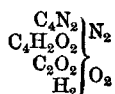


(Lactyl) anzunehmen wäre. Dieselben Radicale lassen sich auch in der Harnsäure zu Grunde legen, obgleich ihre Constitution noch nicht mit der Sicherheit bekannt ist, wie die anderen einfacher zusammengesetzten Körper. Wenn ich daher als rationelle Formel derselben den Ausdruck :



vorschlage, so scheint mir derselbe nur in sofern Beachtung zu verdienen, als er gewisse thatsächliche Beziehungen zwischen der Harnsäure und den vorher beschriebenen Auswurfstoffen des thierischen Organismus auf eine einfache Weise darstellt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Gießen.

1. Beitrag zur Kenntniss der Krokonsäure ;

von *H. Will.*

Ueber die chemischen Verhältnisse der Krokonsäure und ihrer Salze liegen bis jetzt keine weiteren Angaben vor, als die des Entdeckers der Säure, L. Gmelin's*), welcher die Zusammensetzung des Kalisalzes und des Kupfersalzes ermittelte, und Liebig's**), welcher nachwies, dafs das getrocknete neutrale Kalisalz keinen Wasserstoff enthält. Eine Quantität des reinen Kalisalzes, das neben rhodizonsaurem Kali bei einer Anzahl von Kaliumdarstellungen im hiesigen chemischen Laboratorium gewonnen wurde, gab mir die Veranlassung zu den nachstehenden Versuchen, bei welchen

*) Dessen Handb. der Chemie (4. Aufl.) V, 478.

**) Ann. Pharm. XI, 182.

ich meine Aufmerksamkeit hauptsächlich dem Wassergehalt einiger krokonsauren Salze zuwendete. Wie schon L. Gmelin gefunden hat, verliert das neutrale krokonsaure Kali den ganzen 2 Mol. ($2 \text{ H}_2\text{O} = 14,15 \text{ pC.}$) betragenden Wassergehalt schon weit unter 100° , das 3 Mol. Wasser enthaltende Kupfersalz dagegen giebt davon 2 Mol. erst bei 100 bis 162° ab, das letzte Mol. läßt sich aus dem Salz nicht ohne Zersetzung abscheiden. Wie sich aus meiner, in der folgenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchung über die Zusammensetzung der Rhodizonsäure ergibt, unterscheiden sich Krokonsäure und Rhodizonsäure in mehreren ihrer Salze nur durch die Elemente des Wassers, welche in diesen schon nach ihrem äusseren Ansehen so verschiedenen Salzen dieser Säuren mit verschiedener Kraft gebunden sind. Von diesem Gesichtspunkte aus erschien es mir von Interesse, die Zusammensetzung einiger weiteren krokonsauren Salze und namentlich ihren Wassergehalt zu ermitteln.

Krokonsäure. — Schon L. Gmelin beobachtete, daß die Krokonsäure durch Zerlegung des Bleisalzes nicht dargestellt werden kann. Die nach Gmelin's Angabe durch Behandeln von zerriebenem krokonsaurem Kali mit Alkohol unter vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhaltene Säure bildet blafs schwefelgelbe, in der braunrothen Mutterlauge eingebettete blätterige oder auch körnige Krystalle, welche im Vacuum über Schwefelsäure, noch leichter bei 100° , unter Wasserverlust trübe werden und zu einem hellgelben Pulver zerfallen. Die trockene Säure erleidet erst bei 120° eine beginnende Zersetzung, indem sich zuerst ein schwacher weißer krystallinischer Anflug und dann über 200° , unter Schwärzung des Rückstandes, ein gelbes Sublimat zeigt, welches seinerseits beim Erhitzen wieder zersetzt wird. Stets hinterläßt die Krokonsäure auch

beim raschen Erhitzen in einer Röhre eine bedeutende Menge Kohle.

0,292 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,759 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

Dieses entspricht :

		berechnet	gefunden
5 At. Kohlenstoff	60	42,25	42,07
2 At. Wasserstoff	2	1,41	1,67
5 At. Sauerstoff	80	56,34	56,26
	142	100,00	100,00.

0,287 Grm. der krystallisirten wasserhaltigen Säure verloren bei 100° 0,079 Wasser.

Dieselbe enthält hiernach 3 Mol. Wasser und hat die Formel $C_5H_2O_5 + 3 H_2O$, welche verlangt :

		berechnet	gefunden
$C_5H_2O_5$	142	—	—
3 H_2O	54	27,55	27,52
	196.		

Krokonsaurer Baryt. — Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Auflösung von krokonsaurem Kali mit Chlorbaryum als citrongelben pulverigen Niederschlag, welcher ganz unlöslich ist in Wasser und in verdünnter Salzsäure und selbst sehr schwer löslich in heißer concentrirter Salzsäure. Die bei 100° getrocknete Verbindung hat folgende Zusammensetzung :

- I. 0,7535 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,547 Kohlensäure und 0,070 Wasser.
0,322 gaben 0,249 schwefelsauren Baryt.
- II. 0,6135 gaben 0,4405 Kohlensäure und 0,0575 Wasser.
0,362 gaben 0,279 schwefelsauren Baryt.

Dieses entspricht :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	19,74	19,79	19,58
H_6	6	0,98	1,03	1,04
Ba_4	274	45,07	45,53	45,38
O_{18}	208	34,21	—	—
	608	100,00.		

Die Formel des Salzes ist hiernach $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Ba}_4\text{O}_{13} = 2 \text{C}_5\text{Ba}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Auch beim Erhitzen auf 200° entweicht kein Wasser; bei schwacher Glühhitze verglimmt das Salz und wird schwarz.

Krokonsaurer Kalk. — Eine Auflösung von krokonsau-rem Kali giebt mit Chlorcalcium eine gelbe pulverige Fällung von krokonsau-rem Kalk, welcher sich wenig in Wasser und verdünnter Essigsäure, leichter in Mineralsäuren auflöst. Das Salz ist etwas löslicher in Wasser als der krokonsaure Baryt, sofern die Waschflüssigkeiten des ersteren durch Barytsalze gefällt werden.

I. 1,1515 Grm. des bei 100° getrockneten Kalksalzes gaben mit chrom-sau-rem Bleioxyd verbrannt 1,050 Kohlensäure und 0,2735 Wasser.

0,495 gaben 0,2875 schwefelsauren Kalk.

II. 0,629 von einer anderen Bereitung gaben 0,590 Kohlensäure und 0,157 Wasser.

0,217 gaben 0,126 schwefelsauren Kalk.

Dies entspricht :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
C_5	60	25,64	24,89	25,58
H_6	6	2,56	2,64	2,77
Ca_2	40	17,09	17,08	17,07
O_8	108	54,71	—	—
<hr/>				
	214	100,00.		

Der bei 100° getrocknete krokonsaure Kalk hat hiernach die Formel $\text{C}_5\text{Ca}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$; er verliert den 25,2 pC. be-tragenden Wassergehalt vollständig erst bei 160° .

Krokonsaures Bleioxyd. — Die wässrige Lösung des krokonsauren Kali's giebt mit neutralem essigsau-rem Bleioxyd einen reichlichen flockigen citrongelben Niederschlag; die abfiltrirte Flüssigkeit ist vollkommen farblos und neutral. Der Niederschlag hat folgende Zusammensetzung :

I. 0,9747 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,549 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

0,907 gaben 0,715 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,6785 gaben 0,532 schwefelsaures Bleioxyd.

Dies entspricht :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
G ₅	60	15,65	15,36	—
H ₄	4	1,04	1,32	—
Pb ₂	207,4	54,09	53,89	53,60
Θ ₇	112	21,22	—	—
		<hr/> 383,4		
		100,00.		

Das Salz hat hiernach die Formel $\text{C}_5\text{Pb}_2\Theta_5 + 2\text{H}_2\Theta$. Es verändert auch bei 100° sein Gewicht nicht; bei stärkerem Erhitzen wird es dunkel gelbbraun, beim Erkalten wieder gelb. Der Wassergehalt entweicht vollständig erst bei 180°, wie die nachfolgende Bestimmung zeigt :

0,907 Grm. verloren bei 180° 0,085 Wasser. Es entspricht dies :

$\text{C}_5\text{Pb}_2\Theta_5$	347,4	90,62	—
2 H ₂ Θ	36	9,38	9,37
		<hr/> 383,4	
		100,00.	

Krokonsaures Silberoxyd. — Die durch Fällung von neutralem krokonsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene Verbindung ist ein hell orangerother Niederschlag, welcher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ganz wasserfrei ist. Auch bei 120° ändert das Salz sein Gewicht nicht; beim stärkeren Erhitzen zerfällt es unter Funken-sprühen, indem reines (kalifreies) Silber zurückbleibt.

I. 0,754 Grm. gaben 0,458 Kohlensäure und 0,011 Wasser (=0,16 pC. H).

0,8075 gaben 0,650 Chlorsilber.

II. 0,426 gaben 0,2575 Silber.

Dies entspricht der Formel $\text{C}_5\text{Ag}_2\Theta_5$, welche verlangt :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
G ₅	60	16,85	16,47	—
Ag ₂	216	60,67	60,59	60,45
Θ ₅	80	22,48	—	—
		<hr/> 356		
		100,00.		

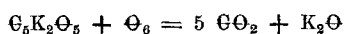
Verhalten des krokonsauren Kali's zu Oxydationsmitteln.

— Die auch bei grosser Verdünnung noch deutlich gelb gefärbte Lösung des neutralen krokonsauren Kalis wird durch übermangansaures Kali bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht und schnell unter Bildung von Kohlensäure entfärbt. Dafs sich hierbei aus der Krokonsäure nur Kohlensäure erzeugt, ergibt sich aus den nachstehenden volumetrischen Versuchen.

1 Grm. krystallisirtes lufttrockenes krokonsaures Kali wurde zu 150 CC. in Wasser gelöst.

15 CC. dieser Lösung erforderten zur völligen Oxydation in vier kaum von einander abweichenden Versuchen im Mittel 26,2 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 1 CC. 0,00972 Grm. Eisen = 0,001388 Sauerstoff entsprach.

1 Grm. krokonsaures Kali nahm hiernach 0,3637 Grm. Sauerstoff auf; 1 Mol. des Salzes (254,4 Th.) folglich sehr nahe 6 At. Sauerstoff (92,5 Th. statt 96) auf. Der Vorgang bei der Oxydation des krokonsauren Kalis mittelst übermangansauren Kalis wird demnach durch die Gleichung



ausgedrückt.

Durch Chlor oder durch Salpetersäure wird die gelbe wässrige Lösung des krokonsauren Kali's, wie schon L. Gmelin und Liebig beobachteten, sogleich entfärbt. In der erwärmten Lösung des Salzes bewirkt jeder Tropfen der zugefügten Salpetersäure eine Entwicklung von Stickoxydgas, welchem keine Kohlensäure beigemengt ist. Mit Chlor erfolgt die Entfärbung ohne alle Gasentwicklung. Beim gelinden Verdampfen der entfärbten Flüssigkeit bleibt ein stark sauer reagirender Syrup, in welchem sich bei längerem Stehen Krystalle von Salpeter oder von Chlorkalium abscheiden, je nachdem die Entfärbung mit Salpetersäure oder mit Chlor bewirkt war. Der mit Salpetersäure erhaltene Syrup

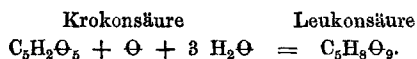
bleibt auch bei längerem Stehen an der Luft vollkommen farblos, der mit Chlor dargestellte nimmt dagegen in der Regel eine gelbe bis bräunlichgelbe Farbe an. Die farblose Lösung zeigt gegen Reagentien in beiden Fällen dasselbe Verhalten, durch Chlor wie durch Salpetersäure entsteht dasselbe Oxydationsproduct der Krokonsäure. Kohlensäure oder Oxalsäure wird dabei nicht gebildet. Da der leicht erkennbare Umschlag der gelben Lösung des krokonsauren Kali's in die farblose des Oxydationsproducts mittelst Chlor die Aussicht bot, daß auf volumetrischem Wege die Sauerstoffmenge ermittelbar sei, welche von dem krokonsauren Kali unter diesen Umständen aufgenommen wird, so habe ich mittelst Chlorwasser von bestimmtem Gehalt in dieser Richtung einige Versuche angestellt. Die Endreaction (das Auftreten des Chlorüberschusses) ist noch leichter erkennbar, wenn man der Lösung des krokonsauren Kali's einen Tropfen Indigolösung zufügt. Die Farbe der letzteren verschwindet erst nach völliger Umwandlung der Krokonsäure in das Oxydationsproduct.

10 CC. einer Lösung von krokonsaurem Kali (welche in 100 CC. 1 Grm. des krystallisirten Salzes enthielt) erforderten zur Oxydation in mehreren Versuchen 16,5 bis 16,6 CC. Chlorwasser. Der Gehalt des letzteren war mittelst einer Lösung von arseniger Säure und Jod festgestellt.

16,5 CC. Chlorwasser entsprachen im Mittel mehrerer nahe übereinstimmender Titrirversuche 8,36 CC. einer normalen ($\frac{1}{10}$) Lösung von arseniger Säure oder 0,00668 Sauerstoff, welche Sauerstoffmenge also von 0,1 Grm. krokonsaurem Kali aufgenommen wird. Auf 1 Mol. (254,4 Th.) des krystallisirten Salzes beträgt dieß sehr nahe (16,9 statt 16 Th.) 1 At. Sauerstoff.

Der durch Oxydation mittelst Chlor oder Salpetersäure aus der Krokonsäure entstehende Körper ist eine Säure,

welche, wie die nachstehenden Analysen des Baryt-, Blei- und Silbersalzes darthun, die Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_9$ hat. Ich nenne diese Säure, da ihre wässerige Lösung wie die ihrer Alkalisalze farblos ist, *Leukonsäure*, nach Analogie der Krokonsäure und Rhodizonsäure, aus welchen sie entsteht. Ihre Bildung erklärt sich nach der Gleichung :



Leukonsaurer Baryt. — Vermischt man die mit Salpetersäure oder mit Chlorwasser entfärbte Lösung des krokonsauren Kali's mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, so erhält man einen flockigen gelblichweissen Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser ausgewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet nachstehende Zusammensetzung besitzt.

0,5405 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2935 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

0,2585 gaben 0,213 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht :

		berechnet	gefunden
C_5	60	14,7	14,8
H_8	5	1,2	1,9
Ba_3	205,5	48,4	48,5
O_9	144	35,3	—
	414,5	100,0.	

Das Salz hat hiernach die Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ba}_3\text{O}_9$.

Leukonsaures Silberoxyd. — Man erhält dieses Salz aus der mit Salpetersäure entfärbten Lösung des krokonsauren Kali's durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd nach vorherigem Neutralisiren mit reinem kohlsaurem Kali. Es bildet sich ein hellgelber, nach dem Trocknen im leeren Raum oder bei 100° grünlichgelber Niederschlag.

0,1465 Grm. gaben 0,089 metallisches Silber = 60,75 pC.

Die Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ag}_3\text{O}_9$ verlangt 60,78 pC. Silber.

Leukonsaures Bleioxyd. — Uebersättigt man die mit Salpetersäure entfärbte und verdünnte Lösung des krokonsauren Kali's schwach mit kohlensaurem Kali und dann mit Essigsäure, so erhält man auf Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen blafsgelben flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure sich dunkler gelb färbt. Der Niederschlag entspricht in seiner Zusammensetzung den obigen leukonsauren Salzen :

- I. 0,539 gaben 0,473 schwefelsaures Bleioxyd.
 1,1055 „ 0,4695 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.
 II. 0,3335 „ 0,296 schwefelsaures Bleioxyd.
 1,0242 „ 0,436 Kohlensäure und 0,1088 Wasser.
 III. 0,2615 „ 0,2275 schwefelsaures Bleioxyd.
 0,846 „ 0,378 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.
 IV. 0,3795 „ 0,3325 schwefelsaures Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	11,58	11,61	12,18	—
Wasserstoff	1,02	1,18	1,33	—
Blei	59,99	60,66	59,47	59,89
Sauerstoff	27,41	26,55	27,02	—

Die Formel $C_5H_5Pb_3O_9$ verlangt :

		berechnet	Mittel der Analysen
C_5	60	11,54	11,79
H_5	5	0,96	1,17
Pb_3	311,1	59,81	60,00
O_9	144	27,69	27,04
	520,1	100,00	100,00

Neutralisirt man eine durch Chlor oder durch Salpetersäure entfärbte und verdünnte Lösung von krokonsaurem Kali mit Ammoniak, Kali, Natron oder auch deren kohlensauren Salzen, so zeigt sich beim Sättigungspunkt ein vorübergehender Farbenwechsel der Flüssigkeit aus farblos in purpurroth, bläulichroth in gelblich. Ist die Lösung concentrirter, so bildet sich beim Sättigen mit dem Alkali ein reichlicher

gelblichweißer amorpher Niederschlag; bei genügender Concentration erstarrt die Flüssigkeit breiartig. Der gebildete Niederschlag wird, wenn er durch Ammoniak erzeugt war, an der Luft rasch milchfarbig, olivengrün bis braun; er ist in viel Wasser wieder vollständig löslich. Die durch ein fixes Alkali gefällte Verbindung ist unzweifelhaft ein leukonsaures Alkali, aber von einer anderen Sättigungsstufe als die vorstehend beschriebenen Salze. Ich habe die mit reinem kohlen-saurem Kali aus der mit Chlorwasser entfärbten Lösung von krokonsaurem Kali ausgefällte und so weit thunlich mit Wasser gewaschene Verbindung der Analyse unterworfen, mit folgendem Resultat :

I. 0,764 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,666 Kohlensäure und 0,2095 Wasser.
0,4325 gaben 0,1377 schwefelsaures Kali.

II. 0,297 " 0,097 " "

Es entspricht dies nahezu der Formel $C_5H_7K\Theta_9$, welche verlangt :

			gefunden	
		berechnet	I.	II.
C_5	60	23,99	23,77	—
H_7	7	2,80	3,05	—
K	39,2	15,66	14,37	14,33
Θ_9	144	57,55	—	—
		250,2	100,00.	

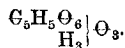
In diesem Salz ist demnach nur ein basisches Wasserstoffatom der Leukonsäure durch Metall vertreten, in den übrigen leukonsauren Salzen dagegen drei Atome. Ein aus diesem schwerlöslichen Kalisalz durch Fällung mit Bleizucker bereitetes Bleisalz ergab einen Bleigehalt von 59,5 pC. Die Formel $C_5H_5Pb_3\Theta_9$ verlangt 59,8 pC. Es ergibt sich hieraus, daß das schwer lösliche Alkalisalz (mit einem Atom Metall) noch unveränderte Leukonsäure enthält.

Vorstehende Versuche beweisen, wie ich glaube, daß aus der Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, welche zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff und 3 Mol. Wasser eine Säure sich bildet, in deren Molecül drei basische Wasserstoffatome enthalten sind. Aus der zweibasischen Krokonsäure entsteht die dreibasische Leukonsäure, deren Formeln typisch ausgedrückt sich wie nachstehend gestalten :

Krokonsäure



Leukonsäure



2. Ueber die Zusammensetzung und Entstehung der Rhodizonsäure ;

von Denselben.

Aus der bei der Kaliumbereitung als unangenehmes und gefährliches Nebenproduct stets auftretenden sogenannten „schwarzen Masse“ erhält man bekanntlich durch wiederholte und abwechselnde Behandlung mit Alkohol, wässerigem Wein-geist und Wasser, unter vorsichtigem Zusatz einer Säure, ein tief rothes, im feuchten Zustande fast salbenartiges Pulver, welches von Berzelius und Wöhler zuerst beobachtet, von Heller *) in etwas größerer Menge dargestellt und als das Kalisalz der „Rhodizonsäure“ unterschieden wurde. Schon L. Gmelin fand, daß dieses rothe Pulver beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung an der Luft in das von ihm entdeckte krokonsaure Kali übergehe.

Heller glaubte aus seinen in mehrfacher Beziehung mangelhaften analytischen Versuchen schließen zu können,

*) Diese Annalen XXIV, 1.