körper noch einmal zusammen, wobei für den letzten das Mittel aus den beiden isomorphen, als Approximativwerth angenommen ist, so erhalten wir folgende Tabelle:

	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>	γ	<i>p</i> : <i>p</i>
I. $C_{10}H_8Cl_4$	= 0,76733 : 1 : 0,70035	112° 25',8	109° 20'
II. $C_{10}H_7Cl_3Cl_1$	= 0,79275 : 1 : 0,74698	118 37,0	110 20
III. $C_{10}H_6Cl_2Cl_2Cl_4$	= 0,75214 : 1 : 1,2350	115 40,9	(110 44,3)
IV. $C_{10}H_5Cl_3Cl_3Cl_4$	= 0,72828 : 1 : 1,0225	107 25,4	110 30.

Diese Uebersicht zeigt, dass bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff im Naphthalintetrachlorid die Winkel einer Krystallzone ganz nahe gleich bleiben, gerade wie es bei den Benzolderivaten von Groth nachgewiesen ist, dass also auch hier die morphotropische Einwirkung sich nur auf gewisse krystallographische Richtungen erstreckt; hier entweder mehr auf die Schiefe des Axenwinkels, oder mehr auf den Werth der Verticalaxe. Ein einfaches Gesetz über die Grösse der Aenderung lässt sich indess aus dieser Reihe nicht ableiten. Jedenfalls aber sieht man, dass hier ganz ähnliche gesetzmässige Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der Krystallform stattfinden, wie bei den Benzolderivaten. Nur in einem unterscheidet sich obige morphotropische Reihe von denen, wie wir sie unter den Benzolderivaten durch die Untersuchungen Groth's kennen, nämlich dadurch, dass die

Differenzen ungleich geringer sind. Dies bedeutet also, dass die morphotropische Aenderung des Chlors in Bezug auf Naphtalinderivate eine viel geringere ist, als in Bezug auf die einfacheren Benzolderivate, und es ist dies in vollem Einklang mit der bereits von Groth ausgesprochenen Ansicht, dass die morphotropische Wirkung eines Stoffes nicht nur von seiner chemischen Natur, sondern auch von der Beschaffenheit derjenigen Verbindung abhängt, in welche er substituierend eintritt. Es ist a priori aus mechanischen Gründen plausibler, anzunehmen, dass ein substituierendes Atom in den Eigenschaften eines complicirteren Moleküls nur eine geringe Aenderung hervorzubringen vermag, als in denen eines aus weniger Atomen bestehenden Moleküls, wie es hier in der That stattfindet.

Auf diese Annahme weisen auch manche Erscheinungen bei unorganischen Verbindungen hin, wo Elemente sich in complicirteren Verbindungen isomorph vertreten, die es in einfacheren nicht mehr thun.

Ueber einen neuen Amylalkohol;

von

Dr. G. H. Beignes Bakhoven zu Kampen in Holland.

(Aus Pogg. Ann., Ergänzungsband 6, 325 ff., 1873.)

Der Zweck der folgenden Untersuchung war:

1. Die Veränderungen in dem specifischen Drehungsvermögen und der Auflösbarkeit des Baryumamylsulfats kennen zu lernen, wenn man zur Bereitung der Amylschwefelsäure ungleiche Gewichtstheile Schwefelsäure und Amylalkohol bei verschiedenen Temperaturen mit einander mischt.

2. Den von Chapman¹⁾ eingeschlagenen Weg zu verfolgen, um den Amylalkohol, der keine optische Wirkung ausübt, zu erlangen.

¹⁾ Proceed. of the Royal society, 17, No. 109.

I. Bariumamylsulfat.

Zuerst wurde der im Handel vorkommende Amylalkohol durch fractionirte Destillation von Wasser u. s. w. gereinigt und für die Untersuchungen nur der zwischen 125° und 135° übergehende Theil angewandt.

Zwei Amylalkohole von verschiedenem Ursprunge (aus Gerste und Kartoffeln) wurden gebraucht. Der aus Gerste bereitete lenkte die Polarisationsebene in einer Röhre von 500 Mm. um $-7^{\circ},68$ ab. Wenn man nun annimmt, dass der optisch wirksame Gehalt eines Alkohols, der in einer gleich langen Röhre eine Ablenkung von 20° (Pasteur¹⁾) gibt, 100 p.C. ist, so war der Gehalt an optisch activem Amylalkohol des erstgenannten 38,4 p.C.; es waren also 61,6 p.C. optisch inactiven Amylalkohols vorhanden. Bei dem zweiten Alkohol (aus Kartoffeln) wurden 23,6 p.C. optisch activen und 76,4 p.C. inactiven Amylalkohols gefunden. Aus dem ersten Alkohol bereitete ich zwei Amylschwefelsäuren, wozu bei der ersten 38,4 p.C. und 61,6 p.C. H_2SO_4 , und bei der zweiten 23,6 und 76,4 p.C. H_2SO_4 angewandt wurden. Also hatte ich vier Mischungen. Ein Theil einer solchen Mischung von Alkohol und Schwefelsäure wurde bei niedriger Temperatur, der übrige Theil ohne Abkühlung bereitet. Nach 2 bis 3 Tagen wurde jede dieser acht Mischungen in Wasser geschüttelt. Wie lange sie auch stehen geblieben waren; jedesmal schied sich eine dunkelgefärbte ölige Flüssigkeit ab, die, leichter als die Auflösung der übrigen Amylschwefelsäure, mit einer Pipette leicht zu entfernen war. Wenn man diese so abgesonderte ölige Flüssigkeit in Wasser giesst, und damit schüttelt, so erlangt man eine saure Flüssigkeit, aus welcher durch fractionirte Destillation ein Amylalkohol bereitet werden kann, auch entsteht mittelst Bariumcarbonat, nach erzielter Neutralisation, aus dieser öligen Flüssigkeit Bariumamylsulfat (Salz des Oels).

Ebenso wurde die Auflösung der Amylschwefelsäure in Wasser, welche von der öligen Flüssigkeit befreit

¹⁾ Compt. rend. 41, 296.

worden, mit Bariumcarbonat neutralisirt und dadurch ein Bariumamylsulfat erlangt (Salz ohne Oel).

Endlich bildete sich nach Hinzufügung von Bariumcarbonat zu der Auflösung der Amylschwefelsäure in Wasser, ohne Entfernung der öligen Substanz, ein Bariumamylsulfat (Salz mit Oel).

Aus jeder der acht Mischungen wurden also drei Salze erhalten:

- 1) Salz der öligen Flüssigkeit
- 2) Salz ohne die ölige Flüssigkeit
- 3) Salz mit der öligen Flüssigkeit.

Diese Salze haben dieselbe Zusammensetzung. Sie enthalten 6,2 bis 7 p.C. H_2O und 44,7 bis 45,67 p.C. $BaSO_4$. Bei der Bereitung der Salze wurde nach Neutralisirung der Amylschwefelsäure durch Bariumcarbonat, das gefällte Bariumsulfat abfiltrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme abgedampft. Nach Abkühlung schied das Bariumamylsulfat sich aus und wurde zwischen Filtrirpapier getrocknet. Aus einigen dieser Salze ist später auch der Alkohol bereitet und von diesem letzteren, wie von den Salzen, das spezifische Drehungsvermögen bestimmt. Aus den Bestimmungen der Auflöslichkeit der Salze stellte sich heraus, dass diejenigen am meisten auflöslich waren, die durch Neutralisirung der abgesonderten öligen Flüssigkeit gebildet worden, wenn die Mischung bei niedriger Temperatur stattgefunden hatte. Was die Bestimmungen des spezifischen Drehungsvermögen dieser Salze betrifft, so lenkten einige den polarisirten Lichtstrahl nach links, andere nach rechts. Das spezifische Drehungsvermögen der Salze war $\pm 3,7$ mal grösser, als dasjenige des aus diesen Salzen bereiteten Alkohols. Das spezifische Drehungsvermögen der Salze war ein Maximum, wenn bei der Bereitung 23,6 p.C. oder 38,4 p.C. H_2SO_4 unter Abkühlung angewendet waren. Das Maximum der linken Drehung fand sich bei den so bereiteten Salzen des Oels. Das Maximum der rechten dagegen bei den Salzen ohne Oel. Ein Minimum der Ablenkung wurde bei den Salzen gefunden, bei denen die dazu angewendete Amylschwefel-

säure mit 76,4 p.C. und 61,6 p.C. H_2SO_4 bereitet war. Aus der mit Wasser geschüttelten öligen Flüssigkeit lässt sich durch Destillation ein Amylalkohol bereiten.

So war das spec. Drehungsvermögen der Salze, welche bereitet worden:

unter Abkühlung	ohne Abkühlung
1. mit 38,4 p.C. H_2SO_4	1. mit 61,6 p.C. H_2SO_4
Salz des Oels — 18,57	Salz des Oels + 0,117
Salz ohne Oel + 9,33	Salz ohne Oel — 0,149
Alkohol aus dem Oel — 4,85	
2. mit 23,6 p.C. H_2SO_4	2. mit 76,4 p.C. H_2SO_4
Salz des Oels — 18,36	Salz des Oels + 0,07
Salz ohne Oel + 9,33	Salz ohne Oel — 0,04
Alkohol aus dem Salz ohne Oel + 2,47.	

Aus diesen Angaben geht hervor, dass das spezifische Drehungsvermögen der links wirksamen Salze zweimal grösser als das der rechts wirksamen ist.

Dieses Resultat stimmt mit dem Gesetze der einfachen Multiplen¹⁾ überein, wie dieses von Prof. E. Mulder angegeben wurde. Wenn man in der Formel $C_5H_{11}OH$, das Radical OH, als ein Verdünnungsmittel ansieht, würde das spec. Drehungsvermögen von C_5H_{11} und $C_5H_{11}OH$, sich umgekehrt verhalten, wie die Moleculargewichte. Wenn also für $C_5H_{11}OH$ (m. g. = 88), das spezifische Drehungsvermögen = — 4,85 ist, so ist für C_5H_{11} (m. g. = 71) das spezifische Drehungsvermögen = 6,01.

So wird das spezifische Drehungsvermögen für C_5H_{11} in dem rechts wirksamen Alkohol = 3,06 sein, wenn für $C_5H_{11}OH$ das spec. Drehungsvermögen = + 2,47 ist. Die Drehungsvermögen der rechts und links wirksamen Alkohole verhalten sich also wie 3,06:6,01 = 1:1,96.

Dieses Verhältniss darf wohl als 1:2 angesehen werden.

Für $Ba(C_5H_{11})_2(SO_4)_2 + 2H_2O$ ist das Moleculargewicht = 507.

¹⁾ Prof. E. Mulder: Scheikundige Aanteekeningen. Deel I, af. 2. 7.

276 Bakhoven: Ueber einen neuen Amylalkohol.

Für $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist das spezifische Drehungsvermögen = $-18^{\circ},57$. (Siehe früher.)

Für $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ ist das Moleculargewicht = 142. Also wird das spezifische Drehungsvermögen für $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ im Bariumsalze:

$$507 : 142 = x : 18,57 \quad x = 66,30.$$

Bei dem Alkohol, wenn das spezifische Drehungsvermögen für $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 = 6,01$ ist, wird dasselbe = $12,02$

$$66,30 : 12,02 = 5,51 : 1.$$

Wo also das Verhältniss in dem specifischen Drehungsvermögen von Alkohol und Salz das nämliche 3,7 ist, ist das spezifische Drehungsvermögen des Salzes fünf Mal grösser. Auch dieses Resultat wurde durch den Versuch bestätigt. (Siehe früher.)

Destillation mit NaOH.

Dass es einen optisch rechts wirksamen Amylalkohol gibt, kann auch durch folgende Untersuchungen bewiesen werden. Der Theil des Amylalkohols, der zwischen 125° und 135° übergeht, wurde mit überschüssigem, festem und trockenem Natronhydrat (NaOH) im Oelbade destillirt, bis eine trockne Masse in der Retorte übrig blieb, aus welcher nach Auflösung im Wasser nur sehr geringe Quantitäten Amylalkohol erlangt werden konnten. Das erste Destillat ohne Wasser wurde aufs Neue mit Ueberschuss von NaOH destillirt, und nach jeder Destillation bestimmte ich das spec. Drehungsvermögen, und jedesmal war es geringer, bis endlich nach 5 bis 6 maliger Destillation die Drehung rechts wurde und nach dieser Seite zunahm, bis nach 10 bis 12 maliger Destillation die Drehung eine constante Grösse von $+10^{\circ}$ in einer Röhre von 500 Mm. erreicht war. Der Siedepunkt dieses Alkohols war 133° bis 134° . Wenn man den Alkohol, welcher ein Maximum der Ablenkung links verursacht, eine Zeit lang bei 124° erhitzt, so wird die Drehung geringer.

Der rechts wirksame Alkohol dagegen widersteht dieser Einwirkung länger. Wie viele Male die Destillation mit Natronlauge, zur Bereitung des rechts wirksamen

Amylalkohols, fortgesetzt werden muss, hängt von dem Drehungsvermögen des primitiv angewendeten Amylalkohols ab.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens.

Zur Feststellung dieses Vermögens wurden zwei Nicols gebraucht; während die Bestimmungen auf der Natriumlinie stattfanden. Zu vielen Beobachtungen dienten in Kupfer eingefasste Glasröhren, für welche jedoch eine grosse Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich war. Da es oft ziemlich schwierig ist, grosse Quantitäten chemisch rein zu erhalten, so wurden Kautschukröhren gebraucht, wobei keine innere Reflexion stattfindet. Eine Kautschukröhre wurde dazu mit den Enden an eine nicht verschlossene Glasröhre befestigt. Das freie Ende dieser letzteren schloss an eine Oeffnung eines hölzernen Brettchens, gegen das mittels Kautschukring eine polirte Glasplatte gedrückt war, so dass die Röhre durch zwei parallele Glasplatten geschlossen wurde. Mittelst zweier Glasröhren, welche senkrecht auf den beiden ersteren standen, ward die Röhre durch Aufsaugen gefüllt. Diese senkrechten verschloss man durch Kautschukhülsen. Die so eingerichtete Kautschukröhre wurde auf hölzerne Brettchen gestellt, an deren Enden gabelförmige Brettchen befestigt waren. Dadurch, dass man Brettchen von verschiedener Länge und Kautschukröhren von verschiedenem Durchmesser anwendete, konnte man die Länge und den Inhalt der Röhren beliebig ändern.

Mit diesen Röhren wurde auch das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers bestimmt und gleich $67^{\circ},42$ gefunden, eine Zahl die mit denen von Clerget¹⁾, Wild²⁾ und Andern übereinstimmt. Ob der Kautschuk durch Amylalkohol verändert wird, wurde untersucht, nachdem Kautschuk einige Tage in dem Amylalkohol geblieben war.

¹⁾ Clerget, Ann. Chim. Phys. [3] 26, 146.

²⁾ Wild, Polaristrobometer S. 52.

278 Bakhoven: Ueber einen neuen Amylalkohol.

Das spezifische Drehungsvermögen dieses Alkohols war dasselbe geblieben.

Resultate des Vorhergehenden.

1. Wenn man aus dem Amylalkohol, wie man ihn im Handel findet, mittelst Schwefelsäure Amylschwefelsäure bereitet und aus der letztern Säure Bariumamylsulfat bildet, wird die Art des Salzes bestimmt durch:

1. Die Quantität der Schwefelsäure,
2. Die Temperatur bei der Mischung.

2. Bei ungleichen Quantitäten des Alkohols und der Schwefelsäure scheidet sich ein Theil der Amylschwefelsäure mit Zersetzungsproducten, als eine Flüssigkeit von öligler Consistenz ab. Diese letztere, abgesondert in Wasser geschüttet und neutralisirt, gibt Salze, welche an Drehungsrichtung verschieden sind von den Salzen, die durch Neutralisation der sofort in Wasser aufgelösten Amylschwefelsäure entstanden sind. So wird nicht bloss ein links wirksames, sondern auch ein rechts wirksames Salz (und aus diesem ein rechts und links drehender Amylalkohol) erlangt.

Die Zusammensetzung dieser Salze ist die nämliche.

3. Destillation des Amylalkohols mit Ueberschuss von Natronlauge gibt einen optisch rechts wirksamen Amylalkohol.

4. Das Drehungsvermögen des Radicals C_5H_{11} ist im Bariumamylsulfat fünfmal grösser, als unter übrigens gleichen Umständen in dem aus diesen Salzen bereiteten Alkohol.

Ueber Cinchonin und verwandte Verbindungen;

von

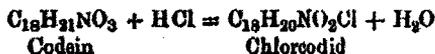
W. Zorn.

Die interessanten Untersuchungen von Matthiesen und Wright über die Opiumalkaloide, welche zu der Entdeckung des durch seine physiologischen Wirkungen so ausgezeichneten Apomorphins führten und die nahe Beziehung des Codeins zu dem Morphin darlegten, waren die Veranlassung zur vorliegenden Untersuchung über die Chinaalkaloide, indem ich in erster Linie unternahm, das Verhalten dieser gegen dasselbe Reagens zu prüfen, durch welches bei den Opiumbasen die erwähnten Resultate erhalten worden waren.

Bekanntlich wird das Apomorphin durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure aus Morphin oder Codein erhalten. Bei dieser Behandlung kann die Salzsäure auf dreierlei Weise wirken. Sie kann erstens, ohne dabei selber in Reaction zu treten, Wasser entziehen. — Auf diese Weise entsteht z. B. das Apomorphin aus dem Morphin.



Sie kann zweitens an der Reaction selber theilnehmen und so die Gruppe HO durch Cl ersetzen, während sich nebenbei noch Wasser bildet. Auf diese Weise führt sie z. B. das Codein in Chlorcodid über.



Die Salzsäure kann aber endlich aus dem Alkaloid die Methyl- oder Aethylgruppe als Chlormethyl-Aethyl abspalten, so z. B. das Codein in Morphin überführen, welches dann durch die weitere Einwirkung der Säure in Apomorphin und Wasser zerfällt.



280 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

In der Hoffnung, dass eine der genannten Zersetzungen auch bei den Chinaalkaloiden stattfinden werde, stellte ich folgende Versuche an.

Verhalten des Cinchonins gegen concentrirte Salzsäure.

Salzsaures Cinchonin wurde mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 140–150° erhitzt. Die hierzu verwendete Säure war in der Absicht ihre wasserentziehende Kraft zu vermehren, dadurch dargestellt worden, dass Salzsäure von gewöhnlicher Concentration in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde. In der That gelingt die gewünschte Reaction nicht, wenn Salzsäure von geringerer Concentration angewendet wird, indem dann höchst wahrscheinlich das Cinchonin in das ihm isomere Cinchonicin übergeht; wenigstens erhält man in diesem Falle beim Verdunsten des Röhreninhaltes eine vollständig amorphe Masse, die alle Eigenschaften des Cinchonicins zeigt. Bei Anwendung der hochconcentrirten Säure verläuft die Reaction nach etwa 6 stündigem Erhitzen fast vollständig.

Beim Oeffnen der Röhren ist kein oder nur ein sehr schwacher Druck bemerkbar, Chlormethyl-Aethylbildung hat demnach nicht stattgefunden. Beim Verdampfen des Röhreninhaltes erhält man eine Krystallmasse, welche zwar dem sauren salzsauren Cinchonin sehr ähnlich ist, sich aber durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser sofort von diesem unterscheidet. Während jenes in Wasser äusserst leicht löslich ist, löst sich das erhaltene Product erst in 20 Theilen Wasser und ist also dieses Verhalten zugleich ein Mittel, um den entstandenen Körper von etwa unzeretzt gebliebenem Cinchonin zu trennen.

Noch leichter jedoch gelingt dies, wenn man von der Eigenschaft des neuen Körpers, in Salzsäure von mittlerer Concentration fast ganz unlöslich zu sein, Gebrauch macht. Versetzt man die den Röhren entnommene Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, so scheidet sich die

entstandene Verbindung in kurzer Zeit als Krystallmehl aus, welches durch Auswaschen mit mässig concentrirter Salzsäure ohne Verlust von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden kann.

Der so gereinigte Körper krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen sechsseitigen Prismen, die mit reinem Wasser befeuchtet undurchsichtig werden, welche Trübung aber durch Benetzen mit Salzsäure wieder verschwindet. Ich erwähne dieses Verhalten, welches auf Aenderungen des Krystallwassergehalts beruhen kann, weil ich glaube, dass dasselbe die Ursache ist, dass die analytischen Resultate der Substanz mit keiner möglichen Formel eine genaue Uebereinstimmung zeigen. — Die wässrige Lösung der Krystalle reagirt stark sauer; Alkalien fällen aus ihr die Basis als voluminösen weissen Niederschlag und bis auf den Mangel an Fluorescenz zeigt sie alle Reactionen der Cinchoninsalze. Bei der Analyse derselben zeigt sich aber, dass nicht alles in der Substanz enthaltene Chlor, aus ihrer Lösung ausscheidbar ist und es wurde daher die Chlorbestimmung sowohl durch Fällern der Lösung der Substanz mit salpetersaurem Silber, als auch durch Glühen derselben mit chlorfreiem Kalk ausgeführt. — Die Analyse gab folgende Resultate:

Chlorbestimmung durch Fällern der Lösung mit Silbernitrat:

0,7275 Grm. Substanz gaben 0,5140 Grm. AgCl, entsprechend
17,47 p.C. Cl.

0,5304 Grm. Substanz gaben 0,3772 Grm. AgCl, entsprechend
17,59 p.C. Cl.

Chlorbestimmung durch Glühen der Substanz mit Kalk:

0,7744 Grm. Substanz gaben 0,3165 Grm. AgCl, entsprechend
26,09 p.C. Cl.

0,4904 Grm. Substanz gaben 0,5187 Grm. AgCl entsprechend
26,16 p.C. Cl.

0,3462 Grm. Substanz gaben 0,3653 Grm. AgCl, entsprechend
26,11 p.C. Cl.

Verbrennung (mit chromsaurem Blei):

0,4020 Grm. Subst. gaben 0,2490 H_2O und 0,8355 CO_2 , entspr.
8,86 p.C. H und 56,69 p.C. C.

282 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

0,8070 Grm. Subst. gaben 0,1855 H₂O und 0,6880 CO₂, entspr.
6,78 p.C. H und 56,67 p.C. C.
0,2708 Grm. Subst. gaben 0,1658 H₂O und 0,5680 CO₂, entspr.
6,79 p.C. H und 56,68 p.C. C.

Eine Krystallwasserbestimmung war nicht ausführbar, weil die Substanz auf 120° erhitzt nichts an Gewicht verlor, bei höherer Temperatur aber sich zu bräunen begann. Die wahrscheinlichste Zusammensetzung der Verbindung ist die dem salzsauren Chlorcodid analoge: C₂₀H₂₃N₂Cl + 2 HCl + H₂O. Diese Formel verlangt 57,4 p.C. C, 6,4 p.C. H und 25,5 p.C. Cl. Es scheint demnach, dass den Krystallen hartnäckig Salzsäure anhaftet, was zur Folge haben muss, dass der Chlorgehalt derselben etwas zu hoch und der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wird.

Allen Zweifel über die Art und Weise der stattgefundenen Zersetzung nimmt aber die Analyse der aus dem Salz abgeschiedenen Basis. — Wird die Lösung der besprochenen Verbindung mit Ammoniak versetzt, so wird die Basis als erdiger Niederschlag gefällt und kann dann aus Alkohol in glänzenden Schüppchen rein krystallisirt erhalten werden. In ihrem Aussehen und Verhalten zeigt sie die grösste Aehnlichkeit mit dem Cinchonin. Die Analyse gab folgende Resultate:

Chlorbestimmung durch Glühen der Substanz mit Kalk:

0,4769 Grm. Substanz gaben 0,2030 AgCl, entspr. 10,53 p.C. Cl.
0,4250 " " " 0,1804 " " 10,49 " "

Verbrennung:

0,8005 Grm. Subst. gaben 0,1992 H₂O und 0,7644 CO₂, entspr.
7,35 p.C. H und 69,42 p.C. C.
0,2828 Grm. Subst. gaben 0,1885 H₂O und 0,7238 CO₂, entspr.
7,39 p.C. H und 69,85 p.C. C.

Die Krystallwasserbestimmung wurde aus demselben Grunde, wie bei dem Salze nicht ausgeführt. — Die gefundenen Zahlen ergeben für die Basis die Formel



Berechnet: C — 69,66 p.C., H — 7,25 p.C., Cl — 10,81 p.C.

Gefunden: $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} - 69,42 \text{ " } \\ \text{H} - 7,35 \text{ " } \\ \text{Cl} - 10,53 \text{ " } \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} - 7,39 \text{ " } \\ \text{Cl} - 10,49 \text{ " } \end{array} \right.$

Es ist ersichtlich, dass im Cinchonin bei Behandlung

mit Salzsäure die Gruppe HO durch Cl ersetzt wird und eine dem Chlorcodid analog zusammengesetzte Verbindung entsteht. Ich wähle daher für dieselbe die Bezeichnung Chlorcinchonid. — Ehe ich auf die weiteren Eigenschaften desselben besprechend eingehe, halte ich für angezeigt, vorher das Verhalten der übrigen Chinaalkaloide gegen concentrirte Salzsäure zu erwähnen.

Verhalten des Cinchonidins gegen concentrirte Salzsäure.

Wird salzsaures Cinchonidin mit der auf besprochene Weise dargestellten hochconcentrirten Salzsäure in Röhren eingeschlossen und mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt, so zeigt sich wie bei der analogen Behandlung des Cinchonins in den Röhren kein Druck. Es hat also auch hier keine Chlormethyl-, Aethylbildung stattgefunden. Wird der Röhreninhalt mit Wasser versetzt, so ist keine Krystallausscheidung bemerkbar, und es unterscheidet sich demnach hierdurch das Cinchonidin bedeutend vom Cinchonin.

Aus dem mit Wasser verdünnten Röhreninhalt fällt Ammoniak die Basis als einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher sich aus Alkohol krystallisiren lässt und so die vollständige Reindarstellung erlaubt. Man erhält alsdann die Basis in Form von Krystallschuppen, welche einen ausgezeichneten Perlmutterglanz besitzen und sich schon durch diesen vom Chlorcinchonid auffallend unterscheiden. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk:

0,8881 Grm. Substanz gaben 0,1882 AgCl, entspr. 10,47 p.C. Cl
Verbrennung:

0,5990 Grm. gaben 0,3970 H₂O und 1,5247 CO₂, entspr. 7,36 p.C.
H und 69,42 p.C. C.

Diese Zahlen sind nahezu dieselben, wie die bei dem Chlorcinchonid gefundenen, was auch natürlich erscheint, da das Cinchonidin mit dem Cinchonin isomer ist und eine viel zu grosse Aehnlichkeit mit diesem zeigt, als dass

284 Zorn: Ueber Cinchonin u verwandte Verbindungen.

ein anderes Verhalten gegen das angewandte Reagens wahrscheinlich gewesen wäre. Der Verbindung kommt also die Formel $C_{20}H_{22}N_2Cl + H_2O$ zu.

Berechnet: 69,66 p.C. C; 7,25 p.C. H; 10,81 p.C. Cl.

Gefunden: 69,42 „ C; 7,96 „ H; 10,47 „ Cl.

Da dieselbe dem Chlorcinchonid isomer und analog ist, so schlage ich für sie die Bezeichnung Chlorcinchonid vor.

Verhalten des Chinins gegen concentrirte Salzsäure.

Erhitzt man schwefelsaures Chinin mit Salzsäure von angegebener Concentration in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 140° , so ist beim Oeffnen der Röhren kein Druck vorhanden, was wiederum die Bildung von Chlor-methyl-Aethyl ausschliesst. Wird der Röhreninhalt eingedampft, so erhält man einen krystallinischen Rückstand, vermengt mit einer syrupartigen Mutterlauge, welche die Reindarstellung des krystallisirten Productes sehr erschwert und fast unmöglich macht. Wendet man aber das bei der Darstellung des salzsauren Chlorcinchonids beobachtete Verfahren an, so kann man den entstandenen Körper sehr leicht vollständig rein erhalten. Versetzt man nämlich die den Röhren entnommene Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser, so beginnt, wenn die durch die Verdünnung der concentrirten Salzsäure entstandene Erwärmung abnimmt, durch die ganze Masse der Flüssigkeit eine prachtvolle Krystallisation, deren Schönheit wohl dadurch gefördert wird, dass die entstehenden Krystalle fast dasselbe specifische Gewicht besitzen, wie die sie umgebende Mutterlauge, so dass dieselben nicht zu Boden sinken und sich daher nach allen Richtungen ungestört ausbilden können. Man erhält so leicht über $\frac{1}{2}$ Cm. grosse, sternförmig gruppirte Krystallaggregate; unter geeigneten Verhältnissen kann aber auch die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarren. — Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind sowohl in Wasser, als auch in absolutem Alkohol äusserst leicht löslich, und können daher beim Abfiltriren nur durch Auswaschen mit

mässig concentrirter Salzsäure von der ihnen anhaftenden Mutterlauge befreit werden. In feuchtem Zustande lassen sich dieselben nicht ohne Zersetzung bei 100° trocknen, und man ist daher genöthigt, sie zu diesem Zwecke längere Zeit im luftleeren Raume über Kalihydrat stehen zu lassen. — Obwohl die Substanz aus dem schwefelsauren Chininsalz gewonnen wurde, erweist sich dieselbe als ein salzsaures Salz und vollständig schwefelsäurefrei. Ihre Lösung reagirt stark sauer, zeigt keine Fluorescenz und wird durch Chlorwasser und Ammoniak nicht mehr grün gefärbt, wie das angewendete Chininsalz. Durch Ammoniak wird die Basis als weisser voluminöser Niederschlag abgeschieden, welcher besonders in der Wärme leicht zusammenbackt. — Da derselbe nur sehr schwer und unvollständig aus Alkohol, in welchem er sehr leicht löslich ist, zur Krystallisation gebracht werden kann, so wurde von dessen weiterer Untersuchung abgesehen und nur das erwähnte salzsaure Salz der Analyse unterworfen. Es zeigte sich hierbei, dass, wie dies bei dem entsprechend dargestellten Cinchoninderivat der Fall ist, nicht alles in der Verbindung enthaltene Chlor direct aus der Lösung derselben abscheidbar ist, und es wurde daher auch hier die Chlorbestimmung auf zweierlei Weise ausgeführt:

Chlorbestimmung durch Fällen der Lösung mit Silbernitrat:

0,5978 Grm. Substanz gaben 0,3996 AgCl, entspr. 16,53 p.C. Cl

Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk:

0,2566 Grm. Substanz gaben 0,2555 AgCl, entspr. 24,63 p.C. Cl

0,3436 „ „ „ 0,3389 „ „ 24,43 „ Cl

Krystallwasserbestimmung:

0,4245 Grm. Substanz verloren 0,0167 Grm., entspr. 3,93 p.C. H₂O.

Diese Daten ergeben die Formel C₂₀H₂₃N₂OCl + 2HCl + H₂O.

Berechnet: (Gesammt) Cl — 24,56 p.C.; (als HCl enthaltenes) Cl — 16,37 p.C. H₂O — 4,15 p.C.

Gefunden: (Gesammt) Cl — $\frac{24,63}{24,43}$ p.C.; (als HCl enthaltenes) Cl — 16,56 p.C. H₂O — 3,93 p.C.

Es ist demnach ersichtlich, dass das Chinin, dem Cinchonin sowie dem Cinchonidin sich analog verhaltend, bei

286 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

der Behandlung mit Salzsäure ein Molekül Hydroxyl und zwar nur eines gegen Chlor austauscht. — Da das Chinin zwei Atome Sauerstoff enthält, von denen aber nur eines in Verbindung mit einem Atom Wasserstoff (als Hydroxyl) durch Chlor ersetzt werden kann, so wird dadurch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass das Chinin nur eine Hydroxylgruppe enthält, wodurch schon von vornherein die Unmöglichkeit erhellt, durch Behandeln von Monochlorcinchonin mit alkoholischer Kalilauge eine mit dem Chinin identische Basis zu erhalten, worauf frühere Versuche hinielten.

Da das Cinchonin, wie die erwähnten Versuche beweisen, ein Molekül Hydroxyl besitzt, so muss das auf genannte Weise darstellbare Oxycinchonin mit zwei Molekülen Hydroxyl begabt sein und kann daher mit dem Chinin nur isomer, nicht aber identisch sein.

Verhalten des Chinidins gegen concentrirte Salzsäure.

In die Reihe der angeführten Versuche gehört auch das Verhalten des Chinidins gegen Salzsäure. Da jedoch das Chinidin diejenige Chinabase ist, welche am schwierigsten vollständig rein erhalten werden kann, so konnte ich diesen Versuch mit nur so wenig der Substanz anstellen, dass ich nicht genug von dem Derivat erhielt, um eine vollständige Analyse auszuführen. Ich erwähne daher nur das qualitative Verhalten des Chinidins gegen das genannte Reagens.

Wie bei den besprochenen Basen, findet auch hier keine Chlormethylbildung statt; beim Versetzen des Röhreninhaltes mit dem halben Volum Wasser, scheiden sich grosse glänzende Prismen aus, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem salzsauren Chlorcinchonid besitzen. Sie unterscheiden sich aber von diesem, wie auch von den aus Chinin und Cinchonidin erhaltenen Derivaten durch die Eigenschaft, in Lösung durch Chlorwasser und Ammoniak intensiv grün gefärbt zu werden. Die aus der Lösung durch Ammoniak gefällte Basis erweist sich als stark chlor-

Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen. 287

haltig. Eine Chlorbestimmung durch Fällen der Lösung mit salpetersaurem Silber ergab folgendes Resultat:

0,5588 Grm. Substanz gaben 0,3844 Grm. AgCl, entspr. 17,02 p.C. Cl

Die für die Verbindung wahrscheinliche Formel $C_{20}H_{22}N_2OCl$ + 2HCl verlangt 17,21 p.C. auf diese Weise ausscheidbares Chlor, so dass man also wohl annehmen darf, dass sich das Chinidin den übrigen Chinabasen analog verhält und ein Molekül Hydroxyl gegen Chlor austauscht.

Verhalten des Chlorcinchonids gegen a) Wasser.

Nachdem sich das Chlorcinchonid in allen seinen Eigenschaften als dem Cinchonin sehr nahe stehend gezeigt hatte, erschien die Vermuthung nicht ungerechtfertigt, dass aus demselben mit Leichtigkeit das Cinchonin regenerirt werden könne. Zu diesem Zwecke wurde zuerst dieselbe Behandlung vorgenommen, durch die das Chlorcodid wieder in Codein übergeführt werden kann, nämlich Behandlung mit Wasser bei hoher Temperatur und hohem Druck, und sowohl die freie Basis als auch ihr salzsaures Salz in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 150° erhitzt. Es zeigt sich aber, dass hierbei die gewünschte Umwandlung nicht stattfindet, indem die Basis nicht nur ihrer Krystallform, sondern auch ihrem Chlorgehalte nach nicht die geringste Veränderung erlitten hat. Als aber die Temperatur auf 170—180° gesteigert worden war, erwies sich der Röhreninhalt dunkelbraun gefärbt und mit einem deutlichen chinolinartigen Geruche behaftet, was darauf hinweist, dass bei genannter Temperatur bereits tiefer gehende Zersetzung eingetreten war. Nachdem also auf diesem Wege wohl kaum zu dem gewünschten Resultate zu gelangen war, wandte ich ein Reagens an, dem nur die wenigsten chlorhaltigen Körper widerstehen:

b) alkoholische Kalilösung.

Reines Chlorcinchonid wurde mit starker alkoholischer Kalilösung während 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit war jedoch nicht die geringste Abscheidung von Chlorkalium bemerkbar und die durch Wasser

aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Basis zeigte sich als vollkommen identisch mit dem ursprünglich angewandten Chlorcinchonid, so dass daraus hervorgeht, dass alkoholische Kalilösung auch bei langdauernder Einwirkung keine oder eine höchst unbedeutende Zersetzung des Chlorcinchonids veranlasst. — Dieses Verhalten ist in hohem Grade bemerkenswerth; es beweist, dass das Chlor im Chlorcinchonid mit einer ausserordentlichen Festigkeit gebunden ist, wie sich dies sonst nur bei aromatischen Körpern findet, so dass man sich demnach genöthigt sieht, dem Chlor im Chlorcinchonid, sowie dem Hydroxyl im Cinchonin eine besondere Bedeutung bei der Constitution dieser Körper zuzuschreiben. — Obwohl nach diesen Versuchen kaum anzunehmen war, dass durch Cyankalium eine Einwirkung auf das Chlorcinchonid stattfindet, so unternahm ich dennoch, der grossen Verwendbarkeit eines etwa entstehenden Cyanicinchonids wegen, das Verhalten des Chlorcinchonids gegen:

c) Cyankalium

zu untersuchen. Wie vorauszusehen war, wirkt eine alkoholische Lösung von Cyankalium auch bei tagelangem Kochen nicht im Geringsten auf Chlorcinchonid und selbst beim Erhitzen dieses Gemenges in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140°, war weder eine Chlorkaliumausscheidung bemerkbar, noch konnte in der durch Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Basis Cyan nachgewiesen werden.

Es lag nahe zu untersuchen, in welcher Weise das Chlorcinchonid sich gegen:

d) alkoholisches Ammoniak

verhalten würde. Zu diesem Zwecke wurde reines Chlorcinchonid mit starkem alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschlossen und zunächst auf 130° erhitzt. Da sich jedoch hierbei noch keine Einwirkung kenbar machte, wurde die Temperatur auf 150—160° gesteigert. Es war nun das vorher ungelöste Chlorcinchonin vollständig in

Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen. 289

Lösung übergegangen, dagegen war der Röhreninhalt von grossen federförmig gruppirten Krystallen durchzogen. Diese erwiesen sich sofort durch ihre Krystallform, ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, ihren Chlorgehalt, sowie durch die Ammoniakentwicklung beim Versetzen mit Natronlauge als reiner Salmiak. Derselbe konnte nur dadurch entstanden sein, dass das Chlor des Chlorcinchonids durch die Gruppe NH_2 ersetzt und in Verbindung mit Ammonium als Salmiak ausgetreten war; etwa nach der Formel:



Um dieses voraussichtlich entstandene Amidocinchonid zu isoliren, wurde der Röhreninhalt, nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks, in der Wärme mit Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich zunächst Krystalle ab, welche sich aber sofort als reines unverändertes Chlorcinchonid erwiesen; später sonderte sich eine braune, harzartige Masse von deutlichem chinolinartigem Geruche ab. Beim Behandeln derselben mit Aether löste sich der grösste Theil; der sehr geringe Rückstand zeigte sich aber krystallinisch und chlorfrei, doch war es mir nicht möglich, von demselben grössere Mengen zu erhalten, so dass ich es dahin gestellt sein lassen muss, ob derselbe das gesuchte Amidocinchonid ist. Die ätherische Lösung des genannten harzigen Körpers hinterlässt beim Verdunsten eine chlorfreie, zähflüssige braune Masse, welche nicht analysirbar war.

Es ist demnach ersichtlich, dass eine Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlorcinchonid zwar stattfindet, aber entweder nicht glatt verläuft, oder dass sich wenigstens eine tiefer gehende Spaltung nur sehr schwer vermeiden lässt. Vielleicht lässt sich dieselbe verhüten, wenn man hohe Temperatur vermeidet und dafür die Einwirkung längere Zeit dauern lässt und behalte ich mir derartige Versuche noch vor.

Nachdem die Anwendung der genannten Agentien zu keinen befriedigenden Resultaten geführt hatte, versuchte

290 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

ich ein solches zu erhalten durch Behandeln des Chlorcinchonids mit

e) Wasserstoff im *status nascendi*.

Derselbe ist wohl das energichste Mittel, aus Substanzen Chlor zu entfernen (und an dessen Stelle Wasserstoff zu setzen). Ich erwartete durch denselben aus dem Chlorcinchonid das Chlor entfernen und durch Wasserstoff ersetzen zu können und auf diese Weise den Körper $C_{20}H_{24}N$ (Cinchonin minus Sauerstoff), zu erhalten.

Zu diesem Zwecke behandelte ich die alkoholische Lösung des Chlorcinchonids mit fünfprocentigem Natriumamalgam. — Nachdem die Einwirkung längere Zeit gedauert hatte, wurde die warme Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und erkalten gelassen. Es schieden sich dann mikroskopisch kleine, concentrisch gruppirte Krystallaggregate (Sphärokrystalle) aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt folgende Eigenschaften zeigten. Obwohl sie vollständig weiss sind, lösen sie sich in Säuren mit intensiv gelber Farbe und erzeugen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas chromsaurem Kali behandelt eine starke blutrothe Färbung. Trotzdem sie sich durch ihren Habitus und die erwähnten Farbenreactionen gänzlich vom Chlorcinchonid unterscheiden, ergab jedoch auffallender Weise die Analyse, dass sie dieselbe Zusammensetzung wie dieses besitzen.

Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk:

0,4227 Grm. Substanz gaben 0,1758 AgCl, entspr. 10,29 p.C. Cl.

Verbrennung:

0,8502 Grm. Substanz gaben 0,2325 H_2O und 0,8926 CO_2 , entspr. 7,36 p.C. H und 69,50 p.C. C.

Die Formel des Chlorcinchonids verlangt:

Berechnet: C — 69,86 p.C.; H — 7,25 p.C.; Cl — 10,31 p.C.

Gefunden: C — 69,50 „ H — 7,36 „ Cl — 10,29 „

Die Zahlen erweisen zur Evidenz die gleiche Zusammensetzung beider Substanzen; auf welche Weise aber dieser dem Chlorcinchonid isomere Körper entsteht, ist bis

jetzt vollständig unerklärlich und erwähne ich daher nur das beobachtete Factum.

Der besprochene Körper ist jedoch nicht der einzige, welcher bei der Behandlung des Chlorcinchonids mit Natriumamalgam entsteht, sondern es bildet sich neben ihm, besonders reichlich bei lange dauernder Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes noch eine andere Substanz, welche sich im Aether löst und daher leicht von dem erstgenannten sich trennen lässt. Wird das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Gemenge beider Körper mit Aether behandelt, so bleibt der schon besprochene ungelöst; der andere aber geht in Lösung, wobei er dem Aether eine schöne violette Fluorescenz verleiht. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten eine gelbliche, spröde, vollkommen amorphe Masse, welche weder für sich noch in Form eines Salzes zur Krystallisation gebracht werden kann. Sie ist, wie die qualitative Untersuchung zeigt, stark chlorhaltig, so dass also auch dieses Product nicht das erwartete war. Es ist daher bloß anzunehmen, dass bei der Behandlung des Chloreinchonids mit nascirendem Wasserstoff nicht eine Chlorsubstitution sondern eine Wasserstoffaddition stattfindet, oder dass möglicher Weise beiderlei Reactionen gleichzeitig auftreten. Letzteres macht die Zusammensetzung des aus diesem Product durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehende Derivat in hohem Grade wahrscheinlich. Behandelt man nämlich die genannte, in Aether lösliche Substanz mit concentrirter Salpetersäure, so findet eine heftige Reaction statt; aus der entstehenden dunkel rothbraunen Lösung wird durch Wasserzusatz ein gelber voluminöser Niederschlag erzeugt, welcher sich bei näherer Untersuchung als eine Nitroverbindung kennzeichnet. Dieselbe ist vollständig amorph und unkrystallisirbar, löst sich nur in concentrirten Säuren und wird, wie dies schon ihre Darstellung zeigt, durch Verdünnen mit Wasser aus solcher Lösung wieder abgeschieden. Erhitzt, oder in Berührung mit einem glühenden Körper gebracht, brennt sie rasch mit leuchtender Flamme und unter Hinterlassung einer

292 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

schwer verbrennlichen Kohle ab, ohne jedoch explosive Eigenschaften zu zeigen. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

Chlorbestimmung durch Glühen der Substanz mit Kalk:

0,4127 Grm. Substanz gaben 0,0713 Ag Cl, entspr. 4,26 p.C. Cl
0,4655 " " " 0,0759 " " 4,38 " "

Verbrennung:

0,3828 Grm. Subst. gaben 0,1490 H₂O und 0,6591 CO₂, entspr.
4,31 p.C. H und 46,96 p.C. C.

Stickstoffbestimmung.

0,4969 Grm. Subst. gaben bei 24° und 756 Mm. 70,5 Cc. N, entsprechend 15,85 p.C. N.

Die angenommene Formel C₂₀H₂₃N₂Cl + 4(NO₂), welche die entstandene Nitroverbindung von einem Wasserstoffadditionsproduct des Chlorcinchonids ableitet, verlangt:

Berechnet: C—47,00 p.C.; H—4,38 p.C.; N—16,45 p.C.; Cl— 6,95 p.C.

Gefunden: C—46,96 p.C.; H—4,31 p.C.; N—15,85 p.C.; Cl— $\left\{ \begin{array}{l} 4,26 \text{ p.C.} \\ 4,38 \text{ p.C.} \end{array} \right.$

Während demnach der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit der angenommenen Formel übereinstimmt, zeigt sich beim Chlor ein Mindergehalt von 2,5 p.C. Es lässt dies vermuthen, dass die untersuchte Substanz ein Gemenge zweier verschiedener und zwar einer chlorhaltigen, vermuthlich von oben genannter Zusammensetzung, und einer chlorfreien Substanz ist.

Die Entstehung des in Aether löslichen Körpers, sowie der Nitroverbindung lässt keine andere Interpretation zu, als dass bei Behandlung des Chlorcinchonids mit nasirendem Wasserstoff das Chlor nicht oder nur unvollkommen substituirt wird, dagegen höchst wahrscheinlich dem Chlorcinchonid Wasserstoff sich anlagert, welcher durch die Gruppe NO₂ ersetzbar, die Verbindung nitrirfähig macht.

Dieses überraschende Verhalten des Chlorcinchonids war die Veranlassung, dass ich vorläufig die Untersuchungen über dieses und seine Homologen schloss und dagegen das Verhalten des freien Cinchonins gegen nasirenden Wasserstoff einer näheren Untersuchung unterwarf.

Verhalten des Cinchonins gegen Wasserstoff
im status nascendi.

Wird eine Lösung von essigsauerm Cinchonin mit Natriumamalgam behandelt, so zeigt sich bald, dass die Einwirkung des letzteren eine complicirte und je nach ihrer Dauer eine verschiedene ist. Nimmt man die Behandlung in saurer Lösung vor, setzt demnach von Anfang an der Cinchoninlösung einen grossen Ueberschuss von Essigsäure zu, so bewirkt ein Zusatz von Natriumamalgam anfangs nur eine äusserst geringe Wasserstoffentwicklung, die Flüssigkeit erwärmt sich sehr bedeutend und wenn nach einiger Zeit bei erneutem Zusatz von Natriumamalgam die Wasserstoffentwicklung stürmisch zu werden beginnt, so trübt sich jetzt ein, der Flüssigkeit entnommener Tropfen beim Erkalten sofort milchig, und es beginnt in der Flüssigkeit die Ausscheidung einer ölartigen Substanz, welche beim Erkalten bedeutend zunimmt. Dieselbe lässt sich mittelst eines Scheidetrichters leicht von der darunter stehenden Flüssigkeit trennen und stellt so das essigsaurer Salz mindestens zweier Körper dar. Schon ihre ölige Beschaffenheit und ihre relative Schwerlöslichkeit in Wasser kennzeichnet auf das Deutlichste ihre wesentliche Verschiedenheit vom essigsauern Cinchonin.

Ehe ich aber die einzelnen Bestandtheile derselben näher bespreche, muss ich einer merkwürdigen Eigenschaft dieses Gemenges Erwähnung thun, welche die aus demselben dargestellten reinen Substanzen nicht besitzen, und für die es mir nicht gelang, eine genügende Erklärung zu finden. — Löst man nämlich das erwähnte Oel in Wasser, am besten unter Zusatz von etwas Alkohol, auf, filtrirt von dem beigemengten fein zertheilten Quecksilber und erwärmt die gelbliche Flüssigkeit in einer Kochflasche auf dem Wasserbade, so färbt sich dieselbe in kurzer Zeit intensiv weinroth, so dass sie fast undurchsichtig wird. Schüttelt man nun die Flüssigkeit heftig um, oder bläst durch dieselbe einen Luftstrom, so verschwindet augenblicklich die rothe Färbung und die Flüssigkeit hat ihre

frühere gelbliche Farbe wieder angenommen, um aber beim ruhigen Stehen in kürzester Zeit sich wiederum zu röthen. Am schnellsten erfolgt diese Rothfärbung im directen Sonnenlichte, ist also sicher eine Folge des Lichteinflusses, während die Entfärbung wohl nur durch den oxydirenden Einfluss der atmosphärischen Luft erfolgt. Letzteres wird auch dadurch wahrscheinlich, dass die Röthung nicht, oder in viel geringerem Grade eintritt, wenn man diesen Versuch mit zu wenig Substanz oder in einer Schaafe vornimmt, weil dann die Oxydation natürlich sich überwiegend geltend macht. — Wie erwähnt, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, den lichtempfindlichen Körper, welcher diese Erscheinungen verursacht, zu isoliren, was auch bei der leichten Oxydirbarkeit desselben ziemlich schwer fallen dürfte.

Aus der wässerigen Lösung der öartigen Substanz wird durch Ammoniak ein weisser, manchmal zusammenbackender Niederschlag gefällt. Derselbe wurde behufs der Trennung seiner Bestandtheile mit Aether geschüttelt, welcher den grössten Theil desselben ungelöst zurücklässt. — Betrachten wir zunächst diesen in Aether unlöslichen Theil des Gemenges näher. — Derselbe ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, und zwar in der Siedehitze desselben bedeutend leichter als bei gewöhnlicher Temperatur, so dass eine heisse alkoholische Lösung im gesättigten Zustande beim Erkalten vollständig zu einem Krystallbrei erstarrt. Die durch mehrmalige Krystallisation gereinigte Substanz stellt farblose Schüppchen von ausgezeichnetem Glanz dar, welche sich bei der qualitativen Untersuchung als wasserfrei erweisen. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

Verbrennung:

0,1681 Grm. Substanz gaben 0,1272 H₂O und 0,4790 CO₂, entspr.
8,89 p.C. H und 77,16 p.C. C.

Die Formel (Cinchonin + 2 Wasserstoff) C₂₀H₂₆N₂O verlangt:

Berechnet: C — 77,41 p.C.; H — 8,89 p.C.

Gefunden: C — 77,16 p.C.; H — 8,89 p.C.

Diese Substanz unterscheidet sich demnach vom Cinchonin durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen und wähle ich daher zu ihrer Bezeichnung den Namen (krystallisirtes) Hydrocinchonin. Die angegebene Formel wird durch die Analyse des aus der Basis darstellbaren neutralen schwefelsauren Salzes noch weiter bestätigt. Dieses wird dadurch erhalten, dass man die Basis mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die hierdurch gewonnene Lösung, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus langen, in einander verfilzten Krystallnadeln besteht. Bei der Krystallisation aus weniger concentrirter Lösung erhält man das Salz in prachtvollen, concentrisch gruppirten, oft zolllangen Nadeln, welche sich als wasserfrei erweisen. (Das Cinchoninsalz krystallisirt unter denselben Verhältnissen in kurzen dicken Prismen mit $1\frac{1}{2}$ Aequivalent Krystallwasser.) Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

Verbrennung:

0,4567 Grm. Subst. gaben 0,3056 H₂O und 1,1165 CO₂, entspr.
7,48 p.C. H und 66,67 p.C. C.

Schwefelbestimmung:

0,5792 Grm. Subst. gaben 0,1928 BaSO₄, entspr. 4,57 p.C. S.

Die Formel für das neutrale schwefelsaure Salz des Hydrocinchonins verlangt:

Berechnet: C — 66,85 p.C.; H — 7,52 p.C.; S — 4,45 p.C.

Gefunden: C — 66,67 p.C.; H — 7,48 p.C.; S — 4,57 p.C.

Das Salz ist demnach nach der Formel:

$$\left. \begin{array}{l} C_{20}H_{26}N_2O \cdot HO \\ C_{28}H_{38}N_2O \cdot HO \end{array} \right\} SO_2$$
 zusammengesetzt und unterscheidet sich von dem entsprechenden Cinchoninsalz durch den Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen und dem Fehlen des Krystallwassers.

Da das genannte Hydrocinchonin durch einfache Wasserstoffaddition aus dem Cinchonin erhalten wird, so war in erster Linie zu untersuchen, wie weit der in demselben enthaltene Wasserstoff sich durch Alkoholradikale ersetzen

lässt. Bekanntlich besitzt das Cinchonin keinen durch Alkoholradikale ersetzbaren Wasserstoff, sondern verbindet sich direct mit Jod- oder Bromäthyl zu einem Ammoniumsalz, dem Aethylcinchoninbromid (Cinchonyläthylammoniumbromid) $C_{20}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5 \cdot Br$. Aus diesem kann nicht mehr durch Alkalien wohl aber durch Silberoxyd die Basis frei gemacht werden, welche in Wasser äusserst löslich, stark alkalisch reagirt, so dass sie sogar sich mit der Kohlensäure der Luft verbindet, durch welches Verhalten sie sich eben als Ammoniumbase charakterisirt.

Ich behandelte demnach das Hydrocinchonin $C_{20}H_{26}N_2O$ in der Weise, dass ich dasselbe mit Bromäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitze. Der Röhreninhalt war alsdann roth gefärbt und vollständig in Wasser löslich, ein Zeichen, dass die Basis in ein Salz verwandelt worden war. Dampft man diese wässerige Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man eine tief roth gefärbte syrupartige Masse, aus welcher sich trotz ihres ungünstigen Aussehens das Product leicht rein gewinnen lässt. Behandelt man nämlich die soweit wie möglich eingedampfte Masse mit absolutem Alkohol, so löst dieser die rothfärbende Substanz und etwaige andere Beimengungen auf und hinterlässt ein schweres krystallinisches Pulver, welches durch Auswaschen mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge vollständig befreit werden kann. Dieser Körper ist, wie schon aus seiner Isolirung hervorgeht, in Alkohol so gut wie unlöslich, sehr leicht löslich aber in Wasser aus dem er leicht in grossen, vollständig ausgebildeten, farblosen Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden kann. Er unterscheidet sich von dem auf die gleiche Weise darstellbaren Aethylcinchoninbromid ausser seiner Zusammensetzung sehr deutlich durch das Verhalten gegen die genannten Lösungsmittel. Während das Aethylcinchoninbromid in Wasser sehr schwer und in Alkohol sehr leicht löslich ist, verhält sich der besprochene Körper gerade umgekehrt, und erlaubt daher dieses Verhalten bei der Behandlung eines Gemenges von Cinchonin und Hydrocinchonin mit Bromäthyl die aus dem Hydrocinchonin ent-

stehende Verbindung leicht zu isoliren. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

Brombestimmung durch Fällen der Lösung mit Silbernitrat:
0,4727 Grm. Substanz gaben 0,3418 AgBr, entspr. 30,55 p.C. Br.
Verbrennung:

0,9593 Grm. Substanz gaben 0,2227 H₂O und 0,7164 CO₂, entspr.
6,87 p.C. H und 54,39 p.C. C.

Dies ergibt die Formel C₂₀H₂₃N₂O + 2(C₂H₅Br), welche verlangt:

Berechnet: C — 54,84 p.C.; H — 6,84 p.C.; Br — 30,36 p.C.

Gefunden: C — 54,39 p.C.; H — 6,87 p.C.; Br — 30,55 p.C.

Die erhaltene Substanz lässt sich daher als Diäthylcinchonindibromid bezeichnen und unterscheidet sich ihrer Zusammensetzung nach von dem Aethylcinchoninbromid durch den Mehrgehalt von einem Molekül Bromäthyl.

Ihr Verhalten gegen Alkalien ist das eines Ammoniumsalzes: Es entsteht weder durch Ammoniak noch durch Natronlauge in der Lösung derselben ein Niederschlag, dagegen erhält man beim Digeriren derselben mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche sich aber an der Luft in kürzester Zeit dunkelbraun färbt und sich wie es scheint zersetzt. Dieselbe Erscheinung zeigt die mit einem Alkali versetzte Lösung der Verbindung, welche die freigemachte Ammoniumbase enthalten muss. Obwohl dieselbe anfangs vollständig farblos und klar ist, beginnt sie doch nach etwa 10 Minuten sich zu bräunen, nach längerer Zeit ist die Flüssigkeit schwarzbraun gefärbt und es hat sich ein ebenso gefärbter Niederschlag zu Boden gesetzt. Dieser ist vollständig amorph und unkrystallisirbar, löst sich in Säuren mit brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak sofort wieder gefällt, ein Beweis, dass derselbe mit der in der Bromverbindung enthaltenen Basis nichts mehr gemein hat, sondern jedenfalls durch Zersetzung aus dieser entstanden ist. Seine Eigenschaften machten selbstverständlich eine Analyse unmöglich.

Ich wende mich jetzt zu der Besprechung des zweiten Körpers, welcher neben dem besprochenen bei der Behandlung des Cinchonins mit Natriumamalgam entsteht und

von demselben durch Aether getrennt werden kann. Wie schon erwähnt, besteht das auf angegebene Weise erhaltene Oel nur zum kleineren Theil aus dem essigsäuren Salz einer in Aether löslichen Basis. Dieser Theil kann jedoch durch eine Abänderung des Verfahrens in solcher Weise vermehrt werden, dass es gelingt, nahezu alles angewendete Cinchonin in die ätherlösliche Base überzuführen. Man erreicht dies dadurch, dass man einestheils die Ausscheidung jenes Oeles, welches sich sonst der weiteren Reaction entziehen würde, durch Zusatz von Alkohol verhindert, andertheils die Einwirkung des Natriumamalgams länger andauern und daher am besten in alkalischer Lösung verlaufen lässt. Durch vergleichende Versuche wurde festgestellt, dass die aus saurer, wie auch die in alkalischer Lösung dargestellte in Aether lösliche Verbindung genau dieselben Eigenschaften zeigt.

Um also grössere Mengen derselben zu erhalten, versetzt man essigsäure Cinchoninlösung mit so viel Alkohol, dass in der Siedehitze alles frei gemachte Cinchonin gelöst bleiben kann und behandelt dieselbe längere Zeit mit Natriumamalgam. Versetzt man dann die heisse alkalisch reagirende Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheidet sich die entstandene Verbindung zum grössten Theil sofort, beim Erkalten aber vollständig als ein in der Wärme flüssiges, in der Kälte zähes Oel ab. Die über dem Oele stehende Flüssigkeit enthält dann nur noch geringe Spuren durch Wasser ausscheidbarer Substanz. Bei der Behandlung mit Aether löst sich die ölige Masse fast vollständig auf; der Rückstand besteht dann aus dem schon besprochenen krystallisirbaren Hydrocinchonin, während die von dem Aether gelöste Substanz, welche demselben eine prachtvolle violette Fluorescenz, besonders in verdünnter Lösung, verleiht, beim Verdunsten desselben als gelbliche, vollständig amorphe Masse erhalten wird. Bisweilen erscheinen in derselben Krystallaggregate, welche von dem krystallisirten Hydrocinchonin herrühren, welches in Aether nicht absolut unlöslich, in geringen Mengen in den ätherischen Auszug übergehen kann. Man entfernt

dasselbe vollständig, wenn man den Rückstand der ätherischen Lösung wiederholt mit wenig Aether behandelt, welcher dann die krystallinischen Ausscheidungen ungelöst lässt. Wird dieser Auszug verdunstet und wieder mit Aether behandelt, so erhält man schliesslich eine gelbliche, vollständig amorphe Masse, welche sich als vollkommen homogen erweist. — Dieselbe ist in der Wärme zähe, jedoch keineswegs flüssig, in der Kälte aber fest und so spröde, dass sie sich mit Leichtigkeit pulvern lässt. Sie zeigt immer einen, wenn auch äusserst schwachen, eigenthümlichen, süsslichen Geruch, welcher beim Erwärmen etwas deutlicher hervortritt. — Die auf angegebene Weise gereinigte Substanz gab folgende analytische Resultate:

Verbrennung:

0,3828 Grm. Substanz gaben 0,3098 H_2O und 1,0840 CO_2 , entspr. 8,83 p.C. H und 77,22 p.C. C.

Die Formel $C_{70}H_{28}N_2O$ (Cinchonin + 4H) verlangt:

Berechnet: C — 76,92 p.C.: H — 8,97 p.C.

Gefunden: C — 77,22 p.C.; H — 8,83 p.C.

Es unterscheidet sich demnach diese Substanz vom Cinchonin durch einen Mehrgehalt von 4 Atomen Wasserstoff und von dem besprochenen krystallisirbaren Hydrocinchonin durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff. — Da sowohl die Basis selbst, als auch alle ihre Salze und Derivate vollständig amorphe Massen sind, so nenne ich dieselbe vorläufig „unkrystallisirbares Hydrocinchonin.“ — Dasselbe ist eine stärkere Base, als das Cinchonin, was sich aus der viel bedeutenderen Erwärmung schliessen lässt, welche beim Lösen in Säuren stattfindet.

Verhalten des unkrystallisirbaren Hydrocinchons a) gegen Salpeter.

In der Hoffnung, ebenso wie aus der bei Behandlung des Chlorcinchonids mit Natriumamalgam entstehenden unkrystallisirbaren Substanz ein Nitroproduct zu erhalten, behandelte ich das unkrystallisirbare Hydrocinchonin zunächst mit concentrirter Salpetersäure. Es verhält sich dasselbe auch wie erwartet; die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure ist jedoch eine so ausserordent-

300 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

lich heftige, dass sofortige Entzündung eintritt, wenn man auch nur kleine Mengen beider Substanzen zusammenbringt. Man ist daher gezwungen, die Nitrirung entweder mit schwächerer Säure vorzunehmen oder, was sich besser empfiehlt, einer Lösung von Hydrocinchonin in schwacher Salpetersäure allmählich rothe rauchende Salpetersäure zuzusetzen. Es verläuft dann die Reaction vollkommen ruhig und es resultirt eine tief rothbraune Lösung, aus welcher Wasser die erwartete Nitroverbindung als gelben Niederschlag abscheidet. Dieselbe erscheint als rein gelbes amorphes Pulver, welches in Alkohol, Aether, Benzol, so gut wie unlöslich ist, ersterem ertheilt sie jedoch, wie auch dem Wasser eine gelbe Färbung. Leicht löst sie sich in allen concentrirten Säuren, aus welchen Lösungen sie aber ebenfalls nicht krystallisirt erhalten werden kann, durch Wasserzusatz aber als gelber flockiger Niederschlag gefällt wird. — Durch Ammoniak wird die Verbindung intensiv roth gefärbt, die hierbei durch die Farbenreaction angedeutete Verbindung beider ist aber so locker, dass sie beim Verdunsten des Ammoniaks wieder zerfällt und die gelbe Nitroverbindung unverändert zurückbleibt. — Beim Erhitzen brennt die Substanz unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen nicht abfärbenden Kohle rasch ab, zeigt jedoch, wie sich dies schon aus ihrem hohen Kohlenstoffgehalt vermuthen lässt, keinerlei explosive Eigenschaften. Die Analyse derselben gab folgende Data:

Verbrennung:

0,4035 Grm. Substanz gaben 0,1708 H₂O und 0,7226 CO₂, entspr.
4,68 p.C. H und 48,84 p.C. C.

Die Formel C₂₀H₂₄N₂O + 4 (NO₂), (Cinchonin + 4 NO₂) verlangt:

Berechnet: C — 48,78 p.C.; H — 4,87 p.C.

Gefunden: C — 48,84 p.C.; H — 4,68 p.C.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt demnach keine andere Deutung zu, als dass im unkrystallisirbaren Hydrocinchonin C₂₀H₂₄N₂O vier Wasserstoffatome durch ebenso viele NO₂-Gruppen ersetzt worden sind.

In der Hoffnung, aus dieser Nitroverbindung durch

Reduction die entsprechende Amidoverbindung zu erhalten, unterwarf ich sie der Behandlung mit dem einzigen in diesem Falle anwendbaren Agens: Zinn und Salzsäure. — Wird die Lösung der Nitroverbindung in concentrirter Salzsäure mit granulirtem Zinn versetzt, so findet anfangs gar keine Wasserstoffentwicklung statt, dagegen erwärmt sich die Flüssigkeit höchst bedeutend. Ist die Reaction beendigt, so enthält die Lösung keine durch Wasser ausfällbare Substanz mehr, ein Zeichen, dass die Nitroverbindung vollständig in Reaction getreten ist. Leider sind aber die Eigenschaften des entstandenen Körpers derart, dass mir vorläufig eine genauere Untersuchung desselben unmöglich war. Entfernt man nämlich aus der stark verdünnten Lösung das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelzinn ab und sucht die goldgelbe Lösung zu concentriren, so färbt sich dieselbe immer dunkler, bis sie schliesslich schwarz gefärbt erscheint. Ebenso verhält sich dieselbe beim längeren Stehen. Der Versuch, durch Platinchlorid aus derselben die voraussichtlich entstandene Amidoverbindung als Platinverbindung zu isoliren, ergab ebenfalls ein negatives Resultat, indem dadurch kein Niederschlag hervorgerufen wird. Auch Alkalien bewirken keine Fällung, was beweist, dass bei der Reduction nicht etwa Cinchonin regenerirt wurde, was zwar unwahrscheinlich, jedoch nicht unmöglich gewesen wäre. Ich muss es demnach vorläufig noch unentschieden lassen, welcher Art die stattgefundenene heftige Einwirkung des Reductionsmittels auf die Nitroverbindung ist.

Nachdem sich das unkrystallisirbare Hydrocinchonin in seinem Verhalten gegen Salpetersäure viel reactionsfähiger als das Cinchonin gezeigt hatte, welches bekanntlich von dieser nicht angegriffen wird, lag es nahe die Einwirkung von Chlor auf ersteres zu untersuchen.

Verhalten des unkrystallisirbaren Hydrocinchonins b) gegen Chlor.

Leitet man in eine salzsaure Lösung des Hydrocinchonin's einen Strom von Chlor, so beobachtet man

302 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

bald eine sehr starke Erwärmung derselben; nach vollendeter Reaction ist sie tief rothgelb gefärbt und verhält sich jetzt gegen Wasser ganz ebenso wie die Lösung der Nitroverbindung, d. h. sie wird dadurch gefällt. Der hierdurch entstehende voluminöse gelbliche Niederschlag ist wie die Nitroverbindung in concentrirten Säuren leicht löslich und wird durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wieder abgeschieden. Ausserdem löst er sich aber mit Leichtigkeit in Alkohol, nicht aber in Aether und ist aus keiner Lösung krystallisirt zu erhalten. Behufs seiner Reindarstellung wurde der getrocknete Niederschlag mit absolutem Aether ausgewaschen (warum? davon später) und so analysirt:

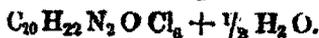
Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk:

0,8115 Grm. Substanz gaben 0,5081 AgCl, entspr. 40,12 p.C. Cl.

Verbrennung:

0,5916 Grm. Substanz gaben 0,2448 H₂O und 0,9827 CO₂, entspr. 4,59 p.C. H und 45,82 p.C. O.

Eine Hydratwasserbestimmung konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanz in der Wärme nicht ausgeführt werden. Obige Zahlen ergeben die Formel



Dieselbe verlangt:

Berechnet: C — 45,45 p.C.; H — 4,35 p.C.; Cl — 40,34 p.C.

Gefunden: C — 45,32 p.C.; H — 4,59 p.C.; Cl — 40,12 p.C.

Der Körper leitet sich demnach vom Hydrocinchonin dadurch ab, dass sechs Wasserstoffatome durch ebenso viele Chloratome ersetzt worden sind. Es geht hieraus hervor, dass das Hydrocinchonin eine grössere Affinität zu Chlor als zu Salpetersäure besitzt, wie dies ja auch das Cinchonin zeigt, welches wohl zwei Wasserstoffatome gegen Chlor, dagegen keines gegen die Gruppe (NO₂) austauschen kann.

Das in der Verbindung enthaltene Chlor scheint ziemlich fest gebunden zu sein, wenigstens ist dasselbe aus der alkoholischen Lösung der Substanz durch salpetersaures Silber nicht ausscheidbar.

Der besprochene Körper, welcher als sechsfach gechlortes Hydrocinchonin bezeichnet werden kann, ist jedoch nicht das einzige durch Einwirkung von Chlor auf unkrystallisirbares Hydrocinchonin entstehende Produkt, sondern es bildet sich hierbei neben dem Hydrocinchonin-Derivat auch noch ein Spaltungsprodukt desselben, dessen Entstehung eben so interessant als schwer zu deuten ist. — Wird die oben erwähnte gechlorte Flüssigkeit behufs der Fällung des sechsfach gechlorten Hydrocinchonins mit Wasser versetzt, so macht sich sofort ein eigenthümlicher aromatischer Geruch bemerkbar, welchen Ersteres in reinem Zustande nicht zeigt. Er rührt von einer in geringer Quantität beigemengten flüchtigen krystallinischen Substanz her, welche von dem nicht flüchtigen gechlorten Hydrocinchonin durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht getrennt werden kann. Da jedoch bei dieser Trennungsweise letzteres zu einer schwarzen Masse zusammenbackt, hierbei den flüchtigen Körper offenbar einhüllt und daher ein sehr langes Destilliren nothwendig ist, so ist die wiederholte Behandlung des Gemenges beider Körper mit Aether, in welchem nur der flüchtige sich löst, vorzuziehen. Es ist hierbei nur darauf zu achten, dass der angewendete Aether frei von Alkohol ist, weil sonst das Gemenge zusammenbackt und so die Extraction sehr erschwert. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten eine Krystallmasse, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht und vollkommen gereinigt werden kann. Man erhält so die Verbindung in weissen Krystallflocken, welche in Alkohol sehr leicht, in Aether etwas schwerer, in Wasser aber nicht löslich sind, letzterem jedoch ihren Geruch verleihen. Aus ihren Lösungsmitteln krystallisirt die Substanz sehr leicht in feinen Nadeln, welche den Schmelzpunkt bei 135° zeigen. — Man erhält auf angegebene Weise ungefähr den 10. bis 15. Theil vom Gewicht des angewendeten Hydrocinchonins an diesem flüchtigen Körper, welche Ausbeute jedoch, wie es scheint, durch längere Einwirkung des Chlors nicht vermehrt wird.

304 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Verbrennung:

0,3138 Grm. Substanz gaben 0,0651 H₂O und 0,5192 CO₂, entspr. 2,39 p.C. H und 45,12 p.C. C.

Chlorbestimmung:

0,1173 Grm. Substanz gaben 0,2284 AgCl, entspr. 48,16 p.C. Cl

Stickstoffbestimmung:

0,2165 Grm. Substanz gaben bei 15,4° und 758,5 Mm. 11,3 Co. N, entsprechend 5,04 p.C. N.

Diese Zahlen ergeben für die Körper die Formel C₁₁H₇Cl₄N. Berechnet: C—44,74 p.O.; H—2,37 p.C.; N—4,74 p.C.; Cl—48,18 p.C. Gefunden: C—46,12 p.C.; H—2,29 p.C.; N—5,04 p.C.; Cl—48,16 p.C.

Die angegebene Formel ist die des vierfach gechlorten Cryptidins; (eines Homologen des Chinolins, von der Zusammensetzung C₁₁H₁₁N). — Auf welche Weise dieser Körper entsteht, muss ich bis jetzt noch unentschieden lassen. Entweder findet bei der Behandlung des Hydrocinchonins mit Chlor theilweise eine tiefere gehende Zersetzung statt und halte ich dies für das Wahrscheinlichste, oder ist der Grund der Spaltung schon bei der Darstellung und Bildung des unkrystallisirbaren Hydrocinchonins zu suchen, worauf dessen eigenthümlicher, wenn auch sehr schwacher Geruch hinweisen würde. Versuche, die zu diesem Zwecke angestellt wurden, ergaben aber ein negatives Resultat, indem auf keine Weise direkt aus dem Hydrocinchonin ein flüchtiger, chinolinartiger Körper abgeschieden werden konnte, so dass das Vorhandensein eines solchen in jenem in hohem Grade unwahrscheinlich ist.

Jedenfalls involvirt aber die Entstehung des gechlorten Cryptidins auf genanntem Wege den Schluss, dass im Cinchonin ein Radikal mit 11 Kohlenstoffatomen enthalten sein muss. Ausserdem beweist sie die nahe Beziehung der Körper der Chinolinreihe zum Cinchonin, welche bis jetzt sich nur aus dem Grunde vermuthen liess, weil bei der trockenen Destillation von Cinchonin (und fast aller nicht flüchtiger Alkaloide) mit Kalihydrat die sogenannten Chinolinbasen entstehen, während die Bildung einer derselben auf angegebenem Wege keine andere als die genannte Deutung zulässt. —

Verhalten des unkrystallisirbaren Hydrocinchonins gegen c) Bromäthyl.

Wie schon bei der Besprechung des krystallisirten Hydrocinchonins $C_{20}H_{26}N_2O$ erwähnt wurde, bietet die Behandlung der Wasserstoffadditionsproducte des Cinchonins mit Bromäthyl ein besonderes Interesse dar. Ich unterwarf daher das unkrystallisirbare Hydrocinchonin ebenfalls der Einwirkung des Bromäthyls und zwar in der Weise, dass ich beide Körper in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitze. Die hierbei entstehende amorphe Masse ist, wie erwartet, in Wasser vollständig löslich, Beweis, dass sich aus der Basis ein Salz gebildet hat. Diese Lösung reagirt stark sauer, Ammoniak fällt daraus einen weissen, anfangs erdigen Niederschlag, welcher jedoch beim Abfiltriren, vermuthlich in Folge des oxydirenden Einflusses der Luft, sich zu bräunen und zusammen zu backen anfängt.

Da weder das Salz noch die daraus abgeschiedene Basis zur Krystallisation gebracht werden konnte, und die Fällbarkeit des ersteren durch Alkalien zeigte, dass die Aethylirung noch keine vollständige war, so wurde von einer Analyse dieser Körper abgesehen und die aus dem Salze gefällte Basis aufs Neue der Behandlung mit Bromäthyl unterworfen. In der That entstand auch hierbei wiederum ein Salz, was aus der Löslichkeit des entstandenen Productes in Wasser geschlossen werden muss. — Dasselbe ist jedoch ebenfalls nicht krystallisirbar; beim Versetzen seiner Lösung mit Ammoniak verhält es sich ebenso wie das besprochene Diäthylcinchonindibromid, indem erst nach längerer Zeit eine Dunkelfärbung und eine amorphe Ausscheidung stattfindet.

Da, wie gezeigt, alle aus dem unkrystallisirbaren Hydrocinchonin durch Einwirkung des Bromäthyls erhaltenen Substanzen nicht in analysirbarem Zustande erhalten werden konnten, so versuchte ich, aus dem letztgenannten, durch zweimalige Anwendung des Bromäthyls aus dem Hydrocinchonin erhaltenen Salz, durch Nitrirung ein ana-

306 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

lysirbares Derivat zu erhalten, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass die im Hydrocinchonin durch die Gruppe (NO_2) ersetzbaren Wasserstoffatome, auch in den äthylirten Derivaten dieselbe Eigenschaft besitzen würden. In der That ist dies auch der Fall. — Behandelt man nämlich das zuletzt besprochene Salz mit concentrirter Salpetersäure, so resultirt ein Nitroderivat, welches ebenso wie das direkt aus dem Hydrocinchonin dargestellte sich nur in concentrirten Säuren löst und aus solcher Lösung durch Wasserzusatz als gelber Niederschlag gefällt wird. Es besitzt auch in seinem sonstigen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Jenem, nur brennt es beim Erhitzen etwas weniger rasch ab und wird auch durch Ammoniak nicht roth gefärbt, was neben der Zusammensetzung das grösste Unterscheidungsmerkmal sein dürfte.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Verbrennung:

0,4390 Grm. Substanz gaben 0,2190 H_2O und 0,7044 CO_2 , entsprechend 5,64 p.C. H und 43,75 p.C. C.

Brombestimmung:

0,3326 Grm. Substanz gaben 0,1658 AgBr, entsprechend 21,14 p.C. Br.

Stickstoffbestimmung:

0,1959 Grm. Substanz gaben bei $19,5^\circ$ und 754,5 Mm. 18,5 Cm. N, entsprechend 10,72 p.C. N.

Dies ergiebt für den Körper die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_9\text{Br}_2$, welche nach der Entschungsweise desselben $\text{C}_{20}\text{H}_{22}(\text{C}_2\text{H}_5)_4(\text{NO}_2)_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Br}_2$ geschrieben werden muss. Dieselbe verlangt:

Berechnet: C—43,86 p.C.; H—5,48 p.C.; N—10,96 p.C.; Br—20,89 p.C.

Gefunden: C—43,75 p.C.; H—5,64 p.C.; N—10,72 p.C.; Br—21,14 p.C.

Obwohl bei der Darstellung dieser Nitroverbindung aus dem Hydrocinchonin die intermediären Producte, ihrer Eigenschaften wegen, nicht analysirt werden konnten, so kann man doch den Verlauf der genannten Reactionen sich leicht erklären.

Bei der Behandlung des Hydrocinchonins $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ mit Bromäthyl muss durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch zwei Atome Aethyl zunächst die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{26}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HBr}$ entstehen; die aus die-

sem Salze durch Ammoniak gefällte Basis wird dann die Formel $C_{20}H_{26}(C_2H_5)_2N_2O$ besitzen. Wird diese wiederum mit Bromäthyl behandelt, so muss ein Ammoniumsalz von der Formel $C_{20}H_{26}(C_2H_5)_2N_2O + 2(C_2H_5Br)$ resultiren, welches durch Ammoniak nicht mehr gefällt werden kann. In dieser Verbindung erweisen sich nun vier Wasserstoffatome durch (NO_2) ersetzbar und die resultirende Nitroverbindung muss nach der Formel $C_{20}H_{22}(NO_2)_4(C_2H_5)_4N_2OBr_2$ zusammengesetzt sein, wie dies auch durch die Analyse derselben bestätigt wird. —

Um die Resultate der bis hierher geführten Untersuchung über Cinchonin und verwandte Verbindungen kurz zu wiederholen, so haben die Versuche mit Salzsäure ergeben, dass im Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und wahrscheinlich auch im Chinidin, die Gruppe HO durch Chlor ersetzbar ist, und dass die bei dieser Behandlung entstehenden Körper mit grosser Energie das Chlor festhalten.

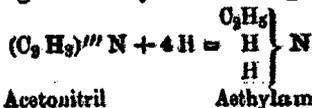
Durch die Eigenschaft des Chlorcinchonids, das Chlor selbst gegen nasirenden Wasserstoff nur unvollkommen auszutauschen, dagegen mit demselben Additionsproducte zu liefern, wurde ich zu der Untersuchung des Verhaltens des Cinchonins gegen nasirenden Wasserstoff veranlasst.

Dieselbe zeigte, dass das Cinchonin fähig ist, sich mit zwei und mit vier Atomen Wasserstoff direct zu verbinden und hierbei sich in Körper umzuwandeln, welche ein resp. zwei durch Aethyl ersetzbare Wasserstoffatome enthalten. Der durch Addition von vier Wasserstoffatomen aus dem Cinchonin entstehende Körper (das unkrystallisirbare Hydrocinchonin) erweist sich als eine stärkere Basis als das Cinchonin und als viel reactionsfähiger als dieses, so dass aus demselben ausser einem Nitroderivat (mit $4NO_2$ Gruppen) und einem Chlorderivat (mit 6 Atomen Cl) sich auch Spaltungsproducte, welche der Chinolinreihe anzugehören scheinen, bilden können.

Das Cinchonin verhält sich demnach nasirendem Wasserstoff gegenüber wie eine Nitrilbase, und so z. B.

308 Zorn: Ueber Cinchonin u. verwandte Verbindungen.

analog dem Acetonitril, welches bekanntlich bei der gleichen Behandlung in Aethylamin übergeht.



Ebenso verhalten sich die aus dem Cinchonin hervorgehenden Wasserstoffadditionsproducte wie secundäre, beziehungsweise primäre Aminbasen, indem sie ein resp. zwei Wasserstoffatome gegen Aethyl austauschen können.

Die Auffassung des Cinchonins als Nitrilbase findet eine weitere Bestätigung durch die Thatsache, dass dasselbe keinen durch Aethyl ersetzbaren Wasserstoff enthält und sich mit Bromäthyl direct zu einer wohlcharakterisirten Ammoniumbase verbindet.

Auf bedeutende Schwierigkeiten stösst man aber bei der Frage, ob hierbei das Cinchonin von dem Typus $\text{R}''' \text{N}$, (wobei R''' ein dreiwertiges stickstoffhaltiges Radikal darstellt) oder von dem Typus $\text{R}^{\text{VI}} \text{N}_2$ abzuleiten ist. Bei der ersten Annahme ist wohl sein Verhalten gegen Bromäthyl, sowie gegen nascirenden Wasserstoff leicht zu erklären, dagegen steht mit derselben die anerkannte Zweisäurigkeit des Cinchonins, sowie die Zusammensetzung der aus seinen Wasserstoffadditionsproducten entstehenden äthylirten Derivaten in Widerspruch; bei der anderen Annahme dagegen müsste sich dasselbe nothwendiger Weise mit zwei Molekülen Bromäthyl zu einem Ammoniumsalz vereinigen, während dies erfahrungsmässig schon mit einem Molekül Bromäthyl stattfindet.

Es ist ersichtlich, dass diese Frage sich jetzt noch nicht entscheiden lässt und erst dann zur Lösung gelangen kann, wenn die Eigenschaften der Nitrile höherer Ordnung und die der sogenannten Amidamine genauer bekannt geworden sind. — Jedenfalls aber dürfte ausser bei den Chinaalkaloiden auch bei den meisten anderen Alkaloiden der genannte Weg der Wasserstoffaddition sich als ein allgemeiner empfehlen, um über die Bindungsverhältnisse des Stickstoffs in denselben einigen Aufschluss zu erhalten, wobei auch noch, nach dem Verhalten des

Cinchonins zu schliessen, von den entstehenden Wasserstoffadditionsproducten eine grössere Zersetzbarkeit und selbst Spaltbarkeit sich erwarten liesse, und behalte ich mir daher dessen Anwendung auf die übrigen Chinaalkaloide einstweilen vor, hoffe aber in Bälde hierüber weitere Mittheilungen machen zu können. —

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Rath Prof. Dr. Kolbe, für das stete Interesse, das er meinen Arbeiten erwiesen und seinen Rath, mit dem er mich jederzeit unterstützt hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ueber Nitrocarbol;

von

Dr. Reinhard Preibisch.

Da die in der Fettreihe bekannten Salpetrigsäureäther, mit reducirenden Mitteln behandelt, in Ammoniak und die betreffenden Alkohole zerfallen und somit nicht den eigentlichen Nitroverbindungen, die durch Wasserstoff nascens in Aminbasen übergehen, zugerechnet werden können, so beschränkte sich bis vor Kurzem die genaue Kenntniss eigentlicher in die Fettreihe gehöriger Nitroverbindungen auf das Chlorpikrin und das Nitroform mit den diesen nahe stehenden Körpern, und auf die Derivate des Acetonitrils. Alle diese Verbindungen entstehen nach complicirten Reactionen. Eine allgemein gültige Methode zur Einführung der Nitrogruppe, wie wir eine solche für die aromatische Reihe besitzen, war für die Fettreihe nicht bekannt.

Kolbe¹⁾ und Victor Meyer²⁾ gaben zuerst Methoden an, nach denen Nitroverbindungen der Fettreihe erhalten werden können: Kolbe stellte das Nitrocarbol durch Erhitzen von monochloressigsäurem Kali mit salpe-

¹⁾ Dies Journ. [2] 5, 427.

²⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 1872, S. 399.

trigsaurem Kali dar, und Victor Meyer gelangte durch Behandeln von Jodäthyl mit salpetrigsaurem Silber zur Gewinnung des Nitroäthers.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe habe ich mich speciell mit der Untersuchung des Nitrocarbols beschäftigt. Im Folgenden theile ich die Ergebnisse derselben mit.

I. Darstellung des Nitrocarbols.

Zur Darstellung der für die folgenden Versuche nöthigen Menge Nitrocarbol werde das von Kolbe angegebene Verfahren in Anwendung gebracht und 1 Theil monochloressigsaures Kali mit 3 Theilen salpetrigsaurem Kali erhitzt. Bei den verschiedenen Operationen, die ich nach dieser Methode anstellte, zeigte sich, dass es in Bezug auf die Ausbeute an Nitrocarbol ziemlich gleichgültig ist, ob die beiden Salze in möglichst concentrirter oder in stark verdünnter wässriger Lösung angewendet werden. Bei der Reaction tritt nur im ersteren Fall ein heftiges Aufschäumen und Steigen der Masse ein, bei Anwendung eines verdünnten Gemisches ist dieses Schäumen weniger bedeutend. Es dürfte sich demnach ein verdünntes Gemisch der beiden Salze zur Darstellung des Nitrocarbols empfehlen.

Ein Unterschied aber, in Bezug auf die Ausbeute an Nitrocarbol findet statt, je nachdem man mit grösseren oder kleineren Portionen arbeitet. Bei Anwendung von etwa 100 Grm. Monochloressigsäure ergiebt sich als Ausbeute nahezu die Hälfte der berechneten Menge Nitrocarbol, bei Anwendung von etwa 250—300 Grm. Monochloressigsäure kann hingegen nur auf $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge gerechnet werden.

Es sei übrigens bemerkt, dass das Gemisch der Salze selbst in sehr verdünntem Zustande sich selbst überlassen, nach Verlauf einiger Stunden anfängt sich zu bräunen und sich mit der Zeit ebenso schwarz färbt, wie bei der Darstellung des Nitrocarbols selbst. Auch hierbei tritt deutlich der dem Nitrocarbol eigenthümliche Geruch auf.

Wenn sich bei der Darstellung des Nitrocarbols nach dem Erhitzen die Masse stark gebräunt hat, tritt sehr bald eine lebhaftige Kohlensäureentwicklung ein, die Masse färbt sich schwarz, die Temperatur steigt schnell auf 105°, und es destillirt bei dieser Temperatur das Nitrocarbol mit Wasser über. Es ist zweckmässig, das Destillat nicht lange stehen zu lassen, sondern das Oel desselben recht bald auf dem Scheidetrichter von dem mitdestillirten Wasser zu trennen, die bei jedesmaliger Operation erhaltenen Mengen Wasser zu sammeln und dieselben dann schliesslich einer Destillation für sich zu unterwerfen. Aus diesem Wasser wird noch eine solche Menge Nitrocarbol gewonnen, dass sich die Destillation sehr wohl lohnt.

Das Nitrocarbol wird über Chlorcalcium getrocknet. Zwischen 101° und 102° ist sein Siedepunkt constant.

Die Einbusse, die bei der Darstellung des Nitrocarbols an solchem immer zu beobachten war, und hiermit zusammenhängend, die schwarze Färbung, die das Gemisch der Salze bei der Operation stets annahm, führten mich zu der Vermuthung, dass sich hierbei Ammoniak oder Ammoniaksalze, die dem Nitrocarbol gegenüber ein ähnliches Verhalten zeigen, bilden müssten. Ich fuhr deshalb, nach Beendigung der Reaction, mit dem Erhitzen der Masse fort und fand, nachdem ich gegen drei Stunden lang ein mässiges Sieden unterhalten hatte, nach dem Erkalten das Kühlrohr mit schönen, weissen Krystallnadeln besetzt. Diese Krystallnadeln entwickelten, mit Säuren behandelt, Kohlensäure und hatten, der Analyse unterworfen, die Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks:

0,548 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0,2425 Grm. Platin.

Berechnet für $2(\text{NH}_3 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$:

44,17 p.C. Pt

Gefunden:

44,25 p.C. Pt.

II. Chemisches Verhalten des Nitrocarbols.

a) gegen Ammoniak. Da in einem Moleküle Nitrocarbol plus einem Moleküle Ammoniak gerade auf die Moleküle von Harnstoff plus Wasser enthalten sind, und sich unter dem Mikroskope bald nach dem Zusammen-

bringen eines Tropfens Ammoniak mit Nitrocarbol wohl ausgebildete Krystalle zeigten, so konnte gehofft werden, durch Einwirkung des Ammoniaks auf Nitrocarbol zu interessanten Verbindungen zu gelangen. Leider waren sämtliche zur Erlangung eines Ammoniaksalzes eingeschlagene Wege ohne Erfolg, da das Nitrocarbol mit den Ammoniaklösungen sehr bald weitere Zersetzung erleidet. Verdünntes und starkes wässriges Ammoniak lösen das Nitrocarbol fast gleich leicht auf, färben sich aber damit nach kurzer Zeit tief schwarz unter Abscheidung von Kohle. Bringt man Nitrocarbol mit trockenem Ammoniakgas in einem Cylinder zusammen, so tritt keine Reaction ein, das Nitrocarbol bleibt unverändert. Giebt man Alkohol in den Cylinder, so löst sich das Nitrocarbol darin auf, man erhält aber, weder beim Eindampfen, noch unter dem Exsiccator die gewünschte Ammoniakverbindung. Es gelang mir nur, auf die Weise Krystalle zu erhalten, dass ich zu dem Gemisch von Nitrocarbol und alkoholischem Ammoniak einige Tropfen Wasser brachte und die Flüssigkeit unter dem Exsiccator sich selbst überliess. Hierbei resultirten allerdings feine Krystallnadeln, aber auch sie waren bräunlich gefärbt und konnten nur in verhältnissmässig so geringen Mengen gewonnen werden, dass zur Darstellung einer für die Analyse hinreichenden Menge schon beträchtliche Quantitäten Nitrocarbol hätten angewendet werden müssen. Ausserdem erlitten diese Krystalle beim Aufbewahren in einem wohl verschlossenen Röhren sehr bald vollkommene Zersetzung.

Weitere Versuche mit Anilin zur Darstellung dieses Ammoniaksalzes führten ebenfalls zu keinem günstigen Resultate.

b) Verhalten des Nitrocarbols gegen Wasserstoff in *statu nascendi*. Als eigentliche Nitroverbindung musste das Nitrocarbol, mit reducirenden Mitteln behandelt, in Methylamin übergehen. Das Nitrocarbol wurde mit Eisenfeilspänen, Essigsäure und Wasser so lange bei aufsteigendem Kühler erhitzt, bis sämtliches Oel verschwunden war. Bei der Destillation der Flüssigkeit mit

Kalilauge entwickelte sich dann ein dem Ammoniak ähnlich riechendes, mit gelblicher Flamme brennbares Gas. Dasselbe wurde theils direct in Salzsäure aufgefangen, theils mit Wasserdämpfen abdestillirt. Das Destillat reagirte stark alkalisch und gab, mit Salzsäure und Platinchlorid behandelt, einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag von gelben glänzenden Blättchen. Mit Kobaltsolution gab es ferner einen Niederschlag, der sich, zum Unterschiede von dem durch Ammoniak in Kobaltsolution entstehenden, im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder löste: Eigenschaften also, die für das Auftreten von Methylamin sprechen. Zur Analyse wurde das durch directes Auffangen des Gases in Salzsäure gewonnene Product verwendet.

0,0655 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0,027 Grm. Platin.

Berechnet für $2(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N H}_2 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$

41,56 p.C. Pt

Gefunden:

41,37 p.C. Pt.

c) Verhalten des Nitrocarbols gegen alkoholische Natronlauge. Wässrige und alkoholische Kalilauge wirken auf Nitrocarbol zersetzend ein. Durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Nitrocarbol entsteht die Verbindung $\text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{NO}_2$, Natriumnitrocarbol. Ich war mit der Analyse dieses Salzes beschäftigt, als mir die von Victor Meyer veröffentlichte Beschreibung der Darstellung desselben Körpers¹⁾ zu Augen kam. Ich erwähne deshalb hier nur, mit Uebergang der verschiedenen Reactionen, die das Natriumnitrocarbol auszeichnen, eine Methode, nach welcher dasselbe in grösseren Mengen schnell und rein gewonnen werden kann. Hiernach wird die alkoholische Lösung des Nitrocarbols mit alkoholischer Natronlauge gefällt, der Niederschlag bald auf das Filter der Luftpumpe gebracht, einmal mit Alkohol ausgewaschen und dann schnell zwischen Filtrirpapier getrocknet. Es ist rathsam, bei der Darstellung dieses Natriumsalzes nicht allzugrosse Mengen von Nitrocarbol auf einmal in Arbeit zu nehmen, weil sich das Salz in feuchtem Zu-

¹⁾ Ber. Berl. Chem. Ges. 1872, S. 517.

stande an der Luft sehr bald gelblich färbt. Alkoholische CurcumaLösung erzeugt mit Natriumnitrocarbol eine intensiv rothe Färbung; eine Reaction, die auch bei Anwendung von höchst geringen Mengen dieses Salzes noch deutlich genug hervortritt, um als charakteristisch für dasselbe gelten zu können.

Die Einwirkung des Natriumnitrocarbols auf Säurechloride ist äusserst heftig. Zu diesen Versuchen, die in der Absicht angestellt wurden, Nitroacetone zu gewinnen, wurden Essigsäure- und Benzoësäurechlorid in Anwendung gebracht. Verschiedene Versuche aber in dieser Richtung, auf verschiedene Weise ausgeführt, gaben nicht die gewünschten Resultate.

Durch Einwirkung von Brombenzol auf Natriumnitrocarbol sollte ferner eine dem Nitrotoluol isomere Verbindung entstehen. Auch diese Versuche führten nicht zum erwünschten Ziele. Die Reaction des Brombenzols auf das Natriumnitrocarbol ist allerdings ziemlich heftig, und bei der nachherigen Destillation wurden auch im Destillate zwei über einander stehende Flüssigkeitsschichten erhalten, die Mengen aber der oberen Schicht, die unterhalb 154° übergieng, waren stets, trotzdem beträchtliche Quantitäten Brombenzol und Natriumnitrocarbol angewandt wurden, so gering, dass dieselben einer selbständigen Behandlung nicht unterzogen werden konnten.

Ueberhaupt scheint das Natriumnitrocarbol den Erwartungen, die von Anfang an an dasselbe als Ausgangspunkt einer ganzen Reihe interessanter Verbindungen gestellt wurden, nicht entsprechen zu wollen. Es hat dies unstreitig darin seinen Grund, dass dieses Salz nur sehr wenig beständig ist und selbst schon bei Temperaturen unter 100° leicht vollkommene Zersetzung erleidet.

d) Verhalten des Nitrocarbols gegen Chlor, Brom und Salpetersäure. Eigenthümlich ist das Verhalten des Nitrocarbols gegenüber den Elementen Chlor und Brom. Mit diesen tritt es nicht, wie man erwarten sollte, in directe Reaction, selbst wenn es lange Zeit mit ihnen in directem Sonnenlichte in Berührung gehalten

wird. Substitutionsproducte können also auf diese Weise nicht dargestellt werden.

Eine Portion Nitrocarbol, die mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wochenlang gemischt gewesen war, explodirte äusserst heftig bei der Destillation.

e) Verhalten des Nitrocarbols gegen Chlorkalk. Nitrocarbol wirkt auf Chlorkalk energisch ein und bildet damit Monochlornitrocarbol, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$. Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht nach folgendem Verfahren: Man rühre in einer Retorte 10 Theile Chlorkalk mit Wasser zu einem dünnen Brei an und bringe hierzu 1 Theil Nitrocarbol. Nach dem Mischen tritt sofort, ohne dass man zu erhitzen nöthig hat, eine lebhafte Gasentwicklung ein, der Chlorkalk schwärzt sich, das Gemisch geräth ins Sieden, und es destillirt mit Wasser ein stechend riechendes, Nase und Augen stark reizendes Oel über, von welchem die Analyse die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ ergab. Man trennt das Oel auf dem Scheidetrichter von dem mitdestillirten Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und erhält so das Monochlornitrocarbol als eine constant bei 98° siedende, wasserhelle Flüssigkeit.

- 1) 0,281 Grm. gaben 0,346 Grm. AgCl.
- 2) 0,4045 Grm. gaben 0,093 Grm. H_2O und 0,188 Grm. CO_2 .
- 3) 0,946 Grm. gaben 14,74 p.C. N.

Berechnet für $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$:		Gefunden:
1C . 12	= 12,57 p.C. C,	12,61 p.C. C.
2H . 2	= 2,09 „ H,	2,22 „ H.
1Cl . 35,5	= 37,17 „ Cl.	37,23 „ Cl.
1N . 14	= 14,66 „ N,	14,74 „ N.
2O . 32	= 33,51 „ O.	
95,5		100,00

Das Monochlornitrocarbol ist ein in Wasser untersinkendes Liquidum von höchst stechendem, dem des Chlorpikrin sehr ähnlichem Geruch, welches nicht mehr, wie das Nitrocarbol, die Eigenschaft zu brennen besitzt.

Sein Siedepunkt liegt, was als Ausnahme von der für

die Siedepunkte der Chlorsubstitutionsproducte geltenden Regel anzusehen ist, niedriger als der des Nitrocarbols.

Wird das Monochlornitrocarbol mit alkoholischem Ammoniak, worin es löslich ist, im Ueberschuss behandelt, so färbt sich diese Lösung rasch bräunlich, und unter dem Exsiccator setzen sich Krystallwürfel ab, die, mit Natronlauge behandelt, Ammoniak entwickeln und mit Platinchlorid einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag von Platinsalmiak ergeben.

f) Verhalten des Nitrocarbols gegen Bromkalk. Auf analoge Weise wie das soeben beschriebene Chlorsubstitutionsproduct des Nitrocarbols erhalten war, wurde versucht, Bromsubstitutionsproducte des Nitrocarbols mit Hilfe von Bromkalk darzustellen. Die Reaction des Nitrocarbols auf Bromkalk ist aber eine derartige, dass es nur höchst schwierig gelingt, eine einigermaßen genügende Menge eines Destillates zu erhalten, da bei Anwendung von wenig Wasser die Reaction zu stürmisch verläuft, und bei Anwendung von so viel Wasser, dass dasselbe mit dem Bromkalk einen Brei bildet, nur eine äusserst geringe Menge eines Destillates gewonnen wird. Durch öfters wiederholte Operationen gelang allerdings die Herstellung eines Destillates, dessen grösster Theil bei 103° überging und sich als bromhaltig erwies, mit dessen Zusammensetzung für ein reines Bromsubstitutionsproduct aber die bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht in Einklang zu bringen waren.

g) Verhalten des Nitrocarbols gegen Phosphorsäureanhydrid und gegen Schwefelsäure. Phosphorsäureanhydrid wirkt auf Nitrocarbol, selbst beim Erhitzen, nicht ein.

Verdünnte und concentrirte Schwefelsäure sind ebenfalls ohne Einwirkung auf Nitrocarbol, rauchende Schwefelsäure hingegen, sowie wasserfreie Schwefelsäure wirken energisch auf dasselbe ein: Bei Anwendung der ersteren erzeugt ganz gelindes Erhitzen des Gemisches eine heftige Reaction, bei Anwendung der wasserfreien Schwefelsäure genügt schon die Wärme der Hand, um die Bildung der

hierbei auftretenden weissen Nebel und ein starkes Aufschäumen zu bewirken. Das Endproduct beider Reactionen ist dasselbe. Es ist deshalb, der verschiedenen Nachtheile halber, die sich bei Anwendung von wasserfreier Schwefelsäure nicht umgehen lassen, gerathen, die Operation mit rauchender Schwefelsäure vorzunehmen. Bei Anwendung von Schwefelsäureanhydrid ist einestheils die Reaction so heftig, dass man durch Springen der Gefässe, selbst wenn von Anfang an gut gekühlt wird, bedeutende Verluste in Kauf nehmen muss, und andertheils hat man dabei noch den Nachtheil, dass die Mengen, die man in Reaction treten lassen will, nicht mit hinreichender Genauigkeit abgemessen werden können, so dass dann, bei einem grösseren Ueberschusse von wasserfreier Schwefelsäure, die Trennung derselben von dem resultirenden Endproduct eine lästige Arbeit wird.

Als das am sichersten zum Ziele führende Verfahren habe ich das folgende erkannt:

Man bringt in eine Retorte, die mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung steht, gleiche Volumina Nitrocarbol und rauchende Schwefelsäure und mischt dieselben innig durch Schütteln. Das Gemisch wird nun auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Die Wärmequelle kann dann unterbrochen werden, da die Reaction, einmal begonnen, von selbst zu Ende verläuft. Ist dies geschehen, so bringt man das jetzt ganz dickflüssig gewordene Gemisch in eine Schale und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis der stechende Geruch der schwefligen Säure verschwunden ist. Man vermeide, grössere Mengen von Nitrocarbol auf einmal in einer Operation zu verwenden, da sonst die Steigerung der Temperatur, die sehr plötzlich eintritt, zu bedeutend wird. Bei einem Versuche, zu welchem 3 Grm. Nitrocarbol angewendet wurden, stieg die Temperatur während der Reaction sehr schnell auf 130°. Um grössere Quantitäten der resultirenden Masse zu erhalten, wiederholt man die Operation einige Male mit kleinen Portionen und behandelt dann dieselben zusammen nach der ange-

gegebenen Weise, um zunächst die schweflige Säure zu entfernen. Hierauf bringt man die dickflüssige Masse unter starkem Umrühren nach und nach in ein Alkohol-Aether-Gemisch. In diesem erstarrt sehr bald die vorher dickflüssige Masse und setzt sich krystallinisch ab. Diese Krystalle werden auf ein Filter gebracht, mit dem Alkohol-Aether-Gemisch, worin sie nur sehr wenig löslich sind, ausgewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet. Erscheinen sie noch nicht hinlänglich weiss, so löst man sie in Wasser, filtrirt die Lösung und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Aus dem concentrirten Filtrat kann dann durch Zusatz von Alkohol die fragliche Substanz in schneeweissen glänzenden Krystallnadeln vollkommen rein abgeschieden werden.

Krystalle, auf diese Weise erhalten, gaben folgende Reactionen:

Sie sind unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer, vermag jedoch nicht aus kohlensauen Salzen die Kohlensäure vollkommen in der Kälte auszutreiben.

Chlorbarium und essigsäures Blei erzeugen damit weisse Niederschläge von schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Blei.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt eine weisse Fällung; auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung Silber aus.

Chromsaures Kali bewirkt in der wässrigen Lösung ebenfalls lebhafte Gasentwicklung und macht den Geruch nach Untersalpetersäure auftreten. Rothe Dämpfe wurden hierbei nicht beobachtet, dieselben traten aber auf, als zu dem unter Wasser aufgefangenen Gase Sauerstoff gebracht wurde.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle ohne Gasentwicklung auf.

Concentrirte Salpetersäure erzeugt mit ihnen Gasentwicklung. — In Natronlange ist die Substanz unter Auftreten eines deutlich wahrnehmbaren Ammoniakgeruchs löslich.

In concentrirtem Ammoniak löst sie sich ohne merkliche Veränderung leicht auf.

Sie schmilzt und zersetzt sich unter stürmischer Gasentwicklung bei 140°. Die geschmolzene Masse krystallisirt nach dem Erkalten wieder in schönen langen Krystallnadeln aus.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab auffallender Weise die vollkommene Abwesenheit von Kohlenstoff und einen verhältnissmässig reichen Gehalt an Wasserstoff und Stickstoff. Aus der Abwesenheit des Kohlenstoffs musste geschlossen werden, dass derselbe entweder als Kohlensäure oder als Kohlenoxyd aus dem Nitrocarbol ausgehien war. Ein qualitativer Versuch, der deshalb mit besonderer Rücksichtnahme auf die bei der Reaction entstehenden Gase angestellt wurde, überzeugte mich von dem Nichtauftreten von Kohlensäure, liess hingegen die Bildung von schwefliger Säure als sicher annehmen und ferner, aus der Eigenschaft der Brennbarkeit der hierbei auftretenden Gase, die Anwesenheit von Kohlenoxyd erkennen. Ein mit den aufgefangenen Gasen angestellter quantitativer Versuch ergab in der That neben schwefliger Säure, die hierbei als secundäres Produkt angesehen werden muss, die Anwesenheit von reinem Kohlenoxyd.

I.	Beob. Volumen	Temperatur.	Barometer.	Quecks. Säule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	124,6	22,1	750,2	385,0	89,82
Nach Zul. von O (feucht) . .	173,55	22,3	749,3	385,9	63,01
Nach Zul. von Luft (feucht).	264,9	21,8	747,0	244,5	118,49
Nach Verpuffung (feucht) . .	292,15	21,9	747,8	276,9	97,01
Nach Abs. der CO ₂ (trocken)	157,8	21,6	752,2	351,4	58,61
Nach Zul. von H (trocken) . .	257,15	22,1	752,2	252,0	119,00
Nach Verpuffung (feucht) . .	194,95	22,2	752,1	313,9	74,42

II.	Beob. Volumen	Temperatur.	Barometer.	Quecks. Säule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	107,7	21,7	752,1	402,2	32,98
Nach Zul. von Luft (feucht).	285,05	22,3	753,0	274,1	99,72
Nach Zul. von O (feucht) . .	294,3	22,4	753,1	214,6	141,00
Nach Verpuffung (feucht) . .	269,8	22,4	753,1	289,3	122,81
Nach Abs. von CO ₂ (trocken)	312,8	21,3	755,5	296,3	90,65

Durch KHO waren aus dem Gase vorher 12,5 p.C. SO₂ absorbiert. Das von SO₂ befreite Gas bestand demnach aus CO und kleinen Mengen H, und zwar in 100 Theilen aus:

	8,6 p.C. H und	90,4 p.C. CO.
	Berechnet:	Gefunden:
I. Verbranntes Vol.	39,82	39,62
CO ₂	33,40	33,42
Contraction	31,38	21,48
Verbrauchter O	19,91	20,28
II. Verbranntes Vol.	32,98	32,98
CO ₂	31,82	32,16
Contraction	17,65	18,19

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe gefunden:

- 1) 0,3185 Grm. gaben 0,1435 Grm. H₂O = 5,02 p.C. H,
- 2) 0,4122 Grm. gaben 0,189 Grm. H₂O = 5,09 p.C. H,
- 3) 0,3648 Grm. gaben 0,167 Grm. H₂O = 5,21 p.C. H.

Die Schwefelbestimmung, ausgeführt durch Schmelzen der Substanz mit einem Gemisch von 3 Theilen kohlen-saurem Natron mit 4 Theilen salpetersaurem Kali und nachherigem Fällen mit Chlorbarium, führte zu folgenden Resultaten:

- 4) 0,506 Grm. gaben 0,799 Grm. schwefelsauren Baryt,
 - 5) 0,4094 Grm. gaben 0,691 Grm. schwefelsauren Baryt,
- entsprechend: Für 4) 20,26 p.C. S und für 5) 20,93 p.C. S.

Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung endlich lieferten:

- 6) 0,5595 Grm. 80 Cc. N bei 9° und 768 Mm. Barometerstand = 17,01 p.C. N.

7) 0,8565 Grm. 51 Co. N bei 9° und 788 Mm. Barometerstand
= 17,02 p.C. N,

8) 0,4125 Grm. 81 Co. N bei 22° und 752 Mm. Barometerstand
= 16,56 p.C. N,

so dass im Mittel für die Zusammensetzung gefunden wurde: 5,10 p.C. H, 20,05 p.C. S und 16,86 p.C. N, woraus sich die empirische Formel $SN_2H_8O_6$ berechnet.

Berechnet für $SN_2H_8O_6$:		Gefunden:							
		4.	6.	1.	5.	7.	2.	8.	3.
1 S	32 = 19,51 p.C. S	20,06		20,08		—			
2 N	28 = 17,07 p.C. N	17,01		17,02		16,56			
8 H	8 = 4,98 p.C. H	5,02		5,09		5,21			
6 O	96 = 58,54 p.C. O								
	164 100,00								

Die Verbindung $SN_2H_8O_6$ ist ausgezeichnet durch ihr Krystallisationsvermögen, welches sie in wohl ausgebildeten zolllangen Krystallen auftreten lässt.

Für ihre Entstehungsweise nehme ich an, dass, da ausser der bedeutenden Gasentwicklung, die das Auftreten des Kohlenoxyds verursacht, noch beträchtliche Mengen dicker, weisser Nebel entstehen, die von dem aus der rauchenden Schwefelsäure sich abspaltenden Schwefelsäureanhydrid herrühren müssen, die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:



Das Nitrocarbol wird also hierbei in der Weise zer setzt, dass Kohlenoxyd austritt, und Stickoxyd und Wasserstoff hierdurch in dem für die Bildung von Hydroxylamin nöthigen Mengenverhältnisse frei werden. Das gebildete Hydroxylamin vereinigt sich direct mit der Schwefelsäure zu dem von W. Lossen¹⁾ dargestellten schwefelsauren Hydroxylamin, $(NH_2O)_2SH_2O_4$.

Ist diese Annahme richtig, so muss die Verbindung $SN_2H_8O_6$ mit Basen schwefelsaure Salze liefern, und aus ihr müssen andere Hydroxylaminverbindungen sich darstellen lassen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 8, Supplementbd. 8. 220.

Zunächst wurde ihr Verhalten Basen gegenüber aufgeklärt. Sie bildet mit Basen, wie bereits oben erwähnt, Salze, die mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen die grösste Aehnlichkeit in Aussehen und Reactionen zeigen. Um die vermuthete Identität ihrer Salze mit denen der Schwefelsäure festzustellen, wurde der durch directe Fällung mit Chlorbarium erzeugte Niederschlag quantitativ bestimmt. Derselbe wurde auf einem ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gewogen, gegläht und wieder gewogen:

0,2945 Grm. lieferten hierbei 0,4815 Grm. Niederschlag vor dem Glühen und 0,425 Grm. nach dem Glühen, mithin, auf schwefelsauren Baryt berechnet,
20,05 p.C. S und 19,72 p.C. S.

Es resultiren also hier Zahlen, die mit den für den Schwefelgehalt nach dem Glühen mit kohlen-saurem Natron und salpetersaurem Kali erhaltenen Zahlen und besonders mit dem für die Formel $\text{SN}_2\text{H}_3\text{O}_6$ geforderten Werthe — 19,51 p.C. S — hinreichend genau übereinstimmen, um zu zeigen, dass sämmtlicher Schwefel der Verbindung durch Chlorbarium als schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird.

Um ferner die Identität des Bleisalzes mit dem schwefelsauren Bleioxyd darzuthun, wurden in einem Tiegel abgewogene Mengen des Salzes mit concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen und abgedampft.

- 1) 0,168 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,167 Grm.
 - 2) 0,219 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,217 Grm.
- wornach sich für 1) 67,86 p.C. Pb und
für 2) 67,58 p.C. Pb berechnen; das schwefelsaure Bleioxyd, SO_4Pb , verlangt 69,81 p.C. Pb.

Das erhaltene Bleisalz löst sich spurweise in Wasser, vollkommen dagegen in heisser concentrirter Salzsäure und in einer kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, ist also auch in seinen Reactionen mit denen des schwefelsauren Bleioxyds übereinstimmend.

Die Kali- und Natronsalze der Verbindung $\text{SN}_2\text{H}_3\text{O}_6$ sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich dagegen in Alkohol;

ein weiterer Beleg für die Annahme, dass sie mit Basen schwefelsaure Salze bildet.

Um zu constatiren, dass die Verbindung $\text{SN}_2\text{H}_2\text{O}_6$ identisch mit dem schwefelsauren Hydroxylamin sei, musste zweitens erwiesen werden, dass sich aus ihr andere Hydroxylaminderivate darstellen lassen. Folgende Wege führten zur Erlangung des salzsauren Hydroxylamins:

Die wässrige Lösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd behandelt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, und nach Zusatz von Alkohol zu dem Filtrat das überschüssige Blei durch Salzsäure als Chlorblei gefällt. Nach Entfernung des Chlorbleies wurde das Filtrat, nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade, so lange mit Alkohol und Salzsäure behandelt, bis in der wässrigen Lösung der resultirenden blättrigen Krystalle durch Schwefelwasserstoff keine Spur einer Trübung mehr hervorgebracht wurde. Zu demselben Resultate gelangt man schneller, wenn das überschüssige Blei aus dem ersten Filtrat direct durch Schwefelwasserstoff gefällt, das gebildete Schwefelblei abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure eingedampft wird. Bei dem letzteren Verfahren ist jedoch das Endproduct nicht leicht vollkommen rein zu erhalten. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das salzsaure Hydroxylamin in dünnen Blättern.

0,2946 Grm. gaben 0,1593 Grm. H_2O .

0,2015 Grm. gaben 35 Cc. N bei 15° und 751 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $(\text{NH}_3\text{O}) \cdot \text{HCl}$:				Gefunden:
1 N	14	=	20,14 p.C. N	20,09
4 H	4	=	5,76 p.C. H	5,97
1 Cl	35,5	=	51,09 p.C. Cl	
1 O	16	=	23,02 p.C. O	
<hr/>				
	69,5		100,00	

Hiermit erscheint mir die Identität des schwefelsauren Hydroxylamins mit dem aus Nitrocarbol und Schwefelsäure erhaltenen Producte erwiesen. —

Lossen giebt an, dass die Stickstoffbestimmungen für die Hydroxylaminsalze nur nach der Dumas'schen

Methode ausgeführt werden können, und dass er bei Versuchen, durch Behandeln mit Kalilauge das sich entwickelnde Ammoniak zu bestimmen, für das schwefelsaure Hydroxylamin nur 39,2 p.C. des gesammten Stickstoffgehaltes gefunden habe. Nach verschiedenen Methoden ausgeführte Stickstoffbestimmungen lieferten auch mir Werthe, die mit dem gesammten Stickstoffgehalt der Verbindung nicht übereinstimmten oder mit einem Theile desselben nicht in Einklang zu bringen waren. Versuche, nach der von Hüfner¹⁾ angegebenen Methode angestellt, welche bezweckt, den als Amid gebundenen Stickstoff zu ermitteln, führten zu keinem Resultate, da die hierbei in Anwendung zu bringende Knop'sche Lauge nur sehr geringe Stickstoffentwicklung mit dem schwefelsauren Hydroxylamin verursacht. Stickstoffbestimmungen, mit Natronkalk ausgeführt, lieferten folgende Werthe:

- 1) 0,811 Grm. gaben 0,8945 Grm. Platinsalmiak = 7,11 p.C. N,
- 2) 0,809 Grm. gaben 0,905 Grm. Platinsalmiak = 7,04 p.C. N,
- 3) 0,5915 Grm. gaben 0,291 Grm. Platin = 6,9 p.C. N.

Der Grund, weshalb bei diesen Analysen nicht sämmtlicher Stickstoff, der doch auf gleiche Weise in der Verbindung enthalten ist, als Ammoniak gefunden wird, kann allein darin liegen, dass ein Ueberschuss von Sauerstoff bei der Zersetzung theilweise oxydirend auf den Stickstoff wirkt. Da bei den drei letzten Analysen 41,6 p.C. des gesammten Stickstoffgehaltes gefunden wurden, so ist anzunehmen, dass die Zersetzung, die das schwefelsaure Hydroxylamin beim Glühen mit Natronkalk erleidet, eine ziemlich complicirte ist.

Eudiometrische Analysen, die mit den beim Schmelzen des schwefelsauren Hydroxylamins auftretenden Gasen angestellt wurden, gaben für dieselben einen Gehalt von 20,8 p.C. schwefliger Säure, liessen jedoch zweifelhaft, ob neben reinem Stickstoff in dem Gasgemisch NO oder N₂O enthalten sei. Wahrscheinlich ist, wie aus dem Folgenden sich schliessen lässt, dass neben Stickstoff hierbei Stickoxyd und Stickoxydul auftreten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 3, 1.

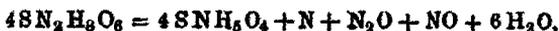
Die Analyse der geschmolzenen Masse führte zur Formel
 des sauren schwefelsauren Ammoniumoxyds, $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{ONH}_4 \end{array} \right.$

- 1) 0,8905 Grm. gaben 0,669 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,2925 Grm. gaben 0,4695 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 3) 0,2955 Grm. gaben 25 Co. N bei 26° und 758 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $8\text{NH}_2\text{O}_4$:		Gefunden:	
		1. 3.	2.
18	82 = 27,89 p.C. S	27,69	27,01
14	14 = 12,17 p.C. N	12,18	
5	5 = 4,95 p.C. H		
40	64 = 55,85 p.C. O		
115	100,00		

Die geschmolzene Masse war äusserst hygroskopisch, reagirte stark sauer und entwickelte, mit Natronlauge behandelt, Ammoniak.

Da beim Schmelzen des schwefelsauren Hydroxylamins schwefelsaures Ammoniumoxyd entsteht, in dem hierbei auftretenden Gasgemische aber, in welchem ausser Stickstoff noch Oxydationsstufen desselben enthalten sind, das Stickoxyd sich nicht durch Bildung von Untersalpetersäure zu erkennen giebt, so nehme ich an, dass die Zersetzung des Hydroxylaminsalzes nach folgender Gleichung verläuft:



resp. ein Multiplum hiervon. Der eudiometrischen Analyse des Gasgemisches widerspricht diese Annahme nicht. Die Reaction des Stickoxyds wird durch das gleichzeitige Vorhandensein von Stickstoff und Stickoxydul verdeckt.

Der Umstand, dass bei Einwirkung von saurem chromsäurem Kali auf schwefelsaures Hydroxylamin eine Gasentwicklung stattfindet, liess mich annehmen, dass eine solche nicht nur bei Anwendung dieses, sondern auch bei Anwendung anderer oxydirend wirkender Mittel auftreten möge. In der That zeigte ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure eine ähnliche Reaction, und das hierbei gesammelte Gas verhielt sich, in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser, ganz analog dem bei Anwendung von

saurem chromsaurem Kali erhaltenen. Es ist also anzunehmen, dass die verschiedenen Oxydationsmittel in gleicher Weise auf schwefelsaures Hydroxylamin wirken.

Einer genaueren Untersuchung wurde der mit saurem chromsaurem Kali sich darstellende Process unterzogen. Das hierbei auftretende Gas, eudiometrisch untersucht, gab folgende Werthe:

	Beob. Volum.	Temperatur.	Barometer.	Quecks. Säule über der Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol (feucht)	132,55	22,5	751,5	377,9	48,27
Nach Zul. von H (feucht) .	214,95	22,6	751,0	295,0	86,48
Nach Verpuffung (feucht) .	133,55	22,6	752,7	378,9	42,89

Durch KHO fand keine Absorption statt. Das Vorhandensein von NO wurde durch Eisenvitriollösung nachgewiesen. Es waren nach der Analyse in dem Gasgemisch N und NO in dem Verhältniss von 1 : 2 enthalten:

Berechnet:	Gefunden:
N 14,42	14,20
NO 28,84	29,08

Ausser dieser Gasentwicklung entsteht beim Zusammenbringen von chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Hydroxylamin ein Niederschlag, der, anfangs grünlich und voluminös, mit Beendigung der Reaction sich als ein bräunlicher, pulveriger Niederschlag absetzt. Getrocknet, bildet derselbe ein braunes Pulver, welches mit grünlich gelber Färbung in concentrirter Salz- und Schwefelsäure löslich ist. Geglüht aber, nimmt dieser Niederschlag eine grüne Färbung an und ist dann in Säuren vollkommen unlöslich. Er entspricht somit in seinem Verhalten dem chromsauren Chromoxyd.

0,386 Grm. des getrockneten Niederschlages gaben geglüht 0,264 Grm. Chromoxyd.

Nach Lossen erzeugen Hydroxylamin und alle seine Salze in Kali- und Natronlauge, die mit ein wenig Kupfer-

lösung versetzt sind, einen gelben Kupferoxydulniederschlag. Auch die von mir erhaltene Verbindung $\text{SN}_2\text{H}_3\text{O}_6$, selbst in sehr geringen Mengen angewendet, gab sehr deutlich diese Reaction.

Abweichend von Lossen's Angaben habe ich den Schmelzpunkt für das schwefelsaure Hydroxylamin nicht bei 170° , sondern bei 140° gefunden. Ausserdem sind nach den Angaben des Herrn Dathe die von mir erhaltenen Krystalle nicht monoklinisch, sondern triklinisch; an einem wohl ausgebildeten Krystalle wurden folgende Formen beobachtet: Das linke Hemiprisma $\infty'P$, Brachypinakoid $\infty \bar{P} \infty$, linke obere Viertelpyramide $'P$, linke obere Partialform der Makropyramide, $2'P \ 3$, linkes Brachydoma $\bar{P} \infty$ und Makrodoma $\bar{P} \infty$.

Ich schliesse diese Mittheilungen mit dem Ausdrucke meines lebhaften Dankes gegen meinen verehrten Lehrer, Herrn Professor Kolbe, für das stete Interesse, welches er dieser meiner Arbeit zollte und für die freundliche Unterstützung, die er mir im Verlaufe derselben in so reichem Maasse zu Theil werden liess. In gleicher Weise gilt mein Dank dem Herrn Dr. von Meyer, der die Güte hatte, sich der Bearbeitung der eudiometrischen Analysen zu unterziehen.

Ueber Cyanamid;

von

Dr. E. Drechsel,

chem. Assistenten am physiologischen Institut zu Leipzig.

Vorläufige Mittheilung.

Im Nachstehenden erlaube ich mir die Resultate einiger Versuche kurz mitzuthellen, welche ich schon vor einiger Zeit angestellt habe. Dieselben sind noch nicht abgeschlossen und beabsichtige ich nur, mir das Recht, dieselben weiter zu führen, zu wahren.

Das Cyanamid wurde sowohl aus gasförmigem Chloreyan wie aus Bromcyan dargestellt; das Chloreyan wurde nach der Wöhler'schen Methode mit einer kleinen Abänderung leicht bereitet. Leitet man nämlich Chlorgas durch eine Lösung von Cyanquecksilber, so wird dasselbe nur schlecht absorbiert, der oberhalb der Flüssigkeit befindliche Raum des Gefässes füllt sich sofort mit Chlor an und lässt so den Punkt der erreichten Sättigung der Flüssigkeit sehr schwer erkennen. Ich verfuhr daher auf folgende Weise. Eine starke Stöpselflasche wurde zur Hälfte bis zu zwei Dritttheilen mit Wasser gefüllt, eine mit gut eingeschliffenem Glashahn versehene Gasleitungsröhre mittelst Kautschuckpfropfens aufgesetzt, und das Ganze tarirt. Hierauf wurde mit Eiswasser abgekühlt und Chlorgas so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit in einen dicken Brei von Chlorhydrat verwandelt war. Durch abermalige Wägung wurde das Gewicht des absorbirten Chlors bestimmt, und hierauf eine doppelt so grosse Menge Cyanquecksilbers hinzugefügt; die Flasche wurde sodann mit der erwähnten Gasleitungsröhre versehen, fest verschlossen, und so lange im Dunkeln unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, bis sich Alles (bis auf etwas Sublimat) aufgelöst hatte und der ganze Inhalt völlig farblos geworden war. Wurde das Chloreyan gebraucht, so stellte man die Flasche in ein grosses Wasserbad und erwärmte langsam; das Gas entwickelte sich in einem ganz gleichmässigen Strome, dessen Schnelligkeit durch den Hahn bequem regulirt werden konnte. Will man nicht alles Chloreyan auf einmal benutzen, so braucht man nur den Hahn zu schliessen und das Ganze erkalten zu lassen; vor dem Geruch des Gases ist man so vollständig gesichert, dass man den Versuch bequem im Arbeitszimmer anstellen kann.

Die Darstellung des Cyanamids geschah auf bekannte Weise durch gegenseitige Zersetzung von Chlor- oder Bromcyan und Ammoniak in absolut ätherischer Lösung; es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dass ausser Bromammonium und Cyanamid auch noch ein, vielleicht zwei andere Körper entstehen, welche ich jedoch bisher noch

nicht völlig rein erhalten konnte. Als die ätherische Lösung von Cyanamid vom ausgeschiedenen Bromammonium abfiltrirt wurde, schieden sich nach einiger Zeit aus dem Filtrate kleine glänzende Nadeln aus; dieselben sind nicht zerfließlich, sehr leicht löslich in Wasser, und ihre Lösung, mit syrupdicker neutraler Lösung von Chlorzink versetzt, gibt einen krystallinischen Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich zu sein scheint. Mit Goldchlorid konnte kein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz erhalten werden. Die erhaltene Menge der Verbindung war zu gering, um eine Analyse davon machen zu können. — Das rückständige Bromammonium wurde mit kaltem Aether gewaschen, bis in dem Filtrat nur noch Spuren von Cyanamid nachweisbar waren; hierauf wurde es in wenig Wasser gelöst und mit Chlorzink versetzt, es fiel sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher jedoch unter dem Mikroskop sich von dem oben erwähnten völlig verschieden zeigte: er bildete kleine, sternförmig gruppirte Nadelchen (ganz wie Kreatininchlorzink), der andere dagegen mehr kompakte rhombische (?) Krystalle. Der erhaltene Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, doch zersetzte er sich hierbei leider unter Bildung einer stark basischen Verbindung, welche nur ganz geringe Mengen von Chlor enthält. Mit concentrirter Salzsäure in der Kälte übergossen, bildeten sich bald grosse tafelförmige Krystalle, welche beim Behandeln mit Wasser wieder die ursprünglichen nadelförmigen Krystalle erzeugten. Dieselben wurden abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure ein paar Mal gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und schliesslich im Exsiccator getrocknet. Das so erhaltene gelblich weisse Pulver löste sich leicht in Ammoniak; diese Lösung mit einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak versetzt, gab keinen Niederschlag, eben so wenig entstand ein Niederschlag auf Zusatz einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung. Cyanamid war demnach nicht in der Substanz enthalten. Die Analyse ergab folgende Resultate: Zink: 29,0, Chlor: 6,6, Stickstoff: 39,6, Kohlenstoff: 22,8, Wasserstoff: 0,7, Sauerstoff (Verlust): 1,8. Aus diesen

Zahlen lässt sich keine Formel ableiten, jedoch stehen Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse von 4:6, so dass die Vermuthung nahe liegt, man habe hier mit dem Körper HCy_2N , resp. dem Zinkderivat desselben zu thun. Noch muss ich bemerken, dass die fragliche Verbindung, welche mit Chlorzink den so eben erwähnten krystallinischen Niederschlag gibt, nicht immer bei der Darstellung des Cyanamids entsteht, sondern nur unter gewissen, noch näher festzustellenden Bedingungen; dagegen geht sie zum Theil mit in die ätherische Lösung des Cyanamids über.

Zu den bereits bekannten Eigenschaften des Cyanamids möchte ich vorläufig noch Folgendes hinzufügen. Die wässrige Lösung dieses Körpers gibt mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak einen anfangs weissgelben, grobflockigen, amorphen Niederschlag, der aber rasch krystallinisch wird; aus verdünnten Lösungen erhält man ihn oft in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab: 83,0 p.C. Blei und 10,6 p.C. Stickstoff: die Formel PbCyN fordert: 83,8 p.C. Blei und 11,84 p.C. Stickstoff (die Differenz rührt her von einem geringen Gehalte der Substanz an kohlensaurem Bleioxyd). In Säuren ist die Verbindung leicht löslich und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Beim Erhitzen färbt sie sich zunächst roth, später schmilzt sie unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Blei. — Mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung gibt Cyanamid einen weisslichen, an der Luft schnell schwarz werdenden Niederschlag.

Löst man Cyanamid in absolutem Aether und fügt Chloracetyl hinzu, so entsteht unter schwacher Erwärmung ein weisser Niederschlag, der sich mit der Zeit noch vermehrt. Abfiltrirt und mit absolutem Aether gewaschen stellt derselbe ein äusserst voluminöses Pulver dar, welches sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst, aus letzterer Lösung durch Aether gefällt wird. Der abfiltrirte Aether hinterlässt beim Verdunsten noch eine krystallinische Masse, welche ebenfalls in Wasser leicht löslich ist, aber beim

längeren Erhitzen damit oder beim Eindampfen der wässrigen Lösung zersetzt zu werden scheint. Die Analyse des zuerst erhaltenen Niederschlags gab keine Zahlen, aus denen sich eine einfache Formel berechnen liesse; der Niederschlag direct analysirt ergab folgende Werthe:

C: 12,96 p.C.; H: 4,27 p.C.; N: 25,28 p.C.; Cl: 55,64 p.C.; O: 1,95 p.C.

Eine andere Portion des Niederschlags wurde behufs weiterer Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und fractionirt mit absolutem Aether gefällt. Die dritte Fällung wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

C: 15,04 p.C.; H: 4,12 p.C.; N: 24,17 p.C.; Cl: 49,67 p.C.; O: 6,40 p.C.

Auch diese Zahlen führen zu keiner einfachen Formel; sie zeigen indessen, dass bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Cyanamid nicht einfach ein Acetylcyanid, resp. dessen Verbindung mit Chlorwasserstoff entsteht, sondern dass die Reaction einen anderen, complicirteren Verlauf nimmt und Veranlassung zur Bildung mehrerer Körper gibt. Unter diesen scheint sich auch Salmiak zu befinden, wenigstens entwickelt die in Rede stehende Verbindung schon in der Kälte mit Natronlauge schwach Ammoniak; ebenso deutet der ausserordentlich hohe Chlorgehalt (durch Erhitzen mit AgNO_3 und HNO_3 im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bestimmt) darauf hin. Wird die wässrige Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure gefällt, so gibt das Filtrat mit Ammoniak einen gelben Niederschlag (Silbercyanid?).

Löst man Cyanamid (1 Mol.) mit der doppelten Menge salpetrigsauren Kalis (1 Mol.) in wenig Wasser und erhitzt, so tritt plötzlich eine heftige, von starker Gasentwicklung begleitete Reaction ein, welche sich zum grössten Theile von selbst vollendet ohne äussere Erwärmung; der Rückstand krystallisirt in prachtvollen Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber ziemlich schwer löslich sind. Der Versuch wurde angestellt in der Hoffnung auf diese Weise isocyanensaures Kali zu erhalten nach der Gleichung:

382 Tommasi u. David: Ueber eine Verbindung der



Doch scheint die Reaction einen anderen Verlauf zu nehmen, da die erwähnten Krystalle kein Kali enthalten.

Mit der näheren Untersuchung der angeführten Reactionen und Verbindungen bin ich noch beschäftigt und hoffe binnen Kurzem nähere Mittheilungen über dieselben machen zu können.

Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid¹⁾;

von

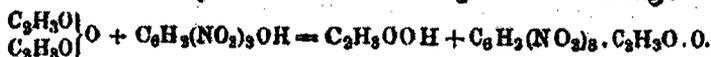
D. Tommasi und H. David.

Lässt man Essigsäureanhydrid auf Pikrinsäure einwirken, so erhält man eine Verbindung von der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{O}$, die man als ein pikrinsaures Salz betrachten kann, in welchem das Atom Metall durch Acetyl ersetzt ist.

Um das Acetylpikrat darzustellen, erwärmt man in einem Apparat mit aufwärts gerichtetem Kühler einen Theil Pikrinsäure und 4 Theile Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang. Man bekommt so eine vollständig klare, sehr schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche das Acetylpikrat in einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gelöst enthält. Um das Pikrat zu isoliren, giesst man die Lösung in Wasser, welches das Essigsäureanhydrid sofort zersetzt und löst, und das Acetylpikrat als krystallinisches, schwach gelb gefärbtes Pulver zurück lässt. Dies Pulver wird rasch mit Wasser ausgewaschen, dann auf ein Tuch gesammelt und unter der Presse ausgepresst. Dann wird das Acetylpikrat vollständig im leeren Raum getrocknet.

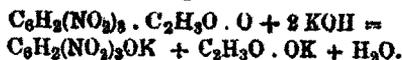
¹⁾ Compt. rend. 77, 207.

Dieser Körper entsteht nach folgender Gleichung:



Das Acetylpikrat schmilzt zwischen 75° und 76° zu einem blassgelben Oel; bei 120° fängt es an, sich zu zersetzen unter Entwicklung von Essigsäuredämpfen. Gegen 180° bräunt es sich und bei 200° zersetzt es sich vollständig, indem es einen verkohlten Rückstand zurücklässt. Aether, Alkohol, Essigsäureäther, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es leicht in der Wärme.

Das Acetylpikrat färbt sich an der Luft nach einigen Stunden in Folge einer theilweisen Zersetzung gelblich in Berührung mit Wasser geht diese Zersetzung rascher, vor sich. Die Lösungen der Alkalien zersetzen es sofort schon in der Kälte in Essigsäure und Pikrinsäure.



Löst man das Acetylpikrat in wasserfreiem Aether und verdampft die Lösung im leeren Raum¹⁾, so erhält man schöne dunkelgelbe Krystalle.

Acetylpikrat detonirt nicht durch Stoss. Auf Platinblech erhitzt, brennt es mit stark leuchtender Flamme.

Bei der Analyse dieses Körpers erhielten wir folgende Resultate:

	Berechnet:	Gefunden.	
		I.	II.
	$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_8$		
Kohlenstoff . . .	35,42	35,39	35,41
Wasserstoff . . .	1,84	2,02	2,10
Stickstoff	15,49	14,91	—
Sauerstoff	47,23	—	—

Diese Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des Herrn Schützenberger ausgeführt

¹⁾ Um den leeren Raum herzustellen, bedienten wir uns des so bequemen und scharfsinnig construirten Apparats, welchen Lasno ganz kürzlich erdacht und zusammengestellt hat.

Ueber die Tribromessigsäure¹⁾:

von

H. Gall.

Bei meiner Untersuchung über die Bromderivate des Bromacetyls im Jahre 1863²⁾ hatte ich Gelegenheit, Tribromessigsäure in geringer Menge darzustellen und einige Eigenschaften dieses neuen Körpers mitzuthoilten. Das Verfahren, welches ich damals befolgte, ist sehr umständlich, und da ich den Körper in grösserer Menge bereiten wollte, um weitere Versuche damit anzustellen, ging ich von der Idee aus, Bromalhydrat durch rauchende Salpetersäure zu oxydiren. A. Clermont hatte nämlich nach einer ähnlichen Methode Trichloressigsäure in grosser Menge dargestellt, und so konnte ich hoffen, dass ich durch Einwirkung dieses Oxydationsmittels auf Bromalhydrat ein entsprechendes Resultat erhalten würde. Der Versuch hat dies in der That bestätigt.

Das Bromalhydrat löst sich unter bedeutender Temperaturerniedrigung in rauchender Salpetersäure auf. Erwärmt man nach vollendeter Lösung die Flüssigkeit, so entwickeln sich rothe Dämpfe in immer zunehmender Menge, so dass man, um eine zu lebhafte Reaction zu verhindern, die Wärmequelle entfernen muss; die Einwirkung geht von selbst weiter. Hört nun die Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen auf, so lässt man die Flüssigkeit erkalten, welche zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle bringt man auf einen Trichter, löst sie, wenn die Mutterlauge gut abgetropft ist, in kaltem Wasser auf und lässt die Lösung langsam verdunsten, wobei man eine ganz reine Tribromessigsäure bekommt. Die Säure krystallisirt in sehr grossen schiefen Prismen des rhombischen Systems, sie ist nicht zerfliesslich und hält sich an der Luft.

¹⁾ Compt. rend. 77, 786.²⁾ Compt. rend. 56, 1257.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

2,180 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

0,201 Grm. Substanz, mit Aetzkalk erhitzt und durch salpetersaures Silber gefällt, gaben 0,414 Grm. Bromsilber.

Daraus folgt die Zusammensetzung in p.C.:

	Gefunden	Berechnet
C =	8,5	8,7
H =	0,37	0,38
Br =	87,6	87,5

Diese Säure lässt sich mit der grössten Leichtigkeit ätherificiren; erwärmt man sie mit Alkohol und setzt eine passende Menge Wasser zu, so bekommt man einen Körper, welcher schwerer als dieses und nichts anderes als Tribromessigsäureäther ist.

In Gegenwart von Alkalien zersetzt sich die neue Säure in der Wärme sehr rasch, es entstehen Bromoform und das kohlensaure Salz der angewandten Basis, wie ich früher schon erwähnte nach folgender Gleichung:



Diese Reaction ist ganz ähnlich derjenigen, welche Dumas früher unter denselben Bedingungen bei der Trichloressigsäure beobachtet hat.

Obgleich die Tribromessigsäure eine sehr starke Säure ist, so kann man sie doch, wenn sie ganz trocken ist, ungestraft mit den Fingern berühren; ist sie dagegen feucht, so bewirkt sie an den benetzten Stellen der Haut eine starke Entzündung und in Folge dessen Zerstörung der Epidermis.

Die Salze, welche diese Säure bildet, haben grosses Bestreben zu krystallisiren. Ich erhielt z. B. das Barytsalz in mehreren Centimeter langen Nadeln und ein Kupfersalz in grossen Prismen, wahrscheinlich isomorph mit dem essigsauren Kupfer.

Ueber diese Verbindungen und die übrigen tribromessigsauren Salze werde ich in einer späteren Abhandlung Näheres berichten.

Synthese der Paraoxybenzoësäure;

von

H. Kolbe.

Im ersten Hefte dieses Bandes S. 41 und 42 habe ich mitgetheilt, dass es mir gelungen sei, aus Phenol und Kohlensäure durch kleine Abänderung des Verfahrens, welches ich früher mit Lautemann zur Darstellung der Salicylsäure angewandt habe, statt dieser die isomere Paraoxybenzoësäure zu gewinnen.

Ohne der späteren ausführlichen Beschreibung meines sehr vereinfachten Verfahrens zur Darstellung jener Säuren vorzugreifen, will ich hier kurz bemerken, dass man als Vereinigungsproduct der Kohlensäure und des Phenols Paraoxybenzoësäure gewinnt, wenn man bei dem von Lautemann und mir beschriebenen Verfahren Kalium statt Natrium anwendet.

Es ist mir indess nicht gelungen, auf diese Weise, nämlich durch Auflösen von Kalium in siedendem Phenol in einer Kohlensäureatmosphäre sofort chemisch reine Paraoxybenzoësäure zu erhalten. Stets waren ihr kleine Quantitäten von Salicylsäure beigemischt. Ich habe mich überzeugt, dass das von mir benutzte Kalium etwas Natrium enthielt. Mit chemisch reinem Kalium wird man voraussichtlich Salicylsäure-freie Paraoxybenzoësäure gewinnen.

Ein einfaches Mittel, die Paraoxybenzoësäure, welche zu diesem Zwecke zuvor vom Krystallwasser befreit sein muss, von der Salicylsäure zu befreien, gewährt siedendes Chloroform, welches die Salicylsäure sehr leicht, von der Paraoxybenzoësäure nur sehr wenig aufnimmt.

Wie es kommt, dass Natrium mit heissem Phenol und Kohlensäure Salicylsäure, Kalium damit aber die isomere Paraoxybenzoësäure liefert, lässt sich gegenwärtig noch nicht erklären; ich enthalte mich, Vermuthungen über den Verlauf jener merkwürdigen Reaction auszusprechen, zu deren Begründung noch das thatsüchliche Material fehlt.

Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure¹⁾:

von

Eduard Linnemann.

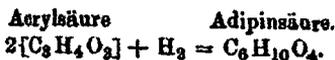
Erste Abtheilung

Verhalten der Acrylsäure gegen aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel.

Die Thatsache, dass die Acrylsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam, durch directe additionelle Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Propionsäure übergeht, ist für die Feststellung der Natur des Anfangsgliedes der Acrylsäurereihe von einiger Wichtigkeit.

Von grösserem Werthe wäre es gewesen, wenn sich bei der Acrylsäure die sogenannte „Pinakonreaction“ vollzogen hätte; d. h. wenn zwei Moleküle Acrylsäure sich mit einem Molekül Wasserstoff zu verbinden im Stande wären.

Hier müsste eine Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure entstehen:



Da zwei Adipinsäuren bekannt sind, welche beide synthetisch erhalten wurden, so dass man annehmen darf, die eine von beiden enthalte zweimal die Methylgruppe, die andere aber gar nicht; so wäre, falls die eine oder andere Adipinsäure unter diesen Umständen aus Acrylsäure darzustellen gewesen, ein gewichtiger Rückschluss auf die Lagerungsformel der Acrylsäure möglich geworden.

Da ich früher die Beobachtung gemacht, dass sich die Pinakonreaction besonders gerne in saurer Lösung vollzieht, so zog ich es vor, den Wasserstoff diesmal in saurer Lösung auf Acrylsäure einwirken zu lassen. Da ferner

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien (1873, Octoberheft), vom Verf. mitgetheilt.

nach den Mittheilungen von Caspary und Tollens¹⁾ beim Behandeln von Dibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure, Acrylsäure erhalten wurde, dieselbe sich somit bei gewöhnlicher Temperatur in saurer Lösung nur schwierig mit Wasserstoff zu verbinden versprach, so schien es zweckmässig, die Einwirkung bei etwas erhöhter Temperatur vor sich gehen zu lassen.

Als ich eine Lösung von acrylsaurem Natron in einer am Rückflusskühler befindlichen Retorte, durch 15 Stunden im kochenden Wasserbade mit Zink und Schwefelsäure behandelte, derart, dass durch stets erneuerten Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure eine fortwährende schwache Gasentwicklung unterhalten wurde, hatte ich vollständigen Erfolg.

Unter diesen Umständen wurde zwar keine nachweisbare Menge von Adipinsäure gebildet, aber die in Anwendung gebrachte Acrylsäure war so vollständig in Propionsäure übergegangen, dass keine unveränderte Acrylsäure mehr nachgewiesen werden konnte.

Ehe ich zur näheren Beschreibung der erhaltenen Propionsäure, welche übrigens sich als völlig identisch mit der Propionsäure aus Propylalkohol erwies, übergehe, muss ich einige Angaben über die Gewinnung des in Verwendung gekommenen acrylsauren Natrons machen.

Für meine noch nicht beendete Untersuchung der Acrylsäure dient als Rohmaterial ein Natronsalz, welches durch Oxydation einer wässrigen Acroleinlösung mit Silberoxyd erhalten ist. Dieses rohe Natronsalz, welches alle bei genannter Oxydation entstehende Säuren einschliesst, enthält unter Anderem auch ein ausserordentlich zerfliessliches, selbst in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht lösliches, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als „Schmiere“ bleibendes Natronsalz. Um dieses Salz zu isoliren, muss das rohe Natronsalz wiederholt mit beträchtlichen Mengen von kaltem absolutem Alkohol ausgezogen werden. Hierbei löst sich nun auch eine geringe Menge

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 255.

eines in kaltem absolutem Alkohol nur schwer löslichen Salzes mit auf, welches beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich successive ausscheidet, und dann durch wiederholtes Waschen mit kleineren Mengen absoluten Alkohols rein erhalten werden kann.

Dieses Salz hat die Zusammensetzung des acrylsauren Natrons und alle Eigenschaften, wie solche in neuerer Zeit für dasselbe aus den Mittheilungen von Wislicenus¹⁾ und Anderer bekannt geworden sind.

Dieees Salz diene zu den nachfolgenden Versuchen und es sei deshalb etwas näher beschrieben.

Aus mikroskopischen, linsenförmigen Nadelchen bestehend, zerfließt es an mässig trockener Luft nicht, wohl aber an feuchter Luft, oder unter eine Glocke neben Wasser gestellt. Es stellt eine weisse, leichte, lockere Salzmasse dar, deren wässerige Lösung fast farblos ist und nur einen Stich ins Gelbliche besitzt. Die kochend heiss vollkommen gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, in der unter dem Mikroskope keine bestimmten Formen erkannt werden können. In kaltem absolutem 99 procentigem Alkohole ist das Salz nur wenig auflöslich, und eine kochend bereitete Lösung scheidet beim Erkalten nichts aus. Es ist also dieses Salz in kochendem absolutem Alkohol kaum merklich löslicher als in kaltem. Verdünnter Weingeist löst es zwar reichlicher, 80 procentiger Weingeist sogar sehr leicht, aber auch hier tritt für keinen Concentrationsgrad die Erscheinung ein, dass beim Erkalten kochend bereiteter Lösungen etwas krystallisire. Verdunstet man eine Lösung des Salzes in 80 procentigem Weingeiste auf dem Wasserbade, bis sich auf dem zurückbleibenden Syrup ein Häutchen zeigt, so erstarrt der erkaltete Syrup beim Berühren sofort krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigen sich alsdann zu Gruppen vereinigte haar- und linsenförmige Nadeln.

Dieses Natronsalz ändert bei 250° sein Ansehen noch nicht; stärker erhitzt, entlässt es aber zunächst etwas saure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 2, 24.

340 Linnemann: Beitr. zur Feststellung d. Lagerungs-

Dämpfe, blüht sich auf, wird grau und zersetzt sich dann unter theilweisem Schmelzen und unter starker Verkohlung und Aufblähen, indem bronzliche Producte abdestilliren.

Das Salz ist also ohne Zersetzung nicht schmelzbar. Mit trockener gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt, entsteht β . Jodpropionsäure, wie schon Wislicenus¹⁾ als charakteristisches Kennzeichen für acrylsaures Natron angegeben. Die gebildete Jodpropionsäure kann durch Schütteln mit Aether und Verdunsten der Lösung leicht erhalten werden.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz, geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht, enthielt 24,01 p.C. Na, insofern 0,2745 Grm. Salz 0,2035 Grm. Na_2SO_4 lieferten; das acrylsäure Natron enthält 24,47 p.C. Na.

Es geht hieraus zur Genüge hervor, dass das hier beschriebene Natronsalz identisch ist mit dem acrylsauren Natron, wie es von Wislicenus und Anderen seither beschrieben wurde. Erwähnen will ich noch, dass es sich auch gegen Metallsalze wie das acrylsäure Natron verhielt.

Ob die in diesem Natronsalze enthaltene Acrylsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bei $189,78^\circ$ siedenden und bei $+7^\circ$ bis $+8^\circ$ schmelzenden, von mir bereits kurz beschriebenen²⁾ Acrylsäure, kann ich heute, nach gerade an den Natronsalzen beobachteten und noch nicht erklärten Unterschieden, noch nicht entscheiden.

Es schien deshalb aber auch erforderlich, die Genesis des zu den nachfolgenden Versuchen verwendeten Natronsalzes so ausführlich mitzuthemen.

Die Salze der Propionsäure sind in der letzten Zeit so gut untersucht worden, und ihre Eigenschaften so wesentlich verschieden von den Eigenschaften der acrylsauren Salze, dass es mir möglich war, die nachfolgende Untersuchung mit nur 5 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons durchzuführen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 1-2.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 95.

Nachdem das acrylsäure Natron fünfzehn Stunden in Eingang erwähter Weise der Wirkung des nascirenden Wasserstoffes ausgesetzt gewesen, wurde mit Schwefelsäure übersättigt, bis zur Krystallisationsfähigkeit des Destillationsrückstandes abdestillirt, und die Mutterlauge, sowie das Ausrystallisirte wiederholt unter Zusatz von Wasser destillirt, so lange bis die saure Reaction des Uebergehenden nur noch sehr schwach war.

Der Destillationsrückstand enthielt, wie schon erwähnt keine Adipinsäure oder sonst eine isolirbare organische Substanz.

Das mit Soda neutralisirte und zur Trockne gebrachte saure Destillat wurde mit absolutem 99 volumprocentigem Alkohol ausgekocht. Hierbei blieb ein Rückstand, welchem von 80 procentigem Weingeist nur noch Spuren entzogen wurden, die nicht als acrylsäures Natron erkannt werden konnten. Der Rückstand bestand aus schwefelsaurem und kohlen-saurem Natron, sowie kohlen-saurem Zink.

Die in absolutem Alkohol kochend bereitete Lösung des erhaltenen Natronsalzes liess beim Erkalten einen Theil des Salzes ausrystallisiren. Die Mutterlauge enthielt nur noch Salz, welches mit dem Ausrystallisirten vollkommen gleiche Eigenschaften besass. Keine nachweisbare Menge des in absolutem Alkohol schwer löslichen acrylsäuren Natrons war aufzufinden.

Das ausrystallisirte und das in der Mutterlauge befindliche Salz, zusammen etwas über 2 Grm. betragend, hatten völlig die Eigenschaften des propionsäuren Natrons, wie ich mich durch einen genauen Vergleich dieses Salzes mit reinem, aus der früher beschriebenen¹⁾ Propionsäure dargestelltem Natronsalze überzeugt habe.

Aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol fällt das Salz in Form eines sandigen Pulvers aus, welches unter dem Mikroskope vereinzelt Nadeln oder linsenförmige Gebilde zeigt. Auch die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade bleibende,

1) Ann. Chem. Pharm. 161, 216.

342 Linnemann: Beitr. zur Feststellung d. Lagerungs-

weise, glänzende Salzmasse, und der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure bleibende Rückstand zeigen ähnliche mikroskopische Beschaffenheit. Die linsenförmigen Nadeln sind hier jedoch vorzugsweise zu Kugeln vereinigt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure versinigen sich diese Nadeln zu Dendriten. Das Salz zerfließt an feuchter Luft oder neben Wasser unter eine Glocke gestellt rasch, wird jedoch an trockner Luft ebenso rasch wieder fest.

Beim Erhitzen schmilzt das durch Schmelzen zuvor völlig entwässerte Salz bei 230° noch nicht, bei höherer Temperatur jedoch ohne Zersetzung zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer faserig kristallinischen, seideglänzenden, leicht zerreiblichen Masse erstarrt. Nur bei sehr starkem Erhitzen des geschmolzenen Salzes findet etwas Verkohlung statt.

Das reine propionsaure Natron verhält sich in allen Stücken ganz gleich.

Die Löslichkeit in kochendem absolutem Alkohol ergab sich wie folgt:

27,6435 Grm. kochend bereiteter Lösung des, zuvor geschmolzenen Salzes liessen beim Abkühlen 0,2565 (bei 100° getrocknetes) Salz auskristallisiren. Die bei + 20° filtrirte Mutterlauge enthielt auf 22,549 Grm. Lösung 0,5220 Grm. Salz.

1 Theil Salz erfordert 30 Theile kochenden absoluten Alkohol.

1 Theil Salz erfordert 42 Theile absoluten Alkohol von + 20°. 28 p.C. des Salzes fallen beim Abkühlen aus.

Ein Gegenversuch mit reinem propionsaurem Natron ergab, insofern:

11,8275 Grm. kochend filtrirter Lösung 0,332 Grm. Salz hinterliessen und 12,5 Grm. kochend bereiteter Lösung 0,1185 Grm. beim Abkühlen fallen liessen, dass: 1 Theil Salz 34 Theile kochenden absoluten Alkohol erfordert und dass circa 28 p.C. des Gelösten beim Erkalten auskristallisiren.

Diese Zahlen stimmen mit Anbetracht der Versuchsfehler, die nicht zu umgehen sind, gut überein.

Das zweimal aus kochendem absolutem Alkohol umkristallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Salz ent-

hielt 28,48 p.C. Na, insofern 0,1745 Grm. Salz 0,1316 Grm. geschmolzenes Na_2SO_4 lieferten. Propionsaures Natron verlangt 28,95 p.C. Na.

Das beschriebene Natronsalz lieferte beim Behandeln mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure keine Jodpropionsäure, was als Beweis für die Abwesenheit jeder Spur von Acrylsäure dienen kann.

Nachdem so die Ueberzeugung gewonnen war, dass das untersuchte Natronsalz von dem ursprünglich in Anwendung gekommenen acrylsauren Natron verschieden war, und sich als propionsaures Natron erwiesen, wurde aus dem Natronsalze die Säure wieder mit Schwefelsäure abgeschieden und in das für die Propionsäure so bezeichnende basische Bleisalz übergeführt.

Ich habe dieses Salz früher beschrieben¹⁾ und auch den Weg angegeben, wie man es darstellt. Es charakterisirt sich dadurch, dass es in kaltem Wasser leicht löslich ist, und dass die kalt gesättigte Lösung beim Kochen das Salz fast vollständig wieder ausfallen lässt.

Indem ich mit der aus Acrylsäure gewonnenen Propionsäure ganz so wie früher beschrieben verfuhr, erhielt ich auch ganz das gleiche Resultat.

Das erhaltene, in kochendem Wasser unlösliche und heiss abfiltrirte Bleisalz enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure 77,2 p.C. Pb, insofern 0,4010 Grm. Salz nach dem Abglühen mit Salpetersäure 0,3339 Grm. geschmolzenes Bleioxyd lieferten. Die früher von mir angegebene Formel des basisch propionsauren Bleies verlangt 74,2 p.C. Pb. Ich habe mich jedoch seither überzeugt, dass es schwer ist, das Salz von constantem Bleigehalte zu gewinnen, ohne dass dies auf seine hauptsächlichsten Eigenschaften, die Löslichkeit in kaltem und die Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, einen Einfluss hätte.

Aus dem so abgeschiedenen basischen Bleisalz wurde nun mittelst Schwefelwasserstoff die Säure abermals in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 223.

344 Linnemann: Beitr. zur Feststellung d. Lagerungs-

Freiheit gesetzt und durch längeres Kochen mit überschüssigem Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt.

Dieses wurde nach dem Krystallisiren ganz vom gewöhnlichen Ansehen eines sehr reinen propionsauren Silbers erhalten, Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten gleichfalls überein.

Das Salz *b* war aus der Mutterlauge von Salz *a* erhalten. Zur Verbrennung diente der Rest beider Salze. Die Silberbestimmung wurde durch Erhitzung vorgenommen, wobei das Salz ohne Verpuffung zusammensinterte und sich zersetzte.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

- a) 0,2102 Grm. Salz hinterliessen 0,1257 Grm. Ag
 b) 0,1540 Grm. Salz hinterliessen 0,0920 Grm. Ag.
 a+b) 0,5155 Grm. gaben 0,3700 Grm. CO₂ und 0,1390 Grm. H₂O.

Berechnet:	Gefunden:
O 19,88	a+b) 19,57
H 2,76 2,86
Ag 59,66	a) 59,80
	b) 59,74

Die Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, dass las mit wenig Wasser fein zerriebene Salz unter häufigem Umschütteln 24 Stunden in verkorkten Gefässen stehen blieb. Nach dem Abfiltriren wurde der Silbergehalt als Chlorsilber bestimmt. Bei einer neuerlichen Controllbestimmung mit synthetisch dargestelltem propionsaurem Silber wurde geradeso verfahren.

I. Aus Acrylsäure erhaltenes propionsaures Silber:

12,2030 Grm. bei + 23° gesättigte Lösung gaben 0,0753 Grm. AgCl.

1 Theil propionsaures Silber erfordert bei + 24° 118 Theile Wasser.

II. Synthetisch dargestelltes propionsaures Silber (aus reiner Propionsäure¹⁾):

29,0200 Grm. bei + 24° gesättigte Lösung gaben 0,1991 Grm. AgCl.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 221.

formel der Allylverbindungen u. d. Acrylsäure. 345

1 Thl. propionsaures Silber erfordert bei 24° 115 Thl. Wasser.

Früher wurde gefunden¹⁾:

1 Theil propionsaures Silber erfordert bei + 18° 119 Theile Wasser.

Diese Zahlen stimmen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen derartiger Bestimmungen hinreichend überein.

Noch soll bemerkt werden, dass das reine acrylsaure Silber nach meinen Beobachtungen bei + 15° circa 100 Theile Wasser zur Lösung erfordert, also nicht ganz unbedeutend löslicher ist.

Aus den vorliegenden Versuchen geht zur Sicherheit hervor:

I. „Dass die auf die Temperatur des kochenden Wasserbades gebrachte Acrylsäure beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bis auf die kleinste Menge ein Molekül Wasserstoff aufnimmt.“

II. „Dass die so aus Acrylsäure entstehende Propionsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bis jetzt bekannten normalen Propionsäure.“

Wenn demnach Caspary und Tollens²⁾ am Schlusse ihrer Untersuchung über die „ β Dibrompropionsäure“ und deren „Umwandlung in Acrylsäure“ zu dem Endresultat kommen: „Mit Zink und Schwefelsäure geht die Acrylsäure nicht in Propionsäure über“, so hat dies nur seine Giltigkeit, für „kurze Berührung bei mittlerer Temperatur.“

Ob indessen die Acrylsäure selbst bei mittlerer Temperatur nicht dennoch durch das genannte Hydrogenisationsmittel in Propionsäure übergeführt wird, wenn die Berührung nur hinreichend lang andauert, hat der Versuch bis jetzt noch nicht entschieden. Diese Frage ist vor der Hand noch offen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 222.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 257.

Die Bildung der Propionsäure, einer einmal die Methylgruppe enthaltenden Substanz aus Acrylsäure und nascerendem Wasserstoffe, ist für die Lagerungsformel letzterer Säure nicht ohne Bedeutung.

Zunächst wird die Acrylsäure durch diese Reaction genau in dieselbe Beziehung zur Propionsäure gebracht, wie diese sich zwischen Crotonsäure und normaler Buttersäure ergab. Man wird verführt, aus Analogie zu schliessen, die Acrylsäure enthalte die Methylgruppe.

Für die Annahme der Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprachen denn auch die bis jetzt vorliegenden Angaben über die Oxydationsproducte der Acrylsäure.

Redtenbacher¹⁾ gibt an, dass aus der Acrylsäure nicht nur bei Oxydation mit Salpetersäure, sondern auch durch andere energische Oxydationsmittel, ja schon beim langen Stehen mit wässrigem Kali „Essigsäure und Ameisensäure“, respective die Oxydationsproducte letzterer, entstehen.

Wenn das Nichtauftreten der Essigsäure bei Oxydation des Allylkohols²⁾, des Jodallyls³⁾ und des Acroleins⁴⁾ als Beweis dafür dient, dass die genannten Allyl-derivate die Methylgruppe nicht enthalten; so musste das Auftreten von Essigsäure bei Oxydation der Acrylsäure ebenso entscheidend für Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprechen.

Da Redtenbacher der Oxydation der Acrylsäure mit Salpetersäure erwähnt, von der Chromsäure als Oxydationsmittel speciell nicht spricht und gerade das Verhalten der Allyl-derivate gegen Chromsäure entscheidend war; so untersuchte ich zunächst das Verhalten der Acrylsäure gegen Chromsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 47, 84.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 101. Rinne und Tollens.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1873. S. 388. Kekulé.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. Splbd. 2, Claus.

1. Oxydation des acrylsauren Natrons durch Chromsäure.

a) 2 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons, 5 Grm. saures chromsaures Kali, 10 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden $1\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbte sich nur langsam grün, die Oxydation erfolgte schwierig. Man setzte nun Wasser zu, destillirte die flüchtige Säure ab, und kochte das saure Destillat anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd, um vorhandene Ameisensäure zu zerstören, filtrirte ab, und brachte das Silbersalz zur Krystallisation. Es wurde ein beim Erhitzen verpuffendes Salz erhalten, welches nichts Anderes als „reines acrylsaures Silber“ war.

1. 0,1890 Grm. hinterliessen 0,1185 Grm. Ag = 60,05 p.C. Ag.

2. 0,1350 Grm. hinterliessen 0,0810 Grm. Ag = 60,00 p.C. Ag.
acrylsaures Silber verlangt 60,88 p.C. Ag.

Die flüchtige Säure war also im vorliegenden Falle noch unveränderte Acrylsäure. Essigsäure hätte sich höchstens etwa noch in der Mutterlauge des analysirten Silbersalzes vorfinden können. Es wurde deshalb diese Mutterlauge bei einem zweiten Versuche, der angestellt wurde, um etwa gebildete Essigsäure möglichst von der noch unzersetzten Acrylsäure zu trennen, mit verarbeitet.

b) 4 Grm. acrylsaures Natron, 10 Grm. saures chromsaures Kali, 20 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Diesmal färbte sich die Chromsäurelösung bei stärkerer Concentration etwas rascher grün, dennoch war ein nicht unbeträchtlicher Theil der Acrylsäure unoxydirt geblieben. Die erhaltene flüchtige Säure wurde wieder zunächst mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, hierauf die Silbersalzlösung mit Soda gefällt, das Ganze zur Trockne verdampft und mit etwas kochendem absolutem Alkohol ausgezogen. Wäre unter dem Verdunstungsrückstande essigsaures Natron gewesen, so hätte dies nun vorzugsweise in Lösung gehen müssen, und ein aus dem Gelösten bereitetes Silbersalz hätte mehr oder weniger den Silber-

348 Linnemann: Beitr. zur Feststellung d. Lagerungs-

gehalt des essigsauren Silbers zeigen müssen. Es wurden also sowohl aus dem in kochendem absolutem Alkohol Gelösten, wie aus dem darin unlöslichen Rückstände Silbersalze bereitet. Beide erwiesen sich als reines acrylsaures Silber, und somit war die Gegenwart der Essigsäure bestimmt ausgeschlossen. Das Silbersalz aus dem in Alkohol gelösten Natronsalze enthielt 60,20 p.C. Ag, insofern 0,2015 Grm. Salz 0,1215 Grm. Ag hinterliessen; das andere Silbersalz enthielt 60,02 p.C. Ag, insofern 0,1770 Grm. Salz 0,1065 Grm. Ag hinterliessen. Das acrylsaure Silber verlangt 60,33 p.C. Ag.

Aus diesen Versuchen folgt:

I. „Die Acrylsäure wird nur schwierig von Chromsäure oxydirt.“

II. „Die Acrylsäure liefert bei Oxydation mit Chromsäure keine Essigsäure.“

III. „Die Acrylsäure wird auch bei längerem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd nicht, oder kaum merklich oxydirt, gowiss entsteht dabei aber keine Essigsäure.“

Angesichts dieser Erfahrungen war es nun geboten, das Verhalten der Acrylsäure nicht nur gegen Salpetersäure, sondern auch gegen Kali zu controlliren. Das verwendete acrylsaure Natron war dasselbe, welches zu allen anderen Versuchen diente.

2. Oxydation der Acrylsäure mittelst Salpetersäure.

Vermischt man 3 Grm. acrylsaures Natron mit 10 Cc. rauchender Salpetersäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbare Einwirkung statt. Erhitzt man jedoch nur gelinde, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die indessen bald verlaufen ist. Mit dieser Reaction ist die eigentliche Oxydation der Acrylsäure auch beendet, und bedarf es nur, noch einigemale gelinde zu erwärmen, um etwas nachzuhelfen. Die ganze Reaction wurde am Rückflusskühler bei guter Kühlung vorgenommen. Um etwa vorhandene flüchtige Säure zu erhalten, wurde nun mit Wasser versetzt und so lange abdestillirt, bis der Destillationsrückstand von Neuem salpetrige Säure zu ent-

wickeln anfang. Das schwach saure Destillat wurde mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, worauf aus der ziemlich stark eingeeengten Silberlösung ein in kleinen, isolirten, glänzenden, gelblichweissen Nadeln anschliessendes Salz, aber nur in geringer Menge erhalten werden konnte. Es stellte sich als salpetersaures Silber heraus.

Im sauren Destillate war somit weder unveränderte Acrylsäure noch eine flüchtige Fettsäure vorhanden.

Das eigentliche, in reichlicher Menge vorhandene Oxydationsproduct der Acrylsäure ist im Destillationrückstande. Neutralisirt man diesen theilweise mit Kali, so erhält man mit essigsaurem Silber, essigsaurem Blei, essigsaurem Kupfer, Baryt und Kalk amorphe Niederschläge. Der Silberniederschlag färbt sich sehr leicht braun am Lichte, und aus einem derartig bereits verändertem Niederschlage wurde durch Schwefelwasserstoff eine syrupartige, nicht flüchtige, in Alkohol leicht lösliche Säure abgeschieden. Noch muss bemerkt werden, dass, wenn man den noch nicht neutralisirten Destillationsrückstand mit salpetersaurem Silber versetzt, ein weisser Niederschlag erhalten wird, der sich als oxalsaures Silber erwies. Die Menge desselben war jedoch äusserst gering.

Ich werde auf das Hauptoxydationsproduct der Acrylsäure durch Salpetersäure bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen; so viel ergibt sich aber aus den vorstehenden Versuchen zur Zeit bereits als sicher, dass:

„Die Acrylsäure durch erwärmte concentrirte Salpetersäure leicht oxydirt wird und dass dabei keine Essigsäure entsteht.“

3. Verhalten des acrylsauren Natrons gegen wässriges und schmelzendes Kali.

Nach Redtenbacher wird die Acrylsäure bei längerem Stehen mit wässrigem Kali durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt.

Von der Meinung ausgehend, dass recht günstige Bedingungen für eine solche Oxydation obwalteten, erwärmte ich 3 Grm. acrylsaures Natron durch 10 Stunden mit

10 Grm. Kali und 50 Grm. Wasser auf dem kochenden Wasserbade in flacher Schale an offener Luft. Während dieser Zeit wurde das abdunstende Wasser in der Schale häufig ersetzt. Am Ende dieser 10stündigen Erhitzungsperiode war das Kali grösstentheils in kohlensaures Salz übergegangen und die Lösung hatte eine schwach braune Farbe angenommen.

Die Masse wurde nun mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das äusserst schwach sauer reagierende Destillat reducirte sich beim Kochen mit Silberoxyd nicht, was schon die Abwesenheit von Ameisensäure bewies.

Die vom Silberoxyd abfiltrirte Lösung enthielt nur so wenig Salz, dass selbst aus den letzten Mengen der eingedunsteten Lösung nur zwei etwa erbsengrosse kugelige Aggregate krystallisirten Salzes erhalten werden konnten. Eine kleine Menge hiervon erhitzt verpuffte, der Rest mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt und mit Aether extrahirt, lieferte alsdann einen Verdunstungsrückstand, der unter dem Mikroskope deutlich die sechsseitigen Blättchen der β Jodpropionsäure erkennen liess.

Diese geringe Menge Silbersalz rührte somit von nichts Anderem als einer geringen Menge unveränderter Acrylsäure her.

Vorstehender Versuch über das Verhalten der Acrylsäure gegen wässriges Kali und Luft bei der Temperatur des kochenden Wasserbades ergab also, dass die Acrylsäure zwar rasch verschwindet (das entstehende Product werde ich später beschreiben), dass aber hierbei: „weder Essigsäure noch Ameisensäure entsteht.“

Ich habe nur noch hinzuzufügen, dass ich beim Schmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat nicht glücklicher war. Es gelang mir nicht, die Bildung von Essigsäure oder Ameisensäure nachzuweisen.

Als ich in 15 Grm. eben geschmolzenes Kalihydrat, unter Umrühren rasch 3 Grm. acrylsaures Natron eintrug, fand starke Verkohlung und Gasentwicklung statt. In der Schmelze war aber auch keine Spur einer flüchtigen Säure vorhanden.

Die seit Decennien in allen Lehrbüchern figurirende Gleichung:



ist demnach thatsächlich „grundfalsch“.

Die Resultate meiner Untersuchung über die Oxydationsproducte der Acrylsäure widersprechen also gänzlich allen Angaben Redtenbacher's über Bildung von Essigsäure und Ameisensäure aus Acrylsäure.

Die Angaben Redtenbacher's lassen sich nur erklären, wenn es entweder eine zweite isomere Acrylsäure gibt, in welche die gewöhnliche, aus Acrolein entstehende Acrylsäure unter Umständen übergehen kann, welche bei Oxydation Essigsäure und Ameisensäure liefert und welche Redtenbacher unter Händen gehabt hätte; oder wenn man die Vermuthung zulässt, dass Redtenbacher theilweise seine Untersuchung über Acrylsäure nicht mit Acrylsäure, sondern mit einer ursprünglichen Mischung von Essigsäure und Ameisensäure durchgeführt hat. Bei wiederholter Lectüre der Redtenbacher'schen Arbeit, und wenn man derselben alles bis jetzt über Acrylsäure Bekannte entgegenhält, scheint die letzte Annahme die wahrscheinlichere.

Die eigentliche Fehlerquelle könnte möglicherweise darin gesucht werden, dass Redtenbacher eine grössere Menge seines Acroleins nicht durch Destillation aus Glycerin, wie es jetzt ausschliesslich geschieht, sondern durch Destillation verschiedener Fette darstellte.

Da die Acrylsäure nach den vorstehenden Versuchen unter keiner Bedingung bei ihrer Oxydation Essigsäure liefert, so verhält sie sich somit dem Allylalkohol und dem Acrolein conform. In Consequenz dessen ist zur Stunde kein Grund vorhanden, die Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure anzunehmen, obgleich die Möglichkeit, dass die drei genannten Körper dennoch die Methylgruppe aber in einer Complication, welche die Oxydation derselben

352 Linnemann: Beitr. zur Feststellung d. Lagerungs-
zu Essigsäure nicht gestattet, enthalten, noch nicht ganz
ausgeschlossen werden kann.

Die drei Tollens'schen Formeln:

Allylalkohol	Acrolein	Acrylsäure
CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH	CH	CH
CH ₂ .OH	COH	CO.OH

stehen also in der erwähnten, auf die Oxydationsversuche
basirten Annahme der Nichtexistenz der Methylgruppe in
Einklang. Sehr Vieles in dem Verhalten der drei Körper
lässt sich, wie Tollens hervorhebt, mit den verzeichneten
Formeln in Uebereinstimmung bringen. Was diese For-
meln aber nicht zum Ausdruck bringen, ja was dieselben
geradezu entstellen, das ist das thatsächliche gegenseitige
Verhältniss, in welchem diese Körper zu einander stehen.

Nach den Tollens'schen Formeln wäre dieses Verhält-
niss genau dasselbe, wie zwischen einem normalen Alko-
hole, seinem Aldehyde und seiner Säure. Dieses Verhält-
niss besteht nun thatsächlich durchaus nicht.

Zunächst zeigt das Acrolein in seinem Verhalten gegen
saurer schwefligsaures Kali und Ammon durchaus nicht
das Verhalten eines Aldehydes, wie schon Wislicenus¹⁾
hervorhob.

Ferner geht das Acrolein bei Oxydation mit Chrom-
säure, wie Claus zeigte, nicht in Acrylsäure über, welche
selbst doch, wie ich in dem Vorliegenden fand, von Chrom-
säure nur langsam und schwierig oxydirt wird. Alle wirk-
lichen Aldehyde liefern bei Oxydation mittelst Chromsäure
mit Leichtigkeit die zugehörige Säure, entstünde demnach
bei Oxydation des Acroleins mit Chromsäure Acrylsäure,
so müsste die Gegenwart dieser durch Chromsäure nur
schwierig weiter zu oxydirenden Säure wenigstens zur
Gewissheit nachweisbar sein. Dies ist aber nicht der Fall.

Endlich liefert der acrylsäure Kalk beim Erhitzen mit
ameisensaurem Kalk durchaus kein Acrolein. Von dieser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 54.

Thatsache kann man sich des furchtbaren Acroleingeruches wegen leicht überzeugen. Mischt man acrylsäuren und ameisensäuren Kalk nach geeigneten Verhältnissen und destillirt, so treten wohl empyreumatische Producte und Gerüche auf; von dem furchtbaren Acroleingeruch jedoch ist keine Spur zu bemerken. Man kann hier füglich auf Grundlage dieser blossen Geruchsreaction behaupten, dass kein Acrolein entsteht.

Die Acrylsäure lässt sich somit durch jene Reaction, durch welche alle einbasischen Säuren vom Baue der Fettsäuren sich in ihre Aldehyde zurückführen lassen, nicht in Acrolein umwandeln, und wir müssen den Schluss ziehen: „dass das Acrolein entweder nicht das wahre Aldehyd der Acrylsäure ist; oder: dass der einen von beiden Substanzen bestimmt jene von den normalen Fettsubstanzen abgeleitete Formel, wie sie Tollens zum Ausdruck bringt, mangelt; oder endlich, dass überhaupt weder das Acrolein noch die Acrylsäure, sei es den Aldehyden, sei es den Fettsäuren analog constituirte sind.“

Durch den blossen Geruch nämlich lässt sich nicht feststellen, ob bei trockener Destillation von acrylsäurem und ameisensäurem Kalke nicht am Ende doch ein, freilich vom Acrolein verschiedenes, wirkliches, der Acrylsäure zugehöriges Aldehyd entsteht.

Wahrscheinlich ist diese Vermuthung nicht, aber der Versuch muss doch erst hier entscheiden.

So viel aber ist heute schon gewiss, dass die Tollens'schen Formeln zum mindesten für das Acrolein oder für die Acrylsäure, am vorsichtigsten aber für beide, zum Gebrauche nicht empfohlen werden können, da sie „thatsächlich Falsches ausdrücken.“

Wenn demnach Tollens¹⁾ den Ausspruch thut: „somit sind (nach Entdeckung der Methylgruppe im Cyanallyl durch Kekulé) die letzten Zweifel in Hinsicht der Allylfrage beseitigt“, so glaube ich der entgegengesetzten An-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1873. S. 519.

354 Genthner: Ueb. d. Einwirkg. von Salpetrig-Salpeterschauung Ausdruck verleihen zu müssen, wenn ich gestützt auf die vorliegenden Versuche meine Meinung dahin ausspreche, dass die Frage der Lagerungsformel des Allylalkohols, des Acroleins und der Acrylsäure noch lange nicht spruchreif ist, und dass es vor Allem noch an den nöthigen Studien über diese Körper fehlt.

Ueber die Einwirkung von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf Arsenchlorür und Borchlorid;

von

A. Genthner.

Nachdem die Einwirkung des Salpetrig-Salpetersäureanhydrids auf das Phosphorchlorür zur Entdeckung eines neuen Phosphoroxychlorids, des Pyrophosphorsäurechlorids, geführt hatte, war es von Interesse zu versuchen, ob die Chloride anderer trivalenter Metalloide sich gegen diese Substanz analog verhalten würden. Dazu wurden das Arsenchlorür und das Borchlorid ausersehen.

I Salpetrig-Salpetersäureanhydrid und Arsenchlorür.

Vom Arsen kennt man bekanntlich nur ein Trichlorid, kein Pentachlorid. Die Versuche, das Letztere darzustellen, ergaben an Stelle desselben immer das Trichlorid neben freiem Chlor. Das Arsen steht in dieser Hinsicht dem Stickstoff, welcher ebenfalls kein Pentachlorid zu bilden vermag, nahe. Dafür bildet das Arsen aber ein Pentoxyd, den Arsensäureanhydrid, welcher selbst in schwacher Glühhitze noch beständig ist. Aus diesem Verhalten liess sich die Hoffnung schöpfen, dass es gelingen werde, auf eine oder die andere Weise wenigstens ein Oxychlorid des pentavalenten Arsens zu erhalten. Ein früher angestellter Versuch hat bereits ergeben, dass der eine Weg, auf wel-

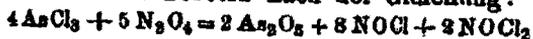
chem. die Bildung eines solchen Oxychlorids zu erreichen war, nämlich durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Arsensäureanhydrid, nicht zum Ziele führt, indem merkwürdiger Weise dabei aller Sauerstoff vom Arsen fort und zum Phosphor geht, damit gewöhnliches Phosphoroxychlorid bildend, während gleichzeitig Arsen-trichlorid und freies Chlorgas entsteht¹⁾.

Zu 55 Grm. Arsenchlorür, welches sich in einem, mit einem doppelt durchbohrten Kork, der ein Zuleitungs- und ein Ableitungsrohr trug, verschlossenen Cylinder befand und der in einer Kältemischung stand, wurden langsam 22 Grm. N_2O_4 destillirt. Das Letztere überschichtete das Erstere, als der Cylinder aus der Kältemischung genommen wurde, während an der Grenze beider Flüssigkeiten sich eine weisse pulverige Substanz angeschieden hatte. Durch Schütteln wurden die Flüssigkeiten vermischt und der Cylinder in einer Temperatur von etwa 0° stehen gelassen. Die Ausscheidung der weissen Substanz nahm allmählich zu, während eine gelinde Gasentwicklung auftrat. Aus dem Ableitungsrohr, welches auf dem Boden eines längeren durch eine Kältemischung gekühlten offenen Rohrs mündete, entwich ein farbloses an der Luft braune Dämpfe bildendes Gas, also Stickoxyd, während sich allmählich eine rothe Flüssigkeit condensirte. Nach Verlauf von 36 Stunden war der Inhalt des Cylinders fest geworden. Er stellte eine weisse, augenscheinlich von einer rothgelben Flüssigkeit durchtränkte Masse dar. Der Cylinder wurde nun mit lauwarmem Wasser umgeben, wobei noch eine beträchtliche Menge rother Flüssigkeit überdestillirte. Nachdem sie durch gehörig langes Erwärmen des Cylinders, zuletzt im Wasserbade, völlig ausgetrieben war, war der Inhalt des Cylinders weiss und scheinbar trocken geworden. Er wog 44 Grm. und löste sich in Wasser bis auf eine sehr geringe Menge arseniger Säure leicht auf. Die Lösung enthielt Arsensäure, nebenbei aber auch in beträchtlicher Menge Salzsäure und arse-

¹⁾ Vergl. Hartzig u. Geuther, Ann. Chem. Pharm. 111, 173.

nige Säure. Die Anwesenheit der beiden Letzteren deutete auf möglicher Weise noch unzersetzt gebliebenes Arsenchlorür hin. Um dies zu constatiren, wurde ein Theil des festen Rückstandes stärker erhitzt, wobei in der That Arsenchlorür abdestillirte und nur ein Rückstand von nahezu reinem Arsensäureanhydrid übrig blieb. Die früher erwähnte überdestillirte und in der Kältemischung wieder condensirte Flüssigkeit war sehr flüchtig, schon in Wasser von 0° gerieth sie ins Sieden unter Bildung eines dunkelgelben Dampfes. Ihren Eigenschaften nach gab sie sich als Nitrosylchlorid NOCl zu erkennen, woraus sie denn einer Analyse zu Folge thatsächlich der Hauptsache nach auch bestand. 0,5384 Grm. derselben wurden mit viel Wasser in einem verschlossenen Cylinder zersetzt. Sie gaben 1,2038 Grm. Argentichlorid, entsprechend 0,2975 Grm. = 55,25 p.C. Chlor. Für NOCl berechnen sich: 54,2 p.C., für NOCl₂ dagegen 70,3 p.C.

Durch die 22 Grm. Salpétrig-Salpetersäureanhydrid war also nur ein Theil von den 55 Grm. Arsenchlorür in Arsensäureanhydrid und Nitrosylchlorid verändert worden. Wäre der Process nach der Gleichung:



verlaufen, so hätten die 22 Grm. N₂O₄ 32,1 Grm. Arsenchlorür zersetzen müssen; 22,9 Grm. davon wären also übrig geblieben und es müssten 22 Grm. Arsensäureanhydrid gebildet werden. Diese Letzteren zusammen mit dem unverändert gebliebenen Arsenchlorür bildeten den weissen Rückstand im Cylinder. Ihre Menge beträgt 22,9 + 22 = 44,9 Grm., während dieser 44 Grm. wog.

Diese Resultate genügen, um die obige Umsetzungs-gleichung als die sehr wahrscheinlich richtige bezeichnen zu können.

Man sieht also, dass es auch auf diese Weise nicht gelingt, ein Oxychlorid des fünfwerthigen Arsens zu erhalten. Obwohl Arsenchlorür im Ueberschuss vorhanden war und obwohl die Einwirkung des Salpétrig-Salpetersäureanhydrids darauf langsam verläuft, wird bei der Oxydation doch nicht blos einfach Sauerstoff zugeführt, son-

dem es wird zugleich dabei auch das Chlor durch denselben ersetzt.

II. Salpetrig-Salpetersäureanhydrid und Borchlorid.

Zu 30 Grm. Borchlorid, das sich in einem Cylinder mit doppelt durchbohrtem Kork befand, durch dessen eine Durchbohrung ein bis in die Mitte reichendes Zuleitungsrohr, durch dessen andere ein Ableitungsrohr gesteckt war, das in einem zweiten leeren Cylinder mündete, wurden langsam 12 Grm. Salpetrig-Salpetersäureanhydrid treten gelassen und dabei beide Cylinder durch eine Kältemischung gut gekühlt. Es fand lebhafte Einwirkung statt und schied sich dabei ein sehr fester Körper aus. Das Auftreten von einem Stickstoffoxychlorid war nicht zu bemerken, dagegen erschienen an der Wand des leeren Cylinders wenige gelbliche Krystalle. Nachdem alles N_2O_4 zudestillirt war, wurde zur Vollendung der Reaction der Cylinder 2 Tage lang wohlverschlossen in der Kälte stehen gelassen; darauf mit einem, ein weites knieförmiges Rohr tragenden Kork verschlossen und in noch nicht lauwarms Wasser gestellt, während ein anderer gut gekühlter Cylinder vorgelegt wurde. In diesen sublimirten dabei sehr flüchtige schwefelgelbe Krystalle, deren braunrother Dampf an feuchter Luft einen starken weissen Rauch verbreitet, wie Königswasser riecht und die Flamme lebhaft grün färbt. Da gleichzeitig mit den Krystallen eine dunkelgelbe Flüssigkeit, offenbar eine Lösung der gelben Verbindung in überschüssigem Borchlorid destillirte, so wurde durch Umkehren des Cylinders sie von den Krystallen abfließen und durch kurzes Oeffnen des Glasstöpsels rasch auslaufen gelassen. Sie verdampfte sogleich unter starkem Rauchen.

Die Krystalle, welche so ganz trocken erhalten werden, stellen scheinbar rhombische Octaëder und Prismen dar und lösen sich in Wasser leicht unter Zischen. In dieser Lösung ist Borsäure, Chlor und Salpetersäure enthalten. An der Luft werden sie weiss, indem sie sich in Borsäure

verwandeln. Sie schmelzen bei 23—24° zu 2 Flüssigkeiten, einer dicken, zähen, gelbrothen unteren und einer geringeren leichten, goldgelben oberen. Bei langsamer Abkühlung vereinigen sich diese Schichten wieder bei 20° zu den ursprünglichen Krystallen, bei rascher Abkühlung erstarrt nur die untere, während die obere flüssig bleibt und erst nach längerer Zeit wieder vollständig verschwindet. Die Krystalle bestehen, wie die Analyse gezeigt hat, aus einer Verbindung von Borchlorid und Nitrosylchlorid von der Formel: $\text{BCl}_3, \text{NOCl}$.

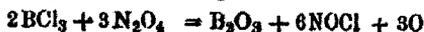
Zur Analyse wurden sie in ein gewogenes Glasröhrchen gegeben, dasselbe zugeschmolzen und nach dem Wägen in einen Wasser enthaltenden mit Glasstöpsel verschliessbaren Glaszylinder gebracht. Durch starkes Schütteln wurde das Rohr zertrümmert und die Krystalle vom Wasser gelöst. In der filtrirten, mit Salpetersäure noch versetzten Lösung wurde zunächst durch Argentinitrat das Chlor gefällt, nach dem Filtriren das überschüssig zugesetzte Silber durch einen geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure abgeschieden und die filtrirte Lösung mit einer bestimmten Menge reinen überschüssigen Calciumoxyds vermischt, die alkalisch reagirende Flüssigkeit zur Trockne gebracht, im Platintiegel allmählich bis zum Glühen erhitzt und darauf vor dem Gebläse anhaltend und so oft wiederholt geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Der Rückstand wurde nun in Salpetersäure gelöst, durch Silberlösung die als Chlorcalcium vorhandene Chlormenge bestimmt und auf Calciumoxyd berechnet. Die dem Chlor entsprechende Calciumchloridmenge wurde vom gefundenen Gewicht abgezogen und darauf die sich daraus berechnende Calciumoxydmenge ihm wieder zugezählt. Das so gewonnene Gewicht ist gleich dem Gewicht des angewandten Calciumoxyds + dem Gewicht vorhandenen Borsäureanhydrids, woraus sich das Bor leicht berechnet.

0,3188 Grm. gaben 0,9985 Grm. AgCl , entsprechend 0,247 Grm. = 77,5 p.C. Chlor; und 0,0689 Grm. B_2O_3 , entsprechend 8,7 p.C. Bor.

Berechnet:	Gefunden:
B = 6,91	6,7
Cl ₄ = 77,60	77,5
N = 7,65	—
O = 8,74	—
100,00	

Die Trennung der Verbindung in zwei Schichten beim Schmelzen rührt offenbar von einer theilweisen Zersetzung in BCl_3 und in NOCl her. Die obere Schicht, welche ihre gelbe Farbe etwas darin gelöster Verbindung verdankt, besteht offenbar aus Borchlorid, während die untere von geschmolzener Verbindung, der das Nitrosylchlorid beige-mengt ist, gebildet wird.

Da der nach dem Abdestilliren der Verbindung im Cylinder verbleibende weisse Rückstand sich als Borsäureanhydrid erwies, so ist es wahrscheinlich, dass die Reaction der Hauptsache nach gemäss den Gleichungen:



d. i. $8\text{BCl}_3 + 3\text{N}_2\text{O}_4 = \text{B}_2\text{O}_3 + 6(\text{BCl}_3, \text{NOCl}) + 3\text{O}$
verlaufen ist.

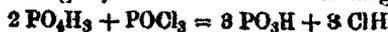
Ueber die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren;

von

Demselben.

I. Trihydroxyl-Phosphorsäure und Phosphoroxychlorid.

1. Wird Phosphoroxychlorid und gewöhnliche Phosphorsäure in Mengen, welche der Gleichung:

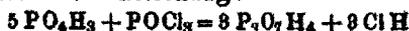


entsprechen, zusammengebracht, so vermischen sie sich vollständig, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung zu bemerken wäre. Wird im Wasserbade erwärmt, so beginnt dieselbe und setzt sich bis zu Ende

360 Geuther: Ueb. d. Einwirkg. der Phosphorchloride

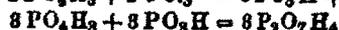
fort unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Der zähe Rückstand in Wasser gelöst fällt Eiweiss und wird durch Phosphorpentachlorid (siehe unten IV) zu Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff, ist also Monhydroxyphosphorsäure.¹⁾

2. Wendet man weniger Oxychlorid an und zwar Mengen, welche der Gleichung:



entsprechen, so verläuft die Reaction ähnlich, aber der dicke Rückstand besteht nicht aus einem Gemenge von Monhydroxyl- und Trihydroxyl-Phosphorsäure, sondern aus Pyrophosphorsäure, denn seine wässerige Lösung fällt Eiweiss nicht und giebt mit Argentinitrat auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak eine weisse Fällung.

Da sich die obige Gleichung aus den 2 Gleichungen:



zusammensetzen lässt, und also die Pyrophosphorsäure ihre Entstehung der Einwirkung von Monhydroxylphosphorsäure auf Trihydroxylphosphorsäure verdanken kann, so wurden diese beiden Säuren zu gleichen Mischungsgewichten zusammengebracht und im Wasserbade erwärmt. Nach längerer Einwirkung wird das Gemisch homogen und giebt nun mit Eiweiss keine, mit Silbersalzen aber eine weisse Fällung. Es entsteht also bei der Einwirkung von Monhydroxylphosphorsäure auf Trihydroxylphosphorsäure in der That Pyrophosphorsäure.

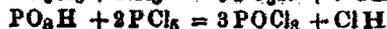
II. Trihydroxyl-Phosphorsäure und Phosphorpentachlorid.

In der Voraussetzung, je nach der Menge des angewandten Chlorids würde die Einwirkung nach folgenden beiden Gleichungen verlaufen:

¹⁾ Dieser und die folgenden Versuche, mit Ausnahme der auf die unterphosphorige Säure bezüglichen, wurden im Winter 1871/72 ausgeführt. Seitdem hat auch Schiff (Ann. Chem. Pharm. 168, 229) die Zersetzung der dreibas. Phosphorsäure durch Phosphoroxychlorid in gleicher Weise beobachtet.



und in der Voraussetzung, es würde, da sich die letztere Gleichung aus den folgenden beiden zusammensetzt:

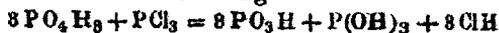


die erstere Gleichung stets zunächst realisiert werden, wurde Phosphorsäure und Phosphorpentachlorid in solchen der ersten Gleichung entsprechenden Mengen zusammengebracht. Es hatte sofort lebhaftere Einwirkung ohne bedeutende Erwärmung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff statt. Als das Phosphorpentachlorid verschwunden war, wurde das gleichförmig flüssige Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei traten ganz dieselben Erscheinungen ein, wie bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Trihydroxyl-Phosphorsäure: es begann erneute Chlorwasserstoffentwicklung, bis zuletzt ein Rückstand von Metaphosphorsäure blieb.

Daraus folgt also, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Phosphorpentachlorid auf dreibas. Phosphorsäure nicht nach der oben angeführten ersten Weise, sondern stets sofort nach der zweiten Gleichung wirkt, d. h. unter Bildung von Phosphoroxychlorid, auch wenn Trihydroxyl-Phosphorsäure im Ueberschuss vorhanden ist, und dass diese erst in der Wärme durch das gebildete Phosphoroxychlorid weiter in Monhydroxylphosphorsäure nach der oben unter I. 1. angegebenen Art verwandelt wird.

III. Trihydroxyl-Phosphorsäure und Phosphorchlorür.

Es wurden der Gleichung:



entsprechende Mengen angewandt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, das Phosphorchlorür schwimmt unvermischt auf der Phosphorsäure. In der Wärme des Wasserbades beginnt eine gelinde Einwirkung, die sich durch Abscheidung von gelbem Phosphor bemerklich macht. Allmählich vermehrt sich dieser unter

Verschwinden des Phosphorchlorürs. Der verbleibende Rückstand giebt die Reactionen auf Pyrophosphorsäure: Silbersalze werden weiss, aber Eiweiss wird nicht gefällt.

Aus diesem Verhalten geht offenbar hervor, dass die Umsetzung nach der obigen Gleichung vor sich geht, aber es wird einestheils, wie bekannt, allmählich die gebildete phosphorige Säure durch das noch unveränderte Phosphorchlorür in Phosphor, Chlorwasserstoff und gewöhnliche Phosphorsäure zerlegt; anderntheils wird die gebildete Monhydroxylphosphorsäure mit unveränderter Trihydroxylphosphorsäure zu Pyrophosphorsäure, wie unter I. 2. angeführt ist.

IV. Monhydroxylphosphorsäure und Phosphor-pentachlorid.

Die beiden Verbindungen wirken bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie nicht aufeinander ein, beim Erwärmen im Wasserbade aber beginnt starke Chlorwasserstoffentwicklung unter Verflüssigung der Masse. Wendet man genügend Chlorid an, so wird allmählich alles flüssig und in Phosphoroxychlorid verwandelt nach der Gleichung:



Als nur halb so viel Chlorid einwirken gelassen wurde, in der Hoffnung, neben gewöhnlichem Oxychlorid das Chlorid der Monhydroxylsäure zu erhalten, nach der Gleichung:



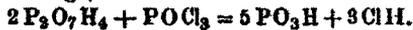
fand doch die Einwirkung nur nach der ersten Gleichung statt, indem die Hälfte der Monhydroxylphosphorsäure unverändert blieb. Dies auffallende Resultat ist nur zu erklären entweder dadurch, dass das Metaphosphorsäurechlorid sich sofort nach seinem Entstehen mit der vorhandenen Säure weiter in Phosphorsäureanhydrid und Chlorwasserstoff nach der Gleichung: $\text{PO}_2\text{Cl} + \text{PO}_3\text{H} = \text{P}_2\text{O}_5 + \text{ClH}$ umsetzt und gewöhnliches Oxychlorid erzeugt, oder aber dadurch, dass das Metaphosphorsäurechlorid vom Phosphor-pentachlorid selbst wieder angegriffen und 1 Mgt.

Sauerstoff des Ersteren gegen die 2 Mgte. locker gebundenes Chlor des Letzteren unter Bildung von gewöhnlichem Oxychlorid nach der Gleichung: $\text{PO}_2\text{Cl} + \text{PCl}_5 = 2\text{POCl}_2$ ausgewechselt wird, wie es ähnlich bei der Einwirkung von PCl_5 auf Pyrophosphorsäurechlorid ja geschieht¹⁾.

Monhydroxyl-Phosphorsäure wird von Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür bei der Siedetemperatur der Chloride nicht verändert.

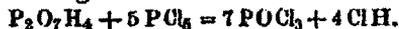
V. Pyrophosphorsäure und Phosphoroxychlorid.

In der Kälte findet zwischen den beiden Verbindungen keine Einwirkung statt, das Oxychlorid überschichtet die Säure, ohne sich damit zu vermischen. In der Wasserbadwärme beginnt die Umsetzung unter schäumender Entwicklung von Salzsäure und unter Trübwerden des Oxychlorids, bedingt durch die Abscheidung von Monhydroxylphosphorsäure, vollendet sich aber kaum, da selbst noch nach sehr langer Einwirkung Oxychlorid übrig ist und erst bei stärkerer Erwärmung von Neuem unter starkem Schäumen der immer zäher werdenden Masse einzuwirken beginnt. Die Gleichung, nach welcher die Umsetzung erfolgt, ist:

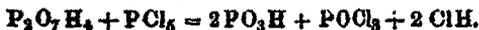


VI. Pyrophosphorsäure und Phosphorpentachlorid.

In der Kälte findet nur geringe Einwirkung statt, im Wasserbade wird sie lebhaft und vollendet sich unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff, wenn genügend Phosphorpentachlorid angewandt wurde, nach der Gleichung:



Wird aber weniger Phosphorpentachlorid angewandt, so bleibt Monhydroxylphosphorsäure übrig, d. h. dann findet der Hergang zunächst nach der Gleichung statt:



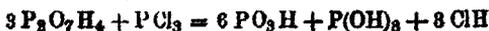
¹⁾ Vergl. Jenaer Zeitschrift 7, 105.

364 Gauther: Ueb. d. Einwirkg. der Phosphorchloride

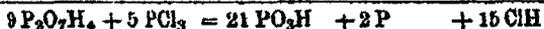
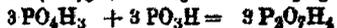
In keinem Falle wird die Bildung des Pyrophosphorsäurechlorids beobachtet, was möglicher Weise daher kommen kann, dass dasselbe, wie bekannt, sich mit Phosphorpentachlorid bei Wasserbadhitze in gewöhnliches Oxychlorid verwandelt.

VII. Pyrophosphorsäure und Phosphorchlorür.

In der Kälte schwimmt das Phosphorchlorür unvermischt auf der Pyrophosphorsäure und ist ohne Einwirkung, auch selbst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade bemerkt man kaum eine Veränderung, lässt man aber ein kleines Flämmchen direct so wirken, dass das Phosphorchlorür vom umgekehrten Kühler lebhaft zurückfliesst, so tritt die Entwicklung von Chlorwasserstoff auf und man bemerkt bald ein Trübwerden der vorher klar aussehenden Säure, genau so, wie wenn sich Monhydroxyphosphorsäure abscheidet; daneben findet gleichzeitig die Bildung von rothem Phosphor statt, wie bei der Zersetzung von phosphoriger Säure durch Phosphorchlorür. Es setzt sich dies fort und wenn man Mengen nach der Gleichung:

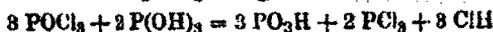


anwendet, so verschwindet das Phosphorchlorür vollständig und nun enthält der zähe rothe Rückstand Monhydroxyphosphorsäure, denn seine filtrirte Lösung fällt Eiweiss. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die eben angeführte Gleichung die wahre Umsetzungsgleichung darstellt, dass aber die entstandene phosphorige Säure weiter durch das Phosphorchlorür unter Phosphorabscheidung wie bekannt verändert wird. Das schliessliche Resultat der Einwirkung ergibt sich als Summe der 3 folgenden Reactionen:

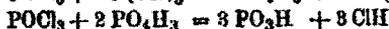


VIII. Phosphorige Säure und Phosphoroxychlorid.

In der Erwartung, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die phosphorige Säure nach der Gleichung:



welche sich aus den beiden Gleichungen:



zusammensetzt, verlaufen würde, wurden die dieser Gleichung entsprechenden Mengen beider Verbindungen auf einander einwirken gelassen. Es findet gleichförmige Mischung unter geringer Erwärmung und Entwicklung von viel Chlorwasserstoff statt. Die Reaction wurde sich im Wasserbade vollenden gelassen und darin so lange erhitzt, als noch Entwicklung von Chlorwasserstoff zu bemerken war. Es hatten sich nun zwei Schichten gebildet, eine dicke zähe untere und eine leicht bewegliche obere. Letztere wurde nach dem Erkalten abgesehen und destillirt; sie erwies sich als reines Phosphorchlorür. Die zähe untere Schicht hatte das Aussehen von Monhydroxylphosphorsäure; sie löste sich in Wasser unter geringer Erwärmung zu einer Flüssigkeit, welche Bariumchlorid und auch nach Zusatz von Natriumacetat Eiweißlösung fällte. Dass sie in der That Monhydroxylphosphorsäure war, wurde durch Zugabe der berechneten Menge von Phosphorsuperchlorid und Erwärmen im Wasserbade nachgewiesen, wobei sie unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Phosphorchlorid verschwand.

Die Thatsache, dass die phosphorige Säure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid so leicht wieder in Phosphorchlorür, aus dem sie gebildet wird, zurückverwandelt werden kann, hat eine wesentliche Bedeutung für die Constitution derselben. Sie zeigt unwiderrüflich, dass Phosphorchlorür und phosphorige Säure durchaus im Verhältniss engster Zusammengehörigkeit stehen, dass eben das Erstere das zur Letzteren gehörige Chlorür ist, oder mit anderen Worten, dass die phosphorige

366 Geuther: Ueb. d. Einwirkg. der Phosphorchloride

Säure so gut wie das Phosphorchlorür trivalenten Phosphor enthält und die Formel der Erstoren also nicht $\overset{\text{V}}{\text{P}}\text{HO}(\text{OH})_2$, sondern $\overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{OH})_3$ ist.

IX. Phosphorige Säure und Phosphorpentachlorid.

Das Phosphorchlorid wirkt lebhaft und unter starker Salzsäureentwicklung aber ohne bedeutende Erwärmung auf die phosphorige Säure ein. Wendet man auf 1 Mgt. der Säure zunächst nur 1 Mgt. des Chlorids an, so verflüssigt sich das Letztere leicht zu einem anfangs homogenen klaren Product. Später tritt ein Opalisieren der Flüssigkeit ein und es sondert sich eine dickere schwerere Schicht ab. Wird die obere Schicht davon abgegossen und für sich untersucht, so findet man leicht, dass sie aus Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid besteht. Die untere dicke Flüssigkeit aber ist unveränderte phosphorige Säure völlig frei von Monhydroxyphosphorsäure. Lässt man sie auf ein zweites Mischungsgewicht Phosphorpentachlorid einwirken, so geschieht dasselbe. Die ganze Menge der phosphorigen Säure verschwindet erst, wenn auf 1 Mgt. derselben 3 Mgte. Pentachlorid angewandt werden nach der Gleichung:



X. Unterphosphorige Säure und Phosphorchlorür.

Die zu diesem und den folgenden Versuchen verwandte unterphosphorige Säure war aus dem Barimsalz gewonnen worden, welches mit der genauen Menge von verdünnter Schwefelsäure¹⁾ in der Kälte zerlegt worden war. Die

¹⁾ Hat man eine Spur Schwefelsäure zuviel zugefügt, d. h. so wenig, dass sich in sehr verdünnter Lösung dieselbe nicht mehr erkennen lässt, so kommt dieselbe während des Eindampfens als Schwefel zum Vorschein, oder auch noch beim Stehen über Schwefelsäure, wobei die unterphosphorige Säure allmählich eine immer intensiver werdende tief indigoblaue Farbe annimmt, welche mit der Zeit unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff immer heller wird und allmählich in einen ganz schwach bräunlichen Ton übergeht.

filtrirte dünne Säure wurde erst in mässiger Wärme, zuletzt auf dem Wasserbade so lange concentrirt, bis der Geruch nach Phosphorwasserstoff aufzutreten begann und dann längere Zeit über Schwefelsäure gestellt. Sie war farblos, von öligcr Consistenz, besass das spec. Gewicht 1,49 bei $+10^{\circ}$ und war ganz rein, wie die folgende Analyse zeigt.

0,4485 Grm. unterphosphorige Säure lieferten nach der Oxydation mittelst Salpetersäure und Königswasser¹⁾ 0,7541 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entspr. 0,2106 Grm. = 46,98 p.C. Phosphor. Für die unterphosphorige Säure berechnen sich: 46,97 p.C. Phosphor.

Das Phosphorchlorür wirkt sehr lebhaft unter starker Wärmeentwicklung auf die unterphosphorige Säure ein, weshalb man am Besten dasselbe tropfenweise zu der durch kaltes Wasser gekühlten Säure fliessen lässt. Das zuflussende Chlorür bewirkt sofort Umsetzung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Phosphor, der anfangs als gelbe Haut, später als orange-farbene bis orangerothe Masse sich abscheidet. Zur

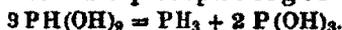
¹⁾ Oxydirt man die unterphosphorige Säure mittelst Salpetersäure, so tritt beim Erwärmen, auch wenn nur mässig starke Säure angewandt worden war, bald die Entwicklung rother Dämpfe ein. Bei weiterem Eindampfen hört dieselbe wieder auf und die wegdampfende Salpetersäure ist scheinbar ohne weitere Einwirkung, bis dann bei genügender Concentration mit einem Male wieder eine reichliche und länger andauernde neue Entwicklung rother Dämpfe beginnt. Die zuerst eintretende Entwicklung rother Dämpfe rührt von der Oxydation der unterphosphorigen Säure hauptsächlich nur zu phosphoriger Säure und die zu zweit eintretende von der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure her. Es ist lange schon bekannt, dass die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure durch Salpetersäure nur sehr schwierig vollständig erreicht wird und dass ein wiederholtes starkes Eindampfen mit der letzteren Säure Noth thut. Ich habe mich ebenfalls bei Gelegenheit der obigen Analyse hiervon zu überzeugen Gelegenheit gehabt. H. Rose hat deswegen vorgeschlagen, mit Salzsäure und Kaliumchlorat die Oxydation zu bewirken, ich habe aber nicht finden können, dass sie dadurch rascher und vollständiger von statten geht, denn ein grosser Theil des Chlors entweicht stets ohne oxydirend zu wirken. Vollständig und rasch erreicht man die Oxydation indess, wenn man nach der Oxydation mit Salpetersäure noch starkes Königswasser zufügt und eindampft, bis keine rothen Dämpfe mehr kommen.

Vollendung der Einwirkung wurde schliesslich noch am aufgerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt und zuletzt das überschüssig gebliebene Chlorür abdestillirt. Der rothe zähe Rückstand wurde nun mit viel Wasser übergossen und verschlossen stehen gelassen. Etwa $\frac{4}{6}$ desselben gehen in Lösung als phosphorige Säure und Trihydroxyphosphorsäure, während $\frac{1}{6}$ als orangerother Phosphor¹⁾ übrig bleibt. Von der ersteren Säure ist am meisten, Monhydroxyphosphorsäure ist gar nicht vorhanden.

Die abgeschiedene Phosphormenge sowohl als die verbraucht werdende Menge von Phosphorchlorür zeigen, dass der Hergang bei der Umsetzung vorzüglich verläuft nach der Gleichung:

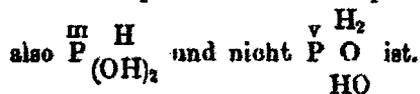


Die mit entstandene Trihydroxylsäure verdankt ihre Entstehung einer nebenher gehenden Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die phosphorige Säure nach bekannter Art und Weise. Die unterphosphorige Säure benimmt sich also in dieser Reaction wie ein Gemisch von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure:



Der Phosphorwasserstoff setzt sich dann, wie bekannt, mit dem Phosphorchlorür um in rothen Phosphor und Chlorwasserstoff, während die phosphorige Säure übrig bleibt.

Es will mir scheinen, als ob auch dies Verhalten dafür spräche, dass in der unterphosphorigen Säure trivalenten und nicht pentavalenten Phosphor enthalten, ihre Formel



¹⁾ Derselbe mit heissem Wasser gewaschen, möglichst rasch durch Filtrirpapier vom anhängenden Wasser befreit und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, ergab bei der Analyse 96—96,2 p.C. Phosphor. Die fehlenden 4 p.C. rühren jedenfalls von noch beigemengten Säuren des Phosphors, hauptsächlich phosphoriger Säure her, denn beim Erhitzen im Röhrchen entsteht neben viel sublimirenden Phosphor etwas entzündliches Phosphorwasserstoffgas und etwas Phosphorsäure.

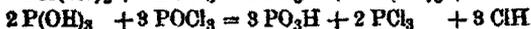
Ein Chlorid der unterphosphorigen Säure dessen Bildung auf diese Weise hätte möglich sein können, entsteht also nicht, denn auch die kleinste Menge von Phosphorchlorür bewirkt sofort Abscheidung von Phosphor. Es geht daraus hervor, dass weder die Verbindung PHCl_2 noch das Anhydrid der unterphosphorigen Säure

H

$\left. \begin{array}{l} \text{PHO oder } \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \end{array} \right\} \text{PH}$ für sich bestehen kann, sondern die erstere nach der Gleichung: $3\text{PHCl}_2 = \text{PCl}_3 + 2\text{P} + 3\text{ClH}$, der letztere aber nach der Gleichung: $3\text{PHO} = \text{P}(\text{OH})_3 + 2\text{P}$ zerfallen muss.

XI. Unterphosphorige Säure und Phosphoroxychlorid.

Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die unterphosphorige Säure ist scheinbar noch lebhafter als die des Phosphorchlorürs und äusserlich von ganz ähnlichem Verlauf. Jeder Tropfen wirkt wie dort unter Phosphorabscheidung und Salzsäureentwicklung ein. Man verfährt deshalb auch hier wie dort. Wird nach vollendeter Einwirkung im Wasserbade mit aufsteigendem Kühler erhitzt, wobei eine erneute lebhaftere Entwicklung von Chlorwasserstoff auftritt, so bemerkt man bald, dass eine unter 100° siedende Verbindung gebildet ist, indem Flüssigkeit bis in den Kühler destillirt und von da wieder zurückfliesst. Dieselbe kann aus dem Wasserbade vom Rückstand und vom etwa überschüssig zugesetzten Oxychlorid abdestillirt werden und erweist sich bei erneuter Rectification als Phosphorchlorür. Der Rückstand selbst besteht hauptsächlich aus Monhydroxylphosphorsäure. Der gebildeten Menge ausgeschiedenen Phosphors nach verläuft die Einwirkung nach den 2 Gleichungen:

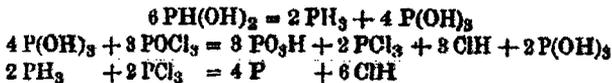


Dass sie sich nach der ersteren Gleichung zunächst realisirt, wird durch die oben erwähnte erneute Entwick-

370 Geuther: Ueb. d. Einwirkg. der Phosphorchloride

lung von Chlorwasserstoffgas, welche bei der Einwirkung des Wasserbades statt hat, sehr wahrscheinlich gemacht. Der Rückstand enthält auch neben Metaphosphorsäure eine das Quecksilberchlorid reducirende Säure, indess kann daraus nicht auf die Anwesenheit von phosphoriger Säure geschlossen werden, da die sich bildende zähe Metaphosphorsäure leicht etwas unverändert gebliebene unterphosphorige Säure oder etwas Phosphorchlorür einschliessen kann.

Die erstere Gleichung lässt sich nun aber weiter als die Summe folgender einfachen und sehr verständlichen Gleichungen auffassen:

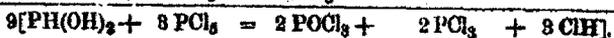
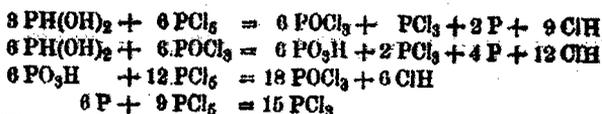


d. b. die unterphosphorige Säure verhält sich dem Phosphoroxychlorid gegenüber wie ein Gemisch von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure, also ebenso, wie sie es dem Phosphorchlorür gegenüber thut¹⁾. So findet die dort aus diesem Verhalten hergeleitete Ansicht über die Constitution der Säure also auch von hier aus neue Unterstützung.

XII. Unterphosphorige Säure und Phosphorpentachlorid.

Nach der Kenntniss der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die unterphosphorige Säure war es nicht schwer, die Gleichung für die Endreaction aufzustellen, welche sich als die Summe der vier folgenden ergibt:

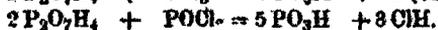
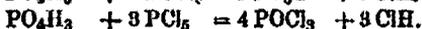
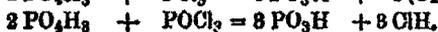
¹⁾ Auch beim Erhitzen für sich verhält sich die unterphosphorige Säure so. Es ist schon oben erwähnt, dass sie bereits bei 100° anfängt Phosphorwasserstoff zu entwickeln. Dasselbe geschieht rasch unter beträchtlichem Schäumen zwischen 110 und 115°. Der verbleibende Rückstand ist phosphorige Säure, denn er kann bis 250° ohne Veränderung erhitzt werden, während er über diese Temperatur hinaus erwärmt, von Neuem Phosphorwasserstoff zu entwickeln beginnt und nun erst einen Rückstand von Phosphorsäure lässt.



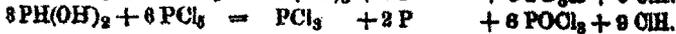
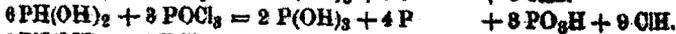
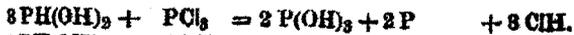
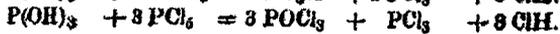
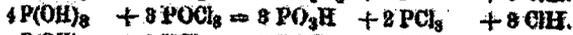
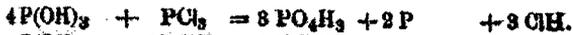
Es war vielmehr durch den Versuch festzustellen, ob bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids sofort die Umsetzung nach der Endreaction verlaufen würde oder ob erst die Zwischenreactionen sich verwirklichten. An einer eintretenden Phosphorabscheidung war dies leicht zu erkennen.

Fügt man zu unterphosphoriger Säure, die durch kaltes Wasser gekühlt ist, allmählich und in kleineren Portionen das nach obiger Endgleichung berechnete Phosphorpentachlorid, so findet lebhaftere Einwirkung unter starker Chlorwasserstoffentwicklung und sofortiger Abscheidung von rothem Phosphor statt. Es setzt sich dies beim Zufügen neuer Mengen des Chlorids eine Zeit lang so fort, die Einwirkung wird allmählich schwächer und zuletzt so schwach, dass der noch verbliebene grosse Rest von Chlorid auf einmal zugegeben werden kann und zur weiteren Einwirkung gelinde Wärme des Wasserbades angewandt werden muss. Schliesslich ist alles verflüssigt und besteht aus einem Gemenge von Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür.

Die Gleichungen, nach welchen die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren zunächst verläuft, sind demnach die folgenden:



372 Geuther: Untersuchung über sauerstoffreiche



Untersuchung über sauerstoffreiche Kohlenstoffsäuren;

von

A. Geuther.

Vor nunmehr fünf Jahren wurde die erste Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht¹⁾. Es war dies die Abhandlung Riemann's über die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf Weinsäure und Traubensäure in höherer Temperatur. Damals habe ich erwähnt, dass auch Versuche in gleicher Richtung mit der Citronensäure unternommen worden seien, welche zur Kenntniss zweier neuer Säuren von der Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_9$ und $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$ geführt hätten. Die nähere Untersuchung dieses Vorganges durch Herrn Dr. O. Hergt, welche im Folgenden niedergelegt ist, zeigt, dass nur die letztere Säure als Zersetzungsproduct auftritt, die erstere dagegen sich als unreine und modificirte Citronensäure ergeben hat.

II. Abhandlung.

Ueber die Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Citronensäure in höheren Temperaturen;

von Dr. Otto Hergt.

Je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung der Salzsäure auf Citronensäure stattfindet, sind die Pro-

¹⁾ Jenaer Zeitschrift 4, 289.

ducte, welche resultiren, verschieden. Bei einer Temperatur unter 140° löst sich die Citronensäure in der Salzsäure, indem dabei keine, oder nur eine unwesentliche Zersetzung stattfindet. Beim höheren Erhitzen haben wir folgende zwei Phasen der Einwirkung zu unterscheiden:

1) Die Bildung von Aconitsäure unter Austritt von Wasser beim Erhitzen auf 140 bis 150° .

2) Die Bildung von Diconsäure, einer neuen Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_6$, unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, beim Erhitzen auf 190 bis 200° .

Ausführung der Versuche.

Gepulverte Citronensäure wird in Röhren (am besten von schwer schmelzbarem böhmischem Glas) mit etwa dem 3- bis 4fachen Volumen conc. Salzsäure eingeschlossen. Um das Zerspringen der Röhren beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zu vermeiden, ist es rathsam, zu einer jedermaligen Zersetzung nur ungefähr 3 bis 4 Grm. Citronensäure anzuwenden, und die Röhren so lang zu machen, dass sie nur zu $\frac{1}{3}$ ihres Inhaltes vom Gemisch erfüllt werden. Ferner muss man das Erhitzen der Röhren etwa alle zwei Stunden unterbrechen, um durch vorsichtiges Oeffnen derselben die gebildeten Gase entfernen zu können.

I. Die Einwirkung beim Erhitzen auf 140 bis 150° .

Erhitzt man Citronensäure, wie oben angegeben, mit Salzsäure auf 140° , so scheidet die Anfangs farblose Flüssigkeit schon nach dem ersten Oeffnen beim Erkalten einen festen Körper aus, der seinem Aeusseren nach wenig Aehnlichkeit mit Citronensäure hat. In den Röhren zeigt sich ein schwacher Druck, der von einer bei dieser Temperatur nebensächlichen und weiter unten zu besprechenden Zersetzung, wobei sich Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, herrührt. — Nach etwa zwei mal zweistündigem Erhitzen ist die grösste Hälfte der Citronensäure in die sich ausscheidende Aconitsäure übergeführt, während noch eine dickflüssige syrapförmige Säure in der salzsauren Lösung

374 Geuther: Untersuchung über sauerstoffreiche

bleibt. Um nun diese beiden Säuren zu trennen und ihre Existenz analytisch zu beweisen, wird der in ein Schälchen entleerte Röhreninhalt auf dem Wasserbade möglichst eingedampft, und hierauf mit conc. Salzsäure, in welcher nur die syrupförmige Säure löslich ist, behandelt, und durch Asbest filtrirt. Zur weiteren Reinigung wird sowohl mit der zurückbleibenden Aconitsäure als auch mit der durchgelaufenen Lösung dieselbe Operation wiederholt. Bevor die so erhaltene Aconitsäure einer Analyse unterworfen wurde, wurde sie, um sie von noch etwa anhaftender Citronensäure zu trennen, mit einer zur Lösung nicht ganz zureichenden Menge von Aether (worin Citronensäure schwer löslich ist) ausgezogen. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von aus dieser ätherischen Lösung erhaltenen Säure ergab folgende Zahlen:

0,2744 Grm. bei 110° getr. Säure lieferten 0,4149 Grm. CO₂, entsprechend 0,1182 Grm. = 41,7 p.C. C und 0,0942 Grm. OH₂, entsprechend 0,0105 Grm. = 3,8 p.C. H

	Berechnet:	Gefunden:
C ₈	41,4	41,7
H ₈	8,4	3,8
O ₆	55,2	—

Diese gefundenen Zahlen stimmen nicht genau mit den aus der Formel berechneten überein. Die Differenz mag wohl daher kommen, dass entweder die Aconitsäure durch eine kleine Menge eines höheren Zersetzungsproductes verunreinigt, oder dass der zum Ausziehen benutzte Aether etwas alkoholhaltig war und sich in Folge dessen eine geringe Menge Aetheraconitsäure gebildet hatte. Um exactere Resultate zu erzielen, wurde die Säure mit Barytwasser neutralisirt, und das beim Eindampfen sich zuerst ausscheidende Barymsalz analysirt.

0,2928 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,2800 Grm. und nach dem Trocknen bei 275° 0,2558 Grm. Der Gesamtwasserungsverlust beträgt mithin 0,0875 Grm. = 12,8 p.C. (3 Mgt. Krystallwasser entspr. 12,5 p.C.). Der Wasserungsverlust der über Schwefelsäure getrockneten Substanz beträgt 0,0247 Grm. = 8,8 p.C. (2 Mgt. Krystallwasser entspr. 8,7 p.C.). Zur Baryumbestimmung wurde das Salz durch Glühen in CO₂Ba₂ überge-

führt. Es blieben zurück 0,2001 Grm. CO_2Ba_2 entspr. 0,1392 Grm. = 54,5 p.C. Ba (die Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{Ba}_2\text{O}_6$ verlangt 54,8 p.C.).

Schon früher wurden, wie oben mitgetheilt, im hiesigen Laboratorim von Grund Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Auch er fand, dass als erstes Product der Einwirkung von Salzsäure auf Citronensäure Aconitsäure auftrate. Er führte dieselbe in das Silbersalz über, dessen Beschreibung zur weiteren Bestätigung meiner Angaben folgen möge.

Neutralisirt man die auf obige Weise erhaltene Aconitsäure genau mit Natrium-Carbonat, und versetzt sie nach dem Austreiben der Kohlensäure in der Kälte mit Argentin-Nitrat, so entsteht ein weisser, käsiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich am Lichte färbt, und nach einiger Zeit eine krystallinische Structur annimmt. Beim schnellen Erhitzen zersetzt er sich explosionsartig, unter Entwicklung brauner Dämpfe und Hinterlassung von wurmförmigem Kohlen Silber. Er enthält kein Krystallwasser:

- 1) 0,3289 Grm. bei 100° getr. Salz lieferte 0,2867 Grm. AgCl_2 entsprechend 0,2158 Grm. = 65,6 p.C. Ag.
- 2) 0,4461 Grm. bei 100° getr. Salz gaben 0,3876 Grm. AgCl_2 entsprechend 0,2917 Grm. = 65,4 p.C. Ag.

Die Formel $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ag}_2$ verlangt 65,5 p.C. Ag.

Die Thatsache der Aconitsäurebildung lässt sich übrigens recht gut mit den Beobachtungen von Dessaignes und M. Mercadante vereinigen. Jener bemerkte,¹⁾ dass beim mehrstündigem Erhitzen von Citronensäure mit Salzsäure die erstere theilweise in Aconitsäure übergeführt wird. Ebenso erhielt M. Mercadante²⁾ beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoff vom Siedepunkt 126° , wenn auch nur geringe Mengen von Aconitsäure. Uebrigens beobachtete Dessaignes³⁾ schon beim 100stündigen Kochen einer conc. wässerigen Lösung von Citronen-

¹⁾ Chem. Jahrb. 1856, 468.

²⁾ Diss. Journ. [2] 8, 356.

³⁾ Chem. Centralblatt 1864, 350.

säure die Bildung von etwas Aconitsäure neben einer nicht näher beschriebenen flüchtigen Säure.

Neben der Aconitsäure bildet sich, wie oben angegeben, noch eine syrpförmige Säure, welche nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung zurückbleibt, und welcher in der ersten Mittheilung ¹⁾, gestützt auf Resultate, welche Grund erhalten hatte, die Formel $C_{10}H_{12}O_9$ zugeschrieben worden ist. Um diese Säure rein zu gewinnen, wurde die, durch Eindampfen auf dem Wasserbade möglichst von Salzsäure befreite wässrige Lösung derselben mit Natriumcarbonat neutralisirt und hierauf zunächst mit wenig Barymchlorid versetzt, um so das sich zuerst bildende schwer lösliche aconitsaure Baryum und das durch einen etwaigen Ueberschuss von Natriumcarbonat entstehende Baryumcarbonat zu entfernen. Hierauf wurde die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit einer zur Bildung des Baryumsalzes sicher zureichenden Menge von Baryumchlorid versetzt. Ist die Lösung sehr verdünnt, so scheidet sich das Baryumsalz erst beim Eindampfen in Form einer zarten Krystallhaut ab. Ist die Lösung concentrirter, so entsteht schon in der Kälte ein voluminöser Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. Das ausgeschiedene Baryumsalz wurde auf dem Filter gesammelt und durch sorgfältiges Auswaschen vom anhaftenden Chlornatrium vollständig befreit. Die Analyse der zwei ersten Krystallisationen ergab folgende Zahlen:

- 1) 0,2008 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 140° 0,1860 Grm. Der Wasserverlust beträgt 0,0148 Grm. = 7,1 p.C. Die bleibenden 0,1860 Grm. ergaben 0,1584 Grm. SO_2Ba_2 , entsprechend 0,0981 Grm. = 50,1 p.C. Ba. — Ferner lieferten 0,1866 Grm. bei 140° getrocknetes Salz bei der Verbrennung 0,0952 Grm. CO_2 , entspr. 0,0260 Grm. = 14,0 p.C. C und 0,0812 Grm. OH_2 , entspr. 0,0034 Grm. = 1,8 p.C. H. Nun halten die 50,1 p.C. Ba, welche beim Verbrennen als CO_2Ba_2 nicht weiter verändert werden, zurück 4,4 p.C. C. Mithin beträgt die Gesamtmenge des Kohlenstoffs 18,4 p.C.

Zur Controle wurde mit demselben Salze noch eine zweite Elementaranalyse ausgeführt. Die Verbrennung von 0,2125 Grm. bei

¹⁾ Jenaer Zeitschrift 4, 289.

140° getr. Salz ergab 0,0383 Grm. OH_2 , entspr. 0,0037 Grm. = 1,7 p.C. H und 0,1087 Grm. CO_2 , entspr. 0,0298 Grm. = 18,9 p.C. C. Dazu kommen die 4,4 p.C. C, welche an Baryum gebunden zurückbleiben. Der Gesamtkohlenstoff beträgt mithin 18,3 p.C.

2) 0,2150 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 140° 0,2019 Grm. und ergab 0,1722 Grm. SO_4Ba_2 , entspr. 0,1012 Grm. = 50,2 p.C. Ba. Der Wasserverlust beträgt 0,0134 Grm. = 6,2 p.C.

Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft und die aus dem Gemisch von BaCl und freier Säure mit Aether ausgezogene Säure mit BaOH neutralisirt und das hierdurch erhaltene Baryumsalz analysirt:

3) 0,1570 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 140° 0,1465 Grm. und ergab 0,1268 Grm. SO_4Ba_2 , entspr. 0,0744 Grm. = 50,7 p.C. Ba. Der Wasserverlust beträgt 0,0105 Grm. = 6,7 p.C.

Zur Verbrennung wurden angewandt 0,2185 Grm. lufttrockne Substanz. Sie verlor beim Trocknen bei 140° 0,0142 Grm. = 6,6 p.C. Wasser. Die rückständigen 0,1998 Grm. lieferten 0,0298 Grm. OH_2 , entspr. 0,0038 Grm. = 1,7 p.C. H und 0,1010 Grm. CO_2 , entspr. 0,0275 Grm. = 18,8 p.C. C. Dazu kommen noch die 4,4 p.C. C, welche vom Baryum zurückgehalten werden. Der Gesamtkohlenstoff beträgt mithin 81,2 p.C.

Endlich wurde noch die bei einer zweiten Einwirkung von Salzsäure auf Citronensäure erhaltene syrupförmige Säure in das Baryumsalz übergeführt, und das letztere analysirt:

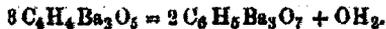
4) 0,2008 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 140° 0,1859 Grm. und gab 0,1610 Grm. SO_4Ba_2 , entspr. 0,0946 Grm. = 50,9 p.C. Ba. Der Wasserverlust beträgt 0,0149 Grm. = 7,4 p.C.

Für alle diese Analysen, die ziemlich unter einander übereinstimmen, lässt sich keine einfache Formel finden. Am nächsten passen die Zahlen, wie es folgende Zusammenstellung zeigt, auf die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{Ba}_2\text{O}_8$.

	Berechnet	Gefunden				
		1 ^a	1 ^b	2.	3.	4.
C_4	17,9	18,4	18,3	—	18,2	—
H_4	1,5	1,8	1,7	—	1,7	—
Ba_2	50,9	50,1	—	50,2	50,7	50,9
O_8	29,7	—	—	—	—	—

378 Geuther: Untersuchung über sauerstoffreiche

Die Formel $C_4H_4Ba_2O_3$ unterscheidet sich nun, wie aus folgender Gleichung hervorgeht, von der Formel des Baryumsalzes der Citronensäure ($C_6H_5Ba_3O_7$) nur durch einen geringen Wassergehalt, denn



Es führte dies sowohl, als auch der Umstand, dass citronensaures Baryum sein Krystallwasser erst etwa bei 200° vollständig verliert, zur Vermuthung, dass das analysirte Salz weiter nichts als unreines citronensaures Baryum sei, welches noch eine gewisse Wassermenge enthielt. Um dieses nachzuweisen, wurde das erhaltene Baryumsalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und hierauf analysirt.

0,2734 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 210° 0,2486 Grm. und ergab 0,2206 Grm. SO_4Ba_3 , entspr. 0,1297 Grm. = 52,0 p.C. Ba. (Für citronensaures Baryum = $C_6H_5Ba_3O_7$ berechnen sich 52,1 p.C. Ba.) Der Wasserverlust beträgt 0,2033 Grm. = 8,7 p.C.

Eine zweite Portion des umkrystallisirten Baryumsalzes ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,5247 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,5158 Grm. und nach dem Trocknen bei 210° 0,4777 Grm. Es verlor mithin das lufttrockne Salz 9,0 p.C. und das über Schwefelsäure getrocknete 7,6 p.C. Wasser. Die Baryumbestimmung ergab 0,4229 Grm. SO_4Ba_3 , entsprechend 0,2487 Grm. = 52,1 p.C. Ba.

Zur Elementaranalyse wurden verwendet 0,2710 Grm. lufttrocknes Salz. Nach dem Trocknen bei 210° blieben 0,2491 Grm. (Wasserverlust 8,8 p.C.). Diese gaben 0,0342 Grm. OH_2 , entsprechend 0,0038 Grm. = 1,5 p.C. H und 0,1227 Grm. CO_2 , entsprechend 0,0335 Grm. = 13,44 p.C. C. Dazu kommen 4,56 p.C. C, welche von den 52,1 p.C. Baryum zurückgehalten werden. Es beträgt mithin die Gesamtmenge des Kohlenstoffs 18,0 p.C.

Die gefundenen analytischen Resultate stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, ziemlich genau mit den für citronensaures Baryum berechneten Zahlen überein:

	Berechnet:	Gefunden:
C ₈	18,2	18,0
H ₅	1,3	1,6
Ba ₃	52,1	52,1
O ₇	28,4	—

Was den Krystallwassergehalt des analysirten Baryumsalzes anlangt, so entspricht derselbe einem Gemenge der beiden von H. Kämmerer¹⁾ beschriebenen Salze $2 C_6H_5Ba_3O_7 + 5 OH_2$ (enthält 10,2 p.C. Krystallwasser) und $4 C_6H_5Ba_3O_7 + 7 OH_2$ (enth. 7,4 p.C. Krystallwasser).

Um die vollständige Identität dieser syrupförmigen Säure mit der gewöhnlichen Citronensäure nachzuweisen, blieb nur noch übrig zu zeigen, dass dieselbe mit Salzsäure erhitzt ebenfalls in Aconitsäure übergeht. Es wurde daher solche aus dem Baryumsalz durch Salzsäure abgeschiedene, mit Aether ausgezogene, und von letzterem wiederum durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade vollständig befreite Säure in Röhren mit Salzsäure eingeschlossen und auf 140° erhitzt. Schon nach einer etwa $\frac{1}{2}$ stündigen Einwirkung musste dieselbe, da die eine Röhre explodirte, unterbrochen werden. Die kaffeebraune Lösung in den noch übrigen Röhren blieb beim Erkalten klar. Wohl aber liess sich auf derselben eine etwa 2 Mm. hohe, leicht bewegliche Flüssigkeitsschicht erkennen. Nach dem Oeffnen, wobei sich nur schwacher Druck zeigte, entwich ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, und im selben Maasse nahm die leichte Flüssigkeitsschicht ab. Beim Abkühlen der Röhre in kaltem Wasser hörte die Gasentwicklung auf, und es war keine Abnahme der leichten Flüssigkeit mehr zu bemerken. Die Gasentwicklung rührte also von dieser schon bei niederer Temperatur siedenden Flüssigkeit her, die wir ihrem Verhalten nach als Chloräthyl erkennen können. Da nun ein gleiches Auftreten von Chloräthyl beim Erhitzen von solcher syrupförmiger Citronensäure, die nur durch Salzsäure von der gebildeten Aconitsäure getrennt, also nicht mit Aether behandelt war, nicht wahrgenommen werden konnte, so ist anzunehmen, dass in Folge eines geringen Alkoholgehaltes des zum Ausziehen der Säure benutzten Aethers, sich etwas Aethercitronensäure gebildet hat, welche sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Citronensäure und Chlor-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 296.

äthyl verwandelte. Aus dem Umstande, dass sich unter den angegebenen Bedingungen Aethercitronensäure bilden kann, ist wohl auch zu erklären, dass diese syrupförmige Säure, wie oben angegeben, für eine neue Säure der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_7$ gehalten wurde, denn in der That war zur Analyse solche aus ätherischer Lösung erhaltene Säure verwendet worden. Der Röhreninhalt wurde nun durch Erhitzen im Wasserbade von dem gebildeten Chloräthyl befreit, und hierauf abermals auf 140° erhitzt. Es bildete sich wieder eine kleine Menge von Chloräthyl; beim Erkalten schied sich aber ein fester Körper aus, der leicht als Aconitsäure erkannt werden konnte.

Wenn auch die angeführten Thatsachen kaum einen Zweifel übrig lassen, dass wir es wirklich mit weiter nichts als mit Citronensäure zu thun haben, so ist doch immer merkwürdig, dass diese syrupförmige Säure nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Nur bei der mit Aether behandelten Säure lässt sich dies durch einen geringen Aethercitronensäuregehalt erklären. Aber auch andere, mit Salzsäure erhitzte, aber nicht mit Aether behandelte Citronensäure war, namentlich wenn der Röhreninhalt eine braune Farbe angenommen hatte, nicht zum Krystallisiren zu bringen. In letzterem Falle sind es wahrscheinlich geringe Mengen dunkler harzartiger, beim höheren Erhitzen sich reichlicher bildende Zersetzungsproducte, welche die Krystallisation der Citronensäure hindern. Allerdings wäre es auch denkbar, dass kleine Mengen anhaftender Salzsäure in gleicher Weise wirken könnten. Versuche, welche ich in dieser Hinsicht anstellte, indem ich in Salzsäure gelöste Citronensäure auf dem Wasserbade verdampfte, ergaben mir jedoch, dass erstere Säure keinen Einfluss auf die Krystallisationsfähigkeit hat. Die gewöhnliche dick-syrupförmige, farblose, nach dem Eindampfen verbleibende Flüssigkeit krystallisirt nämlich ziemlich schnell, oder doch längstens nach einem 12stündigem Stehen. Auch solche Citronensäure, die mit concentrirter Salzsäure nicht zu lange Zeit auf 130 bis 140° erhitzt war, schied

nach dem Eindampfen, wenn auch erst nach längerem Stehen, deutliche Krystalle von Citronensäure aus.

II. Die Einwirkung beim Erhitzen auf 190 bis 200° C.

Schon beim Erhitzen der Citronensäure mit Salzsäure auf 170° macht sich, indem zugleich eine stärkere Bräunung des Röhreninhaltes eintritt, in den Röhren ein ziemlich erheblicher Druck bemerklich. Beim Erkalten scheidet sich jetzt nur noch wenig, und wenn lange genug erhitzt war, gar keine Aconitsäure mehr aus. Doch genügt diese Temperatur zur vollständigen Zersetzung nicht. Erhitzt man allmählich stärker bis endlich auf 190 und 200°, so wird der Druck, in Folge der bei der Einwirkung auftretenden Gase, sehr bedeutend, und steigt mit der zunehmenden Temperatur. Erst nach längerem Erhitzen auf 200° wird die Gasentwicklung allmählich schwächer.

Der braune Röhreninhalt enthält neben einer in Alkohol und Aether löslichen kohlig-harzartigen Masse, die als unwesentliches Nebenproduct nicht weiter untersucht wurde, wiederum zwei Säuren, eine nach dem Eindampfen des Röhreninhaltes krystallirende, die Eingangs erwähnte Diconsäure, und eine syrupförmige, die sich wiederum nur als unreine Citronensäure erwies. Zur Trennung der beiden Säuren wird der Röhreninhalt, nachdem er durch Filtration von der Hauptmenge des kohligen Harzes befreit ist, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. In dem verbleibenden dicksyropförmigen Rückstande scheidet sich, jedoch erst nach längerem, etwa eintägigem Stehen, die Diconsäure krystallinisch aus. Um sie zu gewinnen, wird die syrupförmige Säure aus dem Rückstande mit conc. Salzsäure weggelöst, während die in Salzsäure ziemlich schwer löslichen Krystalle auf einem Asbestfilter gesammelt und von der noch anhaftenden braunen Flüssigkeit durch Waschen mit conc. Salzsäure befreit werden. Zur weiteren Reinigung, und namentlich zur Trennung von anhaftender Salzsäure, wird die so erhaltene Diconsäure aus Wasser umkrystallisirt. Die Säure hat, wie

Herr Prof. Geuther schon früher mittheilte¹⁾, die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_6$. Diese Angabe stützt sich auf die Analysen von H. Riemann, welche hier folgen mögen:

- 1) 0,2399 Grm. bei 110° getr. Säure gab 0,4928 Grm. CO_2 , entsprechend 0,1180 Grm. = 50,4 p.C. C und 0,1049 Grm. OH_2 , entspr. 0,0165 Grm. = 4,9 p.C. H.
- 2) 0,1737 Grm. bei 110 bis 112° getr. Säure gab 0,3494 Grm. CO_2 entspr. 0,0871 Grm. = 50,2 p.C. C und 0,0761 Grm. OH_2 , entspr. 0,0085 Grm. = 4,9 p.C. H.
- 3) 0,2036 Grm. trockne Säure gab 0,8772 Grm. CO_2 , entspr. 0,1029 Grm. = 50,5 p.C. C und 0,0911 Grm. OH_2 , entspr. 0,0101 Grm. = 4,9 p.C. H.

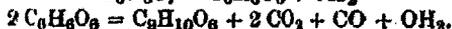
	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C_9	50,5	50,4	50,2	50,5
H_{10}	4,7	4,9	4,9	4,9
O_6	44,8	—	—	—

Die Bildungsgleichung dieser neuen Säure aus Citronensäure ist

Citra. Dicons.



Da die Diconsäure nicht direct aus Citronensäure entsteht, sondern diese erst durch Wasserverlust in Aconitsäure übergeführt wird, aus welcher letzteren dann durch weitere Zersetzung unsere Säure hervorgeht, ist es passender, die obige Bildungsgleichung in folgende zwei zu zerlegen:



Dass die krystallisirte Säure auch direct durch Erhitzen von Aconitsäure mit Salzsäure auf 200° erhalten werden kann, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen. Die Thatsache, dass sich unsere krystallisirte Säure aus zwei Mischungsgewichten Aconitsäure bildet, ist die Veranlassung gewesen, sie mit dem Namen Diconsäure zu belegen.

¹⁾ Jenner Zeitschrift. 4, 289.

Um die in der salzsauren Lösung befindliche syrupförmige Säure näher zu untersuchen, ist es rathsam, die Lösung auf dem Wasserbade zur Vertreibung der Salzsäure wieder zu verdampfen. Dabei scheiden sich wieder Krystalle der Diconsäure aus. Um nun die Trennung möglichst rasch zu bewerkstelligen, ist es am besten, da das Bariumsalz der Diconsäure leicht, das der syrupförmigen Säure aber schwer löslich ist, das Säuregemenge durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat und hierauf folgendes Versetzen mit Bariumchlorid in die entsprechenden Bariumsalze überzuführen. Ist die Lösung concentrirt genug, so scheidet sich schon beim Zusatz des Chlorbariums das schwer lösliche Bariumsalz der syrupförmigen Säure als flockiger Niederschlag aus, der beim Erwärmen krystallinisch wird, während das sehr leicht lösliche Bariumsalz der Diconsäure in der Mutterlauge bleibt. Diese wird zur Wiedergewinnung der Diconsäure mit Salzsäure zersetzt, zur Trockne verdampft und die aus dem mit Hülfe von alkoholfreiem Aether bereiteten ätherischen Auszug erhaltene Säure durch Waschen mit conc. Salzsäure von noch etwa anhaftender syrupförmiger Säure befreit.

Mit dem schwer löslichen Bariumsalz wurden nach mehrmaligem Umkrystallisiren verschiedene Analysen ausgeführt. Alle deuteten darauf hin, dass man es mit einem Gemisch von Bariumsalzen verschiedener Säuren zu thun habe, die sich durch blosses Umkrystallisiren nicht trennen lassen. Es folgt hier, da die gefundenen Resultate so ziemlich unter einander übereinstimmen, nur eine Analyse:

0,2848 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz wog nach dem Erhitzen auf 250° 0,262 Grm. und gab 0,2288 Grm. SO_4Ba_2 , entspr. 0,1345 Grm. = 51,8 p.C. Ba. Der Wasserverlust beträgt 0,0223 Grm. = 7,8 p.C.

Ferner gaben 0,2293 Grm. bei 250° getrocknete Substanz bei der Verbrennung 0,0261 Grm. OH_2 , entspr. 0,0029 Grm. = 1,3 p.C. H und 0,1290 Grm. CO_2 , entspr. 0,0852 Grm. = 15,4 p.C. C. Dazu kommen noch 4,5 p.C. C, welche vom Barium zurückgehalten werden. Die Gesamtmenge des Kohlenstoffs beträgt mithin 19,9 p.C.

Diese gefundenen Zahlen stimmen weder mit der Formel citronensaures, noch für aconitsaures, noch für

diconsaures Barium überein, wohl aber lassen sie vermuthen, dass wir es der Hauptsache nach mit citronensaurem Barium, dem etwas diconsaures beigemischt ist, zu thun haben. Wenigstens lässt sich dadurch der zu geringe Barium- und der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklären. Der Uebersichtlichkeit halber folgt nachstehende Zusammenstellung:

Citrs.	Aconits.	Dicons.	Syrupf. S.
Berechnet:	Berechnet:	Berechnet:	Gefunden:
C ₆ 18,2	C ₆ 19,1	C ₉ 30,9	C 19,9
H ₆ 1,3	H ₆ 0,8	H ₆ 2,8	H 1,8
Ba ₂ 53,1	Ba ₂ 54,6	Ba ₂ 39,8	Ba 51,8
O ₇ 28,4	O ₆ 25,5	O ₆ 27,6	O —

Die Vermuthung, dass die syrupförmige Säure der Hauptsache nach Citronensäure sei, wurde schliesslich dadurch bestätigt, dass sie aus ihrem Bariumsalz abgeschieden und mit concentrirter Salzsäure von Neuem in Röhren eingeschlossen und auf 140° erhitzt, wieder Aconitsäure gab. Letztere konnte jedoch nur in kleinen Mengen, und nur dann wahrgenommen werden, wenn verhältnissmässig viel Säure angewandt worden war. Wird allmählich höher bis auf 200° erhitzt, so bilden sich unter ziemlich beträchtlicher Gasentwicklung neue Mengen von Diconsäure. Die Zersetzung der Aconitsäure war also beim Erhitzen auf 200°, trotzdem die Gasentwicklung aufhörte, keine vollständige. Es lässt sich dies nur dadurch erklären, dass die bei der Zersetzung auftretenden Wassermengen (und es sind dies, da die käufliche Citronensäure noch 1 Mgt. Krystallwasser enthält, 21,4 p.C. der angewandten Substanz) die Salzsäure verdünnen und dadurch unfähig machen, noch zersetzend einzuwirken. Denn durch fortgesetztes Erhitzen mit neuen Mengen conc. Salzsäure kann alle syrupförmige Säure in Diconsäure übergeführt werden.

Die schwere Krystallisationsfähigkeit dieser syrupförmigen Säure muss ebenso wie früher durch kleine Mengen beigemischter harzartiger Zersetzungsproducte erklärt werden; die letzteren sind es zugleich, welche der Säure ihre braune Farbe ertheilen.

Das Gas, welches bei der Zersetzung auftrat, erwies sich als aus einem Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehend. Die erstere wurde leicht daran erkannt, dass die Kalkwasser trübte. Zur Nachweisung des Kohlenoxyds wurde aus dem über Wasser aufgefangenen Gasmenge die Kohlensäure durch Schütteln mit Natronlauge weggenommen und das zurückbleibende Gas untersucht. Es brennt mit schwach leuchtender blauer Flamme, und explodirt mit Luft gemengt nicht, oder nur schwach (Unterschied vom Wasserstoff). Ferner gab es, mit Kupferchlorür unter Absorption eine weisse Krystallhaut.

Die ungefähre quantitative Bestimmung des Verhältnisses, in welchem Kohlensäure und Kohlenoxyd bei der Zersetzung auftreten, wurde in der Art ausgeführt, dass die fein ausgezogene Spitze der Röhre mittelst eines Kautschukschlauches mit einer Gasleitungsröhre verbunden wurde. Öffnet man die Röhre durch vorsichtiges Abbrechen der Spitze, so kann das Gas in graduirten Cylindern über Wasser gesammelt werden. Man erfährt so zunächst die Menge des Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxyd und nach dem Schütteln mit Natronlauge die Menge des Kohlenoxyds. Eine 4 Grm. käufliche Citronensäure haltende Röhre wurde zu diesem Zwecke stufenweise von 100 bis auf 195° erhitzt, und das Gas in angegebener Weise gesammelt. Es wurden folgende Zahlen erhalten.

1.	Erhitzen auf 100°:	70 Cc. CO ₂ + CO;	82 Cc. CO.
2.	„ „ 165°:	84 Cc. CO ₂ + CO;	84 Cc. CO.
3.	„ „ 170°:	34 Cc. CO ₂ + CO;	12 Cc. CO.
4.	„ „ 175°:	50 Cc. CO ₂ + CO;	18 Cc. CO.
5.	„ „ 180°:	184 Cc. CO ₂ + CO;	58 Cc. CO.
6.	„ „ 185°:	144 Cc. CO ₂ + CO;	48 Cc. CO.
7.	„ „ 190°:	102 Cc. CO ₂ + CO;	46 Cc. CO.
8.	„ „ 195°:	34 Cc. CO ₂ + CO;	13 Cc. CO.

Summa: 702 Cc. CO₂ + CO; 261 Cc. CO.

Nun enthielt die Röhre noch ungefähr 24 Cc. atmosphärische Luft, welche beim Kohlenoxyd zurückblieben. Es waren also nach Abzug dieser 24 Cc. erhalten worden 678 Cc. Gas, und dieses enthielt

386 Geuther: Untersuchung über sauerstoffreiche

441 Cc. CO ₂	entsprechend 0,871 Grm.
287 Cc. CO	„ 0,297 „
678 Cc. CO ₂ + CO	„ 1,168 Grm.

Die Entstehungsgleichung verlangt, dass sich aus 2 Mgte. CO₂ 1 Mgt. CO bildet, beide müssen also im Gewichtsverhältniss 88:28 d. i. nahezu = 3:1 stehen und dem entspricht ein Volumverhältniss der CO₂ zu CO von 2:1. Diesen der Formel nach berechneten Zahlen entsprechen die gefundenen Mengen nahezu. Nur die erst erhaltenen Gas Mengen scheinen einen zu grossen Kohlenoxydgehalt zu ergeben; dies rührt jedoch daher, dass die beiden ersten Portionen die Hauptmenge der im Rohr enthaltenen atmosphärischen Luft, welche nach dem Waschen mit Natronlauge natürlich beim CO zurückbleiben musste, enthielt. Auch nach dem siebenten Mal Erhitzen wurde die Kohlenoxydmenge etwas zu gross gefunden. Hier hatte dies seinen Grund darin, dass das Gasgemenge erst längere Zeit über Wasser gestanden hatte, ehe die Ablesung vorgenommen wurde, und dass in Folge dessen ein Theil der CO₂ bereits vom Wasser absorbirt worden war. Also auch diese Gasbestimmungen sprechen dafür, dass ausser der Diconsäure keine andere Säure entstanden ist.

III. Die Diconsäure und ihre Salze.

Diconsäure = C₉H₁₀O₆. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen in farblosen kleinen, ziemlich gut ausgebildeten, wahrscheinlich dem monoklinischen System angehörigen Krystallen aus. Sie schmilzt unter schwacher Bräunung bei 199 bis 200°, fängt aber schon früher, etwa bei 190° an, ein Sublimat an den kälteren Theilen des zur Schmelzpunktbestimmung angewandten Röhrchens in Form farbloser, langer, säulenförmiger, in Wasser schwer löslicher Krystalle abzusetzen. Die Menge derselben war aber, trotzdem der Versuch mit 0,6 Grm. wiederholt und die Temperatur allmählich bis 260° gesteigert wurde, doch zu gering, um sie näher untersuchen zu können. — Die Di-

consäure reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure leicht aus ihren Verbindungen aus.

Salze.

Die freie Säure erzeugt bloß mit einer Lösung von Zinnchlorür einen weissen gelatinösen Niederschlag, ihre löslichen Salze werden gefällt durch Eisenchlorid, basisches Bleiacetat und Zinnchlorür.

Diconsäures Kalium = $C_9H_8K_2O_6$. Wird erhalten, wenn man neutrales diconsäures Barium mit der zur vollständigen Umsetzung nöthigen Menge schwefelsaurem Kalium versetzt. Ist in Wasser ein äusserst leicht lösliches, an feuchter Luft zerfliessendes Salz, das nur langsam über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Beim Erhitzen auf 170° zersetzt es sich, indem es sich aufbläht.

Analyse: 0,4477 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz wog nach dem Trocknen bei 150° 0,4807 Grm. und hinterliess nach dem Glühen im Platintiegel 0,2025 Grm. CO_2K_2 , entsprechend 0,1880 Grm. = 32,3 p.C. K_2O . Der Wasserverlust beträgt 0,0170 Grm. = 3,8 p.C. Die Formel verlangt 32,5 p.C. K_2O . 1 Mgt. Krystallwasser beträgt 5,8 p.C.

Diconsäures Ammonium = $C_9H_8(NH_4)_2O_6$. Die Lösung der Säure mit überschüssigem Ammoniak versetzt, scheidet beim Verdunsten über Schwefelsäure eine hornartige, eigenthümlich wachsglänzende, spröde Masse von krystallinischem Gefüge ab, welche sich in Wasser äusserst leicht löst, an feuchter Luft zerfliesst, etwa bei 95° schmilzt, und höher erhitzt Ammoniak abgiebt.

Analyse: 0,4909 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz wog, nachdem sie kurze Zeit auf 95° erhitzt war, 0,4645 Grm. und gab beim Destilliren mit Natronlauge 0,2020 Grm. NH_4Cl , entspr. 0,0642 Grm. = 13,8 p.C. NH_3 . Der Wasserverlust beträgt 0,0284 Grm. = 5,4 p.C. — Die Formel verlangt 13,7 p.C. NH_3 . 1 Mgt. Krystallwasser entspricht 6,8 p.C.

Diconsäures Barium. Das neutrale Salz $2C_9H_8Ba_2O_6 + 3OH_2$ wird erhalten durch Lösen von Bariumcarbonat in der freien Säure oder besser durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser. Es ist ein in heissem schwerer als in kaltem Wasser lösliches Salz, das sich in

harten Krystallkrusten beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure an den Wandungen und am Boden des Krystallisationsgefäßes absetzt. Die Krystalle verwittern an der Luft nicht, wohl aber verlieren sie einen geringen Theil ihres Krystallwassers beim Trocknen über Schwefelsäure. Vollständig geht das Krystallwasser erst bei 200° weg. Beim Erhitzen auf 240° zersetzt sich das Salz unter Bräunung.

Analyse: 0,6429 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 200° 0,5984 Grm. und gab 0,3977 Grm. SO_4Ba_2 , entsprechend 0,2611 Grm. = 43,6 p.C. Ba_2O (auf trocknes Salz berechn.). Der Wasserverlust beträgt 0,0445 Grm. = 6,9 p.C. — Die Formel verlangt 48,8 p.C. Ba_2O und 7,2 p.C. OH_2 .

Das saure Salz = $\text{C}_9\text{H}_3\text{BaO}_6$ bildet sich, wenn gleiche Mischgewichte neutrales Salz und freie Säure zur Trockne verdunstet werden. Es ist eine amorphe, glasartige, in Wasser äusserst leicht lösliche Masse.

Analyse: 0,6462 Grm. bei 100° getr. Salz ergaben 0,2640 Grm. SO_4Ba_2 , entspr. 0,1784 Grm. = 28,8 p.C. Ba_2O . — Die Formel verlangt 27,2 p.C. Ba_2O .

Diconsaures Strontium = $\text{C}_9\text{H}_3\text{Sr}_2\text{O}_6 + 5\text{OH}_2$. Verdunstet man die Lösung von reinem Strontium-Carbonat in der freien Säure über Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz als eine klein-krystallinische an den Wandungen des Krystallisationsgefäßes schaumartig empor-kriechende, in kaltem Wasser leichter als in heissem lösliche Masse aus.

Analyse: 0,4068 Grm. lufttrocknes Salz hinterliess nach dem Trocknen bei 200° 0,3110 Grm. und gab 0,1888 Grm. SO_4Sr_2 entspr. 0,1065 Grm. = 34,2 p.C. Sr_2O . ($\text{C}_9\text{H}_3\text{Sr}_2\text{O}_6$ verlangt 34,6 p.C. Sr_2O). Der Wasserverlust beträgt 0,0958 Grm. = 23,5 p.C. — Die Formel verlangt 23,2 p.C.

Diconsaures Calcium = $\text{C}_9\text{H}_3\text{Ca}_2\text{O}_6 + \text{OH}_2$. Auf gleiche Weise zu erhalten wie das vorige Salz. Es ist ebenfalls eine klein-krystallinische in kaltem Wasser leichter als in heissem lösliche Masse.

Analyse: 0,2360 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 170° 0,2214 Grm. und ergab 0,0486 Grm. = 22,0 p.C. Ca_2O . Der Wasserverlust beträgt 0,0146 Grm. = 6,2 p.C. — Die Formel verlangt 22,2 p.C. Ca_2O und 6,7 p.C. OH_2 .

Dicoonsaures Magnesium = $C_9H_8Mg_2O_6 + 6OH_2$.
In Wasser leicht lösliche, klein-krySTALLINISCHE Masse, die auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung zu erhalten ist. Setzt sich in harten Krusten am Krystallisationsgefäß an.

Analyse: 0,5857 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 160° 0,3680 Grm. und gab 0,1706 Grm. $P_2O_7Mg_4$, entspr. 0,0615 Grm. = 16,7 p.C. Mg_2O . ($C_9H_8Mg_2O_6$ verlangt 16,9 p.C. Mg_2O). Der Wasserverlust beträgt 0,1677 Grm. = 31,3 p.C. — Die Formel verlangt 31,4 p.C. —

Dicoonsaures Eisenoxyd. Versetzt man ein lösliches Salz der Dicoonsäure mit Ferrichlorid, so entsteht ein im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher, orangerother, nach dem Trocknen mehr ockerfarbiger Niederschlag. Es wurde, da die Analyse nicht zu einfachen Resultaten führte, der Niederschlag von zwei verschiedenen Fällungen untersucht, bei deren erster eine Lösung von gewöhnlichem, käuflichem Eisenchlorid im geringen Ueberschuss, und bei deren zweiter eine Lösung von reinem, durch Sublimation von $FeCl_2$ im Chlorstrom erhaltenem Eisenchlorid in zur vollständigen Fällung nicht ganz zu reichender Menge angewandt wurde.

1. Analyse des auf die erste Weise erhaltenen Niederschlages:
0,3542 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor nach dem Trocknen bei 150° 0,0842 Grm. = 9,7 p.C. Wasser, und gab 0,0843 Grm. = 26,3 p.C. Fe_2O_3 (auf trocknes Salz berechnet).

2. Analyse des auf die zweite Weise erhaltenen Niederschlages:
0,3493 Grm. lufttrocknes Salz verlor bei 150° 0,0870 Grm. = 25,0 p.C. Wasser, und gab 0,0678 Grm. = 25,8 p.C. Fe_2O_3 (auf trocknes Salz berechnet).

Ueber 150° erhitzt zersetzt sich das Salz.

Wäre das entstandene Salz den vorigen analog zusammengesetzt, so müsste ihm die Formel $(C_9H_8O_6)_2Fe_2$ zukommen. Diese aber enthält 21,4 p.C. Fe_2O_3 . Wir haben hier eine eisenreichere Verbindung wahrscheinlich von der Formel: $C_9H_8 \left[Fe(OH)_2 \right] O_6$. Diese verlangt 26,4 p.C. Fe_2O_3 .

Dicoonsaures Manganoxydul = $C_9H_8MnO_6 + 5OH_2$.
Wird in ziemlich gut ausgebildeten, farblosen, luftbestän-

890 Geuther: Untersuchung über sauerstoffreiche

digen, tafelförmigen, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörigen Krystallen erhalten, wenn man die Lösung von reinem Manganocarbonat in der freien Säure über Schwefelsäure verdunstet.

Analyse: 0,4805 Grm. lufttrocknes Salz verlor beim Erhitzen auf 160° 0,1070 Grm. = 24,9 p.C. Wasser (die Formel verlangt 25,2 p.C.), und ergab 0,0904 Grm. Mn_2O_3 , entsprechend 0,0841 Grm. = 26,8 p.C. MnO. (Die Formel $C_9H_8MnO_6$ verlangt 26,8 p.C.)

Diconsaures Kobaltoxydul = $C_9H_8CoO_6 + 6OH_2$.
Kobaltocarbonat löst sich in der Diconsäure mit schön rother Farbe auf. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich kleine tafelförmige, monokline Krystalle aus. Die krystallwasserhaltigen sind rosenroth, die wasserfreien blau.

Analyse: 0,4107 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 200° 0,2924 Grm. und gab 0,0869 Grm. Co_2O_3 , entsprechend 0,0811 Grm. = 27,8 p.C. CoO. (Die Formel $C_9H_8CoO_6$ verlangt 27,7 p.C. CoO.) Das geglühte Co_2O_3 wurde zur Controle noch in SO_4Co übergeführt. Die Analyse gab dasselbe Resultat. — Der Wasserverlust beträgt 0,1188 Grm. = 28,8 p.C. — Die Formel verlangt 28,5 p.C.

Diconsaures Nickeloxydul = $C_9H_8NiO_6 + 6OH_2$.
Ist auf gleiche Weise wie das vorige Salz zu erhalten. Es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in feinkrystallinischen, schwach meergrünen Krusten ab.

Analyse: 0,3376 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 200° 0,2416 Grm. und ergab 0,0661 Grm. = 27,4 p.C. NiO. (Die Formel $C_9H_8NiO_6$ verlangt 27,7 p.C. NiO.) Der Wasserverlust beträgt 0,0960 Grm. = 28,4 p.C. — (Die Formel verlangt 28,5 p.C.)

Diconsaures Zink. Das neutrale Salz = $C_9H_8ZnO_6 + 6OH_2$ scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Zinkcarbonat in Diconsäure in monoklinen Tafeln aus.

Analyse: 0,5141 Grm. an der Luft auf Fliesspapier getrocknetes Salz wog nach dem Trocknen bei 150° 0,3714 Grm. und ergab 0,1081 Grm. = 29,1 p.C. ZnO. (Die Formel $C_9H_8ZnO_6$ verlangt 29,3 p.C. ZnO.) Der Wasserverlust beträgt 0,1427 Grm. = 27,6 p.C. (Die Formel verlangt 28,0 p.C. OH_2 .)

Das saure Salz = $(C_9H_8O_6)_2Zn + 7OH_2$ wird auf gleiche Weise wie das saure Bariumsalz erhalten. Es ist

krystallinisch, und zwar zeigen die Krystalle deutlicher den Typus des monoklinen Systems.

Analyse: 0,2878 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0480 Grm. = 20,2 p.C. Wasser, und ergaben 0,0815 Grm. = 16,6 p.C. ZnO. — Die Formel verlangt 20,4 p.C. OH_2 und 16,5 p.C. ZnO.

Diconsaures Blei. Neutrales Bariumsalz mit essigsaurem Blei vermischt, setzt an den Wandungen kleine, wahrscheinlich dem tetragonalen System angehörige Krystalle ab. Es ist dies wahrscheinlich das neutrale Salz der zweibasischen Säure. Mit basisch essigsaurem Blei giebt diconsaures Barium einen flockigen Niederschlag; wahrscheinlich ein basisches Salz der Diconsäure. Zur Analyse beider Salze stand nicht genug Substanz zu Gebote.

Diconsaures Kupfer = $\text{C}_9\text{H}_8\text{CuO}_6 + 8\text{OH}_2$. Durch langsames Verdunsten eines Gemisches der nicht zu verdünnten Lösungen von diconsaurem Barium und essigsaurem Kupfer scheiden sich harte, in Wasser unlösliche blaugrüne Krystalle, wahrscheinlich monokline Säulen, aus.

Analyse: 0,1434 Grm. lufttrocknes Salz wog nach dem Trocknen bei 160° 0,1196 Grm. und ergab 0,0335 Grm. = 28,9 p.C. CuO . (Für trocknes Salz berechnet sich 28,8 p.C. CuO .) Der Wasserverlust beträgt 0,0238 Grm. = 16,6 p.C. (Die Formel verlangt 16,4 p.C.)

Basisch diconsaures Zinnoxidul = $\text{C}_9\text{H}_7(\text{SnOH})\text{SnO}_6 + 4\text{OH}_2$. Bildet sich als ein voluminöser Niederschlag beim Fällen von diconsaurem Barium mit möglichst säurefreiem Zinnchlorür. Der Niederschlag ist sowohl in Säuren als auch im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Die Analyse wurde in der Art bewerkstelligt, dass das getrocknete Salz in Salzsäure gelöst, und das Zinn mittelst SH_2 ausgeschieden wurde. Das erhaltene SnS wurde gesammelt, getrocknet, und nach dem Rösten im Porzellantiegel als SnO_2 gewogen.

Es wurden zur Analyse angewandt 0,2323 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages. Nach dem Trocknen bei 200° wog derselbe 0,2438 Grm. Der Wasserverlust beträgt mithin 0,0885 Grm. = 13,6 p.C. (Die Formel verlangt 13,4 p.C. OH_2 .) Durch Rösten des Schwefelwasserstoffniederschlages wurden er-

392 Geuther: Untersuchung über sauerstoffreiche

halten 0,1586 Grm. SnO_2 , entsprechend 0,1418 Grm. = 58,0 p.C. SnO . (Die Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{Sn}_2\text{O}_7$ verlangt 57,8 p.C. SnO .)

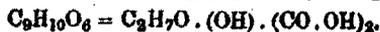
Diconsäureäthyläther = $\text{C}_9\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_6$. Wird erhalten, wenn man die Säurekrystalle mit absolutem Alkohol, der mit Salzsäure gesättigt ist, übergießt, und mehrere Tage in gelinder Wärme digerirt. Nach mehrmaligem Schütteln löst sich die Säure. Aus der nunmehr homogenen Flüssigkeit wird der Aether mittels Wasser als ein schweres zu Boden sinkendes Oel abgeschieden. Durch öfteres Waschen mit CO_2Na_2 und Wasser wird derselbe von noch anhaftender Salzsäure und Alkohol gereinigt. Zur weiteren Darstellung empfiehlt es sich, namentlich wenn man nur über geringe Mengen zu verfügen hat, den Diconsäureäther, nachdem er durch Abheben möglichst von den fremden Flüssigkeiten getrennt ist, mittelst Aether auszuziehen, diese Lösung mit Chlorcalcium zu entwässern, und hierauf über Schwefelsäure den überschüssigen Aether wieder zu verdunsten. Der Diconsäureäther lässt sich weder für sich, noch mit Wasserdämpfen destilliren. Im letzteren Falle scheint er wieder in freie Säure und Alkohol zu zerfallen.

Analyse: 0,2140 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab beim Verbrennen 0,4553 Grm. CO_2 , entspr. 0,1242 Grm. = 58,0 p.C. C und 0,1938 Grm. OH_2 , entsprechend 0,0149 Grm. = 6,9 p.C. H.

	Berechnet	Gefunden
C_{18}	57,8	58,0
H_{18}	6,7	6,9
O_6	35,5	—

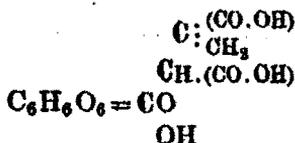
Constitution der Diconsäure.

Die Diconsäure ist, wie aus den Analysen ihrer Salze hervorgeht, für gewöhnlich zweibasisch, d. h. wir müssen in ihr zwei Carboxylgruppen ($\text{CO}\cdot\text{OH}$) annehmen. Im Zinnoxydulsalz ist jedoch auch ein drittes Atom H durch eine Metallgruppe ersetzt, wir haben also eine dreiatomig-zweibasische Säure von der Zusammensetzung:

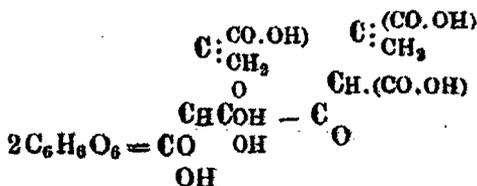


Um nun auf die innere Structur der Gruppe $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ schliessen zu können, müssen wir auf die Entstehung der

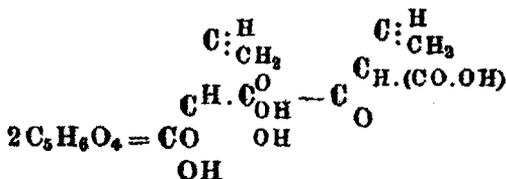
Diconsäure zurückgehen. Sie bildet sich aus 2 Mischungsgewichteten Aconitsäure, wir haben sie also von einer Di-Aconitsäure abzuleiten, der wir, wenn der Aconitsäure die Formel



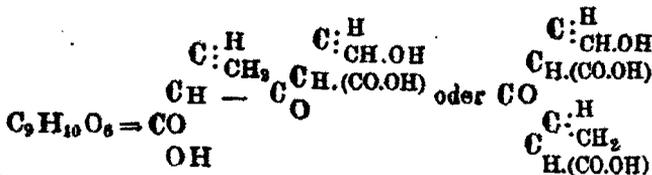
zukommt, nach Analogie der Di-Essigsäure, folgende Formel geben können:



Daraus kann man sich zunächst durch Weggang von 2 CO₂ eine Di-Säure entstanden denken, welche den aus der Aconitsäure durch trockne Destillation entstehenden drei Säuren, Ita-, Citra- und Mесаconsäure, polymer ist. Es kann also als momentanes Zwischenproduct der Zersetzung eine Verbindung von der Constitution



auftreten. Aus dieser Säure geht nun, indem sich noch ein Mgt. CO und OH₂ trennt, unsere Säure hervor, der wir die Structurformel



beilegen können.

Es ist übrigens das Auftreten von Itaconsäure oder einer der ihr metameren Säuren als momentanes Zwischenproduct bei der Zersetzung gar nicht so unwahrscheinlich. Wenigstens sprechen dafür die Versuche von Markownikoff und Purgold¹⁾, welche Chemiker beim Erhitzen von Citronensäure mit Wasser, oder besser mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° unter starker Kohlensäureentwicklung Krystalle von Itaconsäure erhielten. Es lässt sich diese Frage am leichtesten dadurch entscheiden, dass man diese Säuren auf gleiche Weise wie Citronensäure mit Salzsäure erhitzt. Ich stellte in dieser Hinsicht nur einige Vorversuche mit Citraconanhydrid an, welche jedoch nicht zum gewünschten Resultat zu führen schienen. Derselbe geht beim Erhitzen auf 120 bis 180° wie schon bekannt in Mesaconsäure über, und diese zersetzt sich beim Erhitzen auf 150° weiter, indem sich zugleich ziemlich beträchtliche Gasentwicklung bemerkbar macht. Das Gas besteht jedoch nicht bloß aus CO, wie es sein müsste, wenn die Reaction in gedachter Weise verlief.

Auch zur Aconsäure steht die Diconsäure in einer einfachen Beziehung, welche folgende Formelgleichung ausdrückt:



Die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Versuche wurden im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Geuther ausgeführt. Ich fühle mich dem Letzteren für die freundlichen Rathschläge, welche er mir bei Ausführung der Versuche zu Theil werden liess, zum wärmsten Dank verpflichtet.

Jena 1878.

O. Hergl.

¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1867, S. 264.

Untersuchungen über neue Butylalkömmlinge;

von

A. Cahours¹⁾.

Im Besitz von sehr reinem Gährungsbutylalkohol hatte ich mir die Aufgabe gestellt, einige zu dieser Reihe gehörende organometallische Radicale darzustellen in der Absicht, dieselben mit den entsprechenden Verbindungen der tieferen Reihen zu vergleichen.

Ausserdem bietet diese Untersuchung einiges Interesse wegen der Unregelmässigkeiten, welche dieser Alkohol zeigt. Derselbe, obwohl ein primärer, ist wesentlich verschieden von dem normalen Butylalkohol, dem wirklichen Homologen des Methyläthyl- und Propylalkohols; sein Siedepunkt liegt, bekanntlich um einige Grade tiefer, als der berechnete, und diese Differenz findet man in den aus dem Alkohol dargestellten Aethern wieder.

Neuerdings haben Is. Pierre und Puchot in einer interessanten Arbeit dargethan, dass die durch Oxydation jenes Alkohols gelieferte Buttersäure bei 155,5^o siedet, während die von Pelouze und Gélis bei der Gährung von Glykose und verändertem Casein erhaltene Säure bei 164^o siedet, gleich der von Chevreul durch Verseifung des Butyrins gewonnenen Buttersäure. Nach diesen Beobachtungen war zu erwarten, dass die von dem Gährungsbutylalkohol sich ableitenden organometallischen Butyl-derivate entsprechende Siedepunktdifferenzen zeigen würden. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

Der Siedepunkt des zu meinen Versuchen dienenden Alkohols lag genau zwischen 108^o und 109^o, also 5 bis 6^o tiefer, als der des normalen Butylalkohols. Die im Folgenden beschriebenen Derivate jenes Alkohols sind: das Quecksilberbutyl, Zinkbutyl, Aluminiumbutyl, Stannbutyl, sowie der Oxalsäure- und Kieselsäurebutyläther.

¹⁾ Aus Compt. rend. 77, 1403 ff.

Stannbutyl.

Erhitzt man im geschlossenen Rohr Jodbutyl mit einer grob gepulverten Legirung von Zinn und Natrium (6 p.C. des letzteren), so findet die schon in der Kälte beginnende Einwirkung vollständig bei 100° statt. Nach etwa 12stündigem Erhitzen wird der Röhreninhalt mit Aether behandelt, welcher alles Tristannbutyljodür (wohl richtiger Stantributyljodür) auszieht. Die abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten im Wasserbade ein schweres, bernsteingelbes, bewegliches und sehr klares Oel. Das durch längeres Verweilen neben concentrirtester Schwefelsäure getrocknete Product ging bei der Destillation vollständig zwischen 292 und 296° über, als klares, hellgelbes Oel, dessen specifisches Gewicht 1,540 bei 15° beträgt.

Der schwach aromatische Geruch ist, wenn man ihn stark einathmet, dem des Tristanpropyls ähnlich, jedoch nicht so stark.

Die Analyse führte zu der Formel: $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{J}^1$.

Wird das Tristannbutyljodür über mit Wasser angefeuchteten Stücken Aetzkali destillirt, so entsteht Jodkalium, welches in der Retorte bleibt, während ein farbloses, dickflüssiges, schweres Oel übergeht, welches sehr langsam in der Kälte erstarrt, ohne jedoch die so schöne krystallinische Structur der Oxyhydrate von Stanntrimethyl und Stanntripropyl zu besitzen.

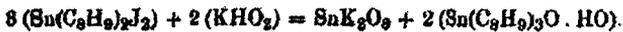
Dies Oxyd, welches rothes Lakmuspapier stark bläut, vereinigt sich mit den verschiedenen organischen und mineralischen Säuren zu Salzen, welche im Allgemeinen gut krystallisiren. Das essigsaure Salz scheidet sich beim Erkalten einer in der Siedehitze gesättigten Lösung in kleinen, lebhaft glänzenden Prismen ab.

Das schwefelsaure Salz, welches beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung lange Zeit ein Oel bleibt, erstarrt schliesslich zu prächtigen, durchkreuzten Prismen. Ebenso ist das salpetersaure einige Zeit ölförmig, bildet jedoch zuletzt schöne Prismen.

¹⁾ In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte gebraucht.

Durch Einwirkung des Jodbutyls auf die Natriumzinnlegirung entsteht ausserdem eine sehr kleine Menge eines krystallinischen Körpers, welcher wohl das Dijodür $\text{Sn}_2(\text{C}_8\text{H}_9)_2\text{J}_2$ sein könnte. Dasselbe zersetzt sich durch Erhitzen mit Aetzkali, wie das homologe äthylirte Product unter Ausgabe eines Dampfes, welcher sich zu einem Oel verdichtet, dasselbe erstarrt langsam, reagirt alkalisch und besitzt die Eigenschaften des Stanntributyl oxydhydrats.

Diese Reaction findet leicht ihre Erklärung durch die Gleichung:



Quecksilberbutyl.

Bei der Einwirkung von 2 procentigem Natriumamalgam auf Butyljodür, welches mit etwa einem Zehntel seines Gewichts Essigäther vermischt ist, findet eine sehr bemerkliche Erwärmung der Flüssigkeit statt. Um einer zu starken Temperaturerhöhung vorzubeugen, kühlt man mit Wasser ab; fügt man nun das Amalgam jedesmal in kleinen Portionen zu, so tritt ein Moment ein, in dem man nicht die geringste Wärmeentwicklung beobachten kann. Um sicher zu sein, dass alles Jodür in Reaction getreten ist, gibt man noch eine kleine Menge Amalgam zu; dann lässt man erkalten. Man trennt das Quecksilber mittelst eines Scheidetrichters, behandelt die entstandene teigige Masse mit Wasser, und bewirkt so die Abscheidung einer schweren Flüssigkeit, welche das Quecksilberbutyl mit wenig Butyljodür und Essigäther vermengt enthält. Letzterer wird durch Destillation aus dem Wasserbade vollständig getrennt; sodann erhitzt man das Rohproduct in einer Glasretorte mit einem Thermometer, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht. Dieselbe beginnt zwischen 110 und 120° zu sieden, dann steigt die Temperatur ziemlich schnell auf 200°. Man wechselt die Vorlage und erhält eine Flüssigkeit, deren letzte Tropfen bei 211 bis 212° übergehen. Nach wiederholten Rectificationen des Rohproducts erhält man schliesslich eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche zwischen 205 bis 207° über-

destillirt. Ihr spec. Gew. beträgt 1,895 (bei 15°), der in der Kälte sehr schwache Geruch wird beim Erwärmen sehr deutlich und erinnert an den der niedrigeren Homologen. Der Körper ist in kaltem oder warmem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Fügt man zu der Flüssigkeit Jod in kleinen Stücken, so verschwindet dasselbe unter leisem Zischen; gleichzeitig scheiden sich glänzende weisse Schuppen von Quecksilberbutyljodür ab. Brom zeigt ein analoges Verhalten.

Durch Erwärmen des Quecksilberbutyljodürs mit feuchtem, frisch gefälltem Silberoxyd scheidet sich Jodsilber ab, während sich in wässriger Lösung eine alkalische Substanz, höchst wahrscheinlich das Oxyd des Mercursobutyls, $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O} \cdot \text{OH}$, befindet. Die Lösung im Exsiccator über höchst concentrirter Schwefelsäure verdunstend setzt kleine Krystalle ab. Durch Vereinigung dieser Base mit verschiedenen Säuren entstehen im Allgemeinen wenig lösliche Verbindungen.

Zinkbutyl.

Dieser Körper wird durch Einwirkung von Zink auf Quecksilberbutyl erhalten. Man erhitzt einige Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° ein Gemenge von Quecksilberbutyl und Zink, welches in kleine Streifen geschnitten ist. Man muss dafür sorgen, das Zink in kleinem Ueberschuss anzuwenden. Die aus den Röhren gewonnene Flüssigkeit wird in einem Kohlensäurestrom wiederholt destillirt.

So gereinigt stellt das Zinkbutyl eine farblose Flüssigkeit dar, welche an der Luft dicke Dämpfe ausstösst; diese entzünden sich leicht, namentlich wenn sie ein wenig erwärmt sind. Durch Wasser findet stürmische Zersetzung statt. Das Zinkbutyl siedet bei 188°.

Dreifach-Chlorphosphor und Chlorarsen wirken lebhaft auf das Zinkbutyl ein, selbst dann, wenn dieselben in wasserfreiem Aether gelöst sind. Wahrscheinlich entstehen unter diesen Umständen Arsine und Phosphine, deren spätere Untersuchung ich mir vorbehalte.

Gepulvertes Arsen reagirt auf Jodbutyl bei 175 bis 180°, wie auf die niedrigeren Homologen; es bilden sich rothe Krystalle, welche eine Doppelverbindung von Jodarsen mit Tributylarsin darstellen.

Aluminiumbutyl.

Aluminium wirkt auf Quecksilberbutyl bei 125 bis 130° ziemlich schnell ein, indem es das Quecksilber allmählich verdrängt und dessen Stelle einnimmt. Das Reactionsproduct, eine farblose, an der Luft weisse Dämpfe austossende Flüssigkeit, brennt mit stark leuchtender Flamme, in welcher sich Thonerdesfloeken abscheiden. Wasser zersetzt dasselbe heftig unter Bildung von Butylwasserstoff und gelatinöser Thonerde. Der Zusammensetzung des Aluminiumbutyls entspricht die Formel: $Al_2(C_4H_9)_2$.

Orthokieselsaurer Butyläther.

Lässt man in einer Retorte auf 51 Grm. Chlorsilicium, $SiCl_4$, 86 Grm. vollkommen wasserfreien Gährungsbutylalkohol (1 Atom des ersteren auf 4 Atome des letzteren) in kleinen Portionen einwirken, so beobachtet man nach jedesmaliger Zufuhr von Alkohol eine beträchtliche Salzsäureentwicklung und man kann, wie bei Anwendung von Aethyl- und Propylalkohol, eine geringe Temperaturerniedrigung wahrnehmen.

Wenn man allen Alkohol eingetragen hat, destillirt man das Gemisch, nachdem man noch 3 bis 4 Grm. Alkohol zugefügt hat. Ströme von Salzsäure entweichen, der Siedepunkt, anfangs bei 110° steigt rapid auf 248–250° und fast die ganze Flüssigkeit geht zwischen dieser Temperatur und 205° über.

Durch wiederholte Rectificationen erhielt ich schliesslich ein zwischen 256 und 260° siedendes Product, welches der orthokieselsaure Butyläther ist. So gereinigt ist derselbe eine farblose, sehr bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren schwacher Geruch dem des Butylalkohols ähnlich ist. Das spec. Gew. beträgt 0,958 bei 15°.

Der Aether mischt sich mit Wasser, auf welchem er

400 Cahours: Untersuchung. üb. neue Butylabkömmlinge.

schwimmt, nicht und verändert sich in Berührung mit demselben nur sehr langsam. Selbst wenn man einige Minuten das Wasser zum Sieden erhitzt, ist nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Kalilauge zersetzt den Aether in der Wärme rapid unter Bildung von Butylalkohol und kieselurem Kali.

An feuchter Luft verändert er sich ausserordentlich langsam und bildet nach sehr langer Zeit glasartige Kieselsäure, wie seine niedrigeren Homologen.

Die Zusammensetzung des kieselurem Butyläthers wird durch die Formel $C_{32}H_{36}SiO_8 = \left. \begin{matrix} Si \\ (C_8H_9)_4 \end{matrix} \right\} O_8$ wiedergegeben.

Chlorsilicium wirkt auf diesen Aether ebenso ein, wie auf seine Homologen; wahrscheinlich entstehen Chlorhydrine, über welche ich in einer späteren Note Mittheilung machen werde.

Oxalsaurer Butyläther.

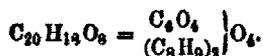
Diese Verbindung erhält man leicht durch Destillation eines Gemenges von zum Theil entwässert Oxalsäure und von wasserfreiem Butylalkohol. Nach gelindem Erwärmen des Gemisches, welches einen Ueberschuss des Alkohols enthalten muss, destillirt man fast bis zur Trockne. Das entwässerte Destillat beginnt bei der Rectification zwischen 105 und 110° zu sieden; dann steigt die Temperatur allmählich auf 220°. Man wechselt jetzt die Vorlage; der Rest destillirt stufenweise zwischen 220 und 230°. Mehr als $\frac{9}{10}$ des letzten Destillats siedete beim wiederholten Fractioniren zwischen 224 und 226°. Bei Anwendung von 100 Grm. Oxalsäure, welche einen beträchtlichen Theil ihres Krystallwassers verloren hatte, und von 115 Grm. Butylalkohol erhielt ich 62 Grm. reinen oxalsuren Butyläther.

Derselbe ist eine farblose, sehr klare Flüssigkeit, welche stark aromatisch riecht, in reinem Wasser unlöslich ist, jedoch sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst. Das spec. Gew. beträgt 1,002 bei 14°.

Kaltes Wasser zersetzt den Aether sehr langsam. Kochende Kalilauge spaltet ihn sofort in Oxalsäure und Butylalkohol. Durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von so viel Kali, dass nur eines der zwei Butyläquivalente ersetzt werden kann, entsteht ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, das butylätheroxalsaure Kali.

Durch wässriges Ammoniak erfolgt Zersetzung, wie bei Anwendung von Oxalsäureäther, unter Bildung von Oxamid. Eine in kleinen Portionen eingetragene alkoholische Ammoniaklösung verwandelt den Aether in Butyl-oxamethan (oxaminsauren Butyläther), welches sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen Prismen ausscheidet.

Der Zusammensetzung des oxalsauren Butyläthers entspricht die Formel:



Ueber die Ursache des Leuchtens der Flammen;

von

W. Stein.

Die Richtigkeit der alten und wohlbegründeten Annahme, dass das Licht unserer Leuchtflammen von glühenden Kohlenstoffmolekülen ausgehe, ist von Prof. Frankland bestritten worden, indem er behauptet und zu beweisen sucht, dass Kohlenwasserstofflampen die Ursache des Leuchtens seien. Selbstverständlich muss die ältere Ansicht einer neueren weichen, sobald ihre Unhaltbarkeit dargethan und die Richtigkeit der letzteren bewiesen werden kann. Beides ist jedoch, wie mir scheint, noch nicht in genügender Weise geschehen. Prof. Frankland wird es daher gewiss nur erwünscht sein, wenn im Folgenden, was

für und wider die alte und neue Ansicht spricht, einer vorurtheilsfreien Prüfung unterzogen wird.

Vorausgeschicken muss ich hierbei, dass ich die Originalabhandlungen Frankland's nicht einzusehen Gelegenheit hatte, sondern nur Dingler's Journal, das chemische Centralblatt, den Jahresbericht für Chemie und die Ann. Chim. Phys. benutzen konnte. Nach diesen Quellen nimmt Frankland an, dass das Leuchten der Flammen von sehr dichten Kohlenwasserstoffdämpfen herühre, von denen er namentlich die des Benzins und Naphtalins nennt. Zur Begründung seiner Ansicht führt er an:

1. Dass der Russ, welcher sich an einen kalten Körper absetzt, wenn er in eine Leuchtflamme gehalten wird, nicht bloß aus Kohlenstoff bestehe, sondern auch Wasserstoff enthalte; überhaupt „wahrscheinlich weiter Nichts sei, als ein Conglomerat der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an dem kalten Körper condensiren.“

Hiergegen lässt sich nun zuerst einwenden, dass erfahrungsmässig nicht bloß alle schweren Kohlenwasserstoffe, sondern selbst Sumpfgas in höherer Temperatur bei Luftabschluss zerfallen. Da nun die Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe das Leuchten bewirken sollen, unter solchen Bedingungen sich befinden, ehe sie von dem Sauerstoff der Luft erreicht werden, so ist nicht zu bezweifeln, dass sie in dem leuchtenden Theile der Flammen eine Zerlegung in Kohlenstoff und Wasserstoff erfahren müssen. Ob der ausgeschiedene Kohlenstoff chemisch rein, oder ob er noch gemischt ist mit einem wasserstoffhaltigen Körper, hat wenig zu bedeuten, denn die Hauptfrage, um die es sich hier handelt, ist die, ob der Russ als Dampf, oder ob er im festen Zustande in der Flamme vorhanden ist. Wäre er ein Conglomerat der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an einem kalten Körper condensiren, dann müsste er, wenn man ihn bei Luftabschluss stark genug erhitzt, wieder Dampfform annehmen.

Dies thut er jedoch nicht, wie Jeder finden wird, der den Versuch anstellt.

Seine chemische Zusammensetzung ist der Ansicht Frankland's ebenso wenig günstig. Voraussichtlich wird sie veränderlich sein nach dem verschiedenen Leuchtmaterial, von welchem er abstammt, aber auch nach der Stelle, von welchem er aus der Flamme entnommen wird. Denn bekanntlich ist die Temperatur der Flammen an verschiedenen Stellen verschieden und, wie man aus Versuchen von Magnus weiss, scheidet sich aus den schweren Kohlenwasserstoffen bei weniger hohen Temperaturen neben Kohlenwasserstoff noch ein wasserstoffhaltiges theerartiges Product ab. Der Russ, von welchem ich unten die Analyse anführe, wurde aus der Gasflamme eines Schlitzbrenners auf die Weise gesammelt, dass ich den Boden eines mit Wasser gefüllten silbernen Kesselchens 2—3 Mm. tief in die Flamme einsenkte. Benzin entzog ihm Spuren eines festen gelben Körpers, der seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Alkohol, alkoholische Kalilösung und verdünnte Schwefelsäure nahmen Nichts auf.

Nachdem er sorgfältig und lange mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei 130° getrocknet war, lieferten 0,206, an Kohlensäure 0,6985; Wasser 0,0195; Asche 0,0020. Dies beträgt für:

100 Theile	aschenhaltige	aschenfreie Substanz.
Kohlenstoff	98,446	97,890
Wasserstoff	1,051	1,061
Asche	0,970	—
Sauerstoff	1,533	1,549

Den Gehalt an Sauerstoff glaube ich einem auch noch bei 130° zurückgehaltenen Wassergehalte zuschreiben zu müssen. Rechnet man dieses ab, so bestehen 100 Theile wasser- und aschenfreier Substanz aus Kohlenstoff 99,095; Wasserstoff 0,905.

Diese Analyse bestätigt demgemäss nur die auf das bekannte Verhalten der Kohlenwasserstoffe in der Hitze gegründete Voraussetzung von der chemischen Beschaffenheit des Flammenrusses.

2. „Wie könnte eine Leuchtflamme so durchsichtig sein, als sie ist, wenn sie mit festen Kohlenpartikeln angefüllt wäre?“ fragt Frankland.

Was diese Frage anlangt, so muss allerdings zugegeben werden, dass man im Stande ist, eine hinter die Flamme eines Schlitzbrenners gehaltene Schrift durch die Flamme hindurch zu lesen. Man wird jedoch leicht gewahr, dass die Flamme im untern nicht leuchtenden Theile durchsichtiger ist, als im leuchtenden Theile. Schwieriger wird das Lesen durch eine Gasflamme von grösserer Schichtdicke und unmöglich durch die Flamme einer Kerze, oder eines Petroloumilfachbrenners. Ist, wie hieraus hervorgeht, die Durchsichtigkeit der Flamme eine sehr beschränkte, so kann man andererseits dieselbe Schrift auch durch Medien hindurch lesen, von denen man mit Sicherheit weiss, dass sie mit festen Theilen erfüllt sind, z. B. durch einen Streifen Opalglas, durch geöltes Papier und geölte Leinwand. Die nur relative Durchsichtigkeit der Leuchtflammen kann daher nicht als Beweis gegen das Vorhandensein von Kohlenmolekülen dienen.

3. Um die weitere Frage Frankland's „wie könnte es für photometrische Messungen gleichgiltig sein, ob man eine Flamme auf die flache oder schmale Seite einstellt, wenn es die festen Kohlenpartikeln wären, welche das Licht geben?“ zu verstehen, muss man sich an eine Beobachtung Arago's erinnern, durch welche sie veranlasst ist. Man wollte in Paris wissen, welche Stellung die Strassenflammen erhalten müssten, um zugleich mit dem Trottoirs auch die Strassen selbst am besten zu erhellen. Arago stellte photometrische Versuche an und fand, dass die schmale Seite ebenso viel Licht ausströmte als die flache (breite) Seite. Dieses Ergebniss erregte allgemeines Erstaunen, weil man voraussetzte, dass eine Flamme nur von ihrer Oberfläche Licht ausstrahle, indem das Licht der zurückliegenden Schichten von den Kohlentheilchen der Oberflächenschicht zurückgehalten oder absorbirt werde. Es ist indessen nicht schwer einzusehen, dass eine solche Annahme nur einer missver-

ständlichen Auffassung des Vorganges entspringen kann. Ein Körper kann das auf ihn fallende Licht eines andern nur schwächen oder aufhalten, wenn er selbst gar nicht oder in geringerem Grade leuchtet als dieser. Leuchten beide gleich stark, so summiren sich die Wirkungen beider. Zwei hinter einander liegende Kohlenmoleküle, von denen das eine ebenso viel Licht ausstrahlt als das andere, können sich daher unmöglich gegenseitig schwächen; ihre Schwingungen müssen sich im Gegentheil verhalten, wie zwei Wellen von gleicher Amplitude und Geschwindigkeit, die entweder unmittelbar auf einander folgen, oder so zusammentreffen, dass Berg und Thal sich verdoppeln. Die Lichtstärke einer Flamme muss demnach auf der schmalen Seite ebenso gross gefunden werden, als auf der breiten, weil in beiden Lagen die Zahl der lichtstrahlenden Kohlenmoleküle gleich gross ist. Das Licht erscheint aber dem Auge auf der schmalen Seite dichter, weil es durch eine grössere Zahl hinter einander schwingender Moleküle erzeugt ist.

4. Um darzuthun, dass seine Ansicht vom Leuchten der Dämpfe nicht ohne Beispiele sei, weist Frankland endlich auf die Lichtentwickelungen hin, welche beim Verbrennen von Arsen, Phosphor und Schwefelkohlenstoff in Sauerstoffgas bei gewöhnlichem, von Wasserstoff und von Kohlenoxyd bei höherem Drucke stattfinden, da in diesen Fällen die Mitwirkung fester Theilchen gar nicht in Frage kommen könne.

So wissenschaftlich werthvoll und interessant dies Alles an sich auch ist, so wenig wird doch damit bewiesen, dass der Vorgang in unsern Leuchtflammen ein analoger sein müsse, da die feststehende Thatsache, dass feste Körper vorzugsweise geeignet sind, lichtstrahlend zu werden, dadurch nicht alterirt wird, und bis jetzt nur ein fester Körper nachgewiesen worden ist, dem man das Leuchten dieser Flammen zuschreiben könnte. Wenn man daher alles Vorgeführte erwägt, so wird man zu keinem andern Schlusse kommen können, als dass das Licht

unserer Leuchtflammen von glühenden Kohlenmolekülen ausgeht und daher die bisherige Ansicht noch beizubehalten ist.

Prof. Frankland's Versuche haben übrigens für die Genesis des Lichtes einen bleibenden Werth und es mag darum gestattet sein, über die Erzeugung von Licht aus Wärme noch Einiges zum Schlusse anzuführen.

Zur künstlichen Erzeugung von Licht wird erfahrungsmässig vor allen Dingen eine höhere Temperatur erfordert. Temperatur ist aber derjenige Antheil der Gesamtwärme eines Körpers, welcher auf die Umgebung wirkt, d. h. der Ueberschuss von Atombewegung, welche nicht zu innerer Arbeit verbraucht worden ist. Eine hohe Temperatur bedeutet also einen grossen Ueberschuss solcher Bewegung, und dies wiederum ist gleichbedeutend mit einer grösseren Anzahl von Schwingungen in der Zeiteinheit. In der That unterscheidet sich auch Lichtbewegung von Wärmebewegung wesentlich durch Regelmässigkeit (Rhythmen) und grössere Schnelligkeit. Die Wärmebewegung geht also voraussichtlich dann in Lichtbewegung über, wenn sie mindestens die niedrigste Schwingungszahl für Licht, d. i. die des rothen Lichtes erreicht hat. Nimmt bei weiterer Steigerung der Temperatur bis zum höchsten erreichbaren Grade die Schnelligkeit der Bewegung mehr und mehr zu, so tritt neben dem rothen zuerst gelbes Licht auf, mit dem ersteren Orange bildend. Später gesellt sich dazu blaues Licht, was jedoch in den gewöhnlichen Fällen durch das vorhandene Roth und Gelb zur Bildung von Weiss verwendet und nur in ganz aussergewöhnlich hohen Hitzegraden vorherrschend wird, wie Deville beobachtet hat. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen entsteht immer nur ein, mehr und weniger Weiss enthaltendes gelbes oder rothgelbes Licht. Je mehr Weiss es enthält, um so grösser ist selbstverständlich seine Lichteinwirkung, und da das Weiss erst bei den höchsten Temperaturen entstehen kann, so ist es klar, dass die Temperatur einer Leuchtflamme nicht blos nebenbei von Einfluss auf ihr Leuchtvermögen ist, sondern einen Hauptfactor desselben bildet. Der zweite

Faktor ist der ausgeschiedene Kohlenstoff, von dessen Molekülen das Licht ausgestrahlt wird. Die Leuchtkraft zweier Flammen von gleicher Temperatur ist daher proportional der Anzahl ihrer Kohlenmoleküle und Leuchtkraft im Allgemeinen gleich dem Producte aus strahlenden Molekülen und Temperatur, wobei für Beleuchtungszwecke vorausgesetzt wird, dass die letztere mindestens 1000° beträgt.

Die oben angeführten Erscheinungen des Leuchtens lassen sich leicht an festen Körpern beobachten, wenn man dieselben erhitzt. An Gasen zeigen sie sich nicht, so lange diese sich ungehindert ausdehnen können. Man würde jedoch irren, wollte man dieses negative Verhalten allein dem Umstande zuschreiben, dass durch die ungehinderte Ausdehnung die Hauptmenge der zugeführten oder erzeugten Wärme in Kraft umgesetzt werde. Dem widerspricht die hohe Temperatur, welche u. A. die nichtleuchtende Knallgasflamme besitzt. Auch findet man, dass ein Platindraht, in jeder beliebigen nichtleuchtenden Flamme, selbst in der durch Stickstoff entleuchteten Flamme des Leuchtgases zum Glühen kommt; dass demnach die zur Umwandlung von Wärme in Licht erforderliche Temperatur vorhanden ist.

Darf man hieraus schliessen, dass die Atome der Gase in Lichtschwingungen versetzt werden können ohne zu leuchten, so giebt es Körper, welche das Licht leiten (die Gase), und solche, welche das Licht ausstrahlen (die festen Körper) analog, wie es Elektrizitätsleiter und idioelektrische Körper gibt.

Eine Erklärung dieser Verschiedenheit bietet sich dar, wenn das Licht eine Atombewegung ist. Seine Wirkung auf das Auge ist dann das Product aus Masse und Geschwindigkeit.

In einem gegebenen Raume befindet sich nun eine viel grössere Zahl schwingender Atome, wenn er mit fester Materie, als wenn er mit einem Gase erfüllt ist. Die Lichtwellen fester Körper müssen daher viel dichter sein, als die von Gasen und eine intensivere Wirkung auf den Sehnerv ausüben. „Lichtleiter“ unterscheiden sich also

von „Lichtstrahlern“ durch die geringere Dichtigkeit ihrer Lichtwellen. Deshalb können sie auch, wie ich es bei einer anderen Gelegenheit ausdrückte, unter gewöhnlichen Umständen keine „optische Moleküle“ bilden. Wie mächtig aber die Verdichtung der Lichtwellen auf das Auge wirkt, das zeigt deutlich die Wirkung der Sammellinsen.

Das Minimum der Dichtigkeit, welche ein Körper besitzen muss, damit er noch fähig ist, lichtstrahlend zu werden, d. h. dem Auge selbstleuchtend oder als Lichtquelle zu erscheinen, ist zur Zeit nicht bekannt, doch sieht man, wenn die hier entwickelte Ansicht richtig ist, die Möglichkeit ein, dass auch Dämpfe und verdichtete Gase diesen Zustand annehmen können, wie es von Frankland zu beweisen versucht worden ist. Die Resultate von seinen Versuchen würden selbst zur Erkenntniss jener untersten Dichtheitsgrenze die Unterlage abgeben können, wenn es nicht mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, ja zur Zeit noch unmöglich wäre, derartige Versuche so anzustellen, dass jeder Zweifel über die Mitwirkung fester Stoffe ausgeschlossen wäre.

Synthese des Oxalylharnstoffs (Parabansäure);

von

E. Grimaux¹⁾.

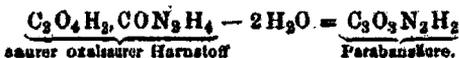
Die Abkömmlinge der Harnsäure können als zusammengesetzte Harnstoffe aufgefasst werden, welche die Radicale zweibasischer Säuren enthalten. Einige stellen saure Salze des Harnstoffs dar, denen die Elemente eines Moleküls Wasser entzogen sind, so die Uraminsäuren:



Die anderen entstehen aus denselben sauren Salzen

¹⁾ Aus Compt. rend. 77, 1548.

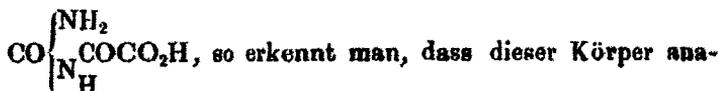
durch Ausscheidung von zwei Molekülen Wasser; es sind die Ureide:



Ich habe eine Reihe von Untersuchungen angefangen, um die Synthesen solcher Verbindungen auszuführen, und zwar habe ich mit der einfachsten, dem Oxalylharnstoff oder der Parabansäure begonnen.

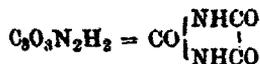
Nachdem Henry den oxalursäuren Aethyläther durch Einwirkung des Aethyloxyoxalylehlorids auf Harnstoff erhalten, und Pike die der Oxalursäure homologe Succinursäure $C_3H_5N_2O_4$ durch Schmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Harnstoff dargestellt hatte, schien es mir, dass die ersten Versuche zur Synthese der Ureide darauf hinausgehen müssten, den Uraminsäuren die Elemente des Wassers zu entziehen.

Betrachtet man die Formel der Oxalursäure



log der Oxaminsäure $\begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ halb Säure, halb Amid ist¹⁾.

Als Säure musste derselbe mit den Chloriden des Phosphors ein Chlorür $CO \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NHCO} \cdot \text{COCl} \end{array}$ liefern, und, da die Säurechloride beim Erhitzen mit Amiden Salzsäure abscheiden, lag die Vermuthung nahe, dass dies Chlorid sehr unbeständig sein und sich unter Verlust von Salzsäure in Oxalylharnstoff umwandeln würde:



Von diesen theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, liess ich auf Oxalursäure Phosphoroxychlorid einwirken.

Die gut getrocknete Oxalursäure wird, mit dem drei-

¹⁾ Balard (Ann. Chim. Phys. [8] 4, 100) hat in seiner Abhandlung über die Oxaminsäure auf die zwischen dieser und der Oxalursäure bestehenden Analogien hingewiesen.

fachen Gewicht Phosphoroxychlorid übergossen, im Oelbade auf 200° erhitzt. Nachdem alles Oxychlorid verjagt ist, wird diese Temperatur so lange beibehalten, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Der Kolbeninhalt ist eine weisse, zusammengebackene Masse, welche nur an den Stellen, die mit der Wandung in Berührung sind, gefärbt ist. Der Körper löst sich leicht in kaltem Wasser, in welchem Oxalursäure fast ganz unlöslich ist. Um die Lösung von der geringen Menge einer von der partiellen Zersetzung der Parabansäure durch die Wärme herrührenden braunen Substanz zu befreien, wird filtrirt, dann die Lösung im Wasserbade eingedampft. Die mit Filtrirpapier abgepressten Krystalle werden in kochendem Alkohol gelöst, welcher einen unbedeutenden, rothen amorphen Rückstand hinterlässt. Nach Abdampfen der alkoholischen Lösung bis zur Trockne werden die Krystalle durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Der so gewonnene Körper besitzt alle Eigenschaften des Oxalylharnstoffs. In Wasser und Alkohol leicht löslich, scheidet er sich aus diesen Lösungen in glänzenden länglichen Blättern von saurem Geschmack ab. Er kann ohne merklich zersetzt zu werden, auf 200° erhitzt werden; bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt unter Bildung eines weissen Sublimats und Entwicklung stechender Dämpfe von Cyansäure, während Kohle als Rückstand bleibt. Die Lösung des Körpers gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen pulverigen Niederschlag; essigsaurer Kalk wird nicht gefällt; durch Kochen mit Kalilauge wird Ammoniak entwickelt und dann entsteht nach Uebersättigen mit Essigsäure eine reichliche Fällung von oxalsaurem Kalk. Aus kohlensaurem Kalk wird durch Kochen mit der Lösung die Kohlensäure ausgetrieben; die abfiltrirte Flüssigkeit setzt Krystalle ab, welche ganz das Aussehen von oxalursaurem Kalk haben.

Diese Eigenschaften und die im Folgenden mitgetheilten analytischen Resultate beweisen mit Sicherheit die Identität dieses Körpers mit dem Oxalylharnstoff.

Analyse der Säure:

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,57	31,15
H	1,75	1,83
N	24,56	24,48

Silberbestimmung von $2(\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}_2)\text{H}_2\text{O}$:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	64,1	63,5

Die Bezeichnung „Parabansäure“, welche dem Oxalylharnstoff gegeben wurde, ehe seine Constitution aufgeklärt war, muss meines Erachtens aus der heutigen Wissenschaft verbannt werden. In Wirklichkeit bedeutet dieselbe „ich gehe über“ und sollte daran erinnern, dass der Körper keine wirkliche Säure ist und durch Behandeln mit Alkalien oder alkalischen kohlensauren Salzen, oxalursaurer Salze liefert.

Der Name „Oxalylharnstoff“, welcher zugleich auf die Constitution und die Entstehung hinweist, scheint mir rationeller.

Ich versuche jetzt die Einwirkung des Phosphoroxchlorids auf die Succinursäure, um den Succinylharnstoff synthetisch darzustellen.

Ueber den Tschermakit, eine neue Mineral-species aus der Gruppe der Feldspäthe;

von

Fr. von Kobell¹⁾.

Mit dem Kjerulfin von Bamle in Norwegen kommt ein spaltbares Mineral vor, welches durch starken, dem Diamantglanz sich nähernden, Glasglanz auf der vollkomm-

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der Königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften, vom Verfasser mitgetheilt.

neren Spaltungsfläche ausgezeichnet ist. Da eine chemische Analyse dieses Minerals wünschenswerth schien, so ersuchte ich Herrn Apotheker Rhode in Porsgrund, mir Material zu solcher Untersuchung zu schicken. Ich erhielt durch seine Gefälligkeit auch einige Stücke, von welchen ich einige Grammen reine Proben heraus schlagen konnte. Die Analyse zeigte, dass eine neue der Feldspathgruppe angehörige Species vorliege, welche ich nach Herrn Professor G. Tschermak, dessen verdienstvolle Untersuchungen auf diesem Gebiete bekannt sind, Tschermakit taufen will.

Der Tschermakit findet sich in derben Stücken, welche unter 94° (mit dem Reflexionsgoniometer bei Kerzenlicht gemessen) spaltbar sind, die Spaltung von ungleicher Vollkommenheit. Auf den vollkommeneren Spaltungsflächen zeigt sich die, eine Zwillingbildung andeutende, sehr feine Streifung, wie sie am Oligoklas und Labrador vorkommt.

Das Mineral ist graulichweiss, durchscheinend, an kleinen Stellen halb durchsichtig und zeigt im Allgemeinen Glasglanz, der auf den vollkommeneren Spaltungsflächen sehr lebhaft, und wie gesagt, dem Diamantglanz sich nähert.

Die Härte ist 6, ritzt Apatit deutlich.

Das specifische Gewicht = 2,64.

Das Mineral phosphorescirt beim Erwärmen mit weislichem Lichte; weniger und zum Theil sehr schwach zeigen ähnliche Phosphorescenz der Oligoklas von Marienberg, Ytterby und Arendal; Orthoklas vom St. Gotthardt, Albit und Periklin aus dem Zillerthal zeigten keine Phosphorescenz.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral ruhig = 3 zu einem durchscheinenden Glase und gibt im Kolben etwas Wasser.

Von Säuren wird es nicht merklich angegriffen. Längere Zeit als sehr feines Pulver mit Salzsäure gekocht, reagirt die Lösung auf Thonerde und Magnesia.

Es wurden zwei Analysen angestellt, bei der einen die Probe (1,5 Grm.) mit kohlensaurem Kali-Natron vor dem Gebläse aufgeschlossen, bei der andern zur Zerlegung

und Bestimmung des Alkalis Fluorammonium und Schwefelsäure angewendet.

Das Resultat war:

		Sauerstoff	
Kieselerde	66,57	95,50	„ „ 5
Thonerde	15,80	7,39	„ „ 1
Magnesia	8,00	3,20	} „ 1
Natron mit einer Spur von Kali	6,90	1,74	
Wasser	2,70	2,40	
	<u>99,87</u>		

Diese Mischung führt zu der Formel $3\text{RSi} + \text{AlSi}_2$, oder mit Si zu $3\text{RSi}\frac{1}{2} + \text{AlSi}_2$.

Damit nähert sich das Mineral einem Magnesia-Oligoklas; der gewöhnlich vorkommende ist wesentlich $\text{RSi}\frac{1}{2} + \text{AlSi}_2$. Der Tschermakit unterscheidet sich aber nicht nur dadurch, dass er von der Verbindung $\text{RSi}\frac{1}{2}$ drei Mischungsgewichte enthält, während der Oligoklas nur eines enthält, sondern auch durch den Magnesiagehalt und das gänzliche Fehlen des Kalkes. Nach den Untersuchungen von Tschermak über die Feldspäthe sind diese auf 3 Species und deren Gemenge und Verwachsungen zurückzuführen, auf den Orthoklas, Albit und Anorthit, während Ströng als solche nur den Kalifeldspath und den Kalk-Natron-Feldspath annimmt, der den Albit, Oligoklas, Labrador und annähernd den Anorthit und Bytownit begreift. Den Oligoklas bezeichnet er als ein Gemisch von 3 Molekülen Anorthit und 10 Molekülen Albit. Das vorliegende Mineral kann von solcher Bildung nicht sein, da es keine Kalkerde enthält, die den Anorthit kennzeichnet. Es kann auch nicht wie dieser oder Labrador von Salzsäure zersetzt werden. Wenn man aus dem Natrongehalt einen Albit berechnet oder auch wenn man das Wasser als Vicar des Natrons nimmt und damit den Albit berechnet, so kommt man zu keinem annehmbaren Gemenge, ebenso wenig wenn man die Magnesia in Kalk übersetzt und damit Anorthit oder Labrador berechnet, wozu der Gehalt der Thonerde in Tschermakit nicht ausreicht. Der Tscherm-

makit ist also als eine eigenthümliche Species der Feldspathreihe zu betrachten. Seine KrySTALLISATION, so weit sie aus den Spaltungsstücken zu beurtheilen, macht ihn zu isomorphen Verwachsungen besonders mit den triklinen Feldspäthen geeignet.

Der Tschermakit begleitet den Kjerulfin und kommt mit ihm und mit Quarz verwachsen vor. Allem Anschein nach dürften noch hinlänglich durchsichtige Stücke gefunden werden, welche die optischen Verhältnisse zu bestimmen gestatten, was an den mir zu Gebote stehenden nicht möglich war.

Neue Darstellungsweise des Allophansäureäthers.

von

D. Amato.

(Auszug aus der Gaz. Chimica italiana, 1873. S. 469 ff.)

Der Verfasser hat in einer früheren Mittheilung (Gaz. Chim. Ital. 1, 690) von Versuchen berichtet, die er über die Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigsäureäther angestellt hat. Er hatte dabei einen schönen krystallinischen Körper erhalten, welchem er nach den analytischen Ergebnissen und chemischen Verhalten die Formel:



zuschrieb: er betrachtete ihn also als das dem gesuchten Dicyanür $\text{CH}(\text{CN})_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ entsprechende Amid. Als Nebenproducte waren bei dieser Reaction Oxalsäure, Glycolsäure und Malonsäure erhalten worden, welche sich aus dem obigen Amide wohl ableiten lassen.

Bei der Wiederholung des Versuchs wurde das Cyankalium in wässrigem Alkohol (von 74° Gay-Lussac) gelöst mit dem Dichloressigäther vermischt, mit einem kleinen

Ueberschuss von Essigsäure neutralisirt und mit aufsteigendem Kühler so lange erwärmt, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden war. Aber sowohl bei diesem, als vielen anderen mehrfach abgeänderten Versuchen konnten nur geringe Mengen des krystallinischen Körpers erhalten werden, und als statt des unreinen Cyankaliums mit etwa 49 p.C. wirksamen Cyanürs ein reineres mit etwa 87 p.C. angewendet wurde, ging die Ausbeute an der krystallinischen Substanz von 4 p.C. auf kaum 1 p.C. herunter.

Gerade dieser letztere Versuch, unterstützt von einigen anderen Beobachtungen führte nothwendig auf den Gedanken, dass die krystallinische Substanz ihre Entstehung einer ganz anderen Reaction verdanke, als der Einwirkung des Cyankaliums auf den Dichloressigäther. In der That wurde auch der gesuchte Körper in reichlicher Menge erhalten, als man cyansaures Kali auf den Aether wirken liess. Die Vermuthung, dass deshalb der krystallinische Körper die Zusammensetzung des Dichloressigsäureäthers habe, in welchem das Chlor durch die Gruppe OCN ersetzt sei, konnte nicht wohl aufgestellt werden, da Alexander Saytzeff nicht vermocht hatte, durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigsäureäther das Chlor durch OCN zu substituiren, sondern dabei den Aether der Allophansäure erhalten hatte.

Der mehrfach erwähnte krystallinische Körper war gleichfalls nichts anderes als Allophansäureäther.

Die Entstehung dieser Verbindung bei der erwähnten Reaction erklärt sich auf folgende Weise. Liebig und Wöhler erhielten bekanntlich den Allophansäureäther durch Einwirkung der Dämpfe der Cyansäure auf Alkohol und Aether. Da bei den Versuchen des Verfassers sowohl, als auch bei denen Alex. Saytzeff's Neutralisation mit einer Säure Bedingung ist, so wird sich auch saures cyanursaures Kali bilden, welches auf den Alkohol wirkend Allophansäureäther erzeugt.

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; denn als man cyansaures Kali in mit Salzsäure oder Essigsäure ver-

setzter Lösung auf Alkohol wirken liess, wurde die theoretische Menge des Allophansäureäthers erhalten.

Die vom Verfasser gegebene Vorschrift ist folgende:

50 Grm. reines cyansaures Kali werden in 300 Cc. Alkohol von 65° Gay-Lussac gelöst, die Lösung mit durch Alkohol verdünnter Salzsäure versetzt, bis sich die saure Reaction zeigt, und hierauf die Mischung, ohne Rücksicht auf das sich ausscheidende krystallinische Pulver zu nehmen, zwei Tage lang mit aufwärts gekehrtem Kühler erwärmt. Wird nun der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, so löst dieser in kleinen Antheilen nach und nach fast die ganze Menge des entstandenen Allophansäureäthers auf. Zur Reinigung bringt man die Krystalle auf ein Filter, presst sie sorgfältig zwischen Fließpapier, löst sie in kochendem Wasser und lässt sie daraus krystallisiren. Die Krystalle werden wieder auf ein Filter gebracht, abgepresst und im Vacuum getrocknet.

Der so erhaltene Allophansäureäther besitzt folgende Eigenschaften: Er krystallisirt aus Wasser in kleinen, bisweilen zu Kugeln vereinten Nadeln; in kaltem Wasser ist er wenig löslich; von Alkohol und Aether wird er aufgenommen und seine Löslichkeit wächst mit der Temperatur. Er ist ohne Geruch und Geschmack. An der Luft erhitzt, schmilzt er, verflüchtigt sich und verdichtet sich wieder in wolligen Flocken. In Capillarröhren schmilzt er zwischen 190 und 191°. Wird er einige Zeit in einer kleinen Retorte bei seinem Schmelzpunkte erhalten, so zersetzt er sich allmählich in Alkohol, welcher übergeht und in Cyansäure, welche zurückbleibt; eine Gasentbindung findet dabei nicht statt. War der Aether nicht vollkommen trocken, so tritt allerdings eine Entbindung von Ammoniak und Kohlensäure ein.

Chemischer Rückblick auf das Jahr 1873.

Die Chemie hat auch während des verflossenen Jahres Fortschritte gemacht, doch ist von hervorragenden Leistungen, von wichtigen chemischen Entdeckungen nicht zu berichten. Um so schwerer wiegen Ereignisse, welche die Chemiker, die ein Herz für ihre Wissenschaft haben, mit Schmerz und Sorge erfüllen.

Am 18. April durchflog Deutschland die Trauerkunde von dem Ableben Liebig's, und fast scheint es, als schwinde mit ihm der gute Geist, von welchem nach seinem Vorbilde die gründliche deutsche chemische Forschung getragen worden ist.

Liebig, über dessen Leben und Wirken auf den folgenden Blättern ausführlicher berichtet wird, war gross nicht bloss durch die bewundernswerthen Ergebnisse und die Mannigfaltigkeit seiner Leistungen, sondern besonders noch dadurch, dass er seinen Jüngern den echt wissenschaftlichen Geist, von dem er selbst beseelt war, und die reine Lust und Freude am Forschen einzuhauchen verstand. — Sein Tod sei uns eine Mahnung, dass wir auf diesem Wege und in diesem Geiste zu arbeiten fortfahren, sei zugleich eine Mahnung zur Umkehr für die, welche in neuerer Zeit die Bahn der exakten Naturforschung verlassen haben, und dem ausgetretenen bequemeren Gleise der Naturphilosophie folgen.

Wir dürfen uns nicht darüber täuschen und sollen unser Auge der Wahrnehmung nicht verschliessen, dass seit einigen Jahren die chemische Forschung in Deutschland

im Rückgange begriffen ist, dass die frühere gepriesene deutsche Gründlichkeit mehr und mehr der Einseitigkeit, Oberflächlichkeit und Flüchtigkeit Platz macht, dass die nüchterne, alle Momente roiflich erwägende chemische Untersuchungsmethode angefangen hat, einem blinden Speculationseifer zu weichen, welcher den Blick für Wahrnehmung und Würdigung der einfachsten nächst liegenden Wahrheiten verschleiert.

Durchblättern wir die Bände der letzten Jahrgänge unserer chemischen Journale, so finden wir, dass die Zahl der veröffentlichten chemischen Abhandlungen sehr beträchtlich und viel grösser ist, als die aus früherer Zeit; aber der Inhalt, die Qualität derselben, steht entschieden weit hinter derjenigen früherer Jahrzehnte zurück. Immer seltener werden die Abhandlungen, worin Fragen von wirklich chemischer Bedeutung eingehend und einiger Maassen erschöpfend mit unbefangenen nüchternen Urtheil experimentelle Beantwortung erhalten, desto häufiger die Arbeiten, welche nach einer in Mode gekommenen Schablone ausgeführt sind, und worin man auf Grund weniger Versuche, welche meist gar nichts beweisen, mit staunenswerther Sicherheit über die chemische Constitution von Verbindungen urtheilt, die kaum mehr als analysirt sind.

Diese Arbeiten, nach der Schablone sehr häufig von Anfängern ausgeführt, da es dazu reifer chemischer Erfahrung nicht bedarf, gleichen einander wie ein Ei dem andern, auch darin, dass die meisten gleich uninteressant, gleich werthlos sind.

Wir sind auf dem besten Wege dazu, dass nicht mehr, wie früher, chemische Untersuchungen, sondern dass nur noch chemische Versuche mit naturphilosophischen Speculationen veröffentlicht worden.

Je leichter es gegenwärtig der chemischen Jugend gemacht wird, durch wenige Experimenta und mit wenigen Kenntnissen angebliche theoretische Resultate zu gewinnen, desto mehr schwindet das Bedürfniss nach vielseitiger und gründlicher chemischer Ausbildung. Grössere chemische

Abhandlungen von wirklichem wissenschaftlichen Werth zu studiren, und die Methoden kennen zu lernen, deren sich der erfahrene Chemiker bedient hat, um die vorgesteckten Ziele zu erreichen, erscheint Vielen überflüssig und unbequem. Ihnen genügen die Resultate, gleichviel wie dieselben gewonnen sind.

Wer ein grösseres Laboratorium leitet, macht gegenwärtig oft genug die Erfahrung, dass junge Studirende, welche sich berufen fühlen, chemische Entdeckungen zu machen, nur solche Aufgaben lieben, die schnell ein Ergebniss versprechen, und dass sie gleich die Lust verlieren, wenn die Reactionen nicht so glatt verlaufen, wie sie sich vorgestellt haben, wenn gar die Arbeit Zeit, Kenntnisse und Erfahrung erfordert.

Dieses Jagen nach Erfolgen, das Haschen nach Effekt, das Erntenwollen ohne zu arbeiten, liegt im Geiste der Zeit; aber diese Rückschritte auf dem Gebiete der heutigen Experimentalchemie haben noch ganz besondere andere Ursachen.

Einen hervorragenden Theil der Schuld hieran tragen die Lehren der sogenannten modernen Chemie und zugleich manche Lehrer derselben.

Die neue Lehre von der Struktur der chemischen Verbindungen und der Lagerung der Atome in denselben unterscheidet sich von der geistlosen mechanischen Typentheorie Gerhardt's, welche jener voraufging, dadurch, dass sie in der That eine geistreiche, auf den ersten Blick imponirende Hypothese ist, die ganz besonders dadurch besticht, dass sie für jegliche Beobachtung eine Erklärung bietet, und dass sie junge unerfahrene Chemiker befähigt, über die subtilsten chemischen Fragen zu philosophiren.

Der moderne Chemiker, welcher genau weiss, wie eine chemische Verbindung in der Mitte und wie sie am Ende aussieht, wie die in einer Ebene liegend gedachten sechs Kohlenstoffatome des Benzols unter einander symmetrisch verkettet sind, welcher dann weiter mit dieser Hypothese,

die sich Theorie nennt, von der räumlichen Lagerung der Atome, von der Ortho-, Meta-, Para-Stellung derselben, eine klare Anschauung zu haben vermeint, welcher gar Ortsbestimmungen für die Atome in den Verbindungen macht, steht längst nicht mehr auf dem soliden Boden der exakten Naturforschung; aus dem Naturforscher ist ein Metaphysiker geworden. Inhalt- und werthlose, aber geistreich scheinende Phrasen haben in der Chemie wieder angefangen, die solide Forschung und das nüchterne Urtheil zu verdrängen.

Dieser Ausspruch scheint hart, und manche der verblendeten naturphilosophischen Strukturchemiker werden sich dadurch verletzt fühlen, wie vor nicht langer Zeit die Anhänger der jetzt überwundenen Gerhardt'schen Typentheorie mir Rücksichtslosigkeit und Schroffheit vorgeworfen haben, als ich, wie eben jetzt, es unternahm, jene sogenannte Theorie als eine unwissenschaftliche mechanische Handhabung chemischer Formeln, als Formelspielerei zu kennzeichnen.

Es ist auch jetzt wieder Zeit, ohne Rücksichtnahme auf die Angriffe, die mir darum zu Theil werden mögen, unumwunden auszusprechen, dass die heutige Strukturchemie in ihren tollen Auswüchsen ebenso wenig wissenschaftlichen Werth hat, und die Chemie augenblicklich vielleicht noch mehr schädigt, als Gerhardt's mechanische Typentheorie.

Wenn ein Chemiker, der die Wandlungen der chemischen Anschauungen und Lehren dreissig Jahre lang mit durchlebt und an der Entwicklung derselben selbst Theil genommen hat, welcher jede Bereicherung der Chemie mit Freude begrüsst, jede neue Hypothese aber mit Vorsicht aufgenommen und stets den Grundsatz befolgt hat, dass eine gute Hypothese wie ein wohnliches Haus, wenn nöthig, auszubauen, nicht aber, sobald ein anderes besser gefällt, gleich niederzureissen sei, wenn der Chemiker, der diesen conservativen Grundsätzen treu, es nie zu bereuen gehabt hat, an der wiederholt aus der Mode gekommenen Radikaltheorie dreissig Jahre lang festgehalten

und an ihrem Ausbau sich betheilt zu haben, jetzt die jüngeren Chemiker warnt, dass sie sich nicht von der glatten Aussen Seite der Alles interpretirenden Strukturchemie blenden lassen, so wird mir eine Berechtigung dazu wohl nicht abgesprochen werden dürfen. Ich gehe mich der Hoffnung hin, dass dieser Mahnruf nicht vergeblich bleibe, dass der Eine oder Andere dadurch veranlasst werde, darüber nachzudenken, wohin das Betreten jener schiefen Bahn führt, und dass er sich darüber klar werden möge, dass die heutige moderne Chemie mit ihrem extravaganten Formulirungssystem nichts mehr als schaales Formelspiel ist. — Mögen die jungen Chemiker bedenken, dass die Natur uns in ihre Geheimnisse nie so leicht und mühelos den Einblick nehmen lässt, wie die alte und wie die neue chemische Naturphilosophie der unerfahrenen Jugend vor spiegelt.

Die der Bescheidenheit sehr entbehrende Sicherheit und Selbsterhöhung, womit halb gebildete oder ver bildete junge Chemiker heut zu Tage auftreten, ist davon eine ebenso natürliche Folge, wie die immer lauter werdenden Klagen der chemischen Fabrikanten über die zunehmende Unbrauchbarkeit der ihnen empfohlenen modernen Theoretiker.

An dieser, wenn ich so sagen darf, wissenschaftlichen Entartung trägt indessen das System der heutigen modernen Chemie nicht allein die Schuld, sie wird zu gleicher Zeit gefördert durch die internationale chemische Gesellschaft in Berlin, welche sich die „Deutsche“ nennt.

Die Bestrebungen dieser Gesellschaft und die Ziele, auf welche sie hinarbeitet, liegen klar zu Tage.

Nachdem Berlin die politische Metropole erst für den norddeutschen Bund und nachher für das geeinigte Deutschland geworden war, wähnte man dort, es müsse auch Centralstätte für deutsche Wissenschaft, speciell für Chemie werden. Da hierzu aber in Berlin die natürlichen Bedingungen fehlen, so dachte man daran, diesen Mangel durch künstliche Mittel zu ersetzen. Man schuf eine

chemische Gesellschaft mit ihrem Sitz in Berlin und ausschliesslich von Berliner Chemikern dirigirt.

Dass zur Gründung einer deutschen chemischen Gesellschaft ein Bedürfniss nicht vorhanden ist, darüber sind wohl Alle, welche solche Gesellschaften als Mittel zur Förderung der Wissenschaft angesehen wissen wollen, einig, ein Beweis dafür liegt zudem darin, dass wir eine wirkliche deutsche chemische Gesellschaft nicht besitzen.

Es hätte einen Sinn gehabt, in Berlin eine Gesellschaft zu bilden, welche den in der grossen Stadt zerstreut wohnenden Chemikern regelmässige Veranlassung geben sollte zum Austausch von Ideen und Erfahrungen, wie zur persönlichen Bekanntschaft. Aber das lag so wenig in der Intention der Gründer der jetzt bestehenden Gesellschaft, dass der Vorstand derselben im vergangenen Jahre selbst ausgesprochen hat: „Hätten wir uns die Berliner chemische Gesellschaft genannt, wir würden ein Berliner Localverein geworden und geblieben sein, welcher kümmerlich und ruhmlos sein Dasein gefristet hätte. Unsere Aspirationen gingen weiter, darum nannten wir uns die deutsche chemische Gesellschaft.“

Worauf diese Aspirationen hingehen, haben die Stifter der Gesellschaft deutlicher auszusprechen nicht für geeignet gehalten. Dieselben sind aber viel zu verständig, um nicht zu wissen, dass die Wissenschaft nicht durch ein Plenum, nicht durch en gros-Arbeit, sondern durch den Ameisenfleiss des Einzelnen gefördert wird.

Hätten sie aber wirklich die entgegengesetzte Meinung, so würden sie die bedeutenderen deutschen Chemiker zu veranlassen gesucht haben, sich mit ihnen zu gemeinschaftlichen Forschungen zu verbinden. Die Aspirationen nahmen eine andere Richtung. Die Wissenschaft ist nicht Zweck, sondern soll als Mittel zum Zweck dienen. Dieses Ziel aber ist im Grunde dasselbe, welches die Socialdemokraten und die Führer der Arbeitervereine verfolgen.

Die Führer der Berliner chemischen Gesellschaft stützen sich nicht auf die Intelligenz, sondern auf die Masse,

gebrauchen die Masse, um Herrschaft und Einfluss und damit zugleich das Ansehen zu gewinnen, als seien sie die Träger und Berlin der Mittelpunkt des deutschen wissenschaftlichen chemischen Lebens.

Die heutige chemische Gesellschaft in Berlin ist eine Gründung auf breitester socialdemokratischer Basis. Ein Jeder kann Mitglied werden, welcher sich verpflichtet, jährlich eine bestimmte Summe in die Vereinskasse zu zahlen. Nachweisung einer Qualification ist nicht nöthig. Dafür erhält er die gedruckten Berichte der Gesellschaft um einige Mark billiger, als die Nichtmitglieder, und erwirbt zugleich das Recht, an den Sitzungen, wie auch an den Abstimmungen Theil zu nehmen.

Der Calcül hat sich als richtig erwiesen. Eine grosse Menge junger Chemie Studirender, welche die Berichte der chemischen Gesellschaft lesen und ein paar Mark sparen wollen, und die es zugleich schmeichelt, gleiche Berechtigung zu haben wie ihre Lehrer, mit diesen die Wahl der Mitglieder und Ehrenmitglieder der Gesellschaft zu vollziehen, lassen sich in die Gesellschaft aufnehmen.

Die Herren, welche zu Ende dieses Jahres im Haufen zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft creirt sind, scheinen nicht zu wissen, oder nicht darüber nachgedacht zu haben, dass sie diese Wahl zum grossen Theil jungen Studirenden verdanken, welche eben das Gymnasium absolvirt oder nicht einmal absolvirt haben, und welche von den Verdiensten und der Würdigkeit der Gewählten noch keine Vorstellung besitzen, sie zum Theil kaum dem Namen nach kennen. Diese stimmen wie die Parole ausgegeben ist.

Ich finde es begreiflich, dass der junge deutsche Student nicht ahnt, dass er von einer Anzahl Berliner Chemiker als Werkzeug benutzt wird, dass es ihn schmeichelt, wenn hervorragende Gelehrte die Auszeichnung, Ehrenmitglieder der Gesellschaft zu werden, seiner Wahl verdanken. Dass auch ältere Männer der Wissenschaft sich herbeilassen, jener Gründung durch ihre Theilnahme Vorschub zu leisten, zu einer Zeit, wo der

Gründungsschwindel auf andern Gebiet der Verachtung anheimgefallen ist, hat neben mancherlei persönlichen Motiven wohl hauptsächlich den Grund, dass solche Gründungen auf wissenschaftlichem Gebiete in Deutschland neu sind, und dass man sich die Folgen davon noch nicht klar gemacht hat.

Inzwischen hat ein Vorgang bereits Manchen die Augen geöffnet. Viele sind mit Recht darüber entrüstet, dass die Leiter der chemischen Gesellschaft in dem nämlichen Augenblicke, wo sie mit Ostentation und auch wieder mit Reclame für die Gesellschaft zu einem Liebig-Denkmal Beiträge sammeln, den Mann zum Ehrenmitglied (man kann sagen an Liebig's Stelle) wählen lassen, welcher vor wenigen Jahren mit Bewusstsein und Ueberlegung Liebig's Verdienste in frecher Weise theils herabgesetzt, theils ignort hat.

Niemals würde eine Gesellschaft Französischer Gelehrten es über sich gewinnen und sich erlauben dürfen, einen auswärtigen Gelehrten zu ihrem Mitgliede und gar zum Ehrenmitgliede vorzuschlagen, welcher gegen ein angesehenes Mitglied der Gesellschaft sich so vergangen hat, wie Wurtz gegen Liebig. — Wenn Wurtz beim Oeffnen des Schreibens, womit ein Berliner Mitglied der chemischen Gesellschaft bei ihm angefragt hat, ob er die Gewogenheit haben wolle, sich zu ihrem Ehrenmitgliede wählen zu lassen, und hernach bei Entfaltung des Ehrendiploms ein Gefühl von Geringschätzung überkam, und wenn dieses Erlebniss seine Achtung vor deutschen Gelehrten nicht gehoben hat, so finde ich das vollkommen begreiflich. Ich halte es für eine Pflicht, an dieser Stelle laut auszusprechen, dass eine grosse Zahl deutscher Chemiker, auch solche, welche noch Mitglieder der Berliner chemischen Gesellschaft sind, es beklagen und missbilligen, dass bei den Leitern eben dieser Gesellschaft die internationalen Tendenzen und das auf scheinbare Förderung ihres Ansehens gerichtete Streben das Gefühl für die nationale Würde und den Anstand, wie auch das Pietätsgefühl erstickt haben, und dass jene mit mir in der

Aufnahme von Wurtz als Ehrenmitglied der genannten Gesellschaft eine Verunglimpfung Liebig's und damit eine der deutschen chemischen Gelehrtenwelt zugefügte Schmach erblicken.

Es ist zuvor der überhand nehmender Sitte oder richtiger Unsitte gedacht worden, die darin besteht, dass gegenwärtig die chemischen Publikationen hauptsächlich in Mittheilung kleiner, zum Theil werthloser Versuche und meist noch werthloserer theoretischer Speculationen bestehen, dass abgerundete gediegene chemische Untersuchungen immer seltener werden.

Auch in dieser Richtung übt die den wissenschaftlichen Geist mehr untergrabende als fördernde chemische Gesellschaft in Berlin einen schädlichen Einfluss aus durch ihre Sitzungsberichte. Diese Art chemischer Zeitschrift, welche ohne verantwortlichen Redacteur, ohne Handhabung einer Kritik und ohne Auswahl alles was eingeliefert resp. in den Sitzungen vorgetragen wird, aufnimmt, welche die chemische Literatur mit einem Wust vereinzelter Beobachtungen beschwert, welche hauptsächlich und mit Vorliebe kurze Mittheilungen unfertiger Arbeiten ohne analytische Belege bringt, trägt mit dazu bei, die mehr und mehr überhand nehmende Oberflächlichkeit und Leichtfertigkeit bei chemischen Untersuchungen zu befördern und den Sinn und das Interesse für wirkliche exakte Forschung, welche gediegene Kenntnisse, Erfahrung und Bekanntschaft sowohl mit den Thatsachen wie mit den Untersuchungsmethoden, vor Allem aber Unbefangenheit des Urtheils erfordert, zu verflachen.

Wie so manche andere ungesunde Gründungen durch den Krach ein Ende genommen haben, so wird sicher auch die internationale chemische Gesellschaft in Berlin, wenn sie der Reize der Neuheit entkleidet sein wird, und man sich daran gewöhnt hat, ihre Aspirationen mit unbefangenen Auge zu taxiren, den schädlichen Einfluss auf unsere Wissenschaft verlieren.

II. Kolbe.

Einen herben Verlust hat im verfloßenen Jahre nicht nur unsere Wissenschaft, sondern speciell auch dieses Journal durch den Tod eines seiner fleissigsten und gediegensten Mitarbeiter erlitten, des

Dr. Joseph Anton Ludwig Glutz.

Derselbe erlag am 7. October in seinem 29. Lebensjahre einem langen schmerzvollen Leiden. Die chemische Welt kennt und achtet ihn als gründlichen gediegenen Forscher, dessen Leistungen erwarten liessen, dass er unter den Chemikern einst einen hervorragenden Platz einnehmen würde.

Ludwig Glutz war ältester Sohn des Cantonraths Glutz in Rickenbach bei Olten in der Schweiz. Er wurde am 23. December 1844 geboren, besuchte nach einander die Primärschule seines Geburtsortes, die Bezirksschule zu Olten, die Gewerbeschule zu Solothurn, und, nachdem er ein Jahr lang an der Akademie zu Lausanne naturwissenschaftlichen Studien obgelingen hatte, im Jahre 1863 die polytechnische Schule in Zürich, wo er sich unter Städeler's Leitung hauptsächlich der Chemie widmete.

Differenzen zwischen den Polytechnikern und dem Aufsichtsrath der Schule, welche den Austritt einer Anzahl polytechnischer Schüler zur Folge hatten, bestimmten auch ihn, im Herbst 1864 das Polytechnikum zu verlassen und in Marburg seine chemischen Studien fortzusetzen.

Hier lernte ich Glutz als strebsamen, überaus fleissigen und gediegenen jungen Mann kennen und schätzen. Er folgte mir im Jahre 1865 von Marburg nach Leipzig, wo er sich im Frühjahr 1867 nach glänzend bestandenem Examen die philosophische Doctorwürde erwarb, und fungirte hernach bis Herbst 1868 als Assistent des Professor Schmitt im Laboratorium der damaligen polytechnischen Schule in Cassel.

Als um diese Zeit die Stelle eines Assistenten im neuen Laboratorium zu Leipzig vacant wurde, war es mir eine Freude, dass Dr. Glutz sich entschloss, als erster Assistent mich bei dem chemischen Unterrichte im

Laboratorium zu unterstützen. — Während der nahezu vierjährigen Wirksamkeit, welche er in dieser Stellung entfaltete, habe ich ihn mehr noch als zuvor hochschätzen und lieben lernen als biederem schlichten graden Charakter und anhänglichen Freund, als Mann von treuester und gewissenhaftester Pflichterfüllung, als von seinen chemischen Schülern im Laboratorium hochgeschätzten, geliebten Lehrer und als Gelehrten von umfangreichem Wissen und ernstem erfolgreichen Streben, frei von der Sucht zu glänzen und Reklame zu machen, dagegen erfüllt von der reinen Liebe zur Wissenschaft, in dem Grade, dass er, der von Morgens früh bis spät Abends im Laboratorium zu finden war und seine ganze freie Zeit zur Ausführung seiner chemischen Untersuchungen benutzte, sich selbst zu wenig Ruhe und Pflege des Körpers gönnte.

Vielleicht in Folge dieser Vernachlässigung seines körperlichen Wohlbefindens warf ihn im Herbst des denkwürdigen Jahres 1870 ein Typhus auf das Krankenlager; aber obschon er von dieser Krankheit scheinbar genass, ist dieselbe doch nicht ohne weitere Folgen für seine Gesundheit geblieben. Er erkrankte das Jahr darauf auf's Neue der Art, dass er im Herbst 1872 genöthigt war, von Leipzig zu scheiden und sich in seiner Heimath einer Kur zu unterwerfen. Mit grösster Resignation und Geduld ertrug er mehrfache einander folgende schmerzhaft Operationen, ohne dass leider dem Uebel dadurch Einhalt gethan wurde, bis nach einem Jahre qualvoller Existenz ein sanfter Tod ihn von seinen Leiden erlöste.

Von seiner wissenschaftlichen Thätigkeit als Forscher geben zahlreiche gediegene chemische Abhandlungen Zeugniß, welche theils in den Annalen der Chemie, theils in diesem Journal veröffentlicht sind.

H. Kolbe.

Zur Erinnerung an Justus von Liebig.

Eine umfassende Biographie des grossen Chemikers zu schreiben, kann um so weniger meine Aufgabe sein, als dazu die Feder eines Mannes nicht ausreicht, und da wir gegenwärtig bei aller Pietät und Verehrung die Leistungen Liebig's in ihrem ganzen Umfange und in allen ihren Erfolgen doch noch nicht ganz zu würdigen vermögen. Der Inhalt der folgenden Blätter soll deshalb blos die wichtigsten Momente aus Liebig's Leben und Wirken und seine hervorragendsten Leistungen in Erinnerung bringen, und in einigem Zusammenhange darlegen.¹⁾

Justus Liebig erblickte das Licht der Welt am 12. Mai 1803 zu Darmstadt, wo sein Vater ein Material- und Farbwaarengeschäft betrieb. Die chemischen Versuche, welche er in früher Jugend seinen Vater zur Bereitung von Farben und anderen Materialien ausführen sah, haben wahrscheinlich zuerst Interesse an chemischen Experimenten bei ihm erweckt, und die nächste Veranlassung zur Wahl seines künftigen Berufs gegeben. Er soll sich schon, während er noch in den unteren Classen des Gymnasiums sass, mannigfache chemische Kenntnisse und experimentelle Erfahrungen erworben, und seine chemischen Experimente sollen seine Gedanken auch während der Schulstunden so sehr in Anspruch genommen haben, dass ihm wegen Unaufmerksamkeit mancher Tadel zu Theil geworden ist. Er machte geringe Fortschritte und galt bei seinen Lehrern und Mitschülern für wenig begabt. Als er einst in der Schule von seinem Lehrer mitleidig gefragt wurde, was aus ihm werden solle, und er darauf erklärte, er wolle Chemiker werden, so diente diese Antwort eben

¹⁾ Der erste Abschnitt dieser Gedächtnisschrift von S. 428 bis 458 ist vom Unterzeichneten, der zweite Abschnitt: „Liebig's Beziehungen zur Landwirtschaft“ S. 458 bis 476 von Prof. Stehmann, der dritte Abschnitt: „Liebig's Beziehungen zur Thierchemie“ S. 476 bis 498 von Professor Neubauer verfasst.

nicht zur Hebung seines Ansehens; man erzählt sich, dass sie mit lautem Gelächter aufgenommen wurde.

Der junge Liebig, der für einen Träumer galt, war sich gleichwohl darüber klar, auf welchem Gebiete er etwas zu leisten vermöge. Die Erklärung, Chemiker werden zu wollen, war bei dem 14jährigen Knaben nicht ein momentaner Einfall, sondern wohl erwogen.

In damaliger Zeit, wo es an den Universitäten und an anderen Lehranstalten noch keine chemische Unterrichts-Laboratorien gab, war der gewöhnliche und fast einzige Weg zur Erwerbung chemischer Kenntnisse der, dass man zu einem Apotheker in die Lehre ging. Auch Liebig, entschlossen, sich zum Chemiker auszubilden, betrat diesen dornenvollen Weg und wurde 1818 in seinem 15. Lebensjahre Lehrling in einer Apotheke zu Heppenheim an der Bergstrasse. Indessen sagten ihm die ihm daselbst zufallenden Beschäftigungen wenig zu; eben so wenig gefiel es seinem Principal, dass der junge Lehrling auf eigene Hand chemische Experimente machte, und als eins derselben, die Darstellung von Knallsilber, mit einer heftigen Explosion endete, hatte das zugleich ein schnelles Ende seiner kaum begonnenen pharmaceutischen Laufbahn zur Folge.

Liebig eilte in's Vaterhaus nach Darmstadt zurück, setzte hier seine Versuche mit Knallsilber fort und hatte das Glück, dass der damalige Landesfürst Ludwig I. auf ihn aufmerksam wurde und an ihm Interesse nahm. Derselbe setzte ihn durch Gewährung pecuniärer Unterstützung in den Stand, die Universität Bonn zu besuchen, wo damals Kastner chemische Vorlesungen hielt. Als dieser bald darauf Bonn verliess und nach Erlangen ging, folgte ihm Liebig dahin, und fand dort, freilich sehr dürftige, Gelegenheit, seine Lieblingsversuche über Knallsilber fortzusetzen, deren Ergebnisse er hernach als Erstlingsarbeit veröffentlichte.

Zu Erlangen machte er die Bekanntschaft mehrerer später hervorragender Männer, welche vielseitig anregend auf ihn wirkten, unter andern von Platen, mit welchem

er noch lange nachher in freundschaftlichem Briefwechsel blieb. Besonderen Eindruck machten damals auf ihn Schelling's Vorlesungen über Metaphysik, die ihn so fesselten, dass er sogar seine naturwissenschaftlichen Studien eine Zeit lang darüber vernachlässigt zu haben scheint, was er später schmerzlich beklagt. In einem 20 Jahre später veröffentlichten Aufsätze über das „Studium der Naturwissenschaften“ (Braunschweig 1840) spricht er sich über diese Verirrung mit folgenden Worten aus:

„Ich selbst brachte einen Theil meiner Studienzeit auf einer Universität zu, wo der grösste Philosoph und Metaphysiker des Jahrhunderts die studirende Jugend zur Bewunderung und Nachahmung hinriss; wer konnte sich damals vor Ansteckung sichern? Auch ich habe diese an Worten und Ideen so reiche, an wahren Wissen und ge-
diogenen Studien so arme Periode durchlebt, sie hat mich um zwei kostbare Jahre meines Lebens gebracht. Ich kann den Schreck und das Entsetzen nicht schildern, als ich aus diesem Taumel zum Bewusstsein erwachte. Wie viele der Begabtesten und Talentvollsten sah ich in diesem Schwindel untergehen, wie viele Klagen über ein völlig verfehltes Leben habe ich nicht später vernehmen müssen.“

Als Liebig aus jenem Taumel, wie er sagt, erwachend, sich darüber klar wurde, dass nicht der Metaphysiker und sogenannte Naturphilosoph befähigt und berufen ist, die Naturerscheinungen zu erklären und die Naturgesetze zu erforschen, dass man vielmehr in erster Linie Naturforscher sein, die Naturerscheinungen experimentell studirt haben muss, um über Naturgesetze philosophiren zu können, war ihm der fernere Aufenthalt in Erlangen, wie es scheint, verleidet, und er nahm, um seine Studien zu vollenden, den Weg, welchen in jener Zeit und noch einige Jahrzehnte hernach viele andere vom Wissensdrange erfüllte junge deutsche Gelehrte einschlugen, nach Paris.

Es war bekanntlich bei der deutschen strebsamen Jugend damals nicht, wie 20 Jahre später, blos Modesache, in Paris zu studiren. Zu jener Zeit war Paris in

Wirklichkeit die Metropole der Naturwissenschaften und bot speciell den Jüngern der Chemie Anregung, wie sie sonst nirgends, selbst nicht annähernd in Deutschland zu finden war. Wo zu Ende des vorigen Jahrhunderts Lavoisier, Gayton de Morveau, Foureroy und Berthollet chemisches Licht ausgestrahlt hatten, wirkten zu Anfang der zwanziger Jahre Proust, Chevreul, Vauquelin, Gay-Lussac, Thenard und Dulong.

Die letztgenannten drei Chemiker waren es insbesondere, welche Liebig anzogen und im Jahre 1822 seine Schritte nach Paris leiteten, wo er noch mit anderen deutschen Chemikern, Runge, Mitscherlich und H. Rose, welche der Wissensdrang ebenfalls dahin geführt hatte, zusammentraf.

Liebig hatte das Glück, im Laboratorium von Thenard ein Unterkommen und damit Gelegenheit zur Fortsetzung seiner Untersuchung des Knallsilbers zu gewinnen, welche Arbeit ihm durch eine glückliche Fügung des Schicksals Alexander von Humboldt's Bekanntschaft und spätere Freundschaft erwarb, die auf seine nachherige wissenschaftliche Laufbahn von entscheidendem Einfluss gewesen ist.

Hören wir über dieses Zusammentreffen Liebig selbst reden, die Worte, womit die Dedication seines im Jahre 1840 erschienenen Werkes: „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“, an Alexander von Humboldt beginnt:

„Während meines Aufenthalts in Paris gelang es mir, im Sommer 1823 eine analytische Untersuchung über Howard's fulminirende Silber- und Quecksilberverbindungen, meine erste Arbeit, zum Vortrage in der königlichen Akademie zu bringen. Zu Ende der Sitzung vom 28. Juli, mit dem Zusammenpacken meiner Präparate beschäftigt, näherte sich mir, aus der Reihe der Mitglieder der Akademie, ein Mann und knüpfte mit mir eine Unterhaltung an; mit der gewinnendsten Freundlichkeit wusste er den Gegenstand meiner Studien und alle meine Beschäftigungen und Pläne von mir zu erfahren; wir trennten uns, ohne dass ich, aus

Unwissenheit und Scheu, zu fragen wagte, wessen Güte an mir theilgenommen habe.

„Diese Unterhaltung ist der Grundstein meiner Zukunft gewesen, ich hatte den für meine wissenschaftlichen Zwecke mächtigsten und liebevollsten Gönner und Freund gewonnen.

„Sie waren Tags zuvor von einer Reise aus Italien zurückgekommen; niemand war von Ihrer Anwesenheit unterrichtet.

„Unbekannt, ohne Empfehlungen in einer Stadt, wo der Zusammenfluss so vieler Menschen aus allen Theilen der Erde das grösste Hinderniss ist, welches einer näheren persönlichen Berührung mit den dortigen ausgezeichneten und berühmten Naturforschern und Gelehrten sich entgegenstellt, wäre ich, so wie viele andere, in dem grossen Haufen unbemerkt geblieben und vielleicht untergegangen; diese Gefahr war völlig abgewendet.

„Von diesem Tage an waren mir alle Thüren, alle Institute und Laboratorien geöffnet; das lebhafte Interesse, welches Sie mir zutheil werden liessen, gewann mir die Liebe und innige Freundschaft meiner mir ewig theuren Lehrer Gay-Lussac, Dulong und Thénard. Ihr Vertrauen bahnte mir den Weg zu meinem Wirkungskreise, den seit 16 Jahren ich unablässig bemüht war würdig auszufüllen.“

Es war Liebig's sehnlicher Wunsch gewesen, bei Gay-Lussac, dem genialsten französischen Chemiker dieses Jahrhunderts, welcher gerade damals im vollen Glanze seines wissenschaftlichen Ruhmes stand, im Laboratorium Zutritt zu erhalten. Aber Gay-Lussac besass kein eigentliches Unterrichtslaboratorium und nahm keine Schüler an. Humboldt's Empfehlung öffnete Liebig die Pforte dieses chemischen Heiligthums. Gay-Lussac gestattete ihm, in seinem Privatlaboratorium mit ihm zusammen zu arbeiten, und als Liebig das Jahr darauf, über die Erwartung hinaus bereichert an chemischem Wissen und beladen mit einem seltenen Schatze chemischer Erfahrungen, Paris verliess, um in seine Heimath

zurückzukehren, war ihm aus seinem Lehrer ein theurer Freund geworden.

Wir wissen nicht, mit welchen Worten Gay-Lussac damals über den Chemiker Liebig an Humboldt berichtet hat. Wir wissen nur, dass es wiederum Humboldt war, welcher auf Grund der günstigen Berichte von Gay-Lussac und seiner eigenen vortheilhaften Meinung von dem jungen Gelehrten diesen dem Grossherzog Ludwig I. so warm empfohlen hat, dass derselbe aus eigener Machtvollkommenheit den erst einundzwanzigjährigen Liebig zum ausserordentlichen Professor der Chemie in Giessen ernannte und ihm zwei Jahre später die ordentliche Professur übertrug.

Bei einem Besuche, den er unmittelbar darauf in seiner Vaterstadt machte, lernte Liebig seine spätere Gattin, Henriette geb. Moldenhauer aus Darmstadt, kennen, mit der er zwei Jahre nachher, im Mai 1826, sich verheirathete und 47 Jahre in glücklichster Ehe lebte.

Nun begann die fruchtbare segensreiche Wirksamkeit Liebig's an der Hochschule in Giessen. Es ist schwer zu sagen, in welcher Eigenschaft, ob als Lehrer oder als Forscher, er grösser war. Es hat viele Lehrer der Chemie vor Liebig und noch mehr neben ihm und nach ihm gegeben, aber keiner hat es im gleichen Maasse verstanden wie er, chemische Schule zu machen.

Das Ansehen, welches die Chemie in den letzten 40 Jahren nicht bloß als eine der wichtigsten und interessantesten philosophischen Disciplinen, sondern auch durch die höchst mannichfache praktische Verwerthung ihrer Lehren erlangt hat, ist ihr nicht von Anfang an zu Theil geworden. Ihre Vertreter haben, zumal auf den deutschen Universitäten, vielfache Vorurtheile und Voreingenommenheit gegen die junge, kühn sich eindringende Wissenschaft zu bekämpfen gehabt und ihr erst nach und nach die Anerkennung der Gleichberechtigung mit den anderen philosophischen Disciplinen errungen. Selbst jetzt noch hört man Philologen und Juristen hier und da äussern, die Chemie sei keine Wissenschaft, nur Experimentirkunst.

Woher sollen auch solche, welche sich beim Besuch der Universitäten meist darauf beschränken, ihr Brotstudium zu treiben, Kenntniss davon bekommen, dass die Chemie dieselben philosophischen Probleme, nur mit anderen edleren Mitteln und auf soliderer Grundlage, zu lösen versucht, über welche die einst so hoch angesehene sogenannte Naturphilosophie leichtfertig aburtheilte?

Dass heute fast alle deutschen Universitäten grosse, mit bedeutenden Kosten errichtete chemische Unterrichtsanstalten besitzen, die Laboratorien, wo Hunderte von Studirenden: Chemiker, Physiologen, Mediciner, Pharmaceuten, Landwirthe, Techniker u. A. chemische Ausbildung suchen, und welche den erfreulichen Beweis liefern, dass in Deutschland auch die Leiter des Staates oder der Staaten ihr Interesse und ihre Sorge der Pflege der Chemie zugewandt haben, ist hauptsächlich Liebig's Verdienst.

Niemand hat den Mangel der deutschen Universitäten an den zum Studium der Chemie nöthigen Hülfsmitteln und Einrichtungen schmerzlicher empfunden als Liebig. Er trat deshalb im Jahre 1824 seine Professur in Giessen mit der festen Absicht an, nicht blos Chemie vom Katheder herab vorzutragen, sondern ein Laboratorium für experimentellen Unterricht zu gründen, ohne welchen eine mehr als elementare Bekanntschaft mit der Chemie nun einmal nicht erworben werden kann.

Der Entschluss war freilich leichter gefasst als ausgeführt. Schon der eine und andere deutsche Chemiker vor ihm hatte sich mit ähnlichen Plänen getragen, aber die der Ausführung entgegenstehenden Schwierigkeiten nicht zu bewältigen vermocht. Es gehörte die ganze Energie, welche Liebig besass, und das Bewusstsein, dass er den Beruf zu jener Aufgabe in sich trage, dazu, um nach schweren Kämpfen das vorgesteckte Ziel zu erreichen.

Fast allgemein ist die Meinung verbreitet, es seien Liebig mit seiner auf Humboldt's Empfehlung von dem Grossherzoge vollzogenen Ernennung zum Professor gleich die Wege gebahnt und die Mittel geboten gewesen, sich das glänzende Berufsgebiet zu ebnen, welches er sich dort

geschaffen hat. Nichts ist irriger als diese Vorstellung. Liebig hat, um in Giessen mit Erfolg seine Thätigkeit entfalten zu können, wie wir ähnliches so oft im Lebensgange grosser Männer finden, seine Position Schritt für Schritt sich erkämpfen müssen.

Auf der einen Seite war es der akademische Lehrkörper, waren es seine Collegen, die ihm das Leben verbitterten, andererseits hat die Gleichgültigkeit der Regierung gegen seine wahrhaft aufopfernden Bestrebungen zu Gunsten der Universität ihm schwere sorgenvolle Stunden bereitet.

Liebig war zum Professor der Chemie ernannt, ohne in Giessen studirt, ohne ebendort sich die Doctorwürde erworben zu haben. Für ihn wurde eine neue Professur gegründet, die vorher nicht existirte, eine Professur für Chemie, die in den Augen der Mehrzahl seiner Mitprofessoren gar keine Wissenschaft war. Das war unerhört und in der Zopfgeschichte der Universität nicht vorgekommen. Liebig galt als unberufener Eindringling, der junge, erst einundzwanzigjährige Professor nicht als ebenbürtig. Man nannte seine Beförderung „Favoritenwirthschaft“. Auch seine Freundschaft mit dem Dichter Platen, und dass er mit diesem im intimen Briefwechsel stand, wurde ihm von der bigot-ultramontanen Clique, welche die Universität damals und noch lange nachher beherrschte, zum Vorwurf gemacht.

Diese Sippe, verstärkt durch eine Anzahl wissenschaftlicher Mediocritäten, hat Liebig, weil er so hoch über ihnen stand, bis zu seinem Weggange und noch darüber hinaus, mit Neid und Hass verfolgt. Der Mann, dem Giessen seine Blüthe und seinen europäischen Ruf verdankte, hat in Folge der Machinationen dieser an Kopfhöhe grossen, an Kopf schwachen Partei, während der 27 Jahre, wo er als ordentlicher Professor daselbst fungirte, nicht ein Mal zum Rektor der Universität gewählt werden können.

Von der Regierung waren dem jungen Professor statt eines Laboratoriums vier leere Wände gegeben, nichts weiter, um dasselbe einzurichten und mit den nothwendigsten Apparaten auszustatten. Liebig musste die dazu

erforderlichen erheblichen Kosten aus eigenen Mitteln bestreiten, und das bei einem Jahresgehalt von 800 Fl. rh. Das ganze Inventar seines Laboratoriums war sein Eigenthum.

Niemand dankte ihm diese Aufopferung für die Universität wie für die Wissenschaft, welcher wohl auch kein anderer der damaligen Giessener Professoren fähig war. Eben weil man eine solche Hintansetzung des eigenen Interesses nicht begriff, schob man ihm andere, sogar selbstsüchtige Motive unter, sah darin die Absicht, seine Privatinteressen zu fördern u. s. w.

Schliesslich, als nach zehnjähriger Wirksamkeit in Giessen, welche ihm bereits europäischen Ruf erworben hatte, seine Bemühungen, von der Regierung den nothwendigen Zuschuss und die Genehmigung zur Erweiterung des längst zu klein gewordenen Laboratoriums zu erwirken, erfolglos blieben, als er, durch Ueberanstrengung und Nahrungssorgen erkrankt, in Baden-Baden Erfrischung des Geistes und Körpers suchte, riss seine Geduld, die Entrüstung übermannte ihn. Ein Brief, den er damals von Baden-Baden aus an den Kanzler Linden nach Darmstadt absandte und der an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig liess, lässt in seine Gemüthsstimmung einen tiefen Blick thun. Das zu jener Zeit vom Maler Engel aufgenommene Porträt Liebig's, welches nachher durch Steindruck vervielfältigt ist, giebt von seinem damaligen leidenden Zustande einen sprechenden Beweis. — Liebig's Schwiegersohn, M. Carriere, hat unlängst der Augsburger Allgemeinen Zeitung jenen Brief im Auszuge mitgetheilt; einige Stellen desselben mögen hier Platz finden. Keine Urkunde ist geeigneter als dieser Brief, darzuthun, wie Liebig in Giessen hat leiden und kämpfen müssen, um sich eine leidliche Existenz zu erringen und die vorgesteckten hohen wissenschaftlichen Ziele zu erreichen.

Liebig hatte kurze Zeit vor Abfassung dieses Briefes den Bau eines chemischen Auditoriums verlangt, um dadurch für das Laboratorium mehr Raum zu gewinnen. Man hatte in diesem Anliegen das Verlangen nach Förderung seines „Privatinteresses“ erblickt und deshalb das-

selbe abgelehnt. Darauf bezieht sich der Eingang des nun folgenden Briefes:

„Ich hätte freilich an Annehmlichkeit dadurch gewonnen, aber alle diese Einrichtungen bezogen sich nicht auf meine Person, sondern wären für die Universität bleibend gewesen, und hätten dem chemischen Lehrstuhle einen Vorzug vor allen in Deutschland gesichert. Für die Anstalten einer Universität darf man die grössten Summen verwenden, denn das steigert die Achtung und Anhänglichkeit an sie; aber die strengste Controlle muss über die Zweckmässigkeit der Verwendung geführt werden. Man hat diese Summen, aber verwendet sie auf eine unerträglich lächerliche Art!

„Mir ist Gewissheit nöthig, was ich in Giessen zu erwarten habe. Auf das Aeusserste getrieben, werde ich diesen Winter nicht mehr dahin gehen, gleichviel ob ich Urlaub erhalte oder nicht. Ich werde diesen Schritt zu rechtfertigen wissen, denn es ist wohl niemand an der Universität in auffallenderer Weise als ich misshandelt worden.

„Mit 800 Fl. Besoldung kann man in Giessen nicht leben. Gemeinschaftlich mit einigen anderen Collegen bin ich vor vier Jahren um eine Besoldungserhöhung eingekommen, sie ist uns abgeschlagen worden. Sie (der Kanzler Lin den) haben mich mit Lächeln versichert, dass die Staatskasse keine Fonds besitze; ich habe daraus gesehen, dass Sie Kummer und quälende Nahrungsorgen nie gekannt haben.

„Von diesem Augenblicke an habe ich durch unablässiges Arbeiten mir eine unabhängige Stellung zu erwerben gesucht; meine Anstrengungen sind nicht ohne Erfolg geblieben, aber sie sind über meine Kräfte gegangen, ich bin dabei invalid geworden; und wenn ich jetzt, wo ich den Staat nicht mehr bedarf, erwäge, dass mit einigen elenden hundert Gulden meine Gesundheit in früheren Jahren nicht gelitten hätte, indem mein Leben sorgenfreier gewesen wäre, so ist für mich der härteste Gedanke, dass meine Lage Ihnen bekannt war.

„Die Mittel, welche das Laboratorium besitzt, sind von Anfang an zu gering gewesen. Man gab mir vier

leere Wände statt eines Laboratoriums; an eine bestimmte Summe zur Ausstattung desselben, zur Anschaffung eines Inventariums ist trotz meiner Gesuche nicht gedacht worden. Ich habe Instrumente und Präparate nöthig gehabt, und bin gezwungen gewesen, jährlich 3—400 Fl. aus eigenen Mitteln dazu zu verwenden; ich habe neben dem Famulus, den der Staat bezahlt, einen Assistenten nöthig, der mich selbst 320 Fl. kostet; ziehen Sie beide Ausgaben von meiner Besoldung ab, so bleibt davon nicht so viel übrig, um nur meine Kinder zu kleiden.

„Aus dieser ursprünglichen Behandlung des Laboratoriums hat sich die Folge herausgestellt, dass es kein Eigenthum besitzt, denn ich kann nachweisen, dass die Einrichtungen, die Instrumente, die Präparate, welche das Giessener Laboratorium — ich kann es ohne Erröthen sagen — zum ersten in Deutschland gemacht haben, mein Eigenthum sind....

„Ich will nicht mehr von mir sprechen, meine Rechnung mit Giessen ist abgeschlossen; mein Weg ist nicht der Weg der Reptilien, ob dieser auch der leichteste, wenn auch schmutzigste ist. Das Gesagte wird hinreichen, um meinen Entschluss bei dem Ministerium und bei dem Fürsten zu rechtfertigen, dass ich diesen Winter in Giessen nicht lesen kann.... Wenn ich gesund bin, wird es mir an Kraft nicht fehlen, eine Art Universität für meine Lehrzweige auf eigene Hand zu errichten. Wird es mir nicht erlaubt und erhalte ich meinen Abschied, so befreit mich dieser von dem Vorwurf der Undankbarkeit gegen das Land, aus dessen Mitteln meine Ausbildung möglich war. Ich habe manches Unrecht, manches falsche Urtheil zu tragen gelernt, aber dieser Vorwurf wäre für meine Schultern zu schwer.“

Was Liebig mit den schlagendsten Argumenten und eindringlichsten Vorstellungen nicht hatte erreichen können, bewirkte schnell jener Brief. Solch schweren Geschützes bedurfte es, um dem Minister das, was er aus Mangel an gutem Willen und Einsicht nicht gewähren wollte, durch die Furcht vor dem öffentlichen Skandal ab-

zunöthigen. Es war immerhin wenig genug, was Liebig jetzt bewilligt wurde, aber genügte vorderhand seinen stets bescheidenen Ansprüchen.

Jener Brief bleibt für die Geschichte der Entwicklung der Chemie in Deutschland ein wichtiges Document. Wir lernen daraus, wie geringes Verständniss für die Bedeutung und den Nutzen der Chemie — denn das Utilitätsprincip stand damals, wie noch viel später, bei den Curatoren nicht blos der Universität Giessen, sondern auch vieler anderer Universitäten in grosser Geltung — in den staatsleitenden Kreisen zu finden war, wir entnehmen daraus mit Verwunderung, dass zu einer Zeit, wo der Name Liebig's weit über die Grenzen Deutschlands hinaus mit Achtung und Bewunderung genannt wurde, der Minister in Darmstadt keine Ahnung von der Bedeutung und Grösse des Mannes hatte oder haben wollte, welcher hauptsächlich Giessen nach aussen hin Ruhm und Glanz verlieh.

Die Universitäten galten als Abrichtungsanstalten für den künftigen Staatsdienst. Wie konnte die Chemie, diese zersetzende, also gefährliche Wissenschaft, doppelt gefährlich zu einer Zeit, wo man in den Studenten und später auch in den Professoren staatsgefährliche Demagogen witterte, Förderung von den Regierungen erwarten? Wozu Geld für Chemie ausgeben, welche dem Theologen, Philosophen, Juristen und anderen Staatsdienern keinen Nutzen brachte, wovon höchstens der Mediciner ein klein wenig zu lernen brauchte?

Seitdem sind 40 Jahre verflossen. Wie haben sich in dieser kurzen Zeit die Dinge geändert! Die Chemie, früher das Aschenbrödel der Universitäten, und als unebenbürtiger Eindringling angesehen, ist eine Macht geworden. Statt der vier nackten Wände, welche einst Liebig gegeben wurden, um daraus ein Laboratorium zu machen, prängen jetzt auf den meisten deutschen Hochschulen stattliche, für die Chemie eigens errichtete Gebäude, chemische Paläste, wie die Laboratorien in Leipzig, Bonn und Berlin wohl genannt werden, für deren Bau die Regie-

rungen mit Zustimmung der Stände Hunderttausende verwilligt haben.

In diesen grossartigen Anstalten walten und wirken heute die Jünger und Nachfolger Liebig's, lehren und leiten den praktisch-chemischen Unterricht nach Liebig's Methoden, umgeben und unterstützt von zahlreichen Assistenten, und im Besitze so reicher Lehrmittel, wie Liebig selbst niemals besessen hat. Und doch hat keiner von uns, die wir über so grosse Lehrmittel und Unterrichtsanstalten verfügen, noch solche Erfolge erzielt wie Liebig einst in dem kleinen unscheinbaren Laboratorium zu Giessen.

Es ist, wie schon gesagt, Liebig's Verdienst, dass die deutschen Hochschulen jetzt solche chemische Lehranstalten und ausreichende Mittel besitzen, um jedem, welcher sich in der Chemie unterrichten will, die Gelegenheit darzubieten. Liebig hat dazu die Bahn gebrochen nicht nur dadurch, dass er in Giessen das erste Unterrichtslaboratorium gründete und mit der grossen Zahl ihm zuströmender Schüler darthat, dass ein Bedürfniss nach solchen Instituten für chemischen Unterricht vorhanden sei, sondern ebenso dadurch, dass er zeigte, wie Chemie mit Nutzen gelehrt und gelernt werden muss, wie nothwendig ferner es ist, dass nicht blos der Chemiker von Fach, sondern auch der Techniker gründliche allgemeine chemische Bildung haben muss gegenüber der früheren Meinung: es genüge, wenn der Soda- oder Farbenfabrikant, der Seifensieder, der Hüttenmann u. s. w. eben nur die Theile der Chemie erlerne, welche für den speciellen Zweck nöthig scheinen.

Dank dem Streben und Wirken Liebig's hat sich bei den Industriellen, überhaupt den Gewerbetreibenden, sogar bei den im Fortschritt immer etwas langsameren Landwirthen mehr und mehr die Ueberzeugung Bahn gebrochen, dass ihre Aufgaben sich meist auf chemischer Basis bewegen, dass die rein empirische Behandlung nicht ausreicht, dass die traditionelle Bewirthschaftung mit dem rationellen Betriebe nicht concurriren kann.

Es gehört keine prophetische Gabe dazu, um voraus-

zusehen, dass nach weiteren 40 Jahren die Chemie, und die Naturwissenschaften überhaupt, auch bei denen Eingang gefunden haben werden, welche sich bis jetzt am meisten ablehnend dagegen verhalten, zunächst bei den Theologen.

Die künftigen Staatslenker werden einsehen lernen, dass die heutige einseitige Bildung oder Verbildung unserer Theologen, durch welche sich im letzten halben Jahrhundert eine stupide Reaction die geistliche Heerde von Orthodoxen und Ultramontanen gross gezogen hat, welche auf allgemeine Verdummung hinarbeitet und jetzt auch gegen die Ordnung des Staates sich auflehnt, schlechte Früchte trägt, dass der angehende Theologe die göttliche Offenbarung nicht bloss mit dem blinden Wunderglauben, das Unwesentliche mit dem Wesentlichen verwechselnd, aus dem Buche der Bücher, sondern zugleich auch aus dem Buche der Natur erkennen soll, dass das Studium und die Erkenntniss der Wunder der Natur und der Gesetze, durch welche der Schöpfer derselben sich dem Menschen in sozusagen handgreiflicher Weise offenbart, nicht, wie jene Verdummer des Menschengeschlechts glauben machen wollen, zum Atheismus führt, sondern umgekehrt die sorgende und pflegende Hand des Schöpfers in tausend Zügen das körperliche und geistige Auge wahrnehmen lässt.

So dachte auch Liebig, dem die Natur als grosse Offenbarung Gottes galt, und der dafür vom ultramontanen Bischof von Mainz als Materialist vorketzert wurde.

Doch folgen wir Liebig wieder in sein Laboratorium und suchen wir hier die Antwort auf die Frage, wie er es vor allen anderen Chemikern seiner Zeit erreicht hat, Giessen so schnell zu einer Pflanzschule chemischer Wissenschaft zu machen, deren Ruf weit über die Grenzen Deutschlands und Europas sich verbreitete, und welcher so zahlreiche Jünger der Chemie zuströmten, dass das Laboratorium sie bald nicht mehr zu fassen vermochte.

Die hervorragenden wissenschaftlichen Leistungen waren es nicht allein, was Liebig von nah und fern chemische Schüler zuführte, es war noch mehr seine Unter-

442 Zur Erinnerung an Justus von Liebig.

richtsmethode und der Zauber seiner Persönlichkeit, wodurch er den Bildungsgang derselben förderte und inspirirend anregte.

Feind des mechanischen Unterrichtens nach der Schablone, und Gegner des blossen Wissens, dem das Verstehen und Können nicht zur Seite ist, hat Liebig es meisterhaft verstanden, seine Schüler jeglicher Qualität zum Denken anzuregen, und sie gelehrt, das Gelernte zu begreifen und anzuwenden.

Liebig war nicht Lehrer im gewöhnlichen Sinne; im ausserordentlichen Maasse wissenschaftlich productiv und reich an chemischen Gedanken, theilte er diese seinen reiferen Schülern mit, veranlasste sie, seine Ideen experimentell zu prüfen, und regte so allmählich zu eigenen Gedanken an, zeigte ihnen den Weg und lehrte die Methoden, wie chemische Fragen und Probleme an der Hand des Experiments zu lösen sind.

Dazu kam, dass er in seltenem Maasse die Gabe besass, den Schüler, wenn die Versuche nicht gleich das gewünschte Resultat gaben, und derselbe anfang, den Muth und die Lust zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes zu verlieren, an der Aufgabe festzuhalten, ihn zur Fortsetzung anzufeuern und zu überreden, dass er misslungene Versuche in modificirter Form wieder aufnahm. Wie Manche haben hierdurch schliesslich die schönsten Erfolge erzielt, die ohne jene Beharrlichkeit verloren gegangen sein würden, und welche dem Lehrer und dem Schüler desto mehr Freude bereiteten, mit je mehr Kampf und Mühe sie errungen waren.

So wurde damals das Giessener Laboratorium eine fruchtbare Pflanzschule für Chemie, und bis auf den heutigen Tag giebt es nur wenige deutsche Hochschulen, deren Professoren der Chemie nicht entweder selbst ihre Studien in Giessen gemacht haben oder Schüler von Liebig's Schülern sind. Sogar bereits in Amt und Würden stehende Universitätsprofessoren verschmähten es nicht, wenigstens einige Monate lang nach Giessen zu gehen, um mit Lie-

big's Untersuchungsmethoden und der Art seines Unterrichts sich vertraut zu machen.

Es ist Liebig von Neidern und Missgünstigen, an denen es ihm nicht fehlte, und besonders von den Mittelmässigkeiten, die vergebens auf seine Protection rechneten, mehrfach der Vorwurf gemacht worden, dass er nur seine Schüler protegirt und ihnen zu angesehenen Stellungen verholfen, andere aber, welche nicht seine Schüler waren, partiisch beurtheilt und zurückgesetzt habe. Wie falsch und ungerecht dieser Vorwurf ist, das zu behaupten und dafür einzutreten hat Niemand mehr das Recht, ja die pietätvolle Verpflichtung, als ich selbst, der ich nicht das Glück gehabt habe, Liebig's unmittelbarer Schüler zu sein, den aber Liebig mehr als manchen seiner Schüler stets mit Beweisen von freundlicher Gesinnung, ja freundschaftlicher Zuneigung überhäuft, unterstützt und gefördert hat. Liebig achtete, schätzte und förderte jeden, bei dem er ernstes wissenschaftliches Streben und sittlichen Ernst erkannte.

Die mächtige Anregung, welche Liebig durch die Gründung des ersten jedermann geöffneten Unterrichtslaboratoriums und durch sein Schaffen und Wirken in demselben gegeben hat, ist nicht blos Deutschland zugute gekommen und hat nicht nur in unserem Vaterlande zahlreiche ähnliche Lehranstalten in's Leben gerufen; auch im Auslande, in Oesterreich, in der Schweiz, in England, Amerika, Italien, Russland, Dänemark, Norwegen und Schweden, sogar in Griechenland, Spanien und Portugal sind nach dem Muster des Giessener Laboratoriums chemische Lehranstalten errichtet worden. Nur in dem Lande, wo man den civilisatorischen Beruf so gern im Munde führt und dessen Volk ganz besonders berufen zu sein vermeint, die Civilisation über den Erdball zu verbreiten, nur in Frankreich existirt bis auf den heutigen Tag, selbst in Paris, nicht eine chemische Lehranstalt, welche mit derjenigen der kleinsten deutschen Universität den Vergleich aushalten könnte. Und doch hat ein noch dazu Deutsch-Franzose von Frankreich, wo man heute kaum mehr Che-

nie lernen kann, wo überhaupt die chemische Bildung zum grössten Nachtheil, besonders auch der chemischen Industrie dieses Landes immer mehr zurückgeht, unlängst zu sagen gewagt: „Die Chemie ist eine französische Wissenschaft!“

Liebig's, des deutschen Gelehrten Ruhm hat überall gezündet, nur in Frankreich hat er keinen Widerhall gefunden. Sein grösster Fehler in den Augen der Franzosen ist, dass er nicht Franzose war. Welche Wichtigkeit man gleichwohl in Frankreich Liebig's Leistungen und Erfolge beilegte, davon hat Dumas ein zwar sonderbares, aber beweisendes Zeugniß abgelegt, dadurch, dass er im Jahre 1841 die Ergebnisse von Liebig's Forschungen über den Ernährungsprocess im Thiere durch einen kühnen Handstreich als sein Eigenthum auszugeben versuchte, was ihm freilich misslang. Selbst nach Liebig's Tode hat man in Frankreich nicht Anstand genommen, sich nicht geschämt, ihn gar noch zu höhnen, dadurch, dass man an die durch Liebig's Tod erledigte Stelle als Mitglied der Société des Agronomes einen Menschen ohne jegliche wissenschaftliche Leistung ernannte, der kurz darauf als Schwindler zur Haft und criminellen Untersuchung gebracht worden ist.

Auch in Deutschland sind seine Bestrebungen mehrfach verkannt und angefeindet worden. Wie jeder Reformator, der sein Ziel mit Selbstverleugnung unverrückt verfolgt und über die Menge hervorragt, den ersten Kampf mit den Mittelmässigkeiten zu bestehen hat, welche ganz naturgemäss das Talent fürchten und zu sich herabzuziehen trachten, so erwachsen auch Liebig im damals wohllassortirten Lager der wissenschaftlichen Philister, wenn ein solcher Ausdruck erlaubt ist, bittere Gegner. Liebig hat den Kampf nicht gescheut, es ist ihm mit der Spitze der Feder und der Wucht vernichtender Kritik, welche seiner Zeit selbst seinen Freunden zu scharf schien, aber wie die Erfahrung zeigte, ganz am Platze war, bald gelungen, jene Gegner zum Schweigen zu bringen und weiter unschädlich zu machen.

Aber nicht bloß gegen Personen, nicht minder gegen den die Wissenschaft schädigenden Unverstand, gegen Engherzigkeit und Vorurtheile, wo ihm solche bei Verfolgung seiner Ziele begegneten, hat er den Kampf aufgenommen; gleichviel ob es galt, den Dünkel der Schulmeister oder den Zopf und die Blasirtheit der Staatsmänner an's Licht zu ziehen.

Weit über die Kreise der chemischen Welt hinaus ist seine im Jahre 1840 erschienene von sittlicher Entrüstung dictirte Broschüre: „Ueber den Zustand der Chemie in Preussen“, bekannt geworden und überall, nur nicht in Berlin, mit Befriedigung gelesen worden. Das damalige Preussen, welches sich so gern den Staat der Intelligenz nennen hörte, besass in den staatsleitenden Kreisen nicht mehr so viel Intelligenz, um die Bedeutung der Chemie zu begreifen; weder die Wissenschaft als solche, noch ihre Wichtigkeit für die Medicin, die Physiologie, Landwirthschaft und die gesammte Industrie wurde in Berlin verstanden.

Wie sehr Liebig Recht hatte, als er darlegte, dass Preussen hinter den anderen, selbst den kleinsten deutschen Staaten in der Pflege der Chemie zurückgeblieben war, lehrt die einfache Thatsache, dass von den drei ersten Koryphäen der Chemie in Deutschland: Liebig, Wöhler und Bunsen, keiner an preussischen Universitäten seine Celebrität erlangt hat, und dass keiner derselben von Preussen hat gewonnen werden können.

Beachtenswerth und charakteristisch für jene Zeit ist die verschiedene Wirkung, welche jene Broschüre in Berlin, und welche eine andere nicht minder scharfe Kritik der chemischen Zustände in Oesterreich, in Wien hervorgebracht haben.

In Wien sah man ein, dass Liebig Recht habe, und beilte sich, demselben einen Lehrstuhl der Chemie in Wien selbst anzubieten. Und als er denselben ausschlug, wurde von der österreichischen Regierung eine Anzahl junger Chemiker nach Giessen geschickt, mit der Aufgabe, sich unter Liebig's Leitung auszubilden. Die meisten

derselben haben später angesehen und einflussreiche Stellungen erhalten.

Anders in Berlin. Hier liess der vornehme Dünkel nicht zu, von Liebig's Beleuchtung des trostlosen Zustandes der Chemie in Preussen überhaupt nur Notiz zu nehmen, geschweige denn, etwas zu ändern. Berlin und Bonn, die beiden angesehensten Universitäten, hatten und bekamen keine chemischen Laboratorien, an beiden Orten konnte man bis vor wenigen Jahren nicht Chemie lernen, ja eine Zeit lang war der Besuch Giessens der preussischen studirenden Jugend streng verboten, und derselben so auch die Möglichkeit abgeschnitten, unter Liebig Chemie zu studiren. Wenn Raumer's würdiger Nachfolger Mühlner vor zehn Jahren endlich sich entschloss, erst in Bonn und nachher auch in Berlin mit übergrossen Kosten zwei chemische Unterrichtsanstalten zu bauen, so weiss man sehr wohl, dass nicht Interesse für die Chemie, noch auch Verständniss für die Bedeutung derselben, dass am wenigsten Liebig's scharfes Urtheil über das Stagniren der Intelligenz im preussischen Staate ihn dazu gebracht haben, sondern dass der Antrieb und die Nöthigung dazu von ganz anderer Seite gekommen ist.

Liebig hat damals schliesslich auch über jene Dünkel und Dunkelmänner den Sieg errungen; man hat auch in Preussen thun müssen, was er 25 Jahre früher als nothwendig vorzeichnete. Aber der preussische Staat laborirt noch heute an den Folgen der Einseitigkeit und Beschränktheit seiner früheren Cultusminister.

Um Liebig's Verdienste als Forscher im ganzen grossen Umfange zu begreifen und richtig zu würdigen, muss man Chemiker, Physiolog und zugleich Landwirth sein. Auf allen diesen Gebieten war er mehr als productiv, er war Reformator.

Ich will versuchen, hier die bekannten grossartigen Leistungen in's Gedächtniss zu bringen, durch welche sich Liebig um die Förderung der reinen Chemie so hoch verdient gemacht hat. Seine zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete der Reihenfolge nach eingehend zu be-

sprechen, erachte ich für unnöthig und nicht für zeitgemäss, da sie jetzt noch frisch in Aller Gedächtniss und durch andere Leistungen noch längst nicht in den Schatten gestellt sind.

Das thatenreiche Leben, welches Liebig, vom Beginn seiner akademischen Laufbahn an gerechnet, bis zu seinem Tode, 49 Jahre lang, ununterbrochen und in rastloser Thätigkeit der Wissenschaft gewidmet hat, zerfällt in zwei Hauptabschnitte. Während des ersten, ohngefähr 16 Jahre umfassenden Zeitabschnitts, vom Jahr 1824 bis 1840, sind seine Arbeiten fast ausschliesslich auf Förderung der allgemeinen Chemie, insbesondere der organischen Chemie, gerichtet gewesen. Wenn man sich vergegenwärtigt, was Liebig in dieser Richtung geleistet hat, und welche epochemachende Arbeiten damals aus dem Giessener Laboratorium hervorgegangen sind, und wenn man dabei erwägt, dass das Alles in dem kurzen Zeitraum von 16 Jahren geschaffen worden ist, so weiss man nicht, was man mehr bewundern soll: seinen Reichthum an Ideen oder seine experimentelle Productivität.

Das Nämliche gilt von seinen Arbeiten während des zweiten doppelt so langen Zeitabschnittes, welche, das Gebiet der allgemeinen Chemie mehr und mehr verlassend, bald ausschliesslich auf Erforschung der chemischen Bedingungen für die Ernährung des Pflanzens- und Thierkörpers gerichtet waren.

Als Liebig das anfangs sehr dürftig ausgestattete Laboratorium in Giessen eröffnete, hatte er sich zwei grosse Ziele vorgesteckt, das eine als Lehrer, das zweite als Forscher. Sich zum Lehrer der Chemie berufen fühlend, wollte er in seinem Laboratorium den strebsamen, jungen Studirenden, welche seinen Unterricht suchten, Gelegenheit darbieten, sich mit den chemischen Untersuchungsmethoden bekannt zu machen, sie zu Chemikern heranbilden, die er später an seinen eigenen Untersuchungen Theil nehmen liess. Als Forscher stellte er sich die Aufgabe, das noch ganz brach liegende Feld der organischen Chemie zu bearbeiten und den wissenschaftlichen Zusammenhang zwischen

den chemischen Verbindungen der organischen und der unorganischen Natur aufzufinden.

Erste Vorbedingung hierzu war der Besitz einer praktischen, leicht ausführbaren und genaue Resultate gebenden Methode zur quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung insbesondere des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Verbindungen; denn das bis dahin angewandte Verfahren der organischen Analyse war nicht nur sehr schwierig auszuführen und ausserordentlich zeitraubend, sondern entbehrte auch der gewünschten Genauigkeit.

Sechs Jahre lang ist Liebig unablässig bemüht gewesen, die Methode der Elementaranalyse zu vervollkommen und zu vereinfachen, und erst im Jahre 1831, wo er seinen Kaliapparat in der Gestalt, wie er noch heute benutzt wird, beschrieb, erachtete er jene Aufgabe für erfüllt.

Die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung von einer ausserordentlich grossen Zahl theils bekannter, theils neu entdeckter organischer Verbindungen, mit Hülfe seiner verbesserten analytischen Methode war ihm jedoch nicht Selbstzweck, sondern diente ihm als Mittel zu seinen eigentlichen chemischen Forschungen.

Es giebt zwei Classen von Chemikern, deren Streben auf entgegengesetzte Ziele gerichtet ist. Die Einen begnügen sich mit Auffindung und Registrirung neuer Thatsachen, für die Anderen haben die gewonnenen Thatsachen nur dann Werth, wenn dieselben sich dem Schema ihrer theoretischen Speculationen einfügen lassen. Liebig ist stets den Mittelweg gegangen. Er war nie bloss Sammler von Thatsachen, eben so wenig aber liess er bei den Versuchen, die gemachten Beobachtungen zu erklären und in wissenschaftlichen Zusammenhang zu bringen, der Phantasie die Zügel schiessen. Er hat stets richtiges Maass gehalten und wurde so durch seine Untersuchungen über den Alkohol, den Aether, die Aetherschwefelsäure, das Aldehyd und über die Produkte der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol, wobei nebenher die Entdeckung des Chloro-

forms und Chlorals gemacht wurde, so wie insbesondere durch die unübertroffenen Arbeiten, welche er gemeinsam mit seinem Freunde Wöhler über die Benzoylverbindungen ausführte, der eigentliche Begründer der Radikaltheorie.

Als nachher Dumas, durch den Glanz einiger von ihm entdeckten Thatsachen geblendet, sich verleiten liess, der Annahme von organischen Radikalen die extreme Substitutionstheorie gegenüber zu stellen und den Satz zu proclamiren, dass die chemische Natur einer Verbindung nicht von der Natur der constituirenden Elemente, sondern von dem Platze abhängt, welchen diese darin ausfüllen, und als später Laurent und Gerhardt mit ihren Doctrinen noch weiter gingen, fanden sie an Liebig einen unnachsichtigen Gegner.

Wie gewissenhaft Liebig bei Aufstellung neuer theoretischer Ansichten mit nüchternem Urtheil den Thatsachen Rechnung trug, zeigt sich besonders in seiner Lehre von der Existenz mehrbasischer organischer Säuren, welche er gegen die Einwendungen von Berzelius mit Erfolg aufrecht erhielt und mit experimentellen Beweisen siegreich verteidigte.

Geru hätte Liebig auch in die chemische Constitution der Harnsäure einen Einblick gewonnen, welche vom rein chemischen und vom physiologischen Standpunkte aus ein zwiefaches Interesse für ihn hatte. Wenn die bewundernswerthe, an Ergebnissen so überaus reiche Untersuchung dieser Verbindung, welche ihn in Gemeinschaft mit Wöhler mehrere Jahre beschäftigt hat, nicht ganz zum erstrebten Ziele führte, so darf das gegenwärtig uns am wenigsten wundern, die wir so viele Jahre später, nachdem das Studium der Harnsäure neuerdings wiederholt in Angriff genommen ist, auch noch viele neue wichtige Thatsachen und Anhaltspunkte zur späteren Erkenntnis ihrer chemischen Constitution herbeigeschafft hat, noch immer über diese Frage im Unklaren sind. Hypothesen über die Constitution derselben lassen sich auf Grund der vorhandenen Daten aufstellen und sind aufgestellt worden, aber noch immer fehlen die strikten Beweise für ihre Richtigkeit.

Auch in späterer Zeit, als Liebig anfang, seinen Sinn

mehr den Fragen der physiologischen Chemie zuzuwenden, und mehr und mehr seinen Schülern und Assistenten die experimentelle Bearbeitung seiner Ideen überliess, blieb bei ihm lange noch das Interesse an den Problemen der theoretischen Chemie rege. Ein glänzendes Zeugnis dafür geben die in einander greifenden Untersuchungen über die fetten Säuren, womit er im Jahr 1836 eine Anzahl seiner besten Schüler betraute, und welche über die Natur derselben, wie namentlich über ihre Beziehungen zu einander das erste Licht verbreiteten.

Man ist gewohnt und vielfach geneigt, in Liebig, dessen Arbeiten sich allerdings hauptsächlich auf dem Gebiete der organischen Chemie bewegt haben, einen organischen Chemiker zu sehen, in dem Sinne, wie man gegenwärtig organische und anorganische Chemiker unterscheidet, und hier und da für anorganische und organische Chemie sogar gesonderte Laboratorien errichtet, als wenn beide besondere, unabhängige Disciplinen wären, und wobei man nicht bedenkt, dass ohne gründliche Bekanntschaft des Chemikers mit der anorganischen Chemie seine Forschungen allein auf dem Gebiete der organischen Chemie immer Einseitigkeit verrathen.

Wer nicht weiss, dass Liebig auch in der anorganischen Chemie Meister war und sich lebhaft für dieselbe interessirte, braucht im Autorenregister zu den Annalen der Chemie nur den Namen Liebig aufzuschlagen, und seine dort verzeichneten Abhandlungen zu überblicken. Man findet da mitten zwischen seinen bahnbrechenden Untersuchungen von organischen Verbindungen höchst wichtige Abhandlungen über Gegenstände aus der anorganischen Chemie, z. B. Theorie der bleichenden alkalischen Chlorverbindungen, Bereitung von arsen- und eisenfreiem Antimon, über Mineralkermes, Thonerde und Thonerdesalze, Verhalten des aus jodsäurem Natron erhaltenen Jodnatriums gegen Salzsäure, Darstellung und Bildung von Blutlaugensalz, von Cyankalium, über Kieselsäurehydrat und kieselsaures Ammoniak und viele Andere.

Manchen Leitern chemischer Laboratorien ist heut zu

Tage die anorganische analytische Chemie und gar die Obliogenheit, die jungen chemischen Schüler darin zu unterrichten, unhequem und lästig; sie bedenken nicht, dass durch diesen ersten analytischen Unterricht, der allerdings nicht im Auswendiglernen der Reactionen bestehen darf, der Schüler an einfachen chemischen Objecten genau beobachten lernen soll, und dass eben dieser Unterricht dadurch die Grundlage für die ganze spätere Ausbildung ist. — Wer nicht weiss, dass Liebig auf gründliche Anleitung und Ausbildung seiner Schüler in der analytischen Chemie grossen Werth legte, der möge sich erinnern, dass Fresenius und Will seine langjährigen Assistenten waren, und dass deren in vielen Auflagen erschienenen beiden Werke: „Anleitung zur chemischen Analyse“ aus dem Giessener Laboratorium hervorgegangen sind. Auch hat Liebig selbst eine Reihe werthvoller analytischer Arbeiten publicirt, und ausser zahlreichen Analysen von Mineralwassern mehrere Trennungsmethoden verschiedener Elemente kennen gelehrt, Beweis genug, dass er selbst für die Bedeutung der analytischen Chemie Verständniss und Interesse hatte.

Liebig's unverwüsthliche Arbeitskraft und schöpferische Thätigkeit zwingt uns noch mehr zur Bewunderung, wenn wir uns seine vielseitigen literarischen Leistungen vergegenwärtigen. Als er seine wissenschaftliche Laufbahn begann, gab es in Deutschland noch kein chemisches Journal, und er publicirte deshalb seine ersten Arbeiten in dem vom Apotheker Hünle gegründeten und später von Geiger in Heidelberg fortgesetzten Magazin der Pharmacie. Liebig empfand damals das dringende Bedürfniss, ein eigenes Organ zu besitzen, welches ihm zur freien Disposition stand, um seine und seiner Schüler chemische Arbeiten darin zu veröffentlichen, und um seine Ansichten über wissenschaftliche Fragen und chemische Angelegenheiten überhaupt unbehindert aussprechen zu können. Zu diesem Zwecke gründete er im Jahre 1832 mit Geiger die Annalen der Pharmacie, welche mit dem 33 Bände im Jahre 1840, und nachdem Wöhler in die

Redaction eingetreten war, den Titel „Annalen der Chemie und Pharmacie“ annahmen, um den Titel mehr in Einklang mit dem Inhalte zu bringen. Diese Annalen, später von Kopp mit musterhafter Gewissenhaftigkeit und in den letzten Jahren von Volhard und Erlenmeyer redigirt, behaupten bis auf den heutigen Tag unter allen chemischen Journalen des In- und Auslandes den ersten Rang. Bis Ende dieses Jahres sind davon mit Einschluss von acht Supplementbändchen 178 Bände erschienen, welche allein von Liebig und seinen zahlreichen Schülern mehrere hundert Abhandlungen enthalten. Möge diese Zeitschrift auch nach Liebig's Tode, nachdem sie den Titel: „Liebig's Annalen der Chemie“ angenommen hat, im Geiste des Gründers fortgeführt werden, und wie früher nur der Wissenschaft, nicht zugleich anderen Zwecken dienen.

Das zweite grosse literarische Unternehmen, welches Liebig in Gemeinschaft und mit Unterstützung seines Freundes und Verlegers Eduard Vieweg in Braunschweig in's Leben rief, ist das im Jahre 1836 begonnene und 1864 in erster Auflage vollendete, einschliesslich eines Supplementbandes 10 starke Bände füllende grosse Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, an dessen Herausgabe sich noch Poggendorff und Wöhler theiligten. Dieses Handwörterbuch war zugleich eines der ersten grösseren Verlagswerke Vieweg's. Es ist nicht allgemein bekannt und nicht überall hinreichend gewürdigt, welcher grossen Antheil dieser bedeutende Mann an der Förderung der Naturwissenschaften und speciell der Chemie, an welcher er besonderes Interesse nahm, gehabt hat, nicht nur dadurch, dass er den grössten Theil der naturwissenschaftlichen deutschen Werke in seinen Verlag nahm, sondern besonders dadurch, dass er unter den jungen aufstrebenden Gelehrten mit seltenem Scharfblick solche herauszulesen verstand und häufig mit Hintansetzung des eigenen Interesses der literarischen Thätigkeit zuführte, deren Leistungen auf diesem Felde später allgemeine Anerkennung gefunden haben. — Eduard Vieweg hat

leider die Vollendung des chemischen Handwörterbuches nicht lange überlebt. Er starb Ende des Jahres 1869.

Von allen Schriften Liebig's hat wohl keine mehr Aufsehen gemacht, ja Staunen hervorgerufen, und auf der einen Seite eben solche Bewunderung erregt, wie auf der anderen Seite Anfeindungen erlitten, wie sein im Jahre 1840 ebenfalls bei Vieweg herausgegebenes Werk: „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“, welches in sechs auf einander folgenden Jahren sechs Auflagen erlebte. Dieses Buch und sein späteres 1862 erschienenes grosses Werk „Der chemische Process der Ernährung der Vegetabilien und die Naturgesetze des Feldbaus“ sind in den beiden nachfolgenden Abschnitten dieser Erinnerungsschrift eingehender besprochen.

Weit über den eigentlichen chemischen Leserkreis hinaus verbreitet und bewundert sind Liebig's chemische Briefe, welche zuerst im Jahre 1844 erschienen und im Laufe der Jahre immer inhaltsreichere neue Auflagen erlebten. Gleich geliebt durch Form und Inhalt sind diese Briefe bekanntlich ein bisher unübertroffenes Muster von populärer und doch streng wissenschaftlicher Behandlung der Chemie, gleich werthvoll für den Laien wie für den Fachmann.

Kaum begreift man, wie Liebig neben dieser schöpferischen mannichfaltigen Thätigkeit, noch dazu auf sehr verschiedenen Feldern der Wissenschaft, Zeit fand zur Abfassung zahlreicher Gelegenheitschriften, Kritiken, Reden und sonstigen Abhandlungen, deren manche, wie die über Francis Bacon, über Induction und Deduction, über Entwicklung der Ideen in der Naturwissenschaft u. A. gründliche, viel Zeit in Anspruch nehmende Studien erforderten.

Liebig hat in Allem, was er unternahm, Grosses geleistet. Genial in seinen Arbeiten, gehörte er doch nicht zu den Genies, welche ernten, ohne sich viel anzustrengen, welche ermüden, wenn sie auf Hemmnisse stossen. Er verstand es nicht nur sich Aufgaben zu stellen, welche reiche wissenschaftliche Ernten verhieszen, und dieselben

zu lösen, sondern auch da, wo die erhofften Resultate nicht gleich herauspringen wollten, durch hartnäckiges Festhalten am Gegenstande, durch emsiges Forschen und Grübeln die Schwierigkeiten zu bewältigen und seine Ziele schliesslich zu erringen. In Entfaltung solcher Energie erscheint er uns besonders bewundernswürdig, als seine Theorie von der Wirkungsweise des künstlichen Mineraldüngers sich nicht bewährte. Diese fehlgeschlagene Erwartung hat ihn nicht muthlos gemacht, hat ihn keinen Augenblick an der Richtigkeit seiner Lehre zweifeln lassen, auch dann nicht, als er nach wochen- und monatelangem Suchen den Schlüssel zur Aufklärung des Sachverhalts nicht finden konnte, als selbst viele Jahre vergingen, ehe es ihm vergönnt war, das Räthsel zu lösen, um damit einen der grössten Triumphe seines Lebens zu feiern.

Es ist bereits erwähnt, dass mit dem im Jahre 1840 erschienenen Werke: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“ ein neuer Abschnitt in Liebig's wissenschaftlichem Leben begann. Hatte er bis gegen Ende der dreissiger Jahre seine Thätigkeit fast ausschliesslich dem Unterrichte im Laboratorium und der allgemeinen, speciell organischen Chemie zugewandt, so verlor sich nachher sein früheres Interesse an theoretisch chemischen Fragen in dem Maasse, als er einerseits an der Bekämpfung und Widerlegung der aus Frankreich stammenden extravaganten theoretischen Speculationen keinen Geschmack fand, und als andererseits ein Theil der angewandten Chemie, nämlich die Frage nach der Ernährung des Pflanzen- und Thierkörpers, sein Interesse mehr und mehr beanspruchte.

Um in diesen chemischen Theil der Physiologie einen Einblick und später einen Ueberblick zu gewinnen, bedurfte es einer solchen Menge von Vorarbeiten, dass Liebig allein nicht im Stande gewesen wäre, dieselben in Jahrzehnten zu bewältigen. Hier kam ihm und der Sache der glückliche Umstand zu Gute, dass das Giesener Laboratorium damals in den Assistenten und Praktikanten

eine Anzahl tüchtiger junger Chemiker beherbergte, welche Liebig an jenen Vorarbeiten Theil nehmen liess, wodurch es ihm möglich wurde, in kurzer Zeit über die Fülle wissenschaftlichen Materials zu verfügen, worauf seine späteren physiologisch-chemischen Lehren fussten.

Aus jener Zeit datiren die bekannten schönen, zum Theil hervorragenden Arbeiten über die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen und von Pflanzentheilen, wie des Blutes und verschiedener Theile des Thierkörpers, die Untersuchungen über die Bestandtheile der Muskelsubstanz, des Gehirns, der Galle, des Harns von Menschen und Thieren, ferner die Untersuchungen über Fibrin, Casein und die Blutbilder überhaupt, die über die Fette und fetten Säuren u. a. m., womit im regen Wettstreit Fresenius, Strecker, Will, Fehling, Fleitmann, Guckelberger, Henneberg, Schlossberger, Döpping, Crasso, Engelhardt, Rochleder, Theyer, Schlosser, Schlieper, Sthamer, Haidlen, Scherer, Keller, Kemp, Horsford, Bensch, von Bibra, Bopp, Enderlin, Redtenbacher, Varrentrapp, Playfair, Stenhouse, Brodie, Bromeis u. A. binnen weniger Jahre die Wissenschaft bereichert haben.

Je mehr neue Arbeitsfelder sich Liebig auf dem Gebiete der physiologischen Chemie erschlossen, desto mehr wurde der Wunsch in ihm rege, diesen Aufgaben hauptsächlich seine Zeit und Kraft widmen zu können. Dazu bot sich ihm Gelegenheit, als König Max II. von Bayern gegen Ende des Jahres 1851 ihn durch Professor Pettenkofer auffordern liess, eine chemische Professur in München zu übernehmen.

Liebig hat während seines dreissigjährigen Wirkens in Giessen viele Berufungen an andere Universitäten erhalten, aber alle abgelehnt, und es schien, er werde seine in Giessen begonnene ruhmvolle Laufbahn dort auch beschliessen. Auch als jene Berufung nach München an ihn gelangte, scheint er geneigt, ja entschlossen gewesen zu sein, Giessen treu zu bleiben. Er sprach damals seiner Regierung den Wunsch aus, sie möge ihm in seiner aka-

demischen Lehrthätigkeit einige Erleichterung gewähren, und zugleich einzelne naturwissenschaftliche Lehranstalten der Universität mit reichlicheren Lehrmitteln ausstatten.

Unbegreiflicher Weise wurde ihm diese so bescheidene Bitte, wobei sein persönliches Interesse ganz in den Hintergrund trat, abgeschlagen. Eine verständige Staatsregierung, sollte man meinen, hätte jegliches Opfer bringen müssen, und hätte es sicher gebracht, um einen Mann wie Liebig der Universität und dem Lande zu erhalten. Welche Einflüsse damals in Darmstadt auf die Maassnahmen der Regierung influirten, ist bis jetzt nicht bekannt geworden. Fast scheint es, man habe auch zu jener Zeit in Darmstadt von Liebig's Bedeutung noch kein volles Verständniss gehabt und sich nicht vergegenwärtigt, dass die Giessener Universität durch seinen Weggang einen folgeschweren Verlust erleiden werde.

Man liess ruhigen Gemüthes Liebig ziehen und war nachher, zu spät, überrascht, nicht verhindern zu können, dass darauf von den anderen wissenschaftlichen Grössen der Universität eine nach der anderen gleichfalls Giessen den Rücken wandte.

Liebig siedelte im Herbste des Jahres 1852 nach München über. Er, der für sich selbst immer wenig beansprucht hat, hatte sein Kommen auch da wieder an bescheidene Bedingungen geknüpft. Die wichtigste ihm gewährte Forderung war die, dass er nicht mehr die Verpflichtung habe, ein grosses Unterrichtslaboratorium zu leiten, damit er zur Förderung seiner wissenschaftlichen Aufgaben die nöthige Masse gewinne.

In Folge dessen besitzt die Universität München bis heute noch kein chemisches Unterrichtslaboratorium, sondern neben dem grossen schönen Hörsaal, wo Liebig seine akademischen Vorlesungen hielt, eine Anzahl kleinerer Räume, in denen er mit mehreren Assistenten die Untersuchungen ausführte, die ihm zur ferneren Begründung und zum Ausbau seiner Ideen über die Ernährung der Pflanze und des Thieres Material liefern sollten. Ein beträchtlicher Theil dieser Arbeiten ist in seinem 1862

veröffentlichten Werke: „Der chemische Process der Ernährung der Vegetabilien und die Naturgesetze des Feldhaus niedergelegt, womit seine mehr als zwei und zwanzig-jährigen Forschungen auf diesem Gebiete einen glänzenden Abschluss erhielten. — Es ist sehr fraglich, ja zu bezweifeln, ob Liebig jenes Ziel auch dann erreicht hätte, wenn er in Giessen geblieben, und wenn ihm für diese Arbeiten nicht die Musse geworden wäre, die ihm in München dazu gewährt war.

Es giebt für den Gelehrten keinen köstlicheren Lohn seiner Arbeiten, als das endliche Gelingen derselben, als der Besitz der durch eifriges Forschen gewonnenen günstigen Resultate. Das gewährt mehr Befriedigung, als alle äussere Anerkennung, so sehr solche auch erfreut. Wenige Gelehrte haben einer solchen Menge von äusseren Beweisen der Anerkennung und Werthschätzung der Verdienste sich zu erfreuen gehabt wie Liebig. Seine Erhebung in den erblichen Freiherrnstand, die von fast allen Fürsten ihm verliehenen hohen Orden, die Ernennung zum Mitgliede und Ehrenmitgliede aller bedeutenden wissenschaftlichen Vereine und Akademien, seine langjährige Würde als Präsident der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München, wie noch viele andere Auszeichnungen haben ihn erfreut und mit Genugthuung erfüllt; aber keine dieser Auszeichnungen dürfte ihm solche Befriedigung gewährt haben, als die mühevoll errungenen Erfolge seiner wissenschaftlichen Arbeiten.

Liebig's letzte Lebensjahre sind ihm etwas getrübt worden durch das Gefühl, nicht mehr so intensiv wie früher arbeiten zu können, weniger in Folge des Alters als eines Kopfleidens, welches ihm bei anhaltendem Arbeiten Kopfschmerzen verursachte. Doch ist dasselbe nicht die Todesursache geworden. Er starb unerwartet schnell nach kurzer Krankheit am 18. April 1873, nahezu 70 Jahre alt, ein schwerer Verlust für die Wissenschaft und für das gesammte Vaterland, für seine Familie, seine zahlreichen Freunde und Verehrer. Seine irdische Hülle ist in's Grab versenkt;

458 Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft.

sein Geist jedoch lebt unter uns fort. In seinem Wirken und seinen Erfolgen auf verschiedenen Gebieten des Wissens als Lehrer, Gelehrter und Reformator ist er unsterblich, und noch nach Jahrhunderten wird der Name Liebig neben denen anderer Reformatoren mit Bewunderung und Ehrfurcht genannt werden.

H. Kolbe.

Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft.

Um das was Liebig für die Landwirthschaft geleistet hat würdigen, um die von ihm angebahnten Fortschritte verstehen zu können, muss man sich erinnern, auf welchem Standpunkte die wissenschaftliche Begründung der Landwirthschaft vor seinem Eingreifen stand, welche Anschauungen über die Art der Ernährung der Pflanzen vor ihm die allgemein gültigen waren. Trotz eines Priestley, Ingenhous, Sennebier, Saussure, trotzdem dass man seit Ende des vorigen Jahrhunderts wusste, dass die grünen Pflanzen die Eigenschaft haben, Kohlensäure zu zersetzen und Sauerstoff daraus abzuschneiden, wurde von dem viel gepriesenen Begründer der rationellen Landwirthschaft A. Thaer und der ganzen auf ihn folgenden Schule, der Humus als die einzige, oder doch wesentlichste Quelle aller Pflanzennahrung angesehen.

So lehrte Thaer:

„Obwohl uns die Natur verschiedene unorganische Materien darbietet, wodurch die Vegetation entweder mittelst eines Reizes, den sie der Lebensthätigkeit geben, oder mittelst ihrer zersetzenden Wirkung auf den Moder belebt und verstärkt werden kann, so ist es doch nur eigentlich der thierisch-vegetabilische Dünger, oder jener im gerechten Zustand der Zersetzbarkeit befindliche Moder

(Humus), welcher den Pflanzen den wesentlichsten und nothwendigsten Theil ihrer Nahrung giebt.¹⁾

....„Da also die Pflanzen die nährende Materie aus dem Humus ziehen, so muss diese durch das Wachsthum der Pflanzen im Boden vermindert und endlich erschöpft werden.²⁾

....„Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt eigentlich ganz von dem Humus ab, denn ausser dem Wasser ist er es allein, was den Pflanzen im Boden Nahrung giebt.³⁾

....„Die Erden (welche Bestandtheile der Pflanzen sind) werden in den organischen Körpern gebildet.⁴⁾

....„Der thierische Moder führt nicht allein alle zur Pflanzennahrung erforderlichen Stoffe herbei, sondern befördert auch die Zersetzung des unauflöslichen Humus und reizt die Pflanzen zu grösserer Lebensthätigkeit auf. Der mineralische Dünger, wenn er keine organische Materie in sich hält, wirkt allein, oder doch grösstentheils durch die Zersetzungen die er anregt.⁵⁾

Aehnliche Ansichten, wie Thaer, hatten die meisten Chemiker über die Bedeutung des Humus. Berzelius, Mitscherlich, Mulder, Saussure und Sprengel, deren Forschungen auf dem Gebiete der Pflanzenernährung wir Vieles verdanken, konnten auch nicht sich ganz von dem Wahne der Bedeutung des Humus frei machen. Namentlich vertrat Saussure die Ansicht, dass wiewohl die wild wachsenden Pflanzen ihren Bedarf an Kohlenstoff der Atmosphäre zu entnehmen vermöchten, doch diese Quelle für die Ernährung der Feldfrüchte nicht ausreichend sei.

Die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen, von denen man wusste, dass sie bei deren Verbrennung zurückblieben, waren nach damaliger Anschauung entweder nur zufällige Gemengtheile, oder wurden erst durch den Act

¹⁾ Grundsätze der rationellen Landwirthschaft (IV. Aufl.) 1, 244.

²⁾ L. c. 1, 244.

³⁾ L. c. 2, 127.

⁴⁾ L. c. 2, 65.

⁵⁾ L. c. 2, 199.

der Verbrennung gebildet, oder verdankten ihre Existenz in der lebenden Pflanze einer durch jenes unfassbare Agens, die Lebenskraft, bewirkten Transmutation anderer Elemente. Soweit sie im Boden enthalten waren, dienten sie nur dazu, den Wurzeln einen mechanischen Halt zu gewähren, oder sie waren Reizmittel, ähnlich Gewürzen, die die Lebenskraft der Pflanzen neu belebten. Dass sie Nährstoffe der Pflanzen seien, wurde zwar schon von Sausure angedeutet, von Sir Humphry Davy mit Sicherheit behauptet, Sprengel in seiner Bodenkunde (1837) und in seiner Düngerlehre (1839) sprach es geradezu aus, dass die Unfruchtbarkeit gewisser Bodenarten auf den Mangel einzelner anorganischer Bestandtheile zurückzuführen sei.

Wie weit aber diese Lehren in damaliger Zeit Beachtung fanden, wie sehr selbst die gelehrtesten Körperschaften sich anderen Anschauungen hinneigten, ergibt sich am besten aus dem Wortlaut einer zwei Jahre nach dem Erscheinen von Sprengel's Werke gestellten Göttinger Preisfrage.

Sie lautete:

„Werden die sogenannten anorganischen Elemente, welche in den Pflanzen gefunden werden, auch dann in den Pflanzen sich finden, wenn sie denselben nicht dargeboten werden? und sind jene Elemente so wesentliche Bestandtheile des vegetabilischen Organismus, dass dieser sie zu seiner völligen Ausbildung bedarf?“

Waren doch wenig Jahrzehnte verflossen, seitdem die Berliner Academie die Beantwortung Schrader's, nach welcher die Pflanzen befähigt seien, in ihrem Lebensprocesse die unverbrennlichen Materien zu erzeugen, mit ihrem Preise gekrönt hatte! Hielt man doch im Jahre 1819 die Präexistenz der Alkalien in den Pflanzen noch für so wenig erwiesen, trotz des hierüber im vorigen Jahrhundert durchkämpften erbitterten Streites vieler ausgezeichneten Chemiker, dass die Academie zu Amsterdam ihren Preis der Schrift von J. F. John ertheilte, der ihre Frage

richtig dahin beantwortet hatte, dass das Kali nicht erst durch den Act der Verbrennung erzeugt werde!

Man kann die Zeit des Endes der dreissiger Jahre wohl mit Recht als eine Zeit der Verwirrung bezeichnen. Das was wissenschaftlich bereits festgestellt war, scheint fast vergessen zu sein, um Unrichtigem Raum zu geben. Da erschien im Jahre 1840 Liebig's Werk, die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie.

Es bildet den Grundstein der ganzen Liebig'schen Lehre. Und wenn auch Einzelnes von dem Inhalt desselben im Laufe der Jahre modificirt worden ist, wenn auch dieses und jenes von Liebig selbst als irrthümlich erkannt ist, so sind doch alle Grundprincipien aufrecht erhalten und haben sich, in dem Masse wie die Wissenschaft sich weiter entwickelt hat, mehr und mehr bestätigt. In der That erregt das sorgfältige Studium dieses Buches Staunen, ob der Genialität und Kühnheit, mit welcher häufig prophetischen Blickes Thatsachen erkannt und Folgerungen gezogen worden sind, deren Richtigkeit damals bezweifelt werden konnte, jetzt aber über jede Anfechtung erhaben ist.

Gleich einer der ersten Sätze:

Die ersten Quellen der Nahrung der Pflanzen liefert ausschliesslich die anorganische Natur, — war ein Bruch mit der damals allgemein anerkannten Lehre. So fehlte es denn auch nicht, dass das Werk neben der höchsten Anerkennung von anderer Seite Anfechtungen aller Art hervorrief. Es urtheilte u. A. Schleiden über das Liebig'sche Buch: „Das einzig Neue ist die Ansicht, dass die Pflanze die Kohlensäure der Luft vermittelt der Blätter assimilire, ein Satz der offenbar bis jetzt wenigstens völlig unhaltbar ist.“¹⁾ Wir wollen diese Weise der Kritik hier und weiter unerörtert lassen.

Geben wir dagegen, so weit es möglich ist, eine ge-

¹⁾ Schleiden: Herr Dr. Justus Liebig und die Pflanzenphysiologie S. 17.

drängte Uebersicht der wesentlichsten Punkte des Inhalts dieses Buches und vergleichen wir, wie Liebig's Lehre sich allmählig weiter entwickelt hat.

Aus den Eigenschaften des Humus folgert Liebig zunächst, dass den Pflanzen in dieser Form nicht der ihnen nöthige Bedarf an Kohlenstoff zugeführt werden könne, denn: die Humussäure verliert ihre geringe Löslichkeit gänzlich, sobald sie an der Luft trocknet, oder wenn das Wasser, in dem sie gelöst ist, gefriert;¹⁾ die Menge von alkalischen Basen, welche in dem jährlich auf einer gewissen Fläche producirten Pflanzenertrage enthalten ist, genügt nicht entfernt, um, nach ihrem bekannten Sättigungsvermögen, die dem Kohlenstoffgehalt der Pflanzenmasse entsprechende Menge von Humussäure in die Pflanzen überzuführen;²⁾ endlich ist das Wasser, welches in Form von Regen auf eine bestimmte Fläche fällt, nicht genügend, um während der Vegetationszeit soviel Humussäure, in Verbindung mit Kalk gedacht, zu lösen, wie die Pflanzen zur Deckung ihres Kohlenstoffbedarfes bedürfen.³⁾

Es kann auch ferner der Humus nicht die Kohlenstoffquelle der Pflanzen sein, denn auf Flächen, auf welchen durch Zufuhr von Dünger beständig Humus erzeugt wird, wird nicht wesentlich mehr Pflanzensubstanz geerntet als auf Flächen ohne Düngerzufuhr;⁴⁾ dem Wald, der Wiese wird jährlich Humus entzogen, ohne dass ihr Ersatz dafür wird, ihr Boden wird aber nicht ärmer, sondern reicher an Humus.

„Der Kohlenstoff der Vegetabilien muss daher nothwendiger Weise aus einer anderen Quelle stammen, und da es der Boden nicht ist, der ihn liefert, so kann diese nur die Atmosphäre sein.“⁵⁾

¹⁾ Liebig, die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie I. Aufl. S. 9.

²⁾ L. c. 11.

³⁾ L. c. 12.

⁴⁾ L. c. 13.

⁵⁾ L. c. 15.

In dem Kohlensäuregehalt der Atmosphäre steht allen Pflanzen mehr Kohlenstoff zur Verfügung als sie bedürfen. ¹⁾

Die Blätter und grünen Theile aller Pflanzen saugen kohlen-saures Gas ein und hauchen ein ihm gleiches Volum Sauerstoff aus.

Ein ebenso erhabener als weiser Zweck hat das Leben der Pflanzen und der Thiere auf eine wunderbar einfache Weise an einander geknüpft. Die Atmosphäre müsste durch den Athmungsprocess der Menschen und Thiere, durch die Verbrennungsvorgänge nach kürzerer oder längerer Zeit ihres Sauerstoffes beraubt und so reich an Kohlensäure werden, dass weder Mensch noch Thier in derselben existiren könnte. Es ist eine Function der Pflanzen diese Ansammlung von Kohlensäure zu verhüten, das gleichmässige Mischungsverhältniss der Bestandtheile der Atmosphäre zu erhalten.

Wenn Liebig so das grosse Naturgesetz der Assimilation des Kohlenstoffs in seinem vollen Umfange erkannt hat, wenn er so den Kreislauf des Kohlenstoffs in sein richtiges Licht gestellt hat, so ist dagegen von ihm der eigentliche Athmungsprocess der Pflanzen, die Aufnahme von Sauerstoff und die damit in engster Beziehung stehende Abgabe von Kohlensäure nicht richtig gewürdigt worden. Die von Ingenhous, Saussure und Griseb bereits constatirte Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure beim Abschluss des Lichtes erklärt Liebig als einen Vorgang der mit dem organischen Lebensprocess in der Pflanze nicht das geringste gemein hat, denn er tritt in der todten Pflanze ganz in derselben Form auf, wie in der lebenden. ²⁾ Die Abgabe von Kohlensäure erklärt er dadurch, dass die durch die Organe der Pflanze unablässig verdunstende Feuchtigkeit aus dem Boden in mit Kohlensäure gesättigtem Zustande in die Pflanzen eintritt und dass diese Nachts, wenn die Bedingung zu ihrer Zersetzung, die Einwirkung des Lichtes

¹⁾ l. c. 20.

²⁾ l. c. S. 26; VIII. Auf. S. 29.

fehlt, unverändert mit dem Wasser wieder verdunstet. Die wirkliche Bedeutung des Athmungsprocesses der Pflanzen ist wohl zuerst richtig von Sachs erkannt worden.

Wenngleich der Humus als solcher nicht von den Pflanzen aufgenommen wird, so ist doch Liebig weit davon entfernt gewesen, wie ihm irthümlich vorgeworfen ist, die Bedeutung des Humus in Abrede zu stellen. Der Humus ist ein in steter Umwandlung, Verwesung begriffener Körper, das Ueberbleibsel untergegangener Pflanzengenerationen, als solcher ist er eine langsame, äusserst andauernde Quelle von Kohlensäure; um jedes Partikelchen von Humus bildet sich eine Atmosphäre von Kohlensäure; diese Kohlensäure liefert der Pflanze Nahrung; von dem sich zersetzenden Humus des Bodens mittelst der Wurzeln und gleichzeitig aus der Atmosphäre durch die Blätter wird der Pflanze Kohlensäure zugeführt; ¹⁾ diese aus dem Humus entstandene Kohlensäure ist Lösungsmittel für gewisse der Pflanze unentbehrliche Nahrungsmittel des Bodens; ²⁾ der Humus ist aber nicht allein eine lange andauernde Quelle von Kohlensäure, sondern er versieht auch die Pflanzen mit dem zu ihrer Entwicklung unentbehrlichen Stickstoff. ³⁾

Alle diese angeführten Citate sprechen wohl deutlich genug dafür, dass Liebig die wahre Bedeutung des Humus sehr wohl erkannt hat, er hat aber gezeigt, dass die Wirkung des Humus nicht so einfach sei, wie man bis dahin angenommen hat, sondern dass er eine Reihe von höchst wichtigen Functionen zu erfüllen habe.

Zur Bildung aller organischen Materien ist, ausser der Assimilation des Kohlenstoffs, die des Wasserstoffs und in fast allen Fällen die des Sauerstoffs erforderlich. Liebig sagt hierüber: Der Assimilationsprocess der Pflanzen in seiner einfachsten Form stellt sich dar als eine Aufnahme von Wasserstoff aus dem Wasser, und von Kohlen-

¹⁾ l. c. I. Aufl. S. 45.

²⁾ VIII. Aufl. S. 45.

³⁾ I. Aufl. S. 83.

stoff aus der Kohlensäure, in Folge welcher aller Sauerstoff des Wassers und aller Sauerstoff der Kohlensäure, wie bei den flüchtigen sauerstofffreien Oelen, dem Kautschuk etc., oder nur ein Theil dieses Sauerstoffs abgeschieden wird.¹⁾

Wir kommen nun zu einem der wichtigsten und folgenschwersten Capitel des Buches: Der Ursprung und die Assimilation des Stickstoffs. Dass der freie Stickstoff der Atmosphäre nicht zur Ernährung der Pflanzen dienen könne, war schon 1804 von Saussure nachgewiesen und ist durch alle späteren Untersuchungen auf das evidenteste bewiesen worden. Man suchte daher vor Liebig auch die Aufnahme des Stickstoffs, dessen Vorkommen in allen Pflanzen bekannt war, durch das allbefruchtende Agens, den Humus zu erklären, der Stickstoff kann nur in Form von organischen Verbindungen aufgenommen werden, das Ammoniak dient nur dazu den Humus und andere organische Materien löslich zu machen.

Dem entgegen stellte Liebig die Lehre auf: Aller Stickstoff der Pflanzen hat einen Ursprung: die Atmosphäre, und diese empfängt ihn aus der Zerstörung, der Fäulniss der organischen Materie, alle stickstoffhaltigen Düngmittel wirken nur dadurch günstig auf die Vegetation ein, dass durch Fäulniss und Verwesung ihr Stickstoff in Ammoniak und Salpetersäure verwandelt wird, der animalische Dünger wirkt als Stickstoffquelle nur durch Ammoniakbildung, aller Kleber, alles Eiweiss nimmt seinen Ursprung im Ammoniak.

Auch hier findet der strenge Kritiker kein Experiment, welches beweisend die Richtigkeit der angeführten Sätze darthun könnte. Andere haben viele Jahre später diese Arbeit übernommen. Es war Liebig's Genialität, seine scharfe Erfassung anderer Naturerscheinungen, welche ihn zum richtigen Schlusse führten. Durch eingehende Untersuchungen hatte er nachgewiesen, dass alles Regenwasser, aller Schnee Ammoniak enthalte, dass das Ammoniak ein

¹⁾ l. c. S. 67.

Bestandtheil der Pflanzensäfte sei, dass der Stickstoff organischer Substanzen bei der Fäulnis in Ammoniak übergehe; es war beobachtet, dass mit Regenwasser begossene Pflanzen sich kräftiger entwickelten als solche, die mit destillirtem Wasser befeuchtet wurden. Die höchst merkwürdige Wirkung des damals in Europa noch unbekanntes Guanos auf sterilen Bodenarten, die Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniaksalze im Harne, die Fixirung des kohlensauren Ammoniaks der Atmosphäre durch den Gips: dies waren die wesentlichen Argumente, mit denen auch für die Aufnahme des Stickstoffs die alte Humustheorie bekämpft, mit denen sie begraben wurde.

„Wir finden in der Atmosphäre, in dem Regenwasser, im Quellwasser, in allen Bodenarten diesen Stickstoff in der Form von Ammoniak, als Product der Verwesung und Fäulnis der ganzen, der gegenwärtigen Generation vorangegangenen Thier- und Pflanzenwelt; wir finden, dass die Production der stickstoffreichen Bestandtheile der Pflanzen mit der Quantität Ammoniak zunimmt, die wir im thierischen Dünger zuführen; und kein Schluss kann wohl besser begründet sein, als der, dass das Ammoniak der Atmosphäre es ist, welches den Pflanzen ihren Stickstoff liefert.

„Kohlensäure, Ammoniak und Wasser enthalten in ihren Elementen die Bedingungen zur Erzeugung aller Thier- und Pflanzenstoffe, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser sind die letzten Producte des chemischen Processes ihrer Fäulnis und Verwesung. Alle die zahllosen, in ihren Eigenschaften so unendlich verschiedenen Producte der Lebenskraft nehmen nach dem Tode die ursprünglichen Formen wieder an, aus denen sie gebildet worden sind. Der Tod, die völlige Auflösung einer untergegangenen Generation, ist die Quelle des Lebens für eine neue.¹⁾

An die bisher betrachteten Elemente als Bestandtheile der Pflanzennahrung schliesst sich am naturgemässesten der Schwefel an. Nach Liebig's Unter-

¹⁾ L. c. 84.

suchungen ist dieser ein nie fehlender Bestandtheil alles vegetabilischen und thierischen Eiweisses, die Bedeutung desselben für das Pflanzenleben, mit seiner Production von Eiweiss aus anorganischer Materie, liegt daher auf der Hand. Ebenso wie der Kohlenstoff der Pflanzen durch eine Reduction der höchst oxydirten Verbindung desselben zu organischer Materie wird, ebenso wird auch der Schwefel durch die nämlichen Ursachen in die organischen Verbindungen übergeführt, durch Abspaltung von Sauerstoff aus der Schwefelsäure der schwefelsauren Salze. Schwefelsaure Salze finden sich in jedem Quellwasser; in jedem Boden, und stehen daher der Pflanze in ausgiebigem Maasse zur Verfügung. Die Basen, welche in den schwefelsauren Salzen enthalten sind, finden entweder in der Pflanze selbst Verwendung, gehen chemische Verbindungen mit Eiweissen oder mit organischen Säuren ein, oder werden in veränderter Form, soweit sie nicht verwendbar sind, durch die Wurzeln wieder abgeschieden.¹⁾

Ausser den eigentlichen organischen Bestandtheilen, deren Ursprung nachgewiesen ist, enthalten alle Pflanzen ohne Ausnahme mehr oder weniger anorganische Materien, die beim Verbrennen als Asche zurückbleiben. Welche Stellung Praxis und Wissenschaft zu diesen Stoffen vor Liebig genommen hatte, ist oben gezeigt worden. Liebig unterscheidet sich ganz bestimmt von seinen Vorgängern, Saussure, Sprengel dadurch, dass er nicht allein, wie Jene, aus dem Vorkommen der unverbrennlichen Bestandtheile auf ihre Nothwendigkeit für das Pflanzenleben schliesst, sondern dass er daneben diesen Stoffen ganz bestimmte Functionen zuschreibt. Die Basen²⁾ Kali, Natron, Kalk, Magnesia vermitteln die Bildung der in keiner Pflanze fehlenden organischen Säuren, letztere kommen nur selten im freien Zustande vor, fast stets als saure oder neutrale Salze. Diese Säuren müssen in dem Leben der Pflanze gewissen Zwecken dienen. Das Bestehen einer

¹⁾ l. c. V. Aufl. S. 75 ff.

²⁾ l. c. I. Aufl. S. 84.

Pflanze kann ohne ihre Gegenwart nicht gedacht werden. Da aber diese Säuren immer an Basen gebunden sind, so ist irgend eine alkalische Basis ebenfalls Bedingung des Lebens der Pflanze.

Die phosphorsauren Salze stehen in engster Beziehung zur Samenbildung.

Mit dem Erkennen der Nothwendigkeit der Anwesenheit der anorganischen Bestandtheile liessen sich nun eine Reihe von längst beobachteten Thatsachen erklären und wissenschaftlich begründen. Alle Grasarten enthalten viel Kieselsäure und Kali. Fehlt in dem Boden einer dieser Bestandtheile, so wird nie ein üppiger Graswuchs darauf stattfinden. Wegen ihres Reichthums an Kali geben Basalte, Porphyre den besten Boden für Wiesen.¹⁾ Bringen wir durch Anwendung von Gips auf einer Wiese eine reichlichere Grasvegetation hervor, so nehmen wir in dem geernteten Heu eine grössere Menge Kali hinweg; wegen dieses Mangels an Kali wird nach wiederholtem Gipsen der Ertrag der Wiese an Heu abnehmen. Der Ertrag kann wieder gesteigert werden durch Düngung mit Holzasche, weil das fehlende Kali dadurch ersetzt wird. Durch das Verbrennen einer Vegetation von wildwachsenden Pflanzen auf einem sterilen Boden, kann man denselben für eine Getreideernte ertragsfähig machen, weil die durch jene Pflanzen gesammelten mineralischen Stoffe dann von der Roggenpflanze verwandt werden können. Bei einer Düngung mit Hornspähnen nahm die Fruchtbarkeit des Weinstocks in Bingen nach kurzer Zeit in hohem Masse ab, weil der Vorrath des Bodens an Kali ohne Ersatz consumirt wurde. Jahrhunderte alte Weinberge bleiben bei einer Düngung mit Kuhdünger fruchtbar, weil ihnen durch den Kaligehalt desselben jährlich das in den Trauben und dem ausgeschnittenen Holz entzogene Kali ersetzt wurde. —

Können wir diesen Theil des Werkes als die naturwissenschaftliche Grundlage des Ganzen bezeichnen, so wird in den folgenden Abschnitten die Anwendung der-

¹⁾ l. c. 97.

selben auf den Landwirthschaftsbetrieb gelehrt. Die beiden Capitel „die Cultur“ und „die Wechselwirthschaft und der Dünger“, denen sich in den nächsten Auflagen noch die Capitel „der Ursprung der Ackererde“ und „die Brache“ anschliessen, sind die naturgemäss sich aus dem Vorhergehenden ergebenden Folgerungen. Die darin ausgesprochenen Gedanken lassen sich kurz etwa folgendermassen definiren:

Ein Boden ist nur als fruchtbar zu bezeichnen, wenn er alle die zur Ernährung der Pflanzen erforderlichen Bestandtheile in richtiger Menge und richtiger Form enthält.

Mit jeder Ernte wird ein Theil dieser Bestandtheile fortgenommen, ein anderer fliesst durch den nie versiegenden Vorrath der Athmosphäre wieder zu.

Die Fruchtbarkeit des Bodens erhält sich unverändert, wenn alle Bestandtheile der Ernte ihm wieder zugeführt und ersetzt werden.

Dieser Ersatz geschieht durch den Dünger.

Dor in einer Wirthschaft producirt Dünger ist nicht ausreichend um die Fruchtbarkeit dauernd zu erhalten, es fehlen ihm die Bestandtheile, welche in Form von Korn, Milch, gemästeten Thieren jährlich ausgeführt werden.

Die Wirkung von thierischen Excrementen ist ersetzbar durch Materien, die ihre Bestandtheile enthalten.

Als Princip des Ackerbaues muss angesehen werden, dass der Boden im vollen Masse wieder erhalten muss, was ihm genommen wird; in welcher Form dies Wiedergeben geschieht, ob in der Form von Excrementen, oder von Asche oder Knochen, diess ist ziemlich gleichgültig.

Durch diesen letzten Satz ist Liebig zum Schöpfer einer neuen grossartigen Industrie geworden. Er hatte gezeigt, dass die Phosphorsäure der Knochen mit Leichtigkeit in einen leichter assimilirbaren Zustand übergeführt werden könne, wenn man die Knochen mit Schwefelsäure behandelt. Es werden gegenwärtig jährlich Millionen Centner der verschiedensten phosphorsäurehaltigen Materialien für die Zwecke der Landwirthschaft mit Schwefelsäure in die sogenannten Superphosphate verwandelt.

470 Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft.

Nicht so glücklich wie die Fabrikanten, welche diese Idee aufgriffen, war Liebig selbst bei einem Unternehmen, welches wieder als eine Consequenz des von ihm als wahr erkannten sich ergab. Es war die Fabrikation des sogenannten Patent-Düngers. Derselbe sollte alle Bestandtheile der Ernte enthalten, also einen vollen Ersatz für das dem Boden Genommene gewähren, ohne aber irgend wie Ueberflüssiges zu geben. Eine Kali reiche Pflanze sollte einen Kali reichen, eine Phosphorsäure reiche Pflanze einen Phosphorsäure reichen Dünger erhalten. So entstand ein Weizen-, Kartoffeln-, Gras-, Klee-, Taback-, und Flachs-dünger, in welchen die leicht löslichen Kalisalze, um sie ganz allmählig zur Wirksamkeit gelangen zu lassen, durch geeignete Behandlung in einen sehr schwer löslichen Zustand übergeführt waren.

Der Patentdünger, zu dessen Herstellung Liebig sich mit einem englischen Industriellen verbunden hatte, wurde bei den Landwirthen durch eine kleine Brochüre eingeführt, in welcher in gedrängter Kürze die Bedeutung des Düngers auseinandergesetzt wurde.¹⁾

Diese Dünger brachten bei weitem nicht die erwartete Wirkung hervor; sie waren nicht wirkungslos, aber wegen ihrer so langsamen Wirkung nicht verwendbar in der Landwirthschaft.

Inzwischen war der Guano nach Europa gekommen. Bei der Anwendung desselben sah man fast überall die glänzendsten Erfolge. Da der Guano reich an stickstoffhaltigen Bestandtheilen war, so folgerte man einseitig, dass die Wirkung dem Stickstoff zuzuschreiben sei, der Stickstoff sei der wichtigste Bestandtheil eines jeden Düngers, die Mineralstoffe seien nebensächlich. Der Stickstoff hatte die praktischen Erfolge für sich, der Liebig'sche Dünger hatte im Grossen und Ganzen nur Misserfolge.

Eine lange, unerquickliche Periode in Liebig's Leben

¹⁾ An adress to the agriculturists of Great Britain, explaining the principles and use of his artificial manures. Liverpool 1846. Deutsch von Potzd, Leipzig und Dresden 1846.

begann damit. Viele glaubten sich berufen, im Kampfe des Stickstoffs gegen Mineralstoff über Liebig herzufallen. Viele glaubten, gestützt auf theils einseitige, theils falsch interpretirte Beobachtungen, beweisen zu können, dass Liebig's Lehre falsch und unrichtig sei. Er hatte allein gegen Alle zu ringen. Und es gehörte wahrlich ein tiefes Durchdrungensein von der Richtigkeit seiner Lehre, ein heroischer Muth dazu, um in diesem ungleichen Kampfe nicht zu verzagen.¹⁾

In diese Periode fallen eine Reihe von Schriften: eine Erweiterung der chemischen Briefe durch dreizehn (37—50) agricultur-chemische Briefe, die Grundsätze der Agricultur-Chemie mit Rücksicht auf die in England gemachten Erfahrungen (1855), Herr Dr. E. Wolff in Hohenheim und die Agricultur-Chemie (1855), Ueber Theorie und Praxis in der Landwirthschaft (1856). Sollen wir von diesen Arbeiten eine besonders hervorheben, so sind es die „Grundsätze“, in welchen in fünfzig Thesen²⁾ klar und scharf alles präcisirt wurde, was die frühere Forschung ergeben hatte.

Mehr und mehr drängte Liebig jetzt auf den für die Erhaltung der Fruchtbarkeit erforderlichen Ersatz der Mineralstoffe, dessen Nothwendigkeit schon in der ersten Auflage seines 1840 erschienenen Werkes nachgewiesen war. „Die Höhe des Ertrages eines Feldes hängt ab von der Summe der darin vorhandenen Bedingungen der Fruchtbarkeit; die Dauer der Erträge hängt ab von dem Gleichbleiben dieser Summe.“

„Die Aufgabe des Landwirths besteht nicht allein darin, die höchsten Erträge von seinem Felde zu gewinnen, sondern sein Ziel soll auf die ewige Dauer und die

¹⁾ Eine kritische Zusammenstellung der von Lawes und Gilbert, Wolff, Stöckhardt u. A. damals vertretenen Ansichten und Beleuchtung derselben in Liebig'schem Sinne findet sich in einem Vortrage von Henneberg: Die agricultur-chemischen Streitfragen der Gegenwart in ihren wesentlichsten Momenten, im Journ. f. Landw. 6 (1858), 227.

²⁾ Die Grundsätze der Agricultur-Chemie, Braunschweig 1855 S. 12.

Wiederkehr dieser höchsten Erträge gerichtet sein. Alle Nährstoffe der Pflanzen sind gleichwerthig. Der Ertrag eines Feldes ist abhängig von dem Nährstoff, welcher in geringster Menge in aufnehmbarem Zustande im Boden enthalten ist. Die einseitige Zufuhr eines Nährstoffes führt die Erschöpfung des Bodens an den übrigen herbei. Den Boden schonende und bereichernde Pflanzen existiren nicht. Ein Verkauf der Feldfrüchte, ohne Ersatz der in ihnen ausgeführten Mineralstoffe ist einem Verkauf eines Theiles des Feldes gleich zu achten, eine solche Wirthschaft trägt mit Recht den Namen einer Raubwirthschaft, die schliesslich bei ununterbrochener Fortsetzung zur Verarmung, zum Unfruchtbarwerden ganzer Länder führen muss.“

Hatte sich früher eine lebhafte Opposition gegen Liebig erhoben, so war das Wort „Raubwirthschaft“ wie ein zündender Funke, der in ein Pulverfass gefallen ist. Ein Theil der landwirthschaftlichen Tagespresse verfiel in ein förmliches Wuthgeschrei darüber, der Bornirteste, der Dummste erging sich in widerwärtigen Redensarten. Wie schwer Liebig darunter gelitten hat, ist wohl Wenigen bekannt geworden, — er selber stand zu hoch, um darauf nur mit einer Silbe zu antworten.

Zu den grossen Verdiensten, die Reuning sich um die Landwirthschaft erworben hat, erwarb er sich noch das höchste Verdienst dadurch, dass er zuerst energisch mit Zahlenbelegen für Liebig eintrat.¹⁾ Schreiber dieses rechnet es sich zur Ehre an, in derben Worten für Liebig gekämpft zu haben, zu einer Zeit, wo Muth dazu gehörte, öffentlich für den Vielgeschmähten die geistigen Waffen zu ergreifen.²⁾

Zwei nunmehr erscheinende Arbeiten wurden für Vieles später entscheidend. Sie sind betitelt: Ueber einige Eigen-

¹⁾ Reuning, Justus von Liebig und die Erfahrung. Dresden 1861.

²⁾ Offener Brief in Mittheilungen des braunschweigischen Vereins für Land und Forstwirthschaft 1863. 126

schaften der Ackerkrume¹⁾ und: Ueber das Verhalten des Chilisalpeters, Kochsalzes und schwefelsauren Ammoniaks zur Ackerkrume.²⁾

Es war von Bronner³⁾ bereits vor 1836 beobachtet worden, dass die Erden, selbst Sand und Sandstein, die Fähigkeit besitzen, die extractiven Theile der Mistjauche zu entziehen und völlig aufzunehmen, ohne sie wieder an das nachrückende Wasser abzugeben; selbst die auflöselichen Salze werden aufgenommen und nur ein geringer Theil wird durch Wasser wieder abgespült.

Diese gänzlich in Vergessenheit gerathene Beobachtung wurde später 1848 von Huxtable und H. S. Thompson zum zweiten Male gemacht und von Tho. Way⁴⁾ eingehender studirt.

Way fand, dass Lösungen von Ammoniak, Ammoniaksalzen, Kalisalzen, Verbindungen der Phosphorsäure nicht unverändert durch Ackererde filtrirbar seien, dass vielmehr das Ammoniak, das Kali, die Phosphorsäure von der Ackerkrume zurückgehalten, absorbirt werden, während die mit den Basen vorher verbundenen Säuren in Form von Kalk- und Magnesiasalzen abfließen.

Way folgerte daraus: Wenn die Verbindung zwischen dem Ammoniak und der Ackerkrume stattgehabt hat, so besteht, wie es scheint, keine Kraft im Wasser mehr, um diesen Dungstoff weiter im Boden zu verbreiten. Es folgt daraus, dass wenn wir bei der Anwendung eines Dungstoffes auf dem Felde nicht sorgsam sind, um eine gleichförmige Verbreitung desselben zu bewirken, so legen wir den Pflanzen die Nothwendigkeit auf, ihre Nahrung in der Entfernung zu suchen.

Die ganze Folgeschwere seiner Entdeckungen hatte Way jedoch nicht erkannt, sie blieben Jahre lang unbe-

¹⁾ Annalen Chem. Pharm. 105, 109.

²⁾ Annalen Chem. Pharm. 106, 185.

³⁾ Der Weinbau in Süddeutschland, Heidelberg 1836. §. 73.

⁴⁾ Journ. Roy. Agric. Soc. of England 11, 68 und 313; 13, 123; 15, 491.

achtet, Niemand nahm Notiz von ihnen, bis Liebig sie ans Licht zog und nachwies, dass das Absorptionsvermögen eine ganz allgemeine Eigenschaft jeder Ackerkrume sei, und damit die ganze bis dahin bestehende Anschauung von der Ernährung der Pflanzen modificirte. Man nahm bis dahin ausnahmslos an, dass die Pflanzen mittelst ihrer Wurzeln nur Stoffe aufzunehmen im Stande seien, welche in Form von Lösungen im Boden enthalten sind. Werden aber die wichtigsten Nährstoffe in Berührung mit dem Boden in einen unlöslichen Zustand versetzt, so muss die Pflanze befähigt sein, durch eine eigene Thätigkeit ihrer Wurzeln die absorbirten Theile der Ackerkrume zu entziehen. Da ferner bei dem Unlöslichwerden der Nährstoffe im Boden eine bis dahin angenommene Circulation der Nährstofflösungen nicht möglich ist, so muss die Quantität der aufgenommenen Mineralbestandtheile im Verhältniss stehen zu der Wurzeloberfläche der Pflanzen und der Summe von wirksamen Mineralbestandtheilen, welche in den Theilen der Erde enthalten ist, die sich mit der Wurzeloberfläche in Berührung finden. Das Absorptionsvermögen erhält der Ackerkrume ihre Fruchtbarkeit, denn könnten Kali, Phosphorsäure etc. in Lösungen im Boden circuliren, so würde jeder Regenguss, statt zu befruchten, einen Theil von ihnen hinwegführen, jedes abfließende Drainwasser, jede in den Untergrund versinkende Feuchtigkeit würde eine Auslaugung der Ackerkrume bewirken, würde eine entsprechende Menge von Nährstoffen durch Bäche und Flüsse dem Meere zuführen.

Es war die Erkenntniss der Absorptionerscheinungen der Schlussstein, welcher dem Gebäude noch fehlte. Hierdurch bereichert, erschien 1862 die siebente und drei Jahre darauf die achte Auflage der Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie und zwar nun in zwei Bänden, der erste unter dem Titel: der chemische Prozess der Ernährung der Vegetabilien, der zweite unter dem Titel: die Naturgesetze des Feldbaues.

Vergleicht man diese neuen, so vielfach erweiterten und bereicherten Auflagen mit den früheren und sonstigen

Arbeiten, so findet man überall denselben Gedankengang wieder, die Fundamente der Lehre sind unverrückt, hinzugekommen sind all die Folgerungen, welche sich aus der Absorptionsfähigkeit des Bodens ergaben, Nebensächliches ist berichtigt worden und konnte erst durch die Auffindung dieser Thatsachen berichtigt werden.

Es war die Erkenntniss der Absorptionerscheinungen, welche Liebig den Schlüssel zu der unbegreiflichen Thatsache gab, dass seine Dünger wirkungslos geblieben waren. „Die Alkalien, bildete ich mir ein, müsste man unlöslich machen, weil sonst der Regen sie entführe! Ich wusste damals noch nicht, dass die Erde sie festhalte, so weit ihre Lösungen damit in Berührung kommen! Ich hatte die Alkalien in meinem Dünger ihrer Löslichkeit beraubt, und da die löslichen Phosphate durch einen Schmelzprocess eingebettet waren in die hierzu dienende Substanz, so hatte ich auch ihre Verbreitung im Boden gehindert und eben alles gethan, um ihre Wirkung auf das Feld zu schwächen.“

Die Bedeutung der Wechselwirthschaft, der Fruchtfolge, die Erscheinung, dass der Boden dieselbe Frucht nicht mehrere Male nach einander trägt, welche man als die Müdigkeit des Bodens bezeichnet hatte, sie liessen sich nun sämmtlich erklären und begründen durch die Eigenschaft der Absorption und durch die gewonnene Erkenntniss der Nothwendigkeit des unmittelbaren Contactes der aufnehmenden Stellen der Wurzelorgane mit den vorhandenen Nährstoffen. —

Man hat geglaubt, Liebig einen Vorwurf daraus machen zu dürfen, dass er Thatsachen, die Andere vor ihm erkannt hatten, benutzt habe. Wohl waren Priestley, Ingenhous, Sennebler, Saussure, Sprengel, Bronner, Huxtable, Thompson, Way vor Liebig. Was nutzte aber die Kenntniss der Zersetzbarkeit der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen, so lange sie von der Irrlehre des Humus begleitet war; welche Bedeutung hatte das Wissen von dem Vorkommen der Phosphorsäure, des Kalks in den Pflanzen, so lange man noch nicht einig darüber war, ob diese Stoffe nicht auch in den Pflanzen

durch die Lebenskraft erzeugt werden könnten; welche Bedeutung hatten die Beobachtungen der Absorptionsfähigkeit des Bodens vor Liebig? Es waren interessante Facta. Liebig's Verdienst wird es immer bleiben, diese einzelnen Thatsachen ihrer ganzen Tragweite nach erkannt, das Richtige vom Unrichtigen gesondert, das Zerstreute gesammelt und zu einem grossen, in allen seinen Theilen harmonisch gegliederten Bau geordnet zu haben, er steht als der grosse Architect da, der sich aus Steinen, die Andere geformt haben, ein hohes, unvergängliches Monument errichtet hat, einen Tempel, aus dem das helle Licht des Wissens in vollem Glanze zum Nutzen aller kommenden Generationen ausstrahlt.

Stohmann.

Liebig's Beziehungen zur Thierchemie.

Es war im Jahre 1842, als Liebig durch seine Schrift: „Die Thierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ den ersten Baustein zu einer wissenschaftlichen physiologischen Chemie legte und damit die gesammte Physiologie in eine neue Bahn lenkte.

Wohl hatten schon Paracelsus, dieses ewig denkwürdige Gemisch von Genie und Charlatan, ebenso wie seine Nachfolger den Satz aufgestellt, dass der Lebensprocess hauptsächlich als ein chemischer zu betrachten sei und damit die Medicin auf die Chemie verwiesen, allein Männer wie Keppler, Galiläi, Torricelli, die durch ihre exacte Methode so mächtig fördernd auf die Physik und Astronomie einwirkten, waren für die Chemie noch nicht geboren. Auch in dem langen Zeitalter der phlogistischen Theorie, welches Liebig mit vollem Recht als einen Sieg der Philosophie über die roheste Experimentirkunst bezeichnet, war von einer physiologischen Chemie wenig oder gar nicht die Rede.

Erst mit Lavoisier sollte für unsere junge Wissenschaft ein neuer Tag anbrechen. Die groben Misbräuche, welche die Iatrochemiker mit chemischen Processen getrieben, hatten die Bedeutung der Chemie für die Medicin bei den Aerzten des 18. Jahrhunderts sehr in Miscredit gebracht. Als aber Lavoisier's Genius die vollständige Analogie zwischen dem Athmungs- und Verbrennungsprocess erkannte, da konnten die Mediciner den Einfluss der Chemie auf ihre Wissenschaft nicht mehr in Abrede stellen.

Aber noch einmal drohte eine Gefahr, durch welche die Heilkunde der Chemie wieder gänzlich hätte entfremdet werden können. Man begnügte sich nicht damit, den Sauerstoff als nothwendigste Bedingung des Lebens erkannt zu haben, nein, aus einem Ueberschuss oder Mangel an Sauerstoff suchte man die Ursachen der Krankheiten zu erklären, ja andere erhoben den Sauerstoff sogar zum Princip der Lebenskraft selbst. Es fehlte daher zu Anfang des 19. Jahrhunderts nicht an Theorien, die alle Lebenserscheinungen aus dem Gesichtspunkte eines chemischen Materialismus zu erklären versuchten.

Diese Richtung erhielt ein Gegengewicht durch die Entdeckung des Galvanismus; die Chemie trat eine zeitlang in den Hintergrund, die merkwürdigen Wirkungen des galvanischen Stroms auf den lebenden wie todten Organismus, welche nicht ohne Grund das Erstaunen von ganz Europa wach riefen, entthronten die Nervenflüssigkeit. Man schmeichelte sich, wie Arago sagt, das physische Agens gefunden zu haben, welches die äusseren Eindrücke dem Sensorium zuführt, welches bei den Thieren die meisten Organe unter den Befehl der Seele stellt. Aber auch diese Träumereien waren nicht von langer Dauer, wir wissen, wie Volta's strenge Forschungsmethode das ganze Phantasiegebäude zertrümmerte.

Die Thierchemie konnte den raschen Fortschritten, welche die Chemie auf fast allen ihren anderen Gebieten machte, nachdem Lavoisier die quantitative Methode geschaffen, nicht so schnell folgen. In den Schwierigkeiten

derartiger Untersuchungen liegt wohl mit der Hauptgrund, dass die Zoochemie lange hinter den andern Theilen unserer Wissenschaft zurückblieb. Die Forschungsmethode war überwiegend eine qualitative; die Physiologie konnte von diesen Arbeiten der Chemiker wenig Gebrauch machen. Erst als man lernte, in der Thierchemie die Wage zu gebrauchen, als Lavoisier den Athmungsprocess mit der Wage in der Hand verfolgte, erst als er und Laplace die Ansicht aussprachen, dass die animalische Wärme wenigstens grösstentheils von der Wärmeentwicklung herrühre, welche durch Umwandlung des Sauerstoffs in sog. fixe Luft beim Athmen erzeugt werde, da war die Bahn gebrochen. Jetzt wurden auch in der Thierchemie quantitative Bestimmungen die Grundlage der Forschungen, und die sich bald häufenden Resultate mussten nothwendig abermals zu Versuchen führen, die Prozesse der Respiration und Ernährung vom chemischen Standpunkte aus zu studiren.

Aber die Chemie blieb bei der Erforschung des Thierkörpers nicht stehen, das Leben der Pflanze musste ebenfalls die Geister auf sich ziehen und neben Lavoisier dürfen die Namen Priestley, Senebier, Ingenhous und de Saussure nicht unerwähnt bleiben.

Auf dem Felde der Thierchemie sehen wir zu Ende des vorigen und zu Anfang dieses Jahrhunderts Vauquelin, Fourcroy, Proust, Chevreul, Dumas, Prévost, L. Gmelin, Tiedemann und namentlich auch von 1806 an, Berzelius thätig. Des letzteren Arbeiten über Blut und Galle, seine Entdeckung der Milchsäure in verschiedenen thierischen Säften waren für die Entwicklung der Thierchemie von nicht geringer Bedeutung. Im Jahre 1823 schrieb Wöhler seine interessante und wichtige Arbeit über die Veränderungen, welche dem Organismus einverleibte Körper in der Blutbahn erleiden; er hatte die Entdeckung gemacht, dass neutrale Salze organischer Säuren im Organismus in kohlen-saure verwandelt werden und in dieser Form wieder zur Ausscheidung gelangen. 1828 lehrte Wöhler die künstliche Darstellung des Harnstoffs,

wodurch dem strengen Vitalismus eine tödtliche Wunde versetzt wurde. Die classische Arbeit von Wöhler und Liebig über die Harnsäure fällt in das Jahr 1830, und um diese Zeit sehen wir auch Mulder auf dem Felde der Thierchemie mit bestem Erfolge thätig.

Eine vollständige Uebersicht der auf dem Gebiete der Thierchemie bis zum Jahre 1840 gewonnenen Resultate finden wir im 9. Bande von Berzelius Lehrbuch der Chemie. Allein vergleichen wir hiermit die physiologischen Schriften damaliger Zeit, so nehmen die Errungenschaften der Zoochemie hier noch einen untergeordneten Platz ein. Die physiologische Chemie, wie sie heute da steht, existirte noch nicht, sie ist ja ein Grenzgebiet, ihre Zwecke sind physiologische, ihre Methoden dagegen sind chemische, letztere kennt aber die Physiologie noch nicht.

„Wie erforscht man die Ursachen und Bedingungen des Lebens? Welche Methoden muss man bei Erwerbung dieser Kenntnisse befolgen?“ So fragt Tiedemann¹⁾ im Jahre 1830. Und welche Antwort giebt er? „Die Physiologie wird wie jede Erfahrungswissenschaft durch sinnliche Wahrnehmung und durch Nachdenken begründet und lässt bei ihrer Bearbeitung zwei Methoden zu, eine empirisch-historische und eine theoretische, dogmatische oder philosophische.“ Die Chemie findet bei Tiedemann als eine wichtige Hilfswissenschaft, ebenso wie die Physik, Anerkennung. Aber der Schrecken, den die iatrochemische Schule hervorgerufen, ist auch bei ihm noch nicht überwunden. „Man hüte sich, das Leben selbst aus chemischen Gesetzen erklären zu wollen. Die mit dem Leben verbundenen Mischungsveränderungen stehen alle unter der Herrschaft der Kräfte der organischen Körper. Dieses darf niemals von den Physiologen ausser Acht gelassen werden.“²⁾ So Tiedemann im Jahre 1830 und schon 1823 hatte Wöhler gezeigt, dass Salze organischer Säuren

¹⁾ Physiologie des Menschen. 1830. 1, 8.

²⁾ A. a. O. S. 35.

im Organismus ebenso in Kohlensäure verwandelt werden, wie in den Tiegelein der Chemiker. Auf diese wichtigen Fingerzeige, ebenso wie auf die im Jahre 1828 erfolgte künstliche Darstellung des Harnstoffs, nimmt die Physiologie von 1880 noch keine Rücksicht. Und selbst 10 Jahre später, im Jahre 1840, finden wir in den physiologischen Schriften die Chemie noch nicht derartig gewürdigt, wie sie es wohl schon verdiente. Prout hatte die Nahrungsmittel auf die drei Bestandtheile der Milch, Casein, Zucker und Fett, zurückzuführen versucht. Mit einer solchen, aus dem chemischen Verhalten mit Nothwendigkeit hervorgehenden Gruppeneintheilung erklärt sich aber 1840 Burdach¹⁾ nicht einverstanden. „Uns kommt es mehr darauf an — sagt er — in den ihnen gemeinschaftlich zukommenden Merkmalen ihren Begriff aufzufassen“ und als solche führt er unter Anderem an: „Sie verhalten sich indifferent gegen den Organismus d. h. sie verursachen keine bemerkbaren Veränderungen in dessen Mischungsverhältnissen und Lebensthätigkeiten, bewirken keine hervorstechende Erregung eines einzelnen Systems und führen nie eine chemische Zersetzung herbei. Auch zeigen sie sich der chemischen Indifferenz, wie sie im Wasser erscheint, meist nahe stehend, jedoch mit einigem Uebergewicht des Basischen.“

Das Athmen ist nach Burdach,²⁾ seiner Materialität nach genommen, ein gemeinartiger, d. h. weder dem Organismus, noch dem Leben, noch bestimmten Organen eigenthümlicher Hergang. Das Wasser athmet, weil es Gase aus der Atmosphäre absorbirt, Quarzsand, Gyps, Kalk etc. athmen, weil sie Luft zu verdichten im Stande sind. Abgestorbene organische Stoffe — Pflanzen — und Thierleichen athmen, weil sie Sauerstoff absorbiren und Kohlensäure ausstossen.

Unter den Lebenskräften spielt die Wärme bei Burdach³⁾ eine wichtige Rolle. Sie wird überall erzeugt,

¹⁾ Die Physiologie als Erfahrungswissenschaft. G, 207. (1840).

²⁾ A. a. O. S. 485 etc.

³⁾ A. a. O. S. 540 etc.

wo nur Leben sich regt, aber sie ist nicht identisch mit dem Lebensprincipe, auch wird sie nicht allein durch die Lebenskraft erzeugt. Freilich liegt ihr Wesen im Begriffe des Lebens, aber sie kann vom Leben nicht anders als durch Vermittelung der allgemeinen Weltkräfte hervorgebracht werden. Sie zeigt sich als die aus dem Conflict mit Contractionskraft frei hervortretende Expansivkraft. Sie wird durch allerlei Contraction setzende Verhältnisse hervorgerufen, mechanisch, chemisch, auch dynamisch, durch die hemmende Wirkung des Erdkörpers gegen das Sonnenlicht und durch den Conflict von positiver und negativer Electricität, deren Indifferenzirung erschwert ist.

Auch auf dem Gebiete der Pflanzenphysiologie ist zu dieser Zeit der Schleier noch nicht gelüftet. Tiedemann¹⁾ spricht von einem, einer jeden Gewächsart eigenthümlichen Nahrungssaft, welchen die Ernährungsgefäße den sich bildenden und nährenden Theilen zuführen und der als roher Nahrungssaft, von der Aussenwelt mittelst Einsaugung aufgenommen wird. Ueber die in den Pflanzengebilden bei der Ernährung vorgehenden materiellen Veränderungen, kann die Chemie nach Tiedemann²⁾ selbstverständlich keinen Aufschluss geben, eben weil sie als Wirkungen des Lebens ausser dem unmittelbaren Bereiche der Chemie liegen. Ebenso kann Tiedemann auch denjenigen Physiologen und Chemikern nicht beistimmen, die da annehmen, dass lebende Pflanzen selbst solche Stoffe allein aus dem Wasser und der Luft unter dem Einflusse des Lichts, durch eine vitale Kraft zu erzeugen im Stande sind, welche die Chemiker als einfache oder Elementarstoffe wie Kohlenstoff, Erden und Metalle ansehen.

Im Gegensatz hierzu finden wir 10 Jahre später bei Burdach³⁾ noch alle jene wunderbaren Versuche aufgeführt, welche die Bildung der Pflanzenstoffe allein aus dem

¹⁾ Tiedemann, Physiologie des Menschen 1830. I, 362.

²⁾ A. a. O. S. 341. 342.

³⁾ A. a. O. S. 341. 342.

Wasser beweisen sollen. Und wie stellt sich Burdach diesen Versuchen gegenüber? Mit kurzen Worten sagt er: Möchten nun auch diese Beobachtungen zum Theil nicht mit der gehörigen Vorsicht angestellt worden sein, so stimmen sie doch mit den Versuchen, wo Pflanzen die ihnen eigenthümlichen Stoffe enthielten, die in dem Boden durchaus nicht vorhanden waren, in dem Resultate überein, dass die Pflanzensubstanz wesentlich nur aus dem Wasser gebildet wird.“

Das Mitgetheilte mag genügen, um zu zeigen, dass selbst im Jahre 1840 von einer wissenschaftlichen, physiologischen Chemie bei den Physiologen noch keine Rede war. Die Lehre vom Stoffwechsel, das Ineinandergreifen von Pflanzen- und Thierleben, der Kreislauf der Materie in seiner grossen Einfachheit, waren noch nicht erkannt. Wohl lag genügendes Material vor, es bedurfte nur eines kühnen Griffes, um die allmählich herangereifte Frucht zu pflücken. Liebig's scharfsinniger Beobachtungsgabe konnte die Einheit in der Vielheit nicht lange verborgen bleiben. Mit sichtender Hand wusste er die Spreu von den Körnern zu trennen, und das vorhandene Material durch geniale Anschauungen zu einem abgerundetem Bilde vom Chemismus in Thier und Pflanze zu gestalten. Seit 1839 beschäftigte ihn die Anwendung der Chemie zur Beantwortung physiologischer Fragen, und schon im Jahre 1842 war es ihm eine unumtöseliche Thatsache, dass die Physiologie mit der Chemie einst ebenso verschmelzen werde, wie die Chemie mit der Physik bereits verschmolzen war.

In Giessen fehlte es an Einflüssen nicht, die Liebig's Aufmerksamkeit auf die Physiologie und ihre Behandlungsweise lenken mussten. Dort lehrte damals J. B. Wilbrand, ein Naturphilosoph von echtem Sohrot und Korn, Botanik und Zoologie, Anatomie und Physiologie. Für diesen Mann war das Mikroskop nur eine zusammengesetzte Brille, die Chemie für die Physiologie nur von sehr untergeordneter Bedeutung. Der Physiolog muss die Lehren der Chemie kennen, aber nur um klar einzusehen, dass

die Gesetze des organischen Lebens zu den Gesetzen der Chemie sich verhalten, wie die organische Natur sich zu der anorganischen verhält.¹⁾ Auf die organische Metamorphose kann der chemische Process nur störend und zerstörend eingreifen und die Säuren und Salze, die sich in den ausgesonderten Stoffen finden, sind eben nur die Folge dieses störenden Einflusses.²⁾

Die Krankheit selbst stellt den Kampf des chemischen Processes mit dem organischen Lebensprocesse dar, erst nach dem Tode tritt ersterer vollkommen ein und es bilden sich nun neue Stoffe, die während des Lebens nicht vorhanden waren.³⁾ Die Athmung ist eine ins Individuelle fortgesetzte, und aus dem Stoffe der Erde, der Luft und dem Wasser hervortretende, oder vielmehr mittelst dieser Elemente gesetzte Sonnenfunction.⁴⁾ Der s. g. Sauerstoff — die Reinheit der Luft — ist nicht das Belebende beim Athmen, sondern nur der Lichtgehalt der Luft kann es sein, der ins Athmen die Belebung setzt.⁵⁾ Daher beruht der Unterschied zwischen arteriellem und venösem Blut auch nicht auf dem geringen Unterschied im Sauerstoffgehalt; da aber dennoch ein Unterschied existirt, so setzt dieser eine innere Verwandlung ausser Zweifel.⁶⁾

Doch genug der Blumenlese. Ist es zu verwundern, dass Liebig mit seiner exacten Forschungsmethode zunächst gegen diese Behandlungsweise der Physiologie, die nach Wilbrand, — nur das Resultat aus der Philosophie im Kreise der Naturkunde und aus der Naturkunde ist — seine Waffen richtete?

„Es kann nur in der Methode, nur in ihrer Untersuchungsweise liegen, — schreibt er in der Vorrede der ersten Auflage seiner Thierchemie 1842 —, dass seit einem halben Jahrhundert in Beziehung auf eine tiefere Einsicht

¹⁾ J. B. Wilbrand, Allgemeine Physiologie 1833. S. 6.

²⁾ A. a. O. S. 8.

³⁾ A. a. O. S. 8 u. 49.

⁴⁾ A. a. O. S. 54.

⁵⁾ A. a. O. S. 56.

⁶⁾ A. a. O. S. 62.

in die Functionen der wichtigsten Organe, der Milz, der Leber und zahlreichen Drüsen, von den Physiologen so wenig neue feststehende Wahrheiten gewonnen worden sind, und sicher wird die unvollkommene Bekanntschaft mit den Forschungsmethoden der Chemie das Haupthinderniss bleiben, was den Fortschritten der Physiologie entgegen steht, der Hauptvorwurf, den sie nicht zu beseitigen vermag. „Die Physiologie hat zwei Grundlagen, die physiologische Physik, deren Grundlage die Anatomie ist und die physiologische Chemie, die sich auf die Thierchemie stützt; durch die Verschmelzung beider wird eine neue Wissenschaft hervorgehen, eine eigentliche Physiologie, die sich zu der Wissenschaft, die gegenwärtig diesen Namen trägt, verhalten wird wie die heutige Chemie zu der des vorigen Jahrhunderts.“¹⁾

Die Physiologie muss daher auch die Forschungsmethoden der Physik und Chemie zu den ihrigen machen, eine zusammengesetzte Erscheinung muss wie in der Chemie und Physik durch die Beobachtung vor allem andern zunächst auf einfachere zurückgeführt werden. Die ersten Fragen müssen sich stets auf die nächsten, und nicht auf die letzten Ursachen richten, von dem Bekannten geht man über zu dem Unbekannten. Wie aber in der Physiologie und Pathologie, hier wurden lange Zeit hindurch die verwickeltesten Erscheinungen zu erforschen versucht, ehe man die einfachsten kannte. „Man versuchte das Fieber zu erklären ohne den Respirationsprocess zu kennen, man erklärte die Wärmeentwicklung im thierischen Körper, ohne den Einfluss der Atmosphäre in Rechnung zu ziehen; die Functionen der Galle in der Verdauung wurde erklärt, ohne die Galle zu kennen. Daher denn der immer sich wiederholende Streit über die Ursachen des Lebens, welcher an und für sich so unerquicklich, zweck- und nutzlos ist, weil uns die allernächsten Ursachen der einfachsten Lebenserscheinungen kaum bekannt sind.“²⁾

¹⁾ Chemische Briefe, Volksausgabe 1866, S. 131.

²⁾ Chemische Briefe, Volksausgabe 1866, S. 135.

In der dritten Auflage seiner Thierchemie (1846) entwickelt Liebig darauf in einem besonderen Abschnitte „die Methode“, das gegenseitige Verhältniss der Chemie und Physik zur Physiologie und Pathologie. Der Erfolg sollte bald zeigen, wie richtig Liebig die Kreuzungspunkte beider Wissenschaften erkannt hatte. Ein einziger Blick in ein Lehrbuch der Physiologie aus den 50er Jahren zeigt, wie schnell die Physiologie die Forschungsmethoden der Physik und Chemie auch zu den ihrigen gemacht hat. Es weht ein gewaltig-anderer Geist in diesen Schriften.

Es war Liebig vorbehalten, die Ernährung der Pflanzen in ihrer ganzen Einfachheit zu erfassen, ihre Stelle im Haushalte der Natur zu erkennen und ihre Beziehungen zum Thierkörper in das klarste Licht zu stellen. „Ich erinnere mich — so erzählt er uns an seinem Lebensabende¹⁾ — vor Jahren auf einem Spaziergange auf dem Wege von Berchtesgaden an den Königssee durch eine sehr einfache Beobachtung zum Abschluss über den Ursprung des Kohlenstoffs in den Pflanzen gelangt zu sein. Ueber die Quelle desselben herrschte damals eine grosse Verwirrung und es war schwer über den Humus hinwegzukommen. An dem erwähnten Wege ist der Beweis, dass der Kohlenstoff der Pflanzen nur von Kohlensäure stammen kann, von der Natur selbst gegeben. Man sieht dort von dem umgebenden Gebirge herabgestürzte Felsstücke mit Bäumen von 30—40 Fuss Höhe bewachsen, deren Wurzeln in die feinen Felsspalten eingeklammert, nur mit Moos und kaum mit einer ein paar Linien hohen Schicht Erde bedeckt sind, die sich durch den Staub darauf angesammelt hat. Von einer Zufuhr von Kohlenstoff durch Humus konnte bei dieser Vegetation nicht die Rede sein. — An Thatsachen ähnlicher Art, in welchen sich die Ernährungsgesetze offenbaren, fehlt es nicht, man muss nur den guten Willen, sie zu sehen, haben.“

Wahrlich in dem bekannten Versuche von van Hel-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 210.

mont¹⁾ mit dem Weidenzweige, der in 5 Jahren 150 Pfd. an Gewicht zugenommen hatte, während die Erde, worin er gewachsen, nur eine Abnahme von 2 Unzen zeigte, steht schon dieselbe Wahrheit geschrieben, durch deren Entdeckung **Liebig** unsterblich geworden ist. Seinem Scharfblicke konnten, nachdem er die ersten Quellen der Nahrung der Pflanzen in der unorganischen Natur gefunden, nachdem er genaue Untersuchungen über die thierischen Nahrungsmittel und die thierischen Ausscheidungen angestellt, die verbindenden Fäden nicht mehr verborgen bleiben. Der Vorhang musste fallen und der Kreislauf des Stoffs, der ewige und unveränderliche, stand in seiner ganzen grossartigen Einfachheit, klar und unumstösslich wahr, vor seiner Seele. Es waren bedeutungsvolle Jahre, die ersten vierziger! 1840 erschien **Liebig's Chemie** in ihrer Anwendung auf **Agricultur und Physiologie**; 1842 folgte seine **Thierchemie**, beide Werke bilden zusammen ein Ganzes, die Lehre vom Stoffwechsel, die Lehre von den Beziehungen zwischen der organischen und unorganischen Natur, die Lehre von der Ewigkeit der Materie. Aber in demselben Jahre (1842) erschien auch **Dr. Mayer's** erste Abhandlung über die Erhaltung der Kraft, über die Beziehungen zwischen Wärme und Kraft und mit solchen Erweiterungen unserer Erkenntniss musste die Physiologie rasch einen ungeahnten Aufschwung nehmen.

Es würde zu weit führen, wollte ich auf den reichen Inhalt seiner **Thierchemie** detaillirt eingehen, aber einige Punkte dürfen nicht unerwähnt bleiben. **Liebig** erklärt hier mit Bestimmtheit die Wechselwirkung der Bestandtheile der Speisen und des durch die Blutcirculation im Körper verbreiteten Sauerstoffs, als die Quelle der thierischen Wärme. Er theilt die Nahrungsmittel ein in plastische und sog. **Respirationsnahrungsmittel**. Er erklärt die **Fettbildung** im Organismus aus den genossenen **Kohlehydraten**.

Lavoisier war wohl der erste, welcher die thierische

¹⁾ Kopp's Geschichte d. Chem. 1, 120.

Wärme als Folge eines Verbrennungsactes aufzufassen versuchte, aber er legte den Herd der Oxydation allein in die Lunge, er führte die Wärme allein auf die Respiration zurück und verwies damit den ganzen Vorgang in zu enge Grenzen. Seine Ansichten fanden bei den Physiologen wenig Anklang. Man schrieb die Wärme später den Wirkungen des Nervensystems zu, eine Annahme, die Liebig mit den Worten zurückweist¹⁾:

„Wenn man damit einen Stoffwechsel als Folge der Nerverwirkungen ausschliesst, so will dies nichts anderes sagen, als das Vorhandensein einer Bewegung, die Aeusserung einer Thätigkeit hervorgehen zu machen aus dem Nichts. Allein aus Nichts kann keine Kraft, keine Thätigkeit entstehen.“

Ebenso steht es mit der Annahme, dass durch die Contraction der Muskeln Wärme erzeugt wird, ja man ist so weit gegangen, einen Theil der thierischen Wärme den mechanischen Bewegungen im Körper zuzuschreiben. Können denn aber Bewegungen entstehen ohne einen bestimmten Aufwand von Kraft, welche in Bewegung übergeht? Durch was aber wird hier diese Kraft erzeugt? Liebig²⁾ giebt darauf eine ganz bestimmte Antwort: „Die einzige bekannte und letzte Ursache der Lebensthätigkeit im Thier sowohl wie in der Pflanze ist ein chemischer Process; schliessen wir ihn aus, so stellen sich die Lebensäusserungen nicht ein, oder sie hören auf, wahrnehmbar zu sein; hindern wir die chemische Action, so nehmen die Lebenserscheinungen andere Formen an.“

Freilich hat diese so bestimmt ausgesprochene Ansicht vielen Widerspruch hervorgerufen, aber wir können sagen, nur zur Förderung unserer Wissenschaft, denn alle geführten Discussionen, alle angestellten Versuche haben zu dem Resultat geführt, dass für die thierische Wärme keine andere Quelle als der Stoffwechsel, der Chemismus im Organismus, zu finden ist.

¹⁾ *Thierchemie* 3. Aufl. S. 37.

²⁾ *A. a. O.* S. 39 u. 41.

Wollten wir aber den Wärmeeffect der einzelnen Nahrungsmittel aus ihrer Verbrennungswärme berechnen, so würden wir zu ganz falschen Resultaten gelangen. Wir müssen zunächst den Stoffwechsel in seiner ganzen Mannigfaltigkeit kennen, denn die Wärmemengen, die z. B. der Rohrzucker liefert, müssen verschieden sein, je nachdem wir ihn direkt verbrennen oder ob er zuvor den ganzen Stoffwechsel durchläuft, obgleich ja in beiden Fällen die letzten Endproducte dieselben sind. Mit Recht tritt daher auch Liebig¹⁾, in seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand der Ansicht Frankland's entgegen, welcher aus der Verbrennungswärme der verschiedenen Nahrungsmittel auf ihre Fähigkeit zur Erzeugung von Muskelkraft schliessen will.

So einfach liegt die Sache denn doch nicht, der Stoffwechsel ist denn doch nicht dem Verbrennen unter dem Kessel einer Dampfmaschine zu vergleichen. Lassen wir den Rohrzucker zunächst vergähren, oxydiren wir dann den Alkohol zu Essigsäure, Aldehyd zu Ameisensäure, Essigsäure endlich zu Kohlensäure und Wasser, so werden die hierbei frei werdenden Wärmemengen andere sein als die, welche der Rohrzucker durch direkte Verbrennung liefern würde, und sicherlich hat die allmähliche Umsetzung des Zuckers im Organismus, wie dieselbe auch sein mag, mit der ersten Art der allmählichen Verbrennung mehr Aehnlichkeit als mit dem Verbrennen unter dem Kessel einer Dampfmaschine. Mit Recht sagt daher Liebig²⁾, „Bei Bestimmungen der Verbrennungswärme kommt sehr viel auf die Verbrennungsarbeit an; wenn ein Theil derselben zur Aufhebung von Widerständen verbraucht wird, so tritt dieser Theil nicht in der Form von Wärme auf.“

Im Jahre 1838 schrieb Mulder³⁾: „Die Pflanzenfresser geniessen ähnliche Nahrung wie die Fleischfresser; sie geniessen beide Eiweissstoff, jene von Pflanzen, diese von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 178 etc.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 172.

³⁾ J. Moleschott. Kreislauf d. Lebens. 1852. S. 93.

Thieren; der Eiweissstoff ist aber für beide gleich.“ Mit dieser wichtigen Entdeckung musste die ganze Lehre von der Ernährung eine neue Richtung annehmen.

Auf Grund einer Anzahl von Analysen der pflanzlichen und thierischen Eiweisskörper sprach Liebig nicht allein die Aehnlichkeit, sondern auch die Gleichheit aller dieser Substanzen aus, wogegen sich allerdings Mulder und Berzelius, als gegen etwas Unerwiesenes erklärten.

Allein wenn auch das Molekül der Eiweisskörper bis auf den heutigen Tag noch nicht feststeht, wenn sich auch Liebig's Ausspruch, alle Eiweissstoffe seien identisch, wenn sich auch Mulder's Proteintheorie nicht bewahrheitet hat, wer bezweifelt den wichtigsten von Liebig zuerst ausgesprochenen Satz: „dass der Thierkörper sein Blut nur der Form nach schaffen kann.“¹⁾

„Der Thierkörper ist ein höherer Organismus, dessen Entwicklung mit der Aufnahme der zusammengesetzten Producte des vegetabilischen Lebens beginnt. In der unendlichen Reihe von Verbindungen, welche mit den Nahrungsstoffen der Pflanzen, mit Kohlensäure, Ammoniak und Wasser anfängt, bis zu den zusammengesetztesten Bestandtheilen des Gehirns im Thierkörper, finden wir keine Lücke, keine Unterbrechung. Der erste Nahrungsstoff des Thiers ist das Product der schaffenden Thätigkeit der Pflanze.“²⁾

Eine heftige Discussion rief die Liebig'sche Lehre, der Thierkörper könne Fett aus den Kohlehydraten erzeugen, zwischen Liebig einerseits und Boussingault, Dumas und Payen andererseits hervor, deren Hauptergebniss die Bestätigung des Liebig'schen Satzes war.³⁾

„Als Liebig's glänzendste That für die Lehre vom Stoffwechsel — schreibt Moleschott⁴⁾ im Jahre 1852 — ist es mir immer erschienen, dass er die Fettbildung im

¹⁾ *Thierchemie* 3. Aufl. S. 60.

²⁾ A. a. O. S. 60, 61.

³⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 45, 112. 48, 126. 41, 241.

⁴⁾ *Kreislauf d. Stoffe* 1852 S. 109.

Thierkörper kennen lehrte. Das Mulder'sche Gesetz der Bereitung von Eiweiss in den Pflanzen und das Liebig'sche Gesetz der Fettbildung sind zwei Errungenschaften, die allein schon im Stande sind, dem Jahrhundert einen würdevollen Platz in der Geschichte der Naturforschung zu sichern.“

Noch in seiner letzten Arbeit bekämpft Liebig¹⁾ die neue Annahme, dass das Fett ein Spaltungsproduct des Albumins sei, und dass der Milchzucker in der Milch in Folge einer Oxydation aus dem Fette entstehen könne. „Was wir mit Bestimmtheit wissen — sagt er²⁾ — ist, dass bei den Pflanzenfressern Albumin und Kohlehydrat zusammen wirken müssen, um Fett zu erzeugen; ob aber das stickstofffreie Spaltungsproduct, welches zu Fett wird, von dem Eiweiss oder den Kohlehydraten stammt, dies mit Bestimmtheit auszumitteln, halte ich nicht leicht für möglich. Man muss bei derartigen Untersuchungen die Natur der Thiere in Rechnung nehmen, und nicht ohne Weiteres voraussetzen, dass die Vorgänge in einem Pflanzenfresser die gleichen sind, wie die in dem Körper eines Fleischfressers.“)

In der ersten und zweiten Auflage der Thierchemie finden wir zwei Abschnitte, die in neuerer Auflage nicht wieder erschienen sind: „Der chemische Process der Umsetzung der Gebilde“³⁾ und „Die Bewegungserscheinungen im Thierkörper“.⁴⁾ In dem ersten geht Liebig von der unbestrittenen Wahrheit aus, dass alle stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thierkörpers, so verschieden sie auch in ihrer Zusammensetzung sich darstellen mögen, vom Proteïn abstammen; die Entwicklung des jungen Thieres im Hühnerei spricht ja klar dafür. Er hebt ferner hervor, dass der Verdauungsact unabhängig ist von der Lebenthätigkeit, dass er vor sich geht in Folge rein chemischer Actionen, ganz ähnlich den Processen, die man mit Gäh-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 316 etc.

²⁾ A. a. O. S. 225.

³⁾ Thierchemie 2. Aufl. S. 95.

⁴⁾ A. a. O. S. 177

rung, Fäulniss und Verwesung bezeichnet, denn alle gährungswidrig wirkenden Stoffe stören auch die Verdauung.

Auf diese Thatsachen gestützt, versucht Liebig darauf eine analytische Entwicklung der im Thier-Organismus vorgehenden Haupt-Methamorphosen. Denn wenn es wahr ist, dass aus dem Blute oder den Bestandtheilen des Blutes alle Theile der Thierkörper entwickelt und gebildet werden, dass die vorhandenen Organe in jedem Zeitmomente des Lebens sich durch den zugeführten Sauerstoff in neue Verbindungen umsetzen, so müssen die Secrete des Thierkörpers nothwendig die Producte der umgesetzten Gebilde enthalten.

Er selbst legt seinen Formeln keinen höheren Werth bei, als sie nach dem damaligen Stande der Chemie haben können; sie sollen auch nur als Anknüpfungspunkte dienen, sie sollen nichts anderes sein, als die ersten Versuche zur Auffindung des Wegs, der eingeschlagen werden muss, um das vorgesteckte Ziel zu erreichen, „und dieses Ziel, nach dem wir streben, es kann und muss erreichbar sein.“¹⁾

Jetzt nun, wo die organische Chemie so bedeutende Fortschritte gemacht, wo die zoochemische Analyse ausgebildet ist, und der Pettenkofer'sche Respirationsapparat erlaubt, die Einnahmen und Ausgaben durch Haut und Lunge quantitativ zu bestimmen, jetzt sehen wir eine Reihe unserer besten Kräfte auf jenem Wege thätig, den Liebig's Forscherblick vor 30 Jahren als den allein zum Ziele führenden bezeichnet hat.

Auch der Abschnitt über die Bewegungserscheinungen im Thierkörper ist in neuer Auflage nicht wieder erschienen. In seinem 67. Lebensjahre kommt Liebig²⁾ noch einmal auf diesen Gegenstand zurück; er weist die Ansichten von Frankland und Anderen über die Quelle der Muskelkraft zurück: „hat diese Kraft im Muskel selbst ihren Sitz, so entsteht sie nicht durch Verbrennung, ähnlich wie in einer Dampfmaschine, sie kann dann nur die Folge

¹⁾ Thierchemie 2. Aufl. S. 131.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 153, 157.

eines Umsatzes, d. h. einer im Innern des Muskels, in seinen beweglichen Theilen vorhandenen Bewegung sein.“¹⁾ „Die Pflanze ist ein Magazin von Sonnenkraft, die sich in ihren Theilen während ihrer Entwicklung gesammelt hat und diese in den Nährstoffen der Thiere aufgespeicherte Kraft kommt im Thierleibe wieder zur Aeusserung und es sind ihre mannigfaltigen Wirkungen, welche alle Erscheinungen des thierischen Lebens in sich einschliessen und bedingen; die Ermittlung ihrer Gesetze sollte vor allem Anderen die Forschung beschäftigen.“²⁾ Und wiederum lenkt er, wie vor 30 Jahren, die Aufmerksamkeit auf die hohe physiologische Bedeutung der Producte des regressiven Stoffwechsels, des Kreatins, Hypoxanthins, der Inosinsäure etc. Er beruft sich auf die unverkennbaren Wirkungen der Fleischbrühe, des Fleischextractes, die ja seit Jahrhunderten den Aerzten wohl bekannt sind. „Es ist unmöglich mit diesen Stoffen das Eiweiss in seinen Functionen zu vertreten, aber es kommt ihnen eine Wirksamkeit zu, ohne vom Eiweiss begleitet zu sein; es sind Arbeit ersparende und in gewisser Richtung Kraft erhöhende Nährstoffe.“³⁾

Allein Liebig's Bedeutung für die Physiologie und Pathologie liegt nicht allein darin, dass er mit bewunderungswürdiger Geistesschärfe die Aufgaben darlegte, welche der physiologischen Chemie zunächst zur Bearbeitung obliegen, und die Methoden bezeichnete, nach welchen allein brauchbare Resultate zu erzielen sind, dass er den Zusammenhang zwischen Thier und Pflanze zu einem abgerundeten Bilde gestaltete, dass er die Lehre von der thierischen Wärme und der Fettbildung im Organismus begründete, dass er noch im späten Alter die Frage nach den Quellen der Muskelkraft von einer allzu einseitigen Auffassung ablenkte, nein auch mit werthvollen Experimentaluntersuchungen, die theils er selbst ausführte, theils

¹⁾ A. a. O. S. 179.

²⁾ A. a. O. S. 213.

³⁾ A. a. O. S. 207.

von seinen vielen Schülern ganz in seinem Sinne ausgeführt wurden, hat er die physiologische Chemie bereichert.

Durch seine wahrhaft classische Untersuchung des Muskelsaftes im Jahre 1847¹⁾ lenkte er zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen auf die Producte des regressiven Stoffwechsels, auf deren physiologische Bedeutung er noch an seinem Lebensabend so grosses Gewicht legte. Mit dieser Arbeit lieferte er den schlagenden Beweis, dass auch die thierischen Säfte und Gewebe einer exacten Untersuchung unterworfen werden können, und welche reichen Früchte auf diesem kaum betretenen Gebiet zu pflücken sind. Wie vielen der später von seinen Schülern und Andern ausgeführten Untersuchungen der Leber, der Milz, des Gehirns, der Nieren etc. liegt seine Methode zu Grunde. Die zoochemische Analyse beschenkte er mit der vortrefflichen Methode zur Harnstoffbestimmung, wodurch es thatsächlich erst möglich wurde, ausgedehnte Studien über den Stoffwechsel anzustellen. Welche Wohlthat hat er der Menschheit erwiesen durch die von ihm ins Leben gerufene Fabrikation des Fleischextractes! Welch herrliches Geschenk für Recouvalescenten ist seine mit Salzsäure bereitete Fleischsuppe aus rohem Fleisch! Wie gerne nehmen die Säuglinge seine in der Zusammensetzung der Muttermilch so ähnliche Kindersuppe. Möchten doch unsere Frauen bald lernen, neben dem Kochlöffel auch das Thermometer zu gebrauchen, damit dieses herrliche Geschenk unsres grossen Meisters bald der Nation in Fleisch und Blut übergeht, damit ihn überall, in jeder Haushaltung wo Kinder sind, die Anerkennung zu Theil wird, welche Liebig's Kindersuppe leider bis jetzt nur bei wenigen einsichtsvollen Müttern gefunden hat. — Liebig's durchdringender Geist riss ein ganzes Zeitalter mit sich fort. Man könnte ihm Paracelsus Worte in den Mund legen: „Mir nach und ich nicht euch, mein ist die Monarchie“.

Neubauer.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 62, 257.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1873.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge

Band 7 und 8.

Sachregister.

A.

Acrylsäure, Beiträge zur Feststellung ihrer Lagerungsformel (Linnemann) 8, 337.
Aetherschwefelsäure Salze (Berthelot) 7, 258.
Aethylamyl (Grimshaw) 8, 202.
Affinität, über einige eigenthümliche Erscheinungen der chemischen A. (Millon) 7, 269.
Albuminate, über Bestimmung des Stickstoffgehalts der A. (Seegen und Nowak) 7, 200.
Aldol, neue Untersuchungen über das A. (Wurtz) 7, 318.
Alkoholbestimmungen, vergleichende A. (Kraft) 7, 228.
Allophansäureäther, Darstellung des geschwefelten A. (Peitzsch und Salomon) 7, 477.
Allophansäureäther, neue Darstellungsweise desselben (Amato) 8, 414.
Allylverbindungen und Acrylsäure,

Beiträge zur Feststellung ihrer Lagerungsformeln (Linnemann) 8, 337.

Amido- und Diazophenolsulfosäuren (Bennowitz) 8, 60.
Ammoniak, maassanalytische Bestimmung desselben in seinen Salzen (Rüdorff) 8, 134.
Amylalkohol, über einen neuen A. (Bakhoven) 8, 272.
Anthrapurpurin (Perkin) 8, 241.
Arsen, über die Einwirkung des Schwefels auf A. (Golis) 8, 89.
Arsenige Säure, über die Löslichkeit derselben in Wasser (Buchner) 8, 234.
Asparagin ähnliche Substanz im Wickensamen (Ritthansen) 7, 374.
Aurin, über das A. (Dale und Schorlemmer) 8, 146.

B.

Bariumalkoholat, über B. (Berthelot) 8, 22.

- Basalt, über den B. und Hydro-
taehylit von Rossdorf bei Darm-
stadt (Peterson) 7, 158.
- Bemerkungen zur Berthelot's
Abhandlung über ätherschwefel-
saure Salze (Kolbe) 7, 266.
- Bemerkungen zu Wurtz's Ab-
handlung über das Aldol (Kolbe)
7, 327.

Bemerkungen zu Berthelot's Ab-
handlung „über Darstellung der
Propionsäure mittelst Kohlen-
oxyd und über Bariumalkoholat“
(Kolbe), 8, 27.

Benzolkörper, zur Constitution der-
selben (Peterson) 7, 82.

Bleibkalk, über das Wesen dessel-
ben (Göppner) 7, 441.

Blutlösungen, über Einwirkung des
Zinks auf dieselben (Struve)
7, 346.

Brunnen, Verunreinigung eines B.
durch die Abfälle einer Gas-
anstalt (Fischer) 8, 123.

Butylabkömmlinge, Untersuchun-
gen über neue B. (Cahours)
8, 395.

C.

Carl's-Quelle zu Bad Helmstedt,
Analyse derselben (Fresenius)
7, 191.

Chlor, über die Einwirkung des
Lichtes auf freies C. (Budde)
7, 378.

Chlorkohlensäureäther, über ge-
schwefelte C. (Salomon) 7, 262.

Cinchonin, über C. und verwandte
Verbindungen (Zorn) 8, 279.

Citraconsäure, Elektrolyse derselben
(Aarland) 7, 142.

Citronensäure, über die Einwirkung
von concentrirter Chlorwasser-
stoffsäure auf C. in höherer Tem-
peratur (Hergt) 8, 372.

Constitution, Beitrag zur Frage
über die chemische C. einiger
Glycerinderivate (Hartenstein)
7, 295.

Constitution, chemische, einiger
neuer Uranminerale (Winkler)
7, 1.

Constitution, über die chemische C.
der elementaren Moleküle (Kolbe)
7, 119.

Corallin (Comaille) 8, 161.

Cyanamid (Drechsel) 8, 397.

Cyankohlensäureäther, über einige
Derivate desselben (Weddige)
7, 79.

Cymolmercaptan, über C. und Ver-
suche zur Aufklärung der Con-
stitution des Thymols (Bechler)
8, 167.

D.

Diallylverbindungen, über die D.
(Henry) 8, 54.

Diazophenolsulfosäuren (Benne-
witz) 8, 50.

Dioconsäure und ihre Salze (Hergt)
8, 386.

E.

Eiweisskörper, über Bestimmung
des Stickstoffs der E. mittelst
Natronkalk (Ritthausen) 8, 10.

Eiweisskörper, Untersuchungen über
Verbindungen der E. mit Kupfer-
oxyd (Ritthausen und Pott)
7, 361.

F.

Filtervorrichtung, über eine sehr
einfache, rasch arbeitende F.
nach Bunsen'schem Princip
(Fleischer) 7, 75.

Flussspath und Schwespath, künst-
liche Darstellung derselben
(Scheerer und Drechsel)
7, 68.

Formeln, zur Frage über die Ein-
führung der modernen chemi-
schen F. in die Mineralogie
(v. Kobell) 7, 50.

G.

Glutz, zur Erinnerung an G.
(Kolbe) 8, 426.

Glycerin, über die Derivate dessel-
ben (Henry) 8, 54.

Glycerin, über ein G. der aromati-
schen Reihe (Grimaux) 8, 126.

Glycerinderivate, Beitrag zur Frage
über die chemische Constitution
einiger G. (Hartenstein) 7,
295.

Glycolsäure, über G. (Fahlberg) 7, 329.
Guanidin, neue Synthese desselben (Delitsch) 8, 240.

H.

Heptane aus Petroleum (Schorlemmer) 8, 216.
Hygrophilit, ein neues Mineral in der Pinitgruppe (Laspeyres) 7, 278.

I.

Indium, Beiträge zur Kenntniss des I. (Roessler) 7, 14.

K.

Kaffee-Extrakt, Analyse des Nienhaus'schen K. (Wartha) 7, 376.
Kjerulfin, eine neue Mineralspecies von Bamle in Norwegen (v. Kobell) 7, 272.
Knochen, über die Metamorphose der K. (Aeby) 7, 37.
Knochen, Beiträge zur Chemie der K. (Maly und Donath) 7, 413.
Knorpel vom Haifisch, über die Zusammensetzung desselben (Peterson und Soxhlet) 7, 179.
Kohlenstoffsäuren, Untersuchung der sauerstoffreichen K. (Geuther) 8, 372.
Krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate (Hintze) 8, 251.

L.

Leadhillit und Maxit aus Sardinien, Bemerkungen über dieselben (Laspeyres) 7, 127.
Leuchten der Flammen, über die Ursache des L. (Stein) 8, 401.
Licht, über die Einwirkung desselben auf freies Chlor (Budde) 7, 376.
Liebig, zur Erinnerung an L. (Kolbe) 8, 428.
Liebig's Beziehungen zur Landwirtschaft (Stohmann) 8, 458.

Liebig's Beziehungen zur Thierchemie (Neubauer) 8, 476.

M.

Maxit und Leadhillit aus Sardinien, Bemerkungen über dieselben (Laspeyres) 7, 127.
Mechanische Trennung zusammenkrystallisirter Körper (Haushofer) 7, 147.
Mesaconsäure, Elektrolyse derselben (Aarland) 7, 142.
Milch, über das Verhalten derselben zum Lakmusfarbstoff (Vogel) 8, 187.
Monochloroitraconsäure (Gottlieb) 8, 73.
Monochloritarnsäure, über die M. (Morawski) 7, 158.
Montebrasit, über den neueren M. von Descloizeaux (Hebront) (v. Kobell) 7, 45.
Münzfrage, ein technischer Beitrag zur deutschen M. (Winkler) 7, 182.

N.

Naphtalin, über einige neue Derivate desselben (Battershall) 8, 222.
Naphtalinderivate, krystallographische Untersuchungen derselben (Hintze) 8, 251.
Natriumalkoholat, über die Einwirkung einiger Chloride auf dasselbe (Geuther und Brockhoff) 7, 101.
Nitrile, über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf aromatische N. (Weddige) 7, 99.
Nitrocarbol (Preibisch) 7, 489 und 8, 309.

O.

Orthobichlorazophenol (Schmitt und Bennewitz) 8, 1.
Oxalylharnstoff, Synthese desselben (Grimaux) 8, 408.
Oxalsäure, über Gewinnung derselben aus Sägespänen und aus Kleie so wie aus Lignose (Thorn) 8, 182.

Oxyessigsäure, über O. (Fahlberg) 7, 829.

Oxyulfocarbonsäures Amino-
niak, zur Kenntniss desselben
(Kretzschmar) 7, 474.

P.

Parabensäure, Synthese derselben
(Grimaux) 8, 408.

Paraoxybenzoesäure, Synthese der-
selben (Kolbe) 8, 386.

Petroleum, über die Heptane aus
P. (Schorlemmer) 8, 216.

Phenolparasulfosäure, Einwirkung
von schmelzendem Kali auf P.
(Lincke) 8, 48.

Phosphorchloride, über die Einwir-
kung derselben auf die Phos-
phorsäuren (Geuther) 8, 359.

Pikrinsäure, über eine Verbindung
derselben mit Essigsäureanhydrid
(Tommasi und David) 8, 332.

Propionsäure, über die Darstellung
derselben mittelst Kohlenoxyd
und über Bariumalkoholat (Ber-
thelot) 8, 22.

Proteinstoffe, über P. (Hlasiwetz
und Habermann) 7, 396.

Q.

Quellengase des Inselbades bei Pa-
derborn, und deren Verwendung
zur Inhalation (v. Meyer) 7,
181.

R.

Rhodankalium, Einwirkung von
Phosphorchlorür und von Ben-
zoylchlorid auf Rh. (Lössner)
7, 474.

Rosolsäure (Prud'homme) 8,
160.

Rückblick, chemischer auf das Jahr
1873 (Kolbe) 8, 417.

S.

Salicylsäure und Paraoxybenzö-
säure, vorl. Mittheilung (Kolbe)
8, 41.

Salpetersäure, Bestimmung dersel-

ben im Brunnenwasser mit In-
digo (Fischer) 7, 57.

Salpetric - Salpetersäureanhydrid,
über die Einwirkung derselben
auf Arsenchlorür und Borchlorid
(Geuther) 8, 364.

Sauerstoff, Bestimmung des S. in
den aus den Bleikammern ent-
weichenden Gasen (Vogt) 7,
358.

Schwefel, über die Einwirkung des-
selben aus Arsen (Gellie) 8, 89.

Schwefelsalze, über neue S.
(Schneider) 7, 214 und 8, 29.

Schwerspath und Flusspath, künst-
liche Darstellung derselben
(Seheerer und Drechsel)
7, 63.

Solanin, über S. (Bach) 7, 248.

Stahlbrunnen zu Homburg vor der
Höhe, Analyse desselben (R.
Fresenius) 7, 20.

Stickstoff, über Bestimmung des
St. der Eiweisskörper mittelst
Natronkalk (Ritthausen) 8,
10.

Stickstoffgehalt, über Bestimmung
des St. der Albuminate (Seegen
und Nowak) 7, 200.

T.

Thymol, Versuche zur Aufklärung
seiner Constitution (Boehler)
8, 167.

Tribromessigsäure (Gall) 8, 384.

Trichlorbuttersäure, über die aus
Citronensäure entstehende T.
(Gottlieb) 8, 87.

Trinkwasser, wie muss gutes T.
beschaffen sein (Reichardt)
7, 26.

Tschermakit, eine neue Mineral-
species aus der Gruppe der Feld-
späthe (v. Kobell) 8, 411.

U.

Unterchlorige Säure, qualitative
und quantitative Bestimmung
derselben neben Chlor, chloriger
Säure und Chlorsäure (Wolters)
7, 468.

W.

Wagnerit (v. Kobell) 7, 275.
Weine, über den Zuckergehalt vergohrener W. und über die optische Bestimmungsmethode desselben (Wartha) 7, 350.
Wollfett, über die Zusammensetzung desselben (Schulze) 7, 168.

X.

Xanthogensäure, über gemischte Aether derselben (Salomon) 8, 114.

Z.

Zuckergehalt, über den Z. vergohrener Weine und über die optische Bestimmungsmethode desselben (Wartha) 7, 350.

Autorenregister.

A.

- Aarland, G., Elektrolyse der Citraconsäure und Mesaconsäure 7, 142.
Aeby, C., über die Metamorphose der Knochen 7, 87.
Amato, D., neue Darstellungsweise des Allophansäureäthers 8, 414.

B.

- Bach, O., über Solanin 7, 248.
Bakhoven, G. H. B., über einen neuen Amylalkohol 8, 272.
Battershall, J. B., über einige neue Derivate des Naphtalins 8, 222.
Bechler, M., über Cymolmercaptan und Versuche zur Aufklärung der Constitution des Thymols 8, 167.
Bennewitz, über Amido- und Diazophenolsulfosäuren 8, 50.
Bennewitz, P. G. und Schmitt, B., s. Schmitt und Bennewitz.
Berthelot, über ätherschwefelsaure Salze 7, 258.
—, über die Darstellung der Propionsäure mittelst Kohlenoxyd und über Bariumalkoholat 8, 22.

- Broekhoff, F. und Geuther, A., s. Geuther und Broekhoff.
Buchner, A., über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser 8, 234.
Budde, C., über die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor 7, 376.

C.

- Ca hours, A., Untersuchungen über neue Butylalkömmlinge 8, 395.
Comaille, A., Notiz über das Corallin 8, 161.

D.

- Dale, R. S. und Schorlemmer, C., über das Aurin 8, 145.
David, H. und Tommasi, D., s. Tommasi und David.
Delitsch, G., neue Synthese des Guanidins 8, 240.
Donath, Jul. und Maly, Rich., s. Maly und Donath.
Drechsel, C., über Cyanamid 8, 327.
Drechsel und Scheerer, s. Scheerer und Drechsel.

F.

- Fahlberg, C., über Oxyessigsäure (Glycolsäure) 7, 329.
 Fischer, Ferd., Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser mit Indigo 7, 57.
 —, Verunreinigung eines Brunnens durch die Abfälle einer Gasanstalt 8, 129.
 Fleischer, C., über eine sehr einfache, rasch arbeitende Filtrirvorrichtung nach Bunsen'schem Princip 7, 75.
 Fresenius, R., Analyse des Stahlbrunnens zu Homburg vor der Höhe 7, 20.
 —, Analyse der Carls-Quelle zu Bad Helmsstedt 7, 191.

G.

- Gall, H., über die Tribromessigsäure 8, 334.
 Gollis, A., über die Einwirkung des Schwefels auf Arsen 8, 89.
 Geuther, A., über die Einwirkung von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf Arsenchlorür und Borchlorid 8, 854.
 —, über die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren 8, 359.
 —, Untersuchung über sauerstoffreiche Kohlenstoffsäuren 8, 372.
 Geuther, A. und Broekhoff, F., über die Einwirkung einiger Chloride auf Natriumalkoholat. 7, 101.
 Göpner, C., über das Wesen des Bleichkalks 7, 441.
 Gottlieb, J., über die Monochlorcitronsäure 8, 73.
 —, über die aus Citronsäure entstehende Trichlorbuttersäure, 8, 87.
 Grimaux, C., über ein Glycerin der aromatischen Reihe 8, 126.
 —, Synthese des Oxalylharnstoffs (Parabansäure) 8, 498.
 Grimsha v. H., über Aethylamyl 8, 202.

H.

- Habermann, J. und Hlasiwetz, H., s. Hlasiwetz und Habermann.
 Hartenstein, W., Beitrag zur Frage über die chemische Constitution einiger Glycerinderivate 7, 295.
 Haushofer, K., über eine mechanische Trennung zusammen krystallisirter Körper 7, 147.
 Henry, C., über die Derivate des Glycerins 8, 54.
 Hergt, O., über die Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Citronensäure in höheren Temperaturen 8, 372.
 Hintze, C., krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate 8, 251.
 Hlasiwetz, H. und Habermann, J., über die Proteinstoffe 7, 397.

K.

- v. Kobell, Fr., über den neueren Montebrensit von Descloizeaux (Hebronit) 7, 45.
 —, Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie. 7, 50.
 —, über Kjerulfen, eine neue Mineralspecies von Banke in Norwegen 7, 272.
 —, über Wagnerit, 7, 275.
 —, über den Tschermakit, eine neue Mineralspecies aus der Gruppe der Feldspäthe 8, 411.
 Kolbe, H., über die chemische Constitution der elementaren Moleküle 7, 119.
 —, Bemerkungen zu Berthelot's Abhandlung über ätherschwefelsaure Salze 7, 266.
 —, Bemerkungen zu Wurtz Abhandlung über das Aldol 7, 327.
 —, Bemerkungen zu Berthelot's Abhandlung „über Darstellung der Propionsäure mittelst Kohlenoxyd und über Bariumalkoholat.“ 8, 27.
 —, vorläufige Mittheilung über Darstellung von Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure 8, 41.

Kolbe, H., Synthese der Paraoxybenzoesäure 8, 390.

—, chemischer Rückblick auf das Jahr 1879 8, 417.

—, zur Erinnerung an Glutz 8, 426.

—, zur Erinnerung an Liebig 8, 428.

Kraft, A., vergleichende Alkoholbestimmungen 7, 228.

Kretschmar, A., zur Kenntniss des oxysulfocarbaminsauren Ammoniaks 7, 474.

L.

Laspeyres, H., Bemerkungen über den Maxit und Leadhillit aus Sardinien 7, 127.

—, Hygrophilie, ein neues Mineral in der Pinitgruppe 7, 278.

Lincke, C., Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolparasulfosäure 8, 48.

Linnemann, C., Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure 8, 337.

Lössner, L., Einwirkung von Phosphorchlorür und von Benzoylchlorid auf Rhodankalium 7, 474.

M.

Maly, Rich. und Donath, Jul., Beiträge zur Chemie der Knochen 7, 419.

v. Meyer, C., über die Quellengase des Inselbads bei Paderborn und deren Verwendung zur Inhalation 7, 181.

Millon, C., über einige eigenthümliche Erscheinungen der chemischen Affinität 7, 269.

Morawski, T., über die Monochloritaminsäure 7, 158.

N.

Neubauer, Liebig's Beziehungen zur Thierchemie 8, 476.

Nowak, J. und Seegen, J., s. Seegen und Nowak.

P.

Peitzsch, B. und Salomon, F., Darstellung des geschwefelten Allophansäureäthers 7, 477.

Perkin, W. H., über Anthrapurin 8, 241.

Petersen, Th., zur Constitution der Benzolkörper 7, 82.

—, über den Basalt und Hydrothachylt von Rossdorf bei Darmstadt 7, 153.

Petersen, P. und Soxhlet, T., über die Zusammensetzung des Knorpels vom Haiisch 7, 179.

Pott, R. und Ritthausen, H., s. Ritthausen und Pott.

Preibisch, R., über Nitrocarbol 7, 480.

—, über Nitrocarbol 8, 309.

Proud'homme, M., über Rosolsäure 8, 160.

R.

Reichardt, C., wie muss gutes Trinkwasser beschaffen sein? 7, 26.

Ritthausen, H., Notiz über die Asparagin-ähnliche Substanz im Wickensamen 7, 374.

—, über Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörper mittelst Natronkalk 8, 10.

Ritthausen, H. und Pott, R., Untersuchungen über Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd 7, 361.

Roessler, C., Beiträge zur Kenntniss des Indiums 7, 14.

Rüdorff, über die maassanalytische Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen 8, 134.

S.

Salomon, F., über geschwefelte Chlorkohlensäureäther 7, 252.

—, über gemischte Aether der Xanthogensäure 8, 114.

Salomon, F. und Peitzsch, B., s. Peitzsch und Salomon.

Scheerer, Th. und Drechsel, E., künstliche Darstellung von Flussspath und Schwerspath 7, 63.

- Schmitt, R. und Bennowitz, P. G., über Orthobichlorazophenol 8, 1.
- Schneider, R., über neue Schwefelsalze 7, 214.
- , über neue Schwefelsalze 8, 29.
- Schorlemmer, C., über die Heptane aus Petroleum 8, 216.
- Schorlemmer, C. und Dale, R. S., s. Dale und Schorlemmer.
- Schulze, C., über die Zusammensetzung des Wollfetts 7, 168.
- Seegen, J. und Nowak, J., über Bestimmung des Stickstoffgehalts der Albuminate 7, 200.
- Soxhlet, F. und Petersen, P., s. Petersen und Soxhlet.
- Stein, W., über die Ursache des Leuchtens der Flammen 8, 401.
- Stohmann, Liebig's Beziehungen zur Landwirtschaft 8, 458.
- Struve, H., über die Einwirkung des Zinks auf Blutlösungen 7, 346.

T.

- Thorn, W., über Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen und Kleie, sowie aus Lignose 8, 182.
- Tommasi, D. und David, H., über eine Verbindung der Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid 8, 332.

V.

- Vogel, über das Verhalten der Milch zum Lakmusfarbstoff 8, 187.

Vogt, O., Bestimmung des Sauerstoffs in den aus den Bleikammern entweichenden Gasen 7, 358.

W.

- Wartha, V., über den Zuckergehalt vorgohrener Weine und über die optische Bestimmungsmethode desselben 7, 350.
- , Analyse des Nienhaus'schen Kaffee-Extraktes 7, 356.
- Weddige, A., über einige Derivate des Cyankohlenäthers 7, 79.
- , über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf aromatische Nitrile 7, 99.
- Winkler, C., über die chemische Constitution einiger neuer Uranminerale 7, 1.
- , ein technischer Beitrag zur deutschen Münzfrage 7, 182.
- Wolters, W., qualitative und quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure 7, 488.
- Wurtz, Ad., neue Untersuchungen über das Aldol 7, 818.

Z.

- Zorn, W., über Cinchonin und verwandte Verbindungen 8, 279.