Ich erhitzte nun das Gemisch beider Säuren. Es verflüchtigte sich anfangs Cyanwasserstoffsäure, aber bald verschwand der Geruch derselben, und es erzeugte sich viel brennbares Gas, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffgas; die noch farblose Flüssigkeit gestand beim Erkalten zu einer aus durchsichtigen Krystallnadeln bestehenden Masse, welche sich deutlich als schwefelsaures Ammoniak ergab.

XIX. *Ueber das Guajakharz; von Otto Unverdorben.*

Nach meinen Untersuchungen enthält dieses Harz:

- a) Eine geringe Menge eines, in jeder Menge wässrigen Ammoniak löslichen, Harzes, das auch das essigsaure Kupferoxyd in der Siedhitze fällt, aber nur unvollständig auf diesem Wege von dem andern Harze des Guajaks getrennt werden kann, da es sich im Uebrigen dem andern Harze gleich verhält. Dieses gehört zur Gattung β .
- b) Die bei weitem überwiegende Menge ist ein Harz, das sich mit dem wässrigen Ammoniak zu einer theerigen, wohl erst in 6000 Theilen Wasser löslichen Verbindung vereinigt, die durch Aufsieden leicht ihr Ammoniak verliert.

mung, auf welche aber bald ein rasches Aufblähen und Zischen folgte, unter Erzeugung von schwefliger Säure und einer kohlig-Flüssigkeit. Die angewandte Blausäure war durch Destillation eines Gemisches von 15 Kaliumeisencyanür, 9 Vitriolöl und 9 Wasser, Austrocknung über Chlorcalcium und Rectification des Destillats bereitet; sie hatte ein specifisches Gewicht von 0,705 bis 0,710 bei 5° R., siedete bei +22° R. und *erlitt keine freiwillige Zersetzung*. Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure übten selbst beim Kochen keine Wirkung auf sie aus (Buchner's Repert. 1821, XI. p. 14.)

Alkoholisches essigsaures Kupfer wird durch die alkoholische Lösung dieses Harzes nicht getrübt, doch bildet sich etwas Harzkupferoxyd, wenn man Wasser zu der gemischten Lösung gießt.

Es ist dieses Harz also zwischen β und γ aufzustellen, da es sich wohl mit Ammoniak verbindet, nicht aber das alkoholische essigsaure Kupferoxyd zersetzt, und sich nicht in kohlensaurem Natron löst.

Für sich gelinde geschmolzen zersetzt es leicht das kohlensaure Kali, Guajakharzkali bildend. Essigsaures Kupferoxyd wird durch schmelzendes Guajakharz zersetzt, es entweicht Essigsäure, und es reducirt sich Kupferoxydul. Salzsaurer Kalk wird durch schmelzendes Guajakharz äußerst wenig zersetzt, nur eine Spur Salzsäure entwickelt sich. Das im Aether gelöste pininsäure Kupferoxyd wird durch ätherische Lösung des Guajakharzes nicht zersetzt.

Man siehet hier, daß die Stärke der Verwandtschaft der Säuren zu den Basen nicht sich wie die Sättigungscapacität verhält, da dieses Guajakharz ein fast dreimal größeres Sättigungsvermögen besitzt als die Pininsäure, und doch die letztere bei weitem in der Verwandtschaft zu den Basen vor jener steht.

Die Verbindungen der Metalloxyde und Erden mit diesem Harze sind im Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Die weingeistige Lösung des Guajakharzes wird durch mehrere Substanzen sehr stark und schön gebläut, so durch salpetrige Säure, durch salzsaures Eisen und andere; die Farbe verschwindet aber immer schnell. Das salzsaure Eisen färbt die alkoholische Guajaklösung äußerst stark; man kann das geringste Minimum von salzsaurem Eisenoxyd durch erstere leicht finden. Wenn hingegen wäſſriges Guajakharzkali durch salzsaures Quecksilberoxyd im Ueberschuß gefällt wird, und man nachher gelinde bis nahe an den Siedepunkt erhitzt, so bildet sich ein blauer

Niederschlag, der ein Gemenge von einem blauen Harze und einem Harzquecksilberoxyde ist. Anstatt des salzsauren Quecksilberoxyds kann man auch neutrales salzsaures Eisenoxyd nehmen. Das blaue Harz wird durch Alkohol ausgezogen und durch gelindes Abdampfen für sich dargestellt. Es ist tief dunkelblau, wird aber durch Kali unter Zersetzung gelöst und verliert dabei augenblicklich seine Farbe; durch Schwefel- und Salzsäure wird das blaue Harz entfärbt, und nicht weiter angegriffen.

Ueberhaupt entfärben desoxydirende Substanzen, wie salzsaures Eisenoxydul, Zinnoxidul u. a., dieses Harz augenblicklich; so auch viel andere Stoffe, wie salzsaures Goldoxyd, Eisenoxyd, nachdem sie zuerst die Farbe erhöht haben.

Durch Schmelzen des blauen Harzes wird die Farbe sogleich zerstört und braun, bleibt durchsichtig, und verhält sich nun dem Guajakharz gleich, giebt dieselben Producte bei der Destillation, wird von denselben Körpern gebläut, wie das Guajakharz u. s. w.

So werden auch die Harze, die man erhält, wenn man Guajaktinktur mit überschüssiger salpetriger Säure oder salzsaurem Eisenoxyd digerirt, und die braun sind, durch gelindes Schmelzen wieder zu einem Harze, das sich durch dieselben Substanzen bläut wie das Guajakharz. Es ist also wahrscheinlich, daß hier durch Schmelzen eine Desoxydation eintritt, die das veränderte Harz wieder zu Guajakharz umbildet. Ueberhaupt geschiehet die Oxydation zu blauem Harze sehr leicht, aber auch eben so leicht eine noch höhere Oxydation oder die Desoxydation. Dieses blaue Harz wird überall gebildet, wo Guajakharz sich bläuet, aber dann leicht entweder zu Guajakharz reducirt, oder noch weiter oxydirt zu einem braunen Harze. Es ist sonderbar, daß das Guajakharz, so wie die Producte desselben, bei der trocknen Destillation geeignet sind schöne Farben durch chemische Actio-

nen hervorzubringen, wie Guajakbrandsäure, ätherisches Guajakbrandöl.

Durch Alkohol ausgezogenes Guajakharz wurde gelinde geschmolzen, um allen Weingeist und alle Spur von ätherischem Oel fortzuschaffen, hierauf in einer eben hinreichenden Menge kaustischen Kali's gelöset, und mit sehr verdünntem salzsauren Goldoxyd vermischt, bis ein geringer Ueberschuß von letzterem in der Flüssigkeit vorhanden war. Der reichliche Niederschlag war bläulich und wurde durch Sieden feinpulvrig; hierauf auf ein Filtrum gebracht und mit schwacher Salzsäure ausgewaschen, erschien er violett. Höchst wahrscheinlich ist er eine Verbindung von rothem Goldsuboxyd mit verändertem Harze, und zwar in einem solchen Verhältniß, daß es eine saure Verbindung darstellt, die mit Kali und Metalloxyden dann neutrale Doppelsalze liefert. Kali löst dieses Harzgoldsuboxyd leicht und zwar purpurroth auf, und bildet eine unkrystallisirbare, wie eine Gummi eintrocknende, und dann violett erscheinende Verbindung, die wahrscheinlich ein Doppelsalz von Harzkali und Harzgoldsuboxyd ist. Es löst sich nicht in Aether und Alkohol; letzterer schlägt es aus der wäsrigen concentrirten Lösung pulvrig roth nieder, und zersetzt es durch Sieden vollkommen in sich auflösendes Harz und Harzkali, wobei sich metallisches Gold niederschlägt, das ganz schwarz wie Moder aussieht, aber durch Reiben sogleich goldglänzend wird. Wenn noch nicht alles zersetzt seyn sollte, so löst man, was bei zu starker Concentration der angewandten rothen Lösung leicht geschieht, den Rest in Kalilauge, und kocht es von Neuem mit Alkohol. Es kann also nicht gut Goldoxyd enthalten, da es durch Alkohol zersetzt wird. Der wäsrige Alkohol enthält jetzt das Harz und das Harzkali; dampft man ihn ab und zieht den Rückstand mit kalihaltigem Alkohol aus, so löst dieser ein Harzkali, und läßt ein anderes öliges am Boden

ungelöst zurück. Das im Alkohol lösliche Harzkali enthält wieder zwei Harze.

- a) Ein schwer in Ammoniak lösliches Harz, das sogleich durch Aufsieden der Lösung abgeschieden wird, sich leicht in Kali und in Alkohol löst, aber nicht in Aether.
- b) Ein Harz, das leicht von Ammoniak gelöst und durch Sieden der Lösung nicht gefällt wird, sich auch leicht in Kali und Alkohol löst, und in der Kalilösung das salzsaure Goldoxyd beim Sieden metallisch niederschlägt.
- c) Das im Alkohol unlösliche Harzkali enthält ein im Ammoniak sehr leicht löslichen harzartigen Körper, der braun und beim Sieden noch pulvrig ist. Die Ammoniaklösung wird beim Einsieden nur wenig zersetzt. Der Alkohol löst den braunen Körper leicht auf, und zersetzt das essigsäure Kupfer ziemlich vollständig, doch wird es durch viel überschüssige Essigsäure wiederum zum größten Theil zersetzt. Das niedergefallene Harzkupferoxyd ist braun, im Alkohol und Aether unlöslich, nicht harzig beim Sieden. Kali löst den braunen Körper leicht auf, wird nur durch überschüssiges, concentrirtes, wässriges Kali als Harzkali ausgefällt. Die wässrige Lösung dieses Harzkali's schlägt die Erd- und Metallsalze meist braun und pulvrig nieder; salzsaures Gold giebt aber mit ihr ein blaues Pulver, das sich leicht in Kali mit blauer Farbe löst, und wiederum durch Säuren blau niedergeschlagen wird, und wahrscheinlich auch ein Goldsuboxyd mit einem Harze verbunden darstellt.

Die Körper *a*, *b*, *c* riechen geschmolzen nach anhaltend für sich gekochtem und schmelzendem Guajakharz; färben, in Alkohol gelöst, das salzsaure Eisenoxyd nicht blau, sind also auch hierin vom Guajakharz ganz verschieden.

Das Harz von a gehört zur Gattung β , die Körper von b und c zur Gattung α .

Man sieht also, daß das Goldoxyd mehrere Harze bei seiner Reduction zu Goldsuboxyd aus dem Guajac-harze gebildet hat, und sich mit diesem vereinigt, und so ein Gemenge von mehreren Harzgoldsuboxyden bildet. Diese letzteren nehmen durch starken Druck einen starken Glasglanz an, schmelzen ohne Zersetzung weit über dem Siedepunkt zu einem schwarzen Harze, das nur durch stärkeres Erhitzen, bis es Blasen wirft und siedet, metallisches Gold absetzt. Es löst sich nicht in Aether und Alkohol, wird auch nicht von denselben zersetzt; Salpetersäure zersetzt es, nicht so die Salzsäure. Kalilauge löst die Harzgoldsuboxyde zu der erwähnten Doppelverbindung auf; Säuren fällen es daraus unverändert, Metall- und Erdsalze schlagen die kalische Goldsuboxyd-Lösung schön purpurfarben nieder, als Verbindungen von Harz-Metalloxyden und Harzgoldoxydul. Das salzsaure Eisenoxyd zersetzt die rothe Kalilösung des Harzgoldsuboxydes, und bildet in der Siedhitze einen braunen Niederschlag, der Gold, Eisenoxydul und Harze enthält.

Salpetersaures Silber schlägt das wäßrige Harz-Kaligoldsuboxyd roth nieder; durch Sieden wird der rothe Niederschlag zersetzt und das Goldsuboxyd größtentheils zerstört. Es bildet sich das Harzsilberoxydul (s. unten), etwas Harzgoldsuboxyd bleibt unzersetzt, ungelöst bleibt metallisches Gold, welches durch einen Theil Harz wahrscheinlich aus dem vom Silberoxyde gebildeten Goldoxyde reducirt worden war. Salzsaurer Baryt und Magnesia schlagen die kalische Lösung des Harzgoldsuboxydes schön purpurfarben nieder, und bilden eine Harz-Magnesia mit Harzgoldsuboxyd chemisch verbunden. Dieser Körper ist trocken, violett, unlöslich in Wasser und Alkohol, und wird durch kaustisches Kali nicht zersetzt. Salzsäure löst die Magnesia auf und läßt ein rothes Pulver zurück, das Harzgoldsuboxyd ist, dem angewendeten völlig gleich.

Eben so verhält sich essigsaurés Kupferoxyd. Essigsaurés Blei, salzsaures Zinnoxidul, salzsaures Eisenoxydul geben mit dem in wäſſrigem Kali gelösten Harzgoldsuboxyde purpurfarbene Niederschläge, die durch Kali zersetzt ein wiederum in Wasser lösliches rothes Harz-Kaligoldsuboxyd bilden. Hierbei wird das Metalloxyd entweder gelöst, wie das Zinnoxidul, in überschüssigem Kali, oder es bleibt, wie das Eisenoxydul, ungelöst zurück.

Salzsaures Goldoxyd giebt mit dem wäſſrigen Harz-Kaligoldsuboxyd einen schönen rothen Niederschlag, der sich in der Kalilauge leicht mit rother Farbe löst. Ammoniak löst das saure Harzgoldsuboxyd nicht auf, und giebt kein Doppelsalz.

Salmiak schlägt das wäſſrige Harz-Kaligoldsuboxyd nieder, indem rothes saures Harzgoldsuboxyd niederschlägt. Das Goldsuboxyd konnte ich aus seinen Verbindungen mit diesen Harzen nicht abscheiden.

Wenn eine gesättigte Auflösung von Guajakharz im Kali mit überschüssigem salpetersauren Silber gekocht wird, so erhält man, wie bei dem Harzgoldsuboxyd, ein Harzsilberoxydul, ein zusammengeschrumpftes Pulver, das braun, getrocknet etwas glänzend ist, sich nicht in Wasser, Alkohol oder Aether löst, aber leicht und mit tief dunkelbrauner Farbe in wäſſrigen Kali, das wahrscheinlich mit dem Harzsilberoxydul eine Doppelverbindung von Harzkali und Harzsilberoxydul bildet. Diese trocknet zu einem schwarzen Gummi ein, löst sich nicht in Alkohol oder Aether, und verhält sich zum siedenden Alkohol wie das Goldsalz; es schlägt sich nämlich metallisches Silber nieder; eben so verhält es sich auch zu dem Ammoniak. Zu den Erd- und Metallsalzen verhält es sich wie das Harzgoldsuboxyd. Salzsaures Goldoxyd giebt mit ihm, durch Austausch von Sauerstoff, einen rothen Niederschlag, eine Verbindung von Harzgoldsuboxyd mit Harzsilberoxyd, aus der durch Kali, unter Zurückbleibung des Silberoxyds, Harz-Kaligoldsuboxyd ausgezogen wird. Da

das Harzgoldsuboxyd über die Hälfte durch Silberoxyd, und wiederum das Harzsilberoxydul durch das Goldoxyd zersetzt wird, so sieht man leicht, dafs hier die Massen-Verwandtschaften eintreten. Mit Quecksilbersalzen und Platinsalzen konnte ich keine ähnliche Verbindungen auffinden.

XX. Ueber Bromhydrat und festen Bromkohlenstoff; von C. Löwig.

(Entnommen aus der empfehlenswerthen Schrift: *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse*, von Carl Löwig; Heidelberg 1829, welche ausser einer lehrreichen Zusammenstellung aller bisherigen Erfahrungen über das Brom; auch einige neuere vom Verfasser angestellte Untersuchungen enthält.)

Bromhydrat. Es bildet sich, wie schon in dies. Ann, Bd. 90. S. 114. und 487. erwähnt, wenn man entweder das Brom, mit wenig Wasser gemischt, der Temperatur 0° C. aussetzt, oder Bromdämpfe bei $+4$ bis 5° C. durch ein mit Wasser befeuchtetes Glasrohr leitet. Im ersten Falle erscheint es als octaëdrische, dem Kaliumeisencyanür ähnliche, Krystalle, im letzteren als eine krystallinischblättrige Masse. Bis $+15^{\circ}$ C. bleibt die Verbindung unverändert, darüber hinaus zerfällt sie aber in Brom und Bromwasser. 20 Gr. bei -5° durch Pressen zwischen Druckpapier und Aussetzen an die Luft getrockneter Krystalle, wurden mit chlorfreiem Natron gesättigt und dann mit salpetersaurem Silber gefällt. Der Niederschlag mit Salpetersäure behandelt, ausgelaugt, und in einem tarirten Gläschen bis zum Schmelzen erhitzt, gab 13,4 Gramm. Bromsilber. Hienach betrachtet der Verfasser die 20 Gr. Hydrat als bestehend aus 9,1 Gr.