
ANNALEN

DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1831, ERSTES STÜCK.

- I. *Ueber einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper, und über die Zusammensetzung einiger organischen Substanzen;*
von Justus Liebig.
-

In der Absicht, die allgemeinen Beziehungen auszumitteln, in welchen die Zusammensetzung der vegetabilischen Salzbasen mit ihrer Eigenschaft steht, die Säuren zu neutralisiren und damit Salze zu bilden, sah ich mich, bei ihrer Analyse auf die gewöhnliche Weise, durch ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten aufgehalten.

Die geringe Menge der organischen Substanz, die man der Analyse zu unterwerfen gewohnt ist, macht eine genaue Bestimmung des Kohlen- und Stickstoffs, bei Körpern, die ein so großes Atomgewicht wie die vegetabilischen Salzbasen besitzen, ganz unmöglich; denn bei anderen, und hauptsächlich bei stickstofffreien Körpern, macht ein Unterschied von 1 Procent in dem Kohlenstoffgehalte, bei Bestimmung der Atomzahlen des Kohlenstoffs, welche in die Zusammensetzung der Substanz eingehen, so gut wie keinen Fehler.

Ich habe gesucht durch Anwendung einer großen Menge der zu zerlegenden Substanz diesen Fehler mög-

lichtst klein zu machen, und habe dazu einen Apparat angewendet, bei welchem die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure sogleich und ohne den geringsten Verlust aufgefangen und gewogen werden kann.

Was den Stickstoffgehalt der vegetabilischen Salzbasen betrifft, so habe ich schon in einer Anmerkung zur Analyse der Hippursäure die Ueberzeugung ausgesprochen, dafs es beinahe unmöglich ist, auf die gewöhnliche Weise auch nur annähernde Resultate zu erhalten.

Hr. Dumas hat es der Mühe werth gehalten, diese Bemerkung, bei Gelegenheit seiner Abhandlung über das Oxamid, zu berichten; er hat angeführt, dafs der Fehler, den ich in der Bestimmung des relativen Verhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure berührt habe, darin seine Erklärung finde, dafs sich bei der Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz der Stickstoff und die Kohlensäure nicht immer in dem Verhältnifs entbinden, in welchem sie in der Substanz enthalten sind; er hat als Beispiel das Oxamid angeführt, bei dessen Verbrennung er zuweilen Gasmenge erhielt, die 300 Kohlensäure auf 100 Stickstoff enthielten, obwohl dasselbe diese beiden Substanzen in dem Verhältnifs 2:1 enthält. Hr. Dumas hat deshalb den Rath ertheilt, alles bei der Verbrennung erzeugte Gas aufzufangen und der Behandlung mit Kali zu unterwerfen, indem man sonst des wahren Verhältnisses der Kohlensäure und des Stickstoffs nie gewifs seyn könne.

Was nun diesen Rath betrifft, so wird sich Hr. Dumas aus der Untersuchung des Hrn. Dr. K o d w e i s, über die Zusammensetzung der Harnsäure, welche in meinem Laboratorium angestellt worden ist, überzeugen, dafs diese Vorsichtsmafsregel bei Stickstoff-Bestimmungen stets gebraucht wurde, ohne dafs ich übrigens jemals die Erfahrung gemacht habe, dafs das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure in dem Grade wechselt, wie er es bei der Verbrennung des Oxamids bemerkt hat. Um mich

von dieser auffallenden Thatsache zu überzeugen, habe ich mich bewogen gefunden einen directen Versuch darüber anzustellen.

Bei der Verbrennung eines wohl effectuirten Gemenges von Oxamid mit Kupferoxyd habe ich in den 5 letzten Röhren stets Stickstoff und Kohlensäure genau in dem Verhältnifs von 1:2 erhalten.

Die Erscheinung, dafs das Verhältnifs dieser beiden Substanzen ungleich ist, tritt dann zuweilen ein, wenn man es mit einem Körper zu thun hat, aus welchem sich, bei einem niederern Hitzgrade, als zu seiner Verbrennung nöthig ist, flüchtige Producte entwickeln; und selbst dann kann es vollständig durch vermehrte Masse des Kupferoxyds vermieden werden.

Alles dieses bezieht sich nicht auf den Gegenstand, welchen ich in der erwähnten Anmerkung, die Hr. Dumas berichtet hat, berührt habe. Ich habe zugegeben, dafs sich bei stickstoffhaltigen Körpern, in welchen der Stickstoff zum Kohlenstoff sich in einem gröfseren Verhältnifs befindet als 1:5, diese Bestimmung auf die gewöhnliche Weise mit Genauigkeit gemacht werden kann, dafs aber bei Körpern, welche weniger Stickstoff enthalten, die gewöhnliche Methode, ohne Anwendung der Luftpumpe, nie genaue Resultate giebt; gegen das Letztere läfst sich das Verhalten des Oxamids, in welchem eine so grofse Menge Stickstoff enthalten ist, nicht als Beispiel anführen.

Bei den organischen Basen, welche in den meisten Fällen Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnifs = 1:20 bis 1:50 enthalten, macht die geringste Luftmenge so auffallende Differenzen, dafs, wenn runde Zahlen erhalten werden sollen, die manche Chemiker für richtiger halten als weniger einfache Verhältnisse, sie sich genöthigt sehen, mit der Feder nachzuhelfen. Die HH. Dumas und Pelletier wenden in der Verbrennungsröhre zwei Gemenge an, welche durch zerstoßenes Glas getrennt sind,

so daß das Eine ohne Erhitzung der andern abgebrannt werden kann. Sie brennen das hintere Gemenge zuerst und alsdann das vordere ab, und untersuchen allein das Gas, welches von dem Letzteren erhalten wurde.

Es ist klar, daß der größte Theil der atmosphärischen Luft durch das Gas, welches sich aus dem hinteren Gemenge entwickelt, entfernt wird, ich sage der größte Theil, denn nicht alle Luft wird dadurch vertrieben, weil die, welche in dem lockeren Gemenge des Kupferoxyds mit der organischen Substanz eingeschlossen ist, stets zurückbleibt.

Man mag nun diese Luftmenge noch so klein annehmen, so ist sie immer groß genug, um ein falsches Resultat herbeizuführen. Ein Beispiel wird dies bis zur Evidenz beweisen.

Eine organische Substanz enthalte Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältniß $=1:40$; man würde also durch seine Verbrennung z. B. auf 110 C.C. Kohlensäure 2,75 C.C. Stickstoff erhalten müssen; sind nun dem Letzteren nur 0,2 C.C. Luft beigemischt, so erhält man das Verhältniß $=1:37$; im Fall 0,3 C.C. Luft beigemengt sind, das Verhältniß $=1:35$, bei 0,4 C.C. Luft $1:33$. Diese geringen Luftmengen, welche man Beobachtungsfehlern gleich setzen kann, haben bei Gasgemengen, worin sich der Stickstoff zum Kohlenstoff in dem Verhältniß, wie $1:5$ befindet, nicht den allergeringsten Einfluß.

Nach einer Reihe von vergeblichen Versuchen habe ich mich genöthigt gesehen, die Bestimmung des Stickstoffs von der des Kohlenstoffs gänzlich zu trennen, das heißt jeden dieser Körper einzeln und in möglichst großen Mengen zu bestimmen.

Ich will zuerst den Apparat beschreiben, den ich zur Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt habe, und welcher für jede Analyse eines nicht stickstoffhaltigen Körpers angewendet werden kann; an diesem Apparate ist nichts

neu, als seine Einfachheit, und die vollkommene Zuverlässigkeit, welche er gewährt.

Fig. 1. Taf. I. *a* ist die Verbrennungsröhre, welche an dem einen Ende zu einer in die Höhe stehenden Spitze *β* ausgezogen ist; *b* eine Röhre mit geschmolzenem Chlorcalcium, *d* ist ein Apparat mit einer concentrirten Auflösung von Aetzkali zur Absorption der Kohlensäure, *e* eine Röhre mit geschmolzenem Aetzkali. Alle Verbindungen der Röhren sind mit Kautschuckröhrchen bewerkstelligt.

Im Anfange des Versuchs steht das Kali in dem Apparate, worin die Kohlensäure aufgefangen wird, wie es in der Fig. 2. Taf. I. gezeichnet ist; sobald das Gas in die Kugel *a*, Fig. 2. Taf. I. eintritt, steigt die Flüssigkeit in der gegenüberstehenden Kugel bis *e*, Fig. 2. Taf. I., jede einzelne Gasblase begiebt sich zuerst in die Kugel *b*, *c* und *d*, und hat alsdann noch den Widerstand zu überwinden, den die Flüssigkeitssäule in der Kugel *e* ihrem Entweichen entgegensetzt.

Sobald die Verbrennung anfängt, wird der Apparat in die Lage, Fig. 2. Taf. I., durch Unterlegen eines Stückchens Holz gebracht, und zwar so, dafs, sobald eine Gasblase bei *e*, Fig. 2. Taf. I., austritt, sie eine gewisse Portion der Flüssigkeit mit in die Kugel nimmt, die aber jedesmal wieder in die horizontale Röhre herabfällt.

Bei der Verbrennung eines nicht stickstoffhaltigen Körpers steigt, sobald alle atmosphärische Luft durch das Kohlensäuregas vertrieben ist, die Flüssigkeit bis in *e*, Fig. 2. Taf. I., und hält sich dort die ganze Dauer des Versuchs über unverändert, indem alles Gas auf's Vollständigste absorbirt wird.

Sobald der Versuch beendigt ist, steigt die Flüssigkeit in die Kugel *α*, Fig. 1. Taf. I., indem die darin enthaltene Kohlensäure von dem Kali absorbirt wird, sie würde nach und nach in die Chlorcalciumröhre und die Verbrennungsröhre steigen. Um aber dies zu verhindern,

schneidet man, sobald sie in die Kugel α , Fig. 1. Taf. I., bis zu einer gewissen Höhe gestiegen ist, die Spitze β der Verbrennungsröhre ab, wonach die Flüssigkeit wieder in die horizontale Röhre herabfällt. Um nun die in der Verbrennungsröhre noch zurückbleibende Kohlensäure zu erhalten, zieht man mit dem Munde eine kurze Zeit eine gewisse Portion der Luft ganz langsam durch das Aetzkali hindurch, von welchem die derselben beigemengte Kohlensäure aufgenommen wird, dadurch wird auch alle Feuchtigkeit, die in der Verbrennungsröhre noch sitzen geblieben ist, auf das Chlorcalcium übergetragen.

Ich brauche nicht hinzuzufügen, daß die Gewichtszunahme der Kali- und Chlorcalciumröhre genau die Menge der Kohlensäure und des Wassers giebt, die sich durch die Verbrennung gebildet haben.

Die Röhre e mit Aetzkali, Fig. 1. Taf. I., verbindet man mit dem Apparate d nur bei stickstoffhaltigen Körpern; sie dient dazu, um die Feuchtigkeit, welche bei der Entbindung des Stickgases mit fortgenommen wird, und welche eine Gewichtsverminderung zur Folge haben würde, aufzunehmen, und um eine kleine, möglicherweise dem Stickstoff beigemengte Quantität Kohlensäure zurückzuhalten. Ich habe aber nie bemerkt, daß das Gas auch bei den an Stickstoff reichsten Körpern Kalkwasser trübte, in welches es hineingeleitet wurde.

Ehe man die Verbrennungsröhren mit glühenden Kohlen umlegt, muß man sich auf das Sorgfältigste versichern, daß alle Verbindungen der Röhren, so wie der Korkstöpsel in der Verbrennungsröhre luftdicht schliessen; zu diesem Zweck zieht man mit dem Munde aus dem zusammen verbundenen Apparate eine gewisse Portion Luft heraus, wodurch die Flüssigkeit, nachdem man die Verbindung mit der Luft wieder hergestellt hat, durch den Druck derselben in die Kugel α bis zu einer gewissen Höhe steigt; bleibt der Standpunkt derselben während

einer Viertelstunde nicht ganz unverändert, so hat man entweder den Stöpsel oder die Röhren zu wechseln.

Da dieser Apparat die Verbrennung einer jeden Quantität des organischen Körpers zulässt, indem man nur die Verbrennungsröhre verhältnißmäßig verlängern darf, so lässt sich damit ein hoher Grad von Genauigkeit erreichen, doch ist es selten nöthig bei sehr kohlenstoffreichen mehr wie $\frac{1}{2}$ bis 1 Grm., und bei kohlenstoffarmen mehr wie 2 bis 3 Grm. zu nehmen.

Ehe ich mich entschlossen habe, diesen Apparat bei den Analysen, welche ich sogleich beschreiben werde, anzuwenden, habe ich ihn einer strengen Prüfung unterworfen; ich will die Resultate anführen, welche durch Analysen von Körpern, deren Zusammensetzung genau bekannt ist, mit Hülfe dieses Apparates gewonnen worden sind. Ich glaube, dass dies hinreichend ist, um bei andern das nämliche Vertrauen zu erwecken, was er, wie ich glaube, zu verdienen scheint.

Hr. Hefs, einer meiner Eleven, hat auf meine Veranlassung die Analyse der Traubensäure, als seine erste Arbeit dieser Art, damit unternommen, und von 2,76 Grm. bei 100° getrockneter Säure, die bekanntlich noch 10,653 Procent Wasser enthält, durch ihre Verbrennung 3,200 Grammen Kohlensäure und 0,761 Wasser erhalten. Zieht man das in der Säure enthaltene Wasser von dem Gewichte der Säure und von dem durch die Verbrennung erhaltenen Wasser ab, und berechnet alsdann die Analyse, so erhält man in 100 Th. der wasserfreien Säure

36,40 Kohlenstoff
3,25 Wasserstoff
60,35 Sauerstoff.

Bei dieser Analyse ist, wie man sieht, etwas mehr Wasserstoff erhalten worden, als die Säure enthält; allein wenn man erwägt, dass bei dem Austrocknen keine Luftpumpe angewendet wurde, so wird man keinen Anstand finden, diese Analyse für genau zu halten.

Da es ferner möglich war, daß der Apparat bei stickstoffhaltigen Körpern ein weniger genaues Resultat gäbe, indem das sich entwickelnde Stickstoffgas die Absorption einer kleinen Portion ihm beigemengte Kohlensäure durch das Kali zu verhindern vermöchte, so habe ich eine Analyse des stickstoffreichsten unter allen Körpern, des Harnstoffs, damit vorgenommen.

1,200 Grm. ausgezeichnet reinen und bei 100° getrockneten Harnstoffs, lieferten 0,915 Kohlensäure und 0,720 Wasser, dies gibt für 100 Th. Harnstoff:

20,7 Kohlenstoff

6,6 Wasserstoff.

Der Rechnung nach hätte man 20,2 Kohlenstoff und 6,599 Wasserstoff erhalten müssen.

Auf dieselbe Weise verbrennt, lieferten 1,200 Grm. Cyanursäure 1,225 Kohlensäure und 0,260 Wasser. Für 100 Th. mithin:

30,56 Kohlenstoff

2,40 Wasserstoff.

Wenn man mit dieser Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung eine quantitative Bestimmung der Gasmenge verbindet, die man durch die Verbrennung einer kleineren Menge des organischen Körpers erhält, so ist die Zusammensetzung eines jeden organischen Körpers, in welchem sich der Stickstoff zum Kohlenstoff aber wenigstens in dem Verhältniß wie 1 : 5 befinden muß, auf's Genaueste ausgemittelt, und beide Analysen controliren sich dabei wechselseitig.

Wenn man 0,1 Grm. reinen Harnstoffs mit Kupferoxyd verbrennt, so erhält man bei 0° und 28" B. stets 76 bis 75,8 C. C. Gas; 0,1 Grm. Harnstoff lieferte aber, wie oben angeführt ist, 0,0762 Grm. Kohlensäure, und diese entsprechen, dem Volumen nach, 38,08 C. C. Kohlensäuren Gases. Daraus geht hervor, daß das Gasgemenge, welches sich durch die Verbrennung des Harnstoffs entwickelt, genau aus gleichen Raumtheilen Koh-

lensäure und Stickgas besteht, und seine Zusammensetzung läßt sich nun leicht berechnen.

Auf die gewöhnliche Weise verbrennt, liefert 0,1 Gramm Cyanursäure 76,5 bis 77 C. C. Gas bei 0° und 28" B.; dieselbe Quantität liefert aber 0,102 Grm. Kohlensäure, dem Volumen nach 51,4 C. C. kohlen-saures Gas; daraus geht auf eine bestimmte Weise hervor, daß sich das Volumen der Kohlensäure zu dem Stickstoff wie 2:1 verhält. Diese Methode ist für die meisten stickstoffhaltigen Körper hinreichend genau; sie ist aber durchaus nicht zur Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Salzbasen anwendbar, denn wenn bei dieser der Kohlenstoff auf's Genaueste bestimmt ist, so fallen nachher alle Fehler, welche bei der quantitativen Bestimmung der Gasmenge gemacht werden, so wie die Fehler der Beobachtung auf Rechnung des Stickstoffs. Aus der Analyse des Morphin ergibt sich; z. B., daß 0,1 Gramm Morphin bei 0° und 28" B. im Mittel liefern

Stickgas	3,608 C.C.
0,1 Grm. Morphin geben 0,260 Grm. Koh-	
lensäure oder dem Volumen nach	131,86 C.C.

zusammen also 135,468 Gas

Durch die Verbrennung von 0,1 Grm. Mor-	
phin wurden aber erhalten	}
bei 0° und 18" B.	
Kohlensäure und Stickgas	
	Mitt. 132,071

Es sind mithin verloren worden 2,897

C. C. Gas. Zieht man die Kohlensäure von dem Mittel der letzteren Gasbestimmungen ab, so erhält man Stickgas und Kohlensäure in dem Verhältniß = 1 : 190, obgleich das Morphin in der That diese beiden Substanzen dem Verhältniß = 1 : 34.

Mit Hülfe des Apparates Fig. 3. Taf. I. glaube ich dahin gelangt zu seyn, den Stickstoff mit größerer Genauigkeit zu bestimmen, als es nach den bekannten Methoden möglich ist. Ich bin aber weit entfernt, die Art

der Stickstoff-Bestimmungen für vollkommen zu halten. Ich glaube nur, daß sie unter den schlechten die am wenigsten schlechte ist. Die Unvollkommenheit, welche ich hiermit bezeichnen will, hat aber ihren Grund nicht in der Construction des Apparates, sondern in der Bildung des Stickstoffoxyds, das sich bei der Verbrennung eines stickstoffhaltigen Körpers mit Kupferoxyd nur mit Schwierigkeit vermeiden läßt, und es ist die Ungewißheit, in welcher man über seine Quantität ist, welche das Vertrauen zu dieser Art von Stickstoff-Bestimmungen schwächt; ich will damit nicht sagen, daß sie falsch sind, sondern nur, daß sie den Grad der Schärfe nicht besitzen, den man bei Analysen von Körpern, die wenig Stickstoff enthalten, wünschen muß. Man ist dadurch gezwungen, die Bestimmung des Stickstoffs sehr oft zu wiederholen, was mit einem so zusammengesetzten Apparate höchst ermüdend ist; man darf ferner nicht das Mittel von allen Versuchen nehmen, sondern man muß unter denjenigen Versuchen wählen, bei welchen ein völlig farbloses Gas erhalten worden ist, und bei denen das Quecksilber unter der Glocke, in welcher das Gas aufgefangen wird, durchaus nicht angegriffen ist, oder mit einer weißen Haut sich überzogen hat.

Um die Bildung des Salpetergases zu vermeiden, habe ich bis jetzt nur folgendes Mittel bewährt gefunden. Man vermischt die organische Substanz mit der gehörigen Menge Kupferoxyd und setzt alsdann dem Gemenge noch etwa halb so viel fein zertheiltes metallisches Kupfer zu, als man Kupferoxyd genommen hat. Ich bediene mich statt dieser Mischung stets eines Kupferoxyds, welches zu einer oder zwei Verbrennungen schon gedient hat, und welches eine bedeutende Quantität metallisches Kupfer schon enthält.

Fig. 3. Taf. I. *a* ist die Verbrennungsröhre, *b* ein Röhrchen mit Chlorcalcium; dieses hat keinen anderen Zweck, als bei der Stickstoffbestimmung zur größeren

Sicherheit nochmals den Wasserstoff zu bestimmen, den man übrigens schon bei der Kohlenstoffbestimmung bekommt, man kann deshalb dieses Röhrchen recht gut hinweglassen; *c* ist eine weite Röhre mit befeuchtetem Aetzkali oder mit Kalkhydrat angefüllt. *e* ist eine Kugel mit flüssigem Aetzkali gefüllt; der Zweck derselben ist folgender: sobald die Verbrennung vor sich gegangen und der Apparat erkaltet ist, dreht man die Kugel *e*, was der Kautschuckverbindungen wegen sehr leicht geschieht, und treibt das Aetzkali mittelst einer Spirituslampe bis an den Stöpsel *f*. Alle Kohlensäure, welche in der Verbrennungsröhre *a*, so wie in dem Chlorcalciumröhrchen, welche durch den entstehenden leeren Raum in die Verbrennungsröhre zurücktritt, enthalten ist, wird durch das Kali vollständig absorbiert; nach ein bis zwei Stunden kann man alsdann das erhaltene Stickgas messen. Unter die Glocke *d* bringt man einige Stückchen geschmolzenes Chlorcalcium, um das Gas auszutrocknen. Die Feuchtigkeit hat zwar auf das Volumen desselben nur geringen Einfluss; allein im Fall sich Stickoxydgas gebildet hat, so ist man, wenn das Gas möglichst trocken erhalten wird, sicher, das die salpetrige Säure in der Glocke nicht verdichtet wird.

Anstatt dieses Apparats, Fig. 3. Taf. I., habe ich früher einen andern anzuwenden versucht, den ich, um Andern vergebliche Versuche zu ersparen, ganz kurz beschreiben will.

Statt der Röhre *c* und der Kugel *e* in der Fig. 3. Taf. I. wurde die Verbrennungsröhre unmittelbar mit einer, 3 Fufs langen und 1 Zoll weiten, halb mit ätzendem Ammoniak gefüllten Röhre, Fig. 4. Taf. I., verbunden. Es ist klar, das, wenn man diesen Apparat 24 Stunden nach der Verbrennung stehen lässt, man darauf rechnen kann, das alle Kohlensäure in der Verbrennungsröhre von dem flüchtigen Ammoniak absorbiert ist. Allein die Tension des Ammoniaks, welche sich wegen

seiner ungleichen Concentration nicht jedesmal bestimmen läßt, macht diesen Apparat, dem sich sonst nichts entgegenzusetzen läßt, zu einem sehr unsicheren und ungenauen Instrumente.

Unter den Versuchen, die damit angestellt worden sind, will ich, um dieses noch näher in's Licht zu setzen, nur einen anführen. Menge der Substanz: 0,500 Gramm Cinchonin.

Volumen in der Glocke vor dem Versuch 20,75 C. C.
Temp. 9°, 8 C.

Ganzes Volumen der Luft in der großen
Röhre und in der Glocke bei 0° C. und
28" B. 224,5 C. C.

Vol. der Luft nach dem Versuch 59 C. C.
bei 8°, 8 C.

Ganzes Volumen bei 0° und 28" B. . . 256,3

Stickgas 31,8 C. C.

Dieselbe Menge Cinchonin giebt aber 35 C. C. Stickgas. Der Unterschied von 1° in der Temperatur brachte mithin bloß durch die verminderte Tension des Ammoniaks einen Unterschied in der Gasmenge von 3 C. C. hervor; denn die in der großen Röhre und der Glocke enthaltene Luft würde sich für 1 Grad nur um 0,9 C. C. zusammengezogen haben. Um über diese Fehlerquelle jeden Zweifel zu verbannen, habe ich das Zimmer, worin der Apparat aufgestellt war, bis auf 36° erwärmen lassen. Bei dem successiven Erkalten bis auf 10° wurden die Volumensunterschiede für jeden Grad bemerkt; es ergab sich hieraus, daß sich die Luft für jeden Grad um 3,4 C. C. zusammenzog, während ein gleiches Volumen Luft ohne Ammoniak sich nur um 0,91 C. C. zusammengezogen hätte.

Es ist klar, daß dieses Verhalten seine Anwendung durchaus beschränkt *).

*) Der thätige und verdienstvolle Hr. Batka in Prag hat die beschriebenen Apparate nach einem Muster, welches ich ihm ge-

Indem ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, will ich nicht unerwähnt lassen, daß ich mich bei den Berechnungen stets der neusten Atomgewichte von Berzelius und den von Poggendorff neuerdings berechneten Gewichten des kohlen-sauren Gases und Stickstoffs bedient habe. Ich bin, und zu meinem Leidwesen, erst etwas spät darauf aufmerksam geworden, daß durch Anwendung der *gewöhnlichen* abgekürzten Aequivalentenzahlen, den Wasserstoff = 1 gesetzt, stets ungenaue Resultate erhalten werden, und daß, besonders in Beziehung auf den Kohlenstoff, die beste Analyse dadurch zu einer schlechten wird.

Ich gebe ferner das Detail der Versuche in Zahlen an; ich kann dabei nicht verhehlen, welch eine außerordentliche Erleichterung mir von den HH. Dumas und Pelletier verschafft worden wäre, wenn es ihnen gefallen hätte, bei ihrer Untersuchung dasselbe zu thun, denn dadurch wäre mir eine Vergleichung unserer Resultate ohne die mühsamsten Reductionen möglich gemacht worden.

Vegetabilische Salzbasen.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Salzbasen, so weit sie bis jetzt bekannt ist, giebt, wie man weiß, über ihr Vermögen, die Säuren zu sättigen, keinen Aufschluß, wenigstens scheint diese Eigenschaft mit ihrer Zusammensetzung keinem allgemeineren Gesetz unterworfen zu seyn; man hat eben so wenig ermittelt, ob sich diese Körper mit den Säuren auf dieselbe oder eine ähnliche Art vereinigen wie ein Metalloxyd.

Man hat es früher für wahrscheinlich gehalten, daß sie eine Portion Ammoniak enthalten, dem sie ihre basischen Eigenschaften verdanken würden. Robiquet hat diese Ansicht zuerst aufgestellt; allein die Analysen die-

sandt habe, anfertigen lassen, so daß man sich in den Besitz desselben bei ihm sehr leicht setzen kann.

ser Körper, die von Dumas und Pelletier bekannt gemacht worden sind, scheinen sie ganz zu widerlegen. Diese Chemiker hatten gefunden, daß z. B. Morphin, welches nach ihnen $5\frac{1}{4}$ Procent Stickstoff enthält, mehr Säure sättigt, als Chinin, was $8\frac{1}{2}$ Proc. Stickstoff enthält; es ist aber klar, daß sich, nach der Ansicht von Robiquet, die relativen Säurequantitäten dem Stickstoffgehalt der verschiedenen vegetabilischen Salzbasen proportional verhalten müßten. Man wird sehen, daß diese Ansicht noch nicht als völlig widerlegt betrachtet werden kann. Berzelius hat ferner in seinem Lehrbuch, bei Betrachtung der allgemeineren Eigenschaften dieser Reihe von Körpern, die Meinung ausgesprochen, daß sie, gleich dem Ammoniak, nicht ohne Zutritt von Wasser ordentliche Salzbasen bilden dürften, daß sie darnach sich nur mit wasserhaltigen Säuren vereinigen ließen, deren Wasser sie nicht entbinden; es folgt aber daraus ferner, daß sie direct, ohne Wasser zu entbinden, und ohne Zutritt von Wasser sich mit Wasserstoffsäuren verbinden müssen.

Die Erforschung dieser Verhältnisse ist der Gegenstand meiner Versuche gewesen, ich habe die Ausmittlung der übrigen nicht weniger interessanten Seiten, welche die Salze dieser Salzbasen darbieten, vorläufig nicht berücksichtigt.

Im Fall nun die Salze, welche von den vegetabilischen Basen gebildet werden, eine gewisse Portion Wasser enthalten, welches zu ihrer Zusammensetzung gehört, so ist es unmöglich auf die gewöhnliche Weise das Verhältniß der Säure zu der Salzbasis zu bestimmen, weil dieses Wasser als Salzbasis in Rechnung genommen wird, indem es durch die Hitze nicht ausgetrieben werden kann.

Ich habe mich zur Bestimmung des Mischungsgewichts der Salzbasen der folgenden Methode bedient.

In eine vorher gewogene Glaskugel wurde eine gewisse Portion der wasserfreien Salzbase gebracht und darüber salzsaures Gas geleitet, welches durch eine lange

Röhre mit geschmolzenem Chlorcalcium vorher ausgetrocknet worden war.

Die Verbindung beider erfolgt augenblicklich unter starker Erhitzung der Substanz. Sobald nun die Glaskugel wieder kalt geworden war, wurde, um das überschüssige salzsaure Gas zu vertreiben, ein Strom von getrocknetem kohlen-sauren Gase hindurchgeleitet, und zwar so lange, bis ein mit salpetersaurem Silber befeuchteter Glasstab an der Oeffnung der Kugel, wo das kohlen-saure Gas herausströmte, nicht mehr weiß beschlagen wurde.

Während dem das kohlen-saure Gas hindurchströmte, wurde die Glaskugel durch Drehen stets aus ihrer ersten Lage gebracht, und durch Erwärmen bis zu 100° die Vertreibung des salzsauren Gases befördert.

Es konnte nun der Fall eintreten, daß diese Salzbasen bei ihrer Verbindung mit wasserfreier Salzsäure eine gewisse Menge Wasser abgaben, und daß somit ihre Gewichtszunahme durch ihre Verbindung mit salzsaurem Gas nicht das wahre Verhältniß der aufgenommenen Salzsäure angeben haben würde. In dieser Voraussetzung würde man durch Zersetzung des gebildeten salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber mehr Chlorsilber erhalten müssen, als durch die Gewichtszunahme in dem salzsauren Gase angezeigt worden war. Allein in allen angestellten Versuchen ist das erhaltene Chlorsilber dem aufgenommenen salzsauren Gase entsprechend gewesen, und dieses Verfahren liefs sich danach mit großer Sicherheit zur Bestimmung des Mischungsgewichts dieser Körper anwenden.

Ich habe noch zu erwähnen, daß ich das Material zu diesen Versuchen den zwei bewährtesten Männern in der Darstellung der vegetabilischen Salzbasen, dem Hrn. Merck in Darmstadt und dem Hrn. Wittstock in Berlin, verdanke.

*) Hr. Apotheker Merck in Darmstadt hat sich auf meine Veranlassung entschlossen, die Darstellung der vegetabilischen Ba-

Hr. Merck hat für eine Abhandlung über die Ausmittelung und Reactionen der vegetabilischen Basen von der Société de pharmacie in Paris, welche eine Preisauflage über diesen Gegenstand ausgesetzt hatte, die Aufmunterungsmedaille erhalten, mit dem Beifügen, daß ihm der Preis zuerkannt worden wäre, wenn die Commission bei der Wiederholung seiner Versuche nicht von den seinen verschiedene Resultate erhalten hätte. Ich habe die Versuche des Hrn. Merck zum größten Theil wiederholt und sie ganz richtig gefunden; man kann deshalb voraussetzen, daß nur die ungleiche Reinheit der Substanzen, mit welchen die Commission ihre Versuche angestellt hat, an der Abweichung ihrer Resultate von denen des Hrn. Merck Schuld ist.

Ich statue hier diesen beiden Herren, für ihre freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit, den lebhaftesten Dank ab.

Morphin.

Das zur Analyse verwendete Morphin ist mir theils durch Hrn. Merck, theils durch Hrn. Wittstock mitgetheilt worden, es war in ausgezeichnet reinen und farblosen Krystallen, und vollkommen frei von Narcotin, es löste sich in flüssigem Aetzkali mit Leichtigkeit auf und gab mit Chloreisen etc. die bekannten Reactionen.

Beiderlei Morphine wurden beim Erhitzen trüb und undurchsichtig, und verloren eine gewisse Portion Krystallwasser, wovon das von dem Wittstock'schen Morphin stark nach Weingeist roch.

Be-

sen, so wie aller anderen Stoffe ähnlicher Art, im Großen zu unternehmen. Man kann mit Zuversicht darauf rechnen, sie von diesem geschickten Manne im Zustande höchster Reinheit zu erhalten.

Bestimmung des Krystallwassers.

0,581	Morph. verlor. bei 120°	0,034	Wasser	} Morph. v. Hr. Merck. 100 Th. nehm. darnach auf 6,33 Wass.
0,445	- - - -	0,024	-	
0,437	- - - -	0,029	-	
0,943	- - - -	0,063	-	} Morph. v. Hr. Wittstock 100 Th. uehmen darnach 6,95 Wasser auf.
0,590	- - - -	0,036	-	
0,588	- - - -	0,038	-	
1,000	- - - -	0,065	-	

Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs.

0,365	Grm. Morph. lieferten	0,955	Kohlensäure	
100	Th. liefern darnach	261,6		-
0,680	Morphin	1,780		-
100	Th. liefern also	261,8		-
0,365	Morphin gaben	0,221	Wasser	} Wittstock.
0,680	- - - -	0,415	-	
0,553	- - - -	0,318	-	} Merck.
0,550	- - - -	0,314	-	

Bestimmung des Stickstoffs.

I.	0,550	wasserfr. Morphin liefert. bei 0° u. 28" B.	17,727	C.C. Azot
II.	0,421	- - - - -	15,00	- -
III.	0,619	- - - - -	24,39	- -

Berechnet man nach diesen Daten die Zusammensetzung des Morphins, indem man die letzte, mit der grossen Menge der Substanz erhaltene Stickstoffbestimmung, und den Wassergehalt des Merck'schen Morphins dabei zum Grunde legt, so erhält man in 100 Theilen:

Stickstoff	4,995	
Kohlenstoff	72,340	
Wasserstoff	6,366	
Sauerstoff	16,299	
	<u>100,000</u>	
Krystallwasser	6,323	} Wasserstoff 0,7026 Sauerstoff 5,6204
		<u>6,3230.</u>

Bestimmung des Atomgewichts des Morphins.

0,600 Grm. wasserfreies Morphin nehmen in trockenem salzsauren Gas um 0,076 Grm. an Gewicht zu. Das gebildete salzsaure Morphin war vollkommen neutral, es löste sich vollständig im Wasser auf, und gab, mit salpetersaurem Silber zersetzt, 0,298 Chlorsilber.

Berechnet man das Mischungsgewicht nach der Menge der aufgenommenen Salzsäure, so erhält man die Zahl 3640 . . . , nach dem Chlorgehalt hingegen 3613.

Berechnet man nun nach der letzteren die obige Analyse, so erhält man:

		in 100 Theilen:	
2	Atome Azot	177,036	4,92
34	- Kohlenstoff	2598,858	72,20
36	- Wasserstoff	224,632	6,24
6	- Sauerstoff	600,000	16,66
		3600,326	100,00.

Die Analyse der HH. Dumas und Pelletier giebt etwas mehr Stickstoff und Wasserstoff; allein auf das angegebene Mischungsgewicht berechnet, ist dieser Unterschied nicht bedeutend.

Es ist nun leicht einzusehen, das mit der Veränderung des Mischungsgewichts die Anzahl der Atome der Elemente größer oder kleiner ausfällt, so das man, ohne das die procentische Zusammensetzung zu sehr darunter leidet, noch mehrere viel gefälligere Verhältnisse herausfinden kann, als das angegebene ist; ich habe aber auf ihre Uebereinstimmung mit dem Mischungsgewicht, über dessen Richtigkeit noch andere Beweismittel nicht fehlen, einen viel zu hohen Werth gelegt, als das ich mir erlaubt hätte, die Analyse selbst zum Ausdruck einer individuellen Idee zu machen.

Unter den drei Versuchen über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes haben zwei etwas weniger Stickstoff gegeben, als in der Analyse angenommen ist; in keinem

Fall ist dennoch der Stickstoffgehalt so groß als ihn die HH. Dumas und Pelletier aufgefunden haben.

Man könnte hier aber einwerfen, daß der Stickstoffgehalt desselben möglicherweise noch kleiner wäre, als ich ihn gefunden habe; dies ist aber, wenn man es auf das Mischungsgewicht des Morphins bezieht, durchaus undenkbar, denn in einem Mischungsgewicht einer stickstoffhaltigen Substanz können wohl 2, 3, 4 Atome Stickstoff, aber nie weniger als 1 Atom enthalten seyn.

Nach der oben angegebenen Analyse verhält sich der Wasserstoff des Krystallwassers zu dem Wasserstoff der Substanz = 1 : 9, und der Sauerstoff desselben zu ihrem Sauerstoff wie 1 : 3; da nun das Morphin 6 Atome Sauerstoff enthält, so muß das krystallisirte Morphin 2 Atome Krystallwasser aufnehmen.

Pelletier hat gefunden, daß 100 Theile Morphin 12,465 Schwefelsäure neutralisiren, wonach das Mischungsgewicht des Morphins sich auf 4020 . . berechnet.

Das schwefelsaure Morphin enthält aber, wie wir gleich sehen werden, eine gewisse Portion chemisch gebundenes Wasser, woraus hervorgeht, daß das Mischungsgewicht nothwendig kleiner als diese Zahl seyn muß.

Berechnet man es nach dem Wassergehalt des Morphins, indem man diesen für 2 Atome nimmt, so erhält man die Zahl 3554, was mit der aus dem salzsauren Morphin gefundenen offenbar zusammenfällt.

Untersuchung des schwefelsauren Morphins.

Das lufttrockene krystallisirte schwefelsaure Morphin verliert bei seinem Erhitzen bis auf 120° eine gewisse Portion Wasser; allein dieses wird in ganz kurzer Zeit, schon während dem Abwägen, von demselben aus der Luft wieder angezogen; man ist deshalb gezwungen, das Salz in einem verschlossenen Gefäße, nachdem es von diesem Wasser befreit worden ist, zu wägen.

1,079 lufttrockenes schwefelsaures Morphin verloren
0,104 Wasser. 1,079 Th. lieferten ferner 0,337 Grm.
schwefelsauren Baryt. Diefs giebt für 100 Th. des kry-
stallisirten Salzes

10,73 Schwefelsäure

9,64 Wasser.

Das Wasser, welches in dem schwefelsauren Mor-
phin durch die Hitze nicht ausgetrieben wird, liefs sich
leicht durch Verbrennen einer gewissen Portion dieses
Salzes ausmitteln, wenn man nachher von dem erhal-
tenen Wasser dasjenige abzog, welches durch die Oxyda-
tion des Wasserstoffs gebildet worden war.

0,593 schwefelsaures Morphin lieferte durch Ver-
brennen mit Kupferoxyd 1,170 Kohlensäure und 0,348
Wasser. Da nun durch Verbrennen von 100 Th. Mor-
phin, wie es sich aus der Kohlenstoffbestimmung ergibt,
261,5 Kohlensäure erhalten werden, so entsprechen die
gefundenen 1,170 Grm. Kohlensäure 0,447 Grm. Mor-
phin. Ferner würden diese 0,447 Morphin durch's Ver-
brennen 0,263,2 Grm. Wasser geliefert haben, es sind
aber erhalten worden 0,348 Theile; es bleiben mithin für
Krystallwasser und für chemisch gebundenes Wasser
84,8 Theile; die an 0,593 hier fehlenden 61,2 Theile
können nichts anderes als Schwefelsäure seyn.

Berechnet man diese Analyse auf 100 Th. so erhält
man:

75,38 Morphin

14,30 Wasser

10,32 Schwefelsäure

100,00.

Zieht man aber von dem hier aufgeführten Wasser
9,64 als die Quantität Wasser ab, welche als Krystall-
wasser beim Erhitzen weggeht, so bleiben als chemisch
gebundenes Wasser 4,66 Theile. Beide verhalten sich
zu einander = 1 : 2.

Das schwefelsaure Morphin besteht also aus:

75,38	Morphium
4,66	chemisch gebundenes Wasser
9,63	Krystallwasser
10,33	Schwefelsäure
100,00.	

Berechnet man nach der Schwefelsäure und dem wasserfreien Morphin, die in dieser Analyse aufgeführt sind, das Mischungsgewicht des trockenen Morphins, so erhält man die Zahl 36,59, und 100 Th. trockenes Morphin nehmen darnach 13,66 Schwefelsäure auf.

Berechnet man aber sein Atomgewicht nach der Menge Schwefelsäure, welche durch den directen Versuch mit salzsaurem Baryt aus dem wasserhaltigen Morphinsalz gefunden worden ist; so erhält man die Zahl 35,54, und 100 Theile Morphin neutralisiren darnach 14,11 Schwefelsäure.

Diese Verhältnisse nähern sich dem aus dem salzsauren Morphin gefundenen in dem Grade, dafs man an der Richtigkeit des letzteren nicht zweifeln kann.

Berechnet man den Wassergehalt des krystallisirten schwefelsauren Morphins auf das Mischungsgewicht desselben, das des Morphins zu 36,003 angenommen, so erhält man 22,18 chemisch gebundenes und 45,85 Krystallwasser, und jene theoretische Zusammensetzung ist:

1	Atom Morphin	3600,326
1	- Schwefelsäure	501,165
2	- Wasser	224,958
4	- Krystallwasser	249,916
	Krystallisirtes schwefels. Morphin	4776,365.

Strychnin.

Das zur Analyse verwendete Strychnin war in regelmässigen Octaëdern krystallisirt und blendend weifs;

es ist von Hrn. Merck dargestellt worden. Durch Erhitzen verlor es nichts an seinem Gewichte.

1,000 Grm. liefert. 2,770 Kohlens., und 0,600 Grm. Wasser

1,000 - - 2,760 - - 0,606 - -

1,000 - - 2,760 - - 0,604 - -

Mittel 2,763 0,603.

1,000 Grm. lieferten ferner bei 0° und 28" B. 45,9 C.C. Stickstoff. Man erhält darnach für 100 Strychnin:

5,81 Stickstoff

76,43 Kohlenstoff

6,70 Wasserstoff

11,06 Sauerstoff.

Bestimmung des Atomgewichts des Strychnins.

0,426 trocknes Strychnin nehmen im salzsauren Gas um 0,064 Th. zu, darnach verbinden sich 100 Th. Strychnin mit 15,02 Salzsäure, und sein Atomgewicht ist 3034. Berechnet man auf diese Zahl das Ergebniss der obigen Analyse, so erhält man:

2 Atome Stickstoff	177,036	5,95
30 - Kohlenstoff	2293,110	77,16
32 - Wasserstoff	199,673	6,72
3 - Sauerstoff	300,000	10,11
	<u>2969,819</u>	<u>100,00.</u>

B r u c i n.

Das Brucin war ganz weifs, in deutlichen Krystallen, und von Hrn. Merck dargestellt.

0,510 Grm. verloren bei 100 bis 120° 0,085 Wasser, 100 Th. nehmen darnach 20,23 Wasser auf.

1,000 Grm. liefert. 2,560 Grm. Kohlens. u. 0,600 Grm. Wasser

1,060 - - 2,720 - - 0,636 - -

1,000 Grm. lieferten bei 0° u. 28" B. 40 C.C. Stickstoff

0,100 - - - - - 133,04 - Kohlen-
säure und Stickgas

nach der letzteren Analyse, wenn man das kohlen-saure Gas von dem ganzen Gasvolumen abzieht, erhält man für 1000 Th. nur 37,4 C. C. Stickgas.

Berechnet man diese Analyse in 100 Theilen, so erhält man:

5,07	Stickstoff
70,88	Kohlenstoff
6,66	Wasserstoff
17,39	Sauerstoff.

Bestimmung des Atomgewichts des Brucins.

0,850 trockenes Brucin nehmen in salzsaurem Gase um 0,111 Th. zu, dies giebt für das Mischungsgewicht desselben die Zahl 3500. Um vollkommen gewiß zu seyn, daß das Brucin, welches zu diesem Versuche angewendet wurde, ganz frei von Krystallwasser war, wurde das gebildete salzsaure Brucin, welches, so wie alle Salze, welche auf diesem Wege dargestellt sind, sich ohne Rückstand im Wasser löste, mit salpetersaurem Silber zersetzt, und davon 0,412 Chlorsilber erhalten, aus welchem sich das nämliche Mischungsgewicht ergibt.

Berechnet man auf die Zahl 3500 die Bestandtheile, welche die Analyse ergeben hat, so erhält man:

2	Atome	Stickstoff	177,036	5,14
32	-	Kohlenstoff	2446,000	70,96
36	-	Wasserstoff	224,632	6,50
6	-	Sauerstoff	600,000	17,40
			<u>3447,668</u>	<u>100,00.</u>

Im krystallisirten Brucin enthält das Krystallwasser genau so viel Sauerstoff als die Substanz, und 1 Atom Brucin nimmt darnach 6 Atome Wasser auf.

Cinchonin.

Das zur Analyse verwandte Cinchonin war von Hrn. Wittstock dargestellt, und in wasserhellen Säulen kry-

stallisirt; es verlor beim Erhitzen nichts an seinem Gewichte, aber die Krystalle zersprangen nach allen Richtungen.

1,000 Grm. lieferten 2,786 Kohlensäure u. 0,676 Wasser
 1,000 - - - 2,814 - - - 0,652 -

0,500 Grm. lieferten bei 0° u. 28" B. 36,40 C. C. Stickstoff

0,500 - - - - - 34,35 - -

0,500 - - - - - 34,3 - -

100 Theile geben demnach 7,00 C.C. Stickstoff.

Berechnet man darnach obige Resultate, so erhält man:

8,87 Stickstoff

77,81 Kohlenstoff

7,37 Wasserstoff

5,93 Sauerstoff

100,00.

Bestimmung des Atomgewichts des Cinchonins.

0,630 Grm. trockenes Cinchonin nehmen im salzsau-
 ren Gas um 0,143 Grm. am Gewichte zu, darnach ver-
 binden sich 100 Th. Cinchonin mit 22,698 Salzsäure, und
 sein Mischungsgewicht ist 2005,1.

Berechnet man auf diese Zahl die obigen Verhält-
 nisse, so hat man:

2 Atome Stickstoff	177,036	9,11
20 - Kohle	1528,750	78,67
22 - Wasserstoff	137,275	7,06
1 - Sauerstoff	100,000	5,16
	<u>1942,051</u>	<u>100,00.</u>

C h i n i n.

Das zur Analyse verwandte Chinin war von Hrn.
 Merck dargestellt; es war ganz weiß, gab jedoch mit
 etwas Schwefelsäure im Ueberschuß erhitzt eine etwas
 gelbliche Auflösung. Ich habe käufliches schwefelsaures

Chinin mehrmals umkrystallisirt, die Auflösung durch kohlen-sauren Baryt, oder in der Kälte mit verdünntem Ammoniak zersetzt und von dem überschüssigen Baryt das Chinin durch Weingeist getrennt.

Der breiartige weiße Niederschlag, welcher durch verdünntes Ammoniak aus der schwefelsauren Auflösung erhalten worden war, löste sich beim Erhitzen in der etwas freies Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit vollkommen auf, und gab bei dem Abkühlen ganz ammoniak-freie, sehr feine, glänzende, seidenartige Nadeln von Chinin.

1,000 Grm. stark getrockn. Chinin liefert. 2,724 Kohlensäure
 0,600 - - - - - 1,637 -
 0,370 - geschmolzenes Chinin liefert. 1,014 -

Die HH. Dumas und Pelletier haben bei ihrer Analyse des Chinin das Detail ihrer Versuche angegeben; ich kann nicht umbin, dieses zur Vergleichung der von mir angegebenen Methode zur Bestimmung des Kohlen-stoffs zu benutzen.

Sie haben v. 0,100 Grm. Chinin erhalten 137,1 C.C. Kohlens.
 von etwas weniger weißen 135,3 - -

Die erste von den oben angegebenen Bestimmungen giebt für dieselbe Quantität aber 137,59 C.C. Kohlensäure
 die zweite 137,88 - -
 die dritte 138,5 - -

Ich glaube, daß diese Vergleichung hinreicht, um die vollkommene Absorption der Kohlensäure vermitteltst des beschriebenen Apparates aufser Zweifel zu setzen.

0,1000 Grm. Chinin liefert, ferner 0,695 Grm. Wasser
 0,600 - - - - 0,405 - -
 0,370 - - - - 0,250 - -

0,100 Chinin lieferten bei 0° und 28" B. 143,514 Kohlensäure und Stickgas, zieht man davon die dem Gewichte des Chinin entsprechende Kohlensäure ab, so erhält man für 100 Th. 5,63 C.C. Stickgas.

1,000 Grm. lieferten aber bei 0° und 28" B. 67,4 C.C.

1,000 - - - - - 64,8 C.C. Azot.

Berechnet man nach den höchsten Zahlen die Zusammensetzung des Chinins, so erhält man:

8,11 Stickstoff
75,76 Kohlenstoff
7,52 Wasserstoff
8,61 Sauerstoff
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,00.

Bestimmung des Atomgewichts des Chinins.

0,580 Grm. Chinin nahm. im salzs. Gase um 0,140 an Gew. zu
0,711 - - - - - 0,171 - - -

Darnach würden 100 Th. Chinin 24,10 Salzsäure neutralisiren; allein die Auflösung dieser Salze gab, in einer Retorte abgedampft, ein Destillat, welches schwach sauer reagirte; zum Beweis, daß diese Salze, ohne Zweifel wegen der großen Porosität des Chinins, etwas salzsaures Gas zurückgehalten hatten, was bei keinem der anderen Basen sich ereignet. Ich habe deshalb das Verhältniß der Schwefelsäure zum Chinin durch die Verbrennung des schwefelsauren Salzes zu bestimmen gesucht.

0,500 Grm. bei 120° getrocknetes	
schwefels. Chinin lieferten	1,175 Grm. Kohlensäure
0,560 - - - - -	1,318 - - - - -
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 1,060	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 2,493.

Nach der Analyse von Baup enthält das getrocknete schwefelsaure Chinin 10 Proc. Schwefelsäure, nach der dritten Kohlenstoffbestimmung entsprechen ferner 274 Kohlensäure 100 Th. wasserfreiem Chinin.

Berechnet man darnach seine Zusammensetzung, so erhält man:

85,83	wasserfreies Chinin
10,00	Schwefelsäure
4,17	Wasser
100,00.	

Das Mischungsgewicht, darnach berechnet, ist 4250. Da aber dieses Chininsalz offenbar ein basisches Salz ist, so giebt die Hälfte dieser Zahl das eigentliche Mischungsgewicht zu 2145. Auf diese Zahl berechnet besteht das Chinin aus:

2	Atome Stickstoff	177,036	8,62
20	- Kohlenstoff	1528,750	74,39
24	- Wasserstoff	149,752	7,25
2	- Sauerstoff	200,000	9,74
		2055,538	100,00.

Der Sauerstoff des Wassers in dem schwefelsauren Salze verhält sich zu dem des Chinins = 1 : 2.

In dem sogenannten sauren schwefelsauren Chinin nehmen 100 Th. Chinin darnach 23,53 Schwefelsäure auf.

Allgemeine Bemerkungen zu vorstehenden Analysen.

Wenn man untersucht, ob sich ein Gesetz der Zusammensetzung findet, auf welches sich die erhaltenen Resultate beziehen lassen, so findet man, wenn man zunächst die Menge der Säure vergleicht, welche eine gewisse Menge der angegebenen Pflanzenbasen neutralisirt, daß jedes Atomgewicht Säure sich mit einer gewissen Quantität der Basis verbindet, die genau 2 Atome Stickstoff enthält. Dieses Gesetz erleidet unter allen untersuchten Basen keine Ausnahme; es ist gewiß, daß das Veratrin und andere sich demselben consequent verhalten werden. Bei dem Chinin und Cinchonin giebt es basische Salze, welche doppelt so viel Basis als die neutralen enthalten. Man darf hier freilich unter einem neutralen Salze kein solches verstehen, welches die blauen

Pflanzenfarben nicht verändert, denn in diesem eingeschränkten Sinne sind es keine, obgleich der Schlufs, zu dem wir gelangt sind, auch wenn man die basischen als neutrale und die anderen als saure Salze betrachtet, dadurch keine Veränderung erleidet.

Es scheint demnach in der That, als ob die alkalischen Eigenschaften dieser Körper, wesentlich an die Gegenwart des Stickstoffs gebunden seyen, den man sich nun als Ammoniak oder als eine andere noch unbekanntere Verbindung darin denken mag. Ich halte das Letztere, dafs nämlich der Stickstoff nicht als Ammoniak in diesen Körpern enthalten ist, für die wahrscheinlichste Ansicht; als Grund dafür läfst sich nämlich das Verhalten derselben gegen Salpetersäure betrachten. Diese Säure zersetzt das Brucin, Strichnin etc. vollkommen; allein nach der Zersetzung enthält die saure Flüssigkeit kein Ammoniak, was, wenn Ammoniak in der That fertig gebildet darin vorhanden wäre, nothwendig der Fall seyn müfste.

Man könnte hier entgegenen, dafs es vegetabilische Substanzen giebt, die, wie das Kaffein, eine große Menge Stickstoff enthalten, ohne dafs sie eine Säure zu sättigen vermögen; allein es ist gewifs, dafs die Gegenwart des Stickstoffs allein nicht die einzige Ursache dieser Eigenschaft seyn kann, sondern dafs sie durch eine eigenthümliche Verbindung der Elemente bedingt wird. Auch hat man bei dem Kaffein und andern ähnlichen organischen Körpern zur Erklärung einer Eigenschaft, die nicht da ist, keinen Grund zu suchen.

Es ergiebt sich ferner aus den Verbindungen der vegetabilischen Basen noch ein anderes Gesetz, das bis jetzt aber nur bei den Morphin- und Chininsalzen bewiesen ist, welches sie dem Ammoniak um Vieles näher stellt; dafs nämlich ihre Verbindungen mit Sauerstoffsäuren eine gewisse Menge Wasser enthalten, welches kein Krystallwasser ist, da es durch die blofse Wärme nicht ausgetrieben werden kann. Dieses Wasser beträgt bei

dem schwefelsauren Morphin und basisch schwefelsauren Chinin viel mehr am Gewichte, als das dem Stickstoffgehalte der Substanz entsprechende Ammoniak Salz aufnehmen würde. Diefes kann als ein neuer Grund gelten, in diesen Basen kein Ammoniak, sondern eine zusammengesetzte stickstoffhaltige Substanz anzunehmen, in welcher möglicherweise der Wasserstoff der Wasserstoffsäuren einen ähnlichen metallischen Körper, wie beim Ammoniak, hervorbringt.

Die Zusammensetzung des Chinins, Brucins, Cinchonins etc. giebt noch zu einer Menge von Vermuthungen Gelegenheit; allein ich halte diese für das Gebiet der Speculation noch zu unreif. Die organische Chemie ist noch ein viel zu wenig gekanntes und bebautes Feld, so vielfaches Interesse es auch verspricht und darbietet. Berzelius hat auch hier die erste Bahn gebrochen, er hat uns in seiner Abhandlung über die Traubensäure eine unermesslich reiche Quelle von Forschungen eröffnet, welche für die Theorie der Chemie von Folgen seyn wird, die man noch nicht übersieht.

Durch die Entdeckung des künstlichen Harnstoffs ist überdies eine ganz neue Verbindungsweise der Elemente organischer Körper bekannt geworden. Ich halte diese beiden Entdeckungen für den ersten Anfang einer eigentlich wissenschaftlichen organischen Chemie.

N a r c o t i n.

Das zur Analyse verwandte Narcotin war theils von Hrn. Merck, theils von Hrn. Wittstock dargestellt; es war in kochendem Kali ganz unauflöslich, und in ganz durchsichtigen kaumgelblich gefärbten Krystallen angeschossen, die durch die Wärme nichts am Gewicht verloren.

1,000 Grm. lieferten 2,350 Grm. Kohlensäure 0,495 Wasser. Ein zweiter Versuch gab ganz das nämliche Resultat.

Was die Menge des Stickstoffs in dem Narcotin anbelangt, so muß ich gestehen, dafs ich darüber in Unge-

wifsheit geblieben bin, denn dieser Gehalt ist so gering, dafs der kleinste Beobachtungsfehler das relative Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff ausnehmend ändert.

Ich habe von

I.	1,000 Grm. Narcotin bei 0° u. 28" B.	21 C.C. Stickstoff
II.	1,000 - - - - -	19 - - -
III.	1,400 - - - - -	28,2 - - -

erhalten.

Dieser Stickstoff verhält sich zur Kohlensäure, welche für 1,000 Grm., in Volumen ausgedrückt, 1187 C.C. giebt:

I. = 1 : 56

II. = 1 : 59

III. = 1 : 61.

Es ist zwar wahrscheinlich, dafs sich der Stickstoff zum Kohlenstoff wie 1:60 verhält; ich bin aber weit entfernt, dies für gewifs zu halten.

Bei dieser Annahme enthielten 100 Th. Narcotin:

65,00 Kohlenstoff
2,51 Stickstoff
5,50 Wasserstoff
26,99 Sauerstoff.

C o l u m b i n.

In der Columbowurzel hat Hr. Wittstock kürzlich eine eigenthümliche Substanz entdeckt, welche er für das wirksame Princip derselben hält; er hat die Güte gehabt, mir eine kleine Quantität davon zur Analyse mitzutheilen.

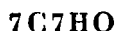
Das Columbin war in kleinen, ganz weissen Nadeln krystallisirt, mit welchen einige andere bedeutend gröfsere Krystalle gemengt waren. Da es möglich war, dafs diese einer andern Substanz angehörten, so habe ich sie mit Weingeist übergossen und schwach erwärmt. Die kleineren Krystalle wurden sehr schnell aufgelöst, während die gröfseren zurückblieben. Die Auflösung gab nach

dem Erkalten Krystalle von demselben Ansehen wie die kleineren. Das Columbin enthält keinen Stickstoff.

0,500 Grm. lieferten 1,200 Kohlensäure und 0,278 Wasser. Diefs giebt für seine Zusammensetzung:

66,36	Kohlenstoff
6,17	Wasserstoff
27,47	Sauerstoff
100,00.	

Die theoretische Zusammensetzung läßt sich durch die Formel



repräsentiren.

Roccellsäure.

Hr. Dr. Heeren hat in der *Roccella tinctoria* diese neue, den fetten Säuren sich anschließende Substanz entdeckt, und in Schweigger-Seidels Jahrbuch, Bd. 59. S. 347., beschrieben. Ich verdanke seiner Gefälligkeit eine kleine Quantität, die zu der folgenden Analyse verwendet worden ist.

0,500 Th. Roccellsäure liefert. 1,228 Kohlens. u. 0,483 Wasser
 0,500 - - - 1,230 - - 0,485 -

Diefs giebt für 100 Theile:

67,940	Kohlenstoff
10,756	Wasserstoff
21,372	Sauerstoff.

Durch die Analyse mehrerer roccelsauren Salze hat Hr. Dr. Heeren für das Mischungsgewicht dieser Säure die Zahl 1882 bekommen. Berechnet man darauf die obigen Resultate, so besteht die Säure aus:

16	Atome Kohlenstoff	1222,992	67,05
32	- Wasserstoff	199,673	10,95
4	- Sauerstoff	400,000	21,94
		1822,665	100,00

100 Th. Säure nehmen nach der Analyse des roc-

celsauren Kalks eine Menge Basis auf, die 5,31 Sauerstoff enthält, dieser steht zu dem Sauerstoff der Säure im Verhältnifs = 1 : 4.

Es muß bei dieser Analyse auffallen, daß durch die Verbrennung der Säure etwas weniger Wasserstoff und etwas mehr Kohlenstoff erhalten worden ist, als die theoretische Zusammensetzung ergibt, da der Natur dieser Analyse nach nur das Gegentheil davon erwartet werden kann; allein diese Anomalie verschwindet, wenn man, wofür das gefundene Mischungsgewicht spricht, 1 Atom Kohlenstoff mehr annimmt; das Mischungsgewicht der Säure wird aber dadurch größer als das gefundene, was wieder voraussetzt, daß bei der Bestimmung der Basis in den roccelsauren Salzen nicht allein kein Verlust stattgefunden hatte, sondern daß umgekehrt mehr erhalten worden wäre, als das Salz in der That enthält. Die Säure würde darnach aus 17 Kohlenstoff, 32 Wasserstoff und 4 Atomen Sauerstoff bestehen, und ihr Atomgewicht würde 1899 . . seyn.

Da ich hier die Wahl zwischen zwei Unwahrscheinlichkeiten hatte, so habe ich der einfachsten den Vorzug gegeben.

Man kann die Roccellsäure betrachten als eine Verbindung von:



und 4 Atome dieser Verbindung würden ein Aequivalent seyn für 1 Atom einer anorganischen Säure.

Pseuderythrin.

Durch die schöne Untersuchung der Lackmusflechten hat uns Hr. Dr. Heeren mit mehreren höchst merkwürdigen Verbindungen bekannt gemacht, welche die interessante Eigenschaft besitzen, sich durch Berührung mit kohlensaurem Ammoniak ohne Zutritt der Luft, oder bei Gegenwart von Luft und reinem Ammoniak, in verschiedene neue Verbindungen zu verwandeln.

Ei-

Einen der Stoffe, welcher, wie er glaubt, durch Zersetzung des Erythrins mittelst Alkohol erzeugt wird, hat er Pseuderythrin genannt, und es ist dieser Körper, von dem er mich durch Mittheilung einer kleinen Portion in Stand gesetzt hat eine Analyse zu machen.

0,500 Grm. lieferten 1,100 Grm. Kohlensäure und 0,285 Wasser. Diefs giebt für seine Zusammensetzung:

60,810	Kohlenstoff
6,334	Wasserstoff
32,856	Sauerstoff
<hr/>	
100,000.	

Seine wahrscheinliche Zusammensetzung ist, darnach berechnet:

20	Atome	Kohlenstoff	15,28750	61,5
25	-	Wasserstoff	1,55995	6,3
8	-	Sauerstoff	8,00000	32,2
			<hr/>	<hr/>
			24,84745	100,0.

Caincasäure.

Die HH. Pelletier und Caventou haben in der Caincawurzel eine eigenthümliche Säure entdeckt, welche die ganz sonderbare Eigenschaft besitzt, durch kalte Salzsäure in eine geschmacklose gelatinöse Materie verwandelt zu werden.

Die zur Analyse verwandte Substanz war von Hrn. Merck dargestellt, und in feinen weissen Nadeln krystallisirt. 0,500 Th. verloren bei 100° 0,045 Wasser.

0,459 Grm. lieferten ferner 0,955 Kohlensäure und 0,310 Wasser. Sie ist darnach zusammengesetzt aus:

57,38	Kohlenstoff
7,48	Wasserstoff
35,14	Sauerstoff
<hr/>	
100,00.	

Berechnet man aus dem Wassergehalt dieser Säure ihr Atomgewicht, indem man ihn zu 1 Atom annimmt, so erhält man die Zahl 10,863; eine Analyse eines cainca-sauren Salzes würde über die Richtigkeit desselben Aufschlufs gegeben haben; allein die geringe Menge, welche ich besafs, liefs weitere Versuche nicht zu.

Allantoissäure.

Bekanntlich findet sich diese Substanz in der allantoischen Flüssigkeit der Kühe, von welchem Vorkommen sie ihren Namen hat.

Sie besitzt, so wie die Harnsäure, einige allgemeine Eigenschaften der Säuren, ohne sich aber durch ihre übrigen Charaktere dieser Klasse von zusammengesetzten Körpern anzuschließen.

Hr. C. G. Gmelin hat gefunden, dafs sie sich in Kali auflöst; allein aus der alkalischen Flüssigkeit erhält man sie frei von Kali und unverändert wieder, doch schien sie einigermassen die Fähigkeit zu besitzen, Kalk und Ammoniak aufzunehmen, ohne jedoch von dem Letzteren neutralisirt zu werden.

Sie scheint sich gegen die Basen, so wie der Harnstoff zu den Säuren zu verhalten, der sich mit einigen derselben, wie man weifs, verbindet, ohne gerade deshalb eine Salzbasis zu seyn.

Hr. Lassaigne hat ebenfalls einige Versuche mit dieser Substanz, welche zweckmäfsiger Allantoin genannt wird, angestellt, und sie aus:

25,24 Stickstoff
28,15 Kohlenstoff
14,50 Wasserstoff
32,00 Sauerstoff

zusammengesetzt gefunden; er hat ferner ausgemittelt, dafs 100 Theile davon

24 Bleioxyd und
25,2 Baryt,

mithin mehr Baryt als Bleioxyd neutralisiren, was der Lehre von den Aequivalenten durchaus widerstreitet; ich bin durch Mangel einer größeren Menge dieser Substanz abgehalten worden weitere Versuche anzustellen. Das wenige, über das ich disponiren konnte, verdanke ich der Freundschaft des Hrn. C. G. Gmelin, der es mir zum Zweck einer Analyse mitzuthcilen die Güte hatte. Das Allantoin war etwas gefärbt, wurde aber durch Behandlung mit Holzkohlenpulver blendendweiß. Das Allantoin enthält kein Krystallwasser.

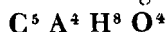
0,550 Grm. liefert. 0,634 Grm. Kohlensäure u. 0,193 Wasser
 0,480 - - 0,545 - - - 0,170 -
 0,150 Grm. - bei 3° C. und 27",5 B. 126 C.C. Gas
 0,130 - - bei 4° und 27",4 B. 108 - -

Wenn man die eben gefundene Kohlensäure für 0,100 Grm. im Volumen berechnet, so findet man, daß sich der Stickstoff zur Kohlensäure = 1 : 1½ oder wie 2 : 5 verhält.

Die Säure enthält darnach in 100 Theilen:

29,51 Azot
 31,87 Kohlenstoff
 3,89 Wasserstoff
 34,73 Sauerstoff.

Ihre theoretische Zusammensetzung wird durch die Formel



ausgedrückt.

Es ist bemerkenswerth, daß Stickstoff und Kohlenstoff in dem Allantoin in demselben Verhältniß wie in der Harnsäure enthalten sind.

C h i n a s ä u r e.

Die Darstellung der Chinasäure, die Salze, welche sie bildet, so wie ihre Zusammensetzung, haben die HH. Henry und Plisson, *Journal de pharmacie*, Août 1829, p. 390., zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht.

Sie geben an, daß diese interessante Säure in 100 Th.

34,4320 Kohlenstoff
 5,5602 Wasserstoff
 60,0078 Sauerstoff

enthalte, und dafs sie aus

2 Atomen Kohlenstoff
 4 - Wasserstoff
 3 - Sauerstoff

zusammengesetzt sey, wonach sie ihr Mischungsgewicht zu 477,83 berechnen.

Henry und Plisson haben die Verbindungen der Chinasäure mit Magnesia, Kalk, Natron, Kali, Baryt, Mangan, Zink, Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd untersucht, und ihre Zusammensetzung durch directe Versuche ausgemittelt. Die Uebereinstimmung in allen diesen Analysen könnte nicht gröfser seyn; dessen ungeachtet läfst sich nicht daran zweifeln, dafs sie alle, mit Ausnahme des chinasäuren Kalks, nach dem vermeintlichen Mischungsgewichte der Säure berechnet sind. Welches Vertrauen nun die Analyse des Kalksalzes verdient, geht daraus hervor, dafs sie den nach der Calcination desselben rückbleibenden kohlen-säuren Kalk als *reinen* Kalk berechnet haben.

Aus der Zusammensetzung der chinasäuren Salze, welche Henry und Plisson gefunden haben, ergiebt sich für das Mischungsgewicht der Säure die Zahl 232,604; legt man diese Zahl zum Grunde einer Berechnung für die theoretische Zusammensetzung derselben, so besteht sie aus:

10 Atomen Kohlenstoff
 20 - Wasserstoff
 14 - Sauerstoff.

Obgleich nun diese Chemiker fanden, dafs die Chinasäure 14 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die Base, welche davon neutralisirt wird, so hielten sie sich nichts destoweniger, durch unbekannte Gründe, bewogen, nur

3 Atome Sauerstoff darin anzunehmen. Man muß in der That über diese Unkenntniß und über die falsche Anwendung und den Mißbrauch der stöchiometrischen Gesetze erstaunen, welche sich in dieser Arbeit, die durch ihre Art charakteristisch ist, zu erkennen giebt.

Henry und Plisson haben bei der Analyse der Chinasäure eine neue Methode befolgt, welche sie vor Kurzem (*Journ. de Pharm.* 1830, p. 249.) beschrieben haben. Neu ist diese Methode, denn sie giebt so ungewöhnliche Resultate, daß man nach der alten gerade 12 Procent Kohlenstoff mehr erhält, als sie gefunden haben; über ihre Zweckmäßigkeit wäre es aber von meiner Seite unpassend ein Urtheil zu fällen.

Durch Mittheilung einer kleinen Quantität von reinem chinasäuren Kalk sah ich mich in Stand gesetzt, die Versuche von Henry und Plisson über die Zusammensetzung der Chinasäure zu wiederholen.

Der chinasäure Kalk enthält eine bedeutende Menge Krystallwasser, welches von Henry und Plisson übersehen worden ist. Bei schnellem Erhitzen schmilzt er und bläht sich auf, bei langsamen Erhitzen, bei 100 bis 120° verwittern die Krystalle ohne zu zerfallen.

2,000 Grm. verloren bei 100 bis 120° 0,564 Wasser.
Darnach enthalten 100 Theile Kalksalz 28,2 Wasser.

0,937 wasserfreier chinasäurer Kalk lieferten durch die Calcination 0,206 kohlenäuren Kalk. Dieser Rückstand wurde mehrmals mit kohlenäurem Ammoniak befeuchtet und alsdann schwach geglüht; er nahm aber dadurch an Gewichte nicht zu.

Das Mischungsgewicht der Säure darnach berechnet, ist 252,06, und 100 Th. wasserfreier chinasäurer Kalk bestehen aus:

87,6094 Säure

12,3906 Kalk.

Der krystallisirte besteht aus:

62,93 Säure
8,87 Kalk
28,20 Wasser
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
100,00.

0,340 Th. wasserfreier chinasaurer Kalk lieferten 165 Wasser.

I. 0,095 Grm. wasserfreier chinasaurer Kalk lieferten bei 0° und 28" B. 66,1 C. C. Gas.

II. 1,436 wasserfreies Kalksalz = 1,2582 Grm. Säure lieferten 1,965 Grm. Kohlensäure und 0,690 Wasser.

Da es ungewiß war, ob der kohlen saure Kalk, welcher nach der Verbrennung des Kalksalzes zurückbleibt, bei dem Glühen mit Kupferoxyd, wie es bei dem kohlen sauren Kali geschieht, nicht eine Portion Kohlensäure fahren lasse, so habe ich mich darüber durch einen directen Versuch sicher stellen wollen.

Allein reiner kohlen saurer Kalk gab mit Kupferoxyd, in einer Glasröhre auf's Heftigste geglüht, nicht die geringste Menge Kohlensäure ab. Man kann also, ohne einen Fehler zu begehen, den Kalk, welcher bei diesen Analysen zurückbleibt, als kohlen sauren Kalk in Rechnung bringen.

Bei der zweiten Analyse bleiben in Verbindung mit dem Kalk 0,139 Grm. Kohlensäure zurück, und diese verhalten sich zu 1,965 Grm. Kohlensäure genau wie 1 : 14, so dafs die Säure, wenn man beide zusammen addirt, 15 Atome Kohlenstoff enthalten muß.

Die Chinasäure besteht demnach in 100 Th. aus:

I.	II.
46,157	46,23 Kohlenstoff
6,111	6,09 Wasserstoff
47,732	47,68 Sauerstoff

Wenn man diese Analysen auf 252,06 als das Mischungsgewicht der Säure berechnet, so erhält man für ihre Elemente folgende Verhältnisse:

15 Atome Kohlenstoff	11,5656	46,12
24 - Wasserstoff	1,4975	5,82
12 - Sauerstoff	12,000	47,89
	<u>25,0631</u>	<u>100,00</u>

Der chinasaurer Kalk enthält darnach 10 Atome Krystallwasser.

Um jedem Einwurfe zu begegnen, wäre es nöthig gewesen, neben dem chinasaurer Kalk noch ein anderes chinasaurer Salz der Analyse zu unterwerfen; allein die geringe Menge, welche ich besafs, liefs weitere Versuche nicht zu. Ich habe übrigens versucht, das basisch-chinasaurer Bleioxyd, das einzige chinasaurer Salz, welches unauflöslich ist, zur Analyse zu benutzen. Dieses Salz wird, nach Pelletier und Caventou, so wie nach Henry und Plisson, dargestellt, wenn man Bleiessig mit einem auflöslichen chinasaurer Salze vermischt. Allein diese beiden Salze lassen sich vermischen, ohne dafs ein Niederschlag entsteht, setzt man aber nachher Ammoniak hinzu, so entstehen reichliche weisse Flocken, die sich nach einigen Tagen in glänzende Blättchen verwandeln.

Bei der Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelsäure entstand ein eben merkliches Aufbrausen, zum Beweise, dafs sich bei dem Auswaschen etwas kohlen-saurer Bleioxyd gebildet hatte, wodurch das Resultat fehlerhaft werden mufste. Ich habe übrigens von 0,862 basischem chinasaurer Bleioxyd 0,848 schwefelsaurer erhalten.

Was die ungewöhnliche Differenz in dem Kohlenstoffgehalte der Analyse von Henry und Plisson und der meinigen anbelangt, so könnte man hier entgegen, dafs der Grund davon darin liege, dafs der chinasaurer Kalk ein wasserfreies Salz ist, während die Chinasäure ohne Zweifel Krystallwasser enthält. Allein durch die Analyse des chinasaurer Salzes ist mehr Wasserstoff gefunden worden, als sie in der Säure angeben, und zwar $\frac{1}{2}$ Procent mehr, was voraussetzt, dafs der chinasaurer

Kalk, welchen ich der zweiten Analyse unterworfen habe, oder das Kupferoxyd noch 0,062 Grm. Wasser enthalten habe. Dieß halte ich durchaus nicht für wahrscheinlich, wenn man es aber auch zugiebt, so ist immer erst der Wasserstoffgehalt des chinasäuren Kalkes dadurch nicht kleiner als der der Säure geworden.

Was die Reinheit des Salzes betrifft, mit welchem ich gearbeitet habe, so darf ich bloß erwähnen, daß es von den HH. Henry und Plisson selbst dargestellt war.

Neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff.

Unter diesem Namen hat Serullas ein schon lange gekanntes Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol beschrieben, dessen wahre Natur von ihm zuerst ausgemittelt worden ist.

Die Theorie der Aetherbildung beruht zum Theil auf der Zusammensetzung der sogenannten Schwefelweinsäure; und die Zusammensetzung dieser, nach Serullas Ansicht, steht in innigem Zusammenhang mit der des sogenannten neutralen schwefelsäuren Kohlenwasserstoffs oder des schwefelsäurehaltigen Weinöls.

Aus keiner andern Absicht, als um eine einfachere Methode zur Zerlegung von wenig flüchtigen Flüssigkeiten zu probiren, habe ich diese Substanz zum Gegenstand derselben gewählt. Sie wurde, nach der Methode von Serullas, durch absoluten Alkohol und Schwefelsäure dargestellt. Das Destillat war ein ölartiges Liquidum, schwerer wie Wasser, und vollkommen farblos und durchsichtig. Es wurde mit etwas eiskaltem Wasser abgewaschen, und alsdann unter die Luftpumpe mit Schwefelsäure gebracht und einige Tage ruhig stehen gelassen. Alsdann wurde es noch eine kurze Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht.

Diese Flüssigkeit besaß alle Eigenschaften, die von

Serullas angegeben worden sind; sie war vollkommen ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben; ich habe aber nicht bemerkt, daß ihre Farbe unter, der Luftpumpe grün wurde.

Sie unterschied sich aber wesentlich von der von Serullas beschriebenen Substanz dadurch, daß durch Erhitzen mit Wasser kein schwefelsäurefreies Weinöl daraus dargestellt werden konnte. Es wurden 10 bis 12 Grammen davon mit einer Auflösung von Aetzkali schwach erwärmt, das Oel trübte sich, und wurde weiß und undurchsichtig; allein es kam kein specifisch leichteres dadurch zum Vorschein. Nachdem die alkalische Flüssigkeit durch Waschen entfernt worden war, bemerkte man, daß das daraufgegossene Wasser beim Erhitzen wieder sauer wurde. Man erhitze es nun wieder mit viel Wasser in einer Retorte, und beim fortgesetzten Sieden verschwand es gänzlich, ohne daß sich auf seiner Oberfläche ein anderes Oel, welches leichter wie Wasser war, abgesondert hätte. In der Vorlage bemerkte man aber einige wenige Tropfen eines wasserhellen Oels, welches auf der Oberfläche schwamm, dessen Menge aber zu gering war, um gesammelt zu werden. Diese Tropfen erstarrten bei 0° *gänzlich* zu einer weißen krystallinischen Masse. Das Destillat besaß einen eigenthümlichen Geruch, welcher etwas von Aethergeruch hatte. Ich bin übrigens weit entfernt auf diese Beobachtung mehr Werth zu legen, als sie verdient, ich habe durchaus nicht die Absicht gehabt, mich mit der Aufklärung dieses Gegenstandes zu befassen.

Zur Analyse des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs wurde derselbe tropfenweise mit Kupferoxyd in einer 18 Zoll langen, $1\frac{1}{2}$ Zoll weiten Glasröhre geschichtet, bis die Röhre bis auf etwa 9 bis 10 Zoll gefüllt war, alsdann wurde noch eine 6 bis 7 Zoll lange Lage von reinem Kupferoxyd hineingebracht. Das Ku-

pferoxyd war frisch geglüht und kam unzerrieben in die Röhre. Die Verbrennungsröhre wurde alsdann mit dem beschriebenen Apparate verbunden und auf die bekannte Art verfahren.

Diese Methode der Verbrennung eignet sich, wie man leicht einsieht, nur für Flüssigkeiten, welche wenig flüchtig sind, bei denen man also beim Abwiegen an der Luft durch die Verdunstung keinen Gewichtsverlust zu befürchten hat, sie läßt sich übrigens bei den flüchtigen Oelen mit großem Vortheil anwenden. Gewöhnlich werden diese Substanzen in kleine Glaskügelchen eingeschlossen, welche mit dem Kupferoxyde geschichtet werden. Bei sehr kohlenstoffreichen Flüssigkeiten wird dadurch eine vollkommene Verbrennung ganz unmöglich gemacht, denn so wie das Kügelchen durch die angebrachte Hitze zerspringt, so ist die Gasentwicklung so heftig, daß eine nicht unbedeutende Menge des Körpers in Gestalt eines weißen, dichten Dampfes mit übergerissen wird.

Bei Verbrennung von flüchtigen Flüssigkeiten, welche wenig Kohlenstoff enthalten, so wie Weingeist etc., hat man diese Unannehmlichkeit bei der Anwendung der Glaskügelchen nie zu befürchten, und bei den andern kann sie, wenn man recht langsam feuert, auf die angezeigte Art vollkommen vermieden werden.

1,730 schwefelsäurehaltiges Weinöl lieferten 2,078 Grammen Kohlensäure und 0,940 Wasser.

Berechnet man diese Analyse, indem man die Menge Wasserstoff aufsucht, welche den erhaltenen Kohlenstoff in ölbildendes Gas umwandelt, und den Ueberschuß von Wasserstoff als Wasser in Rechnung bringt, so erhält man in 100 Theilen:

33,180 Kohlenstoff	} ölbildendes Gas
5,418 Wasserstoff	
5,788 Wasser	
55,614 Schwefelsäure.	

Diese Verhältnisse entsprechen aber genau einer Zusammensetzung von:

8 Atome Kohlenwasserstoff

2 - Schwefelsäure

1 - Wasser,

das heißt, derjenigen welche Serulläs gefunden hat.

II. *Ueber das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckersholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht;*

von N. G. Sefström.

(Aus den *Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1830.*)

Auffindung des neuen Metalls.

Bereits vor mehreren Jahren hat der Bergmeister Rinnmann zur leichten Auffindung, ob ein Eisen kaltbrüchig sey, eine Methode angegeben, welche auf dem Umstand beruht, daß ein solches Eisen beim Aetzen mit Salzsäure ein schwarzes Pulver giebt. Auf diese Weise, welche ich in den Annalen des Eisencomtoirs für 1825, S. 155., beschrieben habe, bei Gelegenheit, als ich ein nicht kaltbrüchiges Eisen gebrauchte und zu dem Ende Eisen von Eckersholm untersuchte, gab dasselbe zu meiner Verwunderung die Reaction auf Kaltbrüchigkeit, obgleich das Eisen von Taberg für das weichste und zähste, das wir haben, gehalten wird. Die Zeit erlaubte mir damals nicht, dieß Verhalten ganz in's Klare zu setzen; allein im April 1830 nahm ich die Versuche wieder vor, um zu sehen, ob das schwarze Pulver Phosphor enthalte, oder aus einem andern Stoffe bestehe, was zu wissen für mich von Wichtigkeit war. Ich löste demnach eine bedeutende