ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XXXIX. Bandes erstes Heft.

Ueber einige durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë entstehende Producte; von *Eduard Schunck*.

Die durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe entstehende eigenthümliche harzartige Substanz ist schon seit längerer Zeit ihrem allgemeinen Verhalten nach bekannt und mit verschiedenen Namen, wie *Aloesäure*, *Aloetinsäure*, *künstlichem Aloebitter* u. s. w. belegt worden. — Sie wurde zuerst von Scheele und Braconnot beschrieben. — Später wurde sie von Liebig untersucht, der sie künstliches Aloebitter nannte und sie für eine Verbindung von Kohlenstickstoffsäure mit einem eigenthümlichen, harzartigen, nicht sauren Körper hielt. — Zuletzt wurde sie von Boutin einer näheren Untersuchung unterworfen *).

Letzterer fand als Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe: einen harzartigen Körper von sauren Eigenschaften, dem er den Namen *Acide polychromatique* gab, Oxalsäure, Kohlenstickstoffsäure, und außerdem einen eigenthümlichen flüchtigen der Blausäure äußerst ähnlichen Körper, den er *Cyanil* nannte. — Die polychromatische Säure wurde von Boutin, nachdem er sie rein dargestellt zu ha-

*) Journal de Pharmacie Bd. XXVI. 8. 185.

2 Schunck, über einige durch die Einwirkung

ben glaubte, ihren Haupteigenschaften nach untersucht. — Er zeigte, daß sie, befreit von allen Spuren Salpetersäure und Kohlenstickstoffsäure, noch alle Eigenschaften einer Säure besäße, indem sie sich mit Basen zu ganz bestimmten Verbindungen vereinige, von denen einige löslich und krystallisirbar, andere unlöslich wären. — Es blieb noch übrig die Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Salze zu bestimmen, und zu untersuchen, ob dieses der einzige Körper wäre, der im Anfang des Processes entstände, oder ob noch andere ihm ähnlich beschaffene erzeugt würden, ehe alles in die letzten Oxydationsproducte, nämlich Oxalsäure und Kohlenstickstoffsäure, übergeführt wäre.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Liebig unternahm ich die nähere Untersuchung dieses Gegenstandes und führte sie unter seiner Leitung im hiesigen Laboratorium aus.

Als Hauptresultat meiner Untersuchung stellt es sich heraus, daß die durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe entstehende harzartige Materie fast nie ein reines unvermengtes Product ist, sondern in den meisten Fällen aus einem Gemenge von wenigstens zwei, manchmal drei, vier oder sogar noch mehreren verschiedenen, einander sehr ähnlichen Säuren besteht, deren relative Menge mit dem Grade, zu welchem man die Oxydation getrieben hat, variiert, von denen einige zu Anfang, andere gegen das Ende des Processes auftreten, und die so eine fortlaufende Reihe von Producten darstellen, von denen einige als die ersten andere als die letzten Glieder der Reihe zu bezeichnen sind. Von diesen verschiedenen Säuren finden sich einige vor, wenn die erste heftige Einwirkung der Salpetersäure vorüber ist, andere entstehen erst durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure und bilden sich auf Kosten der ersteren, so daß man nach beendigter Einwirkung Producte ganz anderer Natur findet, als am Anfang

Diese mannigfaltigen während des Oxydationsprozesses entstehenden Producte von einander zu trennen und rein darzustellen war die Hauptaufgabe, die durch die Untersuchung zu lösen war. Sie war mit Schwierigkeiten verknüpft, da diese Producte hinsichtlich ihrer hervorstechendsten Eigenschaften, wie z. B. Farbe, Verhalten gegen Lösungsmittel, Krystallisirbarkeit u. s. w. kaum irgend einen merklichen Unterschied zeigten und fast durch kein anderes Verhalten als das gegen gewisse Basen, durch die Eigenthümlichkeiten der durch sie hervorgebrachten Salze von einander zu unterscheiden und zu trennen waren.

Um durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe bestimmt characterisirte Verbindungen zu erhalten, muß man dieselbe einer ziemlich starken Oxydation unterwerfen. Behandelt man 1 Theil Aloe mit 6 Th. starker Salpetersäure, so bekommt man eine Substanz von einer harzartigen Natur, die unter Wasser schmilzt und so bestimmt verschiedene Eigenschaften von allen folgenden Produkten der Oxydation zeigt, daß man sie für ein unvollständig oxydirtes Product halten muß, das vielleicht aus einem Gemisch besteht, von unveränderter Aloesubstanz mit den Producten ihrer Oxydation, deren Trennung gar nicht oder nur unvollständig gelingen kann.

Uebergießt man einen Theil Aloe succotrina oder hepatica mit 8 Th. starker Salpetersäure und erwärmt gelinde, so löst sie sich auf zu einer manchmal dunkelbraunen, manchmal smaragdgrünen Flüssigkeit. Bei weiterer Erhitzung stellt sich eine gelinde Gasentwicklung in der Flüssigkeit ein, die bald in's Kochen übergeht. Das Gefäß muß sodann vom Feuer entfernt werden, indem dann der Prozeß ohne Anwendung von Hitze und viel ruhiger von selbst vor sich geht. Die Flüssigkeit geräth nun in ein heftiges Kochen, es findet eine große Entwicklung von Stickoxydgas

4 *Schunck, über einige durch die Einwirkung*

statt, die manchmal, besonders bei gewissen Arten Aloe, so heftig wird, daß die Flüssigkeit übersteigt.

Nachdem diese heftige Einwirkung vorüber ist, wird das Gefäß wieder auf's Feuer gestellt und die salpetersaure Flüssigkeit theilweise abgedampft; während des Abdampfens entwickelt sich eine bedeutende Menge Stickoxydgas, zugleich setzt sich aus der Flüssigkeit ein gelber Körper in Flocken ab; durch Verdünnung mit Wasser wird noch mehr davon aus der sauren Flüssigkeit gefällt. — Die gelbe Masse wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, in der sie nur wenig löslich ist, wenn letztere nicht sehr sauer ist; sie wird ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern tief purpurroth durchläuft. Die Masse, die eine hochgelbe Farbe besitzt, und keine Spur von Krystallisation zeigt, besteht nun aus einem Gemenge von zwei verschiedenen Säuren, von denen ich die eine *Aloetinsäure* und die andere *Aloeresinsäure* nenne, und deren Trennungsmethode weiter unten angegeben werden wird. Bei Behandlung dieser Masse mit kohlensauren Alkalien löst sie sich mit dunkelrothbrauner Farbe auf und entwickelt dabei einen auffallend starken Geruch nach Bittermandelöl oder dem Oel von *Spiraea Ulmaria*, einen Geruch, den ich immer bemerkt habe bei der Sättigung der ersten Oxydationsproducte der Aloe mit Alkalien, und desto stärker, je weniger oxydirt diese Producte waren. Die saure Flüssigkeit, aus der sich die gelbe Masse abgesetzt hatte, giebt beim Abdampfen eine bedeutende Menge Oxalsäure nebst einer geringen Menge der gelben Substanz, die in der Salpetersäure aufgelöst war.

Diesen beiden Säuren gesellt sich gewöhnlich noch eine dritte zu, die ein Product der weiteren Oxydation ist. — Diese Säure ist dem äußeren Ansehen nach den beiden vorhergehenden fast ganz gleich. Von den letzteren läßt sie sich auf eine leichte und einfache Weise trennen, wenn man

sie mit denselben vermischt erhalten sollte; doch kann man sie durch bloße Oxydation fast ganz rein und frei von jeder Einmischung erhalten, und zwar auf folgende Weise: Die Aloe wird, wie bei der Darstellung der beiden vorhergehenden Säuren, mit 8 Theilen Salpetersäure behandelt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt die vorhandene Salpetersäure ab; nachher setzt man noch nach und nach 3 bis 4 Theile starker Salpetersäure hinzu und destillirt wieder ab. Hierbei findet eine sehr langsame Einwirkung Statt; sie dauert unter Entwicklung von Stickoxydgas einige Tage lang fort. Nachdem man den größten Theil der Salpetersäure abdestillirt hat, setzt man zur Flüssigkeit Wasser, bis alles in der Säure Gelöste gefällt ist. Man erhält hierdurch eine Masse von grünlich gelber Farbe, die bei genauer Betrachtung aus lauter ganz kleinen glänzenden Schuppen bestehend sich zeigt. Die Masse wird auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern von einer zart purpurrothen Farbe durchläuft. Sie besteht nun fast nur aus einer einzigen Säure im Zustand von beinahe vollkommener Reinheit. Diese Säure nenne ich *Chrysamminsäure* (von *Χρυσος* Gold und *άμμος* Sand).

Bisweilen findet sich mit dieser letzten Säure eine andere vermischt, die derselben äußerst ähnlich ist, doch bildet sie sich selten und dann nur in sehr geringer Menge, weil sie, wie es scheint, das Product einer heftigen und lange fortgesetzten Oxydation der Chrysamminsäure ist.

Dampft man die saure gelbe Flüssigkeit ein, aus der sich die Chrysamminsäure abgesetzt hat, bis sie ziemlich concentrirt geworden ist und läßt dann erkalten, so krystallisirt aus derselben eine große Masse Oxalsäure heraus, gemengt mit einer andern Säure, die in schönen, gelben, gold-

glänzenden Schuppen krystallisirt sich findet. Es ist dieses die Säure, die man für Kohlenstickstoffsäure gehalten hat und als ein Oxydationsproduct der Aloe angegeben worden ist, die aber, wie ich zeigen werde, nicht mit der Kohlenstickstoffsäure identisch ist. Sie kann von der Oxalsäure durch bloßes Waschen mit kaltem Wasser getrennt werden, in dem sie nur wenig löslich ist. Die Masse wird auf ein Filtrum gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern dunkelgelbbraun durchläuft, und in der durchgelaufenen Flüssigkeit keine Spur Oxalsäure mehr enthalten ist. Sie stellt nun eine Masse von goldgelben, starkglänzenden Schuppen dar, die keine regelmäßige krystallinische Form zeigen, wenn sie sich auch noch so langsam gebildet haben. Diese Säure nenne ich Chrysolepinsäure (von *Xρυσος* Gold und *λεπος* eine Schuppe).

Sie ist das letzte oder eines der letzten Glieder dieser Reihe von Körpern. Je länger die Behandlung mit Salpetersäure fortgesetzt wird, desto mehr bildet sich davon. — Wird die Aloe mit Salpetersäure so lange behandelt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, so werden alle, oder wenigstens der größte Theil der Oxydationsproducte zuletzt in dieses übergeführt. Diese Verwandlung scheint indessen mit allen Oxydationsproducten nicht stattzufinden, denn die Chrysamminsäure habe ich durch eine lange fortgesetzte Behandlung mit rauchender Salpetersäure nicht in Chrysolepinsäure überführen können. Vermöge ihrer leichten Auflöslichkeit in Salpetersäure oder in salpetersäurehaltigem Wasser läßt sich die Chrysolepinsäure leicht und einfach von den vorhergehenden Säuren trennen. Sie findet sich immer in der sauren Flüssigkeit aufgelöst, aus der die andern Säuren durch Wasser gefällt worden sind. War die Behandlung mit Salpetersäure lange fortgesetzt, so bekommt

man sie bloß mit Oxalsäure gemengt, beim Abdampfen der Flüssigkeit; war die Behandlung nicht so lange fortgesetzt, bis die durch die Oxydation erzeugte gelbe, unlösliche Masse ganz in Chrysammensäure übergeführt war, so bekommt man die Chrysolepinsäure gemengt mit Aloetinsäure, die sich ebenfalls ziemlich leicht in der Salpetersäure löst und die auf eine weiter unten anzugebende Weise von der ersteren getrennt wird.

Ich gehe nun über zur Beschreibung der Eigenschaften der einzelnen Säuren, die durch diesen Prozeß entstehen und der Methoden, die ich zur Trennung und Reindarstellung derselben angewandt habe.

1) *Chrysolepinsäure.*

Sie ist, wie schon oben erwähnt wurde, in der sauren Flüssigkeit enthalten, aus der die andern Säuren mit Wasser gefällt worden sind, gemengt mit Oxalsäure. Die Flüssigkeit wird bis zu einem Viertel eingedampft und krystallisiren gelassen. Die herauskrystallisirte Masse wird auf ein Filtrum gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Oxalsäure ausgewaschen ist. War die Behandlung mit Salpetersäure lange fortgesetzt, so ist die Chrysolepinsäure nun rein. War dieß nicht der Fall, so ist sie noch mit Aloetinsäure gemengt, was man leicht daran erkennt, daß die krystallinischen Blätter der Chrysolepinsäure mit kleinen Massen eines gelben, unkrystallinischen Körpers gemengt erscheinen. Von dieser Einmischung befreit man sie auf folgende Weise: die Masse wird mit kohlensaurem Kali behandelt. Sie löst sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Diese wird langsam abgedampft; dabei setzt sich das chrysolepinsaure Kali wegen seiner schwereren Löslichkeit zuerst ab und zwar als eine krystallinische Kruste, die sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes ansetzt.

Es wird, sowie es sich bildet, herausgenommen. Beim weiteren Abdampfen krystallisiren das chrysolepinsäure und das aloetinsäure Kali zusammen heraus; die leichten flockigen Krystalle des letzteren lassen sich durch Abspülen mit kaltem Wasser leicht von den ersteren trennen. Das chrysolepinsäure Kali, was man auf diese Weise erhält, wird wieder aufgelöst und krystallisiren gelassen. Die erhaltenen Krystalle werden in kochendem Wasser aufgelöst und durch Salpetersäure zersetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Chrysolepinsäure in schönen, goldgelben, glänzenden Schuppen heraus, die viel Aehnlichkeit mit der Kohlenstickstoffsäure haben, doch eine dunklere Farbe, stärkeren Glanz und keine regelmäßige krystallinische Form besitzen.

Die Chrysolepinsäure ist in Wasser löslich, doch weniger löslich, als die Kohlenstickstoffsäure; in kaltem Wasser ist sie schwer löslich, in kochendem Wasser leichter. Die Auflösung hat eine dunkel gelbbraune Farbe und einen intensiv bitteren Geschmack. Durch einen kleinen Zusatz von Salpetersäure wird sie hellgelb gefärbt. Beim Erkalten der kochenden Auflösung setzt sich die Säure nicht wieder in denselben krystallinischen Schuppen ab, sondern als ein gelbes, völlig unkrystallinisches Pulver; löst man sie dagegen im Kochen in Wasser auf, das etwas Salpetersäure enthält, so fällt sie beim Erkalten wieder in Schuppen heraus. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Salpetersäure und andere Mineralsäuren lösen ebenfalls bedeutende Quantitäten davon auf. — An der Luft langsam erhitzt, schmilzt sie zuerst zu einem braungelben Fluidum, ohne Zersetzung zu erleiden; weiter erhitzt, fängt sie an zu kochen und sich zu verflüchtigen, unter Verbreitung eines dicken, gelben, erstickenden Rauchs, der, eingeathmet, ein unerträgliches

2 Stechen und im Schlund einen intensiv bitteren Geschmack erzeugt. Schnell erhitzt, fängt sie Feuer und brennt ab

mit einer leuchtenden aber wenig rufsenden Flamme, unter Zurücklassung von etwas Kohle. In einer an einem Ende verschlossenen Röhre erhitzt, schmilzt sie zuerst zu einer dicken braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; weiter erhitzt, fängt sie an, sich zu verflüchtigen, unter Ausstossung desselben, die Respirationsorgane heftig angreifenden Dampfs; dieser Dampf condensirt sich in den kälteren Theilen der Röhre zu einem braunen Fluidum, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt; stärker erhitzt, findet ein heftiges Kochen statt und die ganze Masse zersetzt sich plötzlich mit einer ziemlich heftigen Explosion und einer Feuererscheinung; die Röhre wird mit Ruß erfüllt und man bemerkt zugleich einen starken Geruch nach salpetriger Säure, dem sich ein aromatischer bittermandelölartiger Geruch beimischt.

Trockenes Chlorgas über Chrysolepinsäure geleitet, entwickelt nicht die geringste Spur Salzsäure, selbst wenn die Säure im Schmelzen erhalten wird. — Mit Kalilauge im Ueberschuß abgedampft, wird die Chrysolepinsäure, unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak, zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf, ohne sie zu verändern.

Bei der Analyse dieser Säure stellte es sich merkwürdiger Weise heraus, daß ihre Zusammensetzung vollkommen dieselbe sey, als die der Kohlenstickstoffsäure, und daß die Zusammensetzung der wasserfreien Säure, abgeleitet aus dem Kalisalz, vollkommen identisch sey mit der der wasserfreien Kohlenstickstoffsäure, wie sie Dumas in seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand angegeben hat. Ich wurde hierdurch zu vermuthen veranlaßt, daß diese Säure, trotz ihrer sehr verschiedenen Eigenschaften, nur eine unreine Kohlenstickstoffsäure sey, hätte ich sie nicht mit der größten Sorgfalt von allen möglichen Verunreinigungen vorher zu befreien mich bemüht, und wären die Eigenschaften

ihrer Salze von denen der kohlenstickstoffsäuren nicht so ganz und gar verschieden. — Es würden demnach die Kohlenstickstoffsäure und die Chrysolepinsäure zu der merkwürdigen und interessanten Klasse von Körpern gehören, die wir isomerisch nennen.

Es möchte indessen voreilig seyn, dieses mit vollkommener Gewissheit auszusprechen, bis die vorhandenen Analysen, sowohl der Kohlenstickstoffsäure als der Chrysolepinsäure, sorgfältig wiederholt und die Eigenschaften und Zusammensetzung der Salze beider Säuren genau untersucht worden sind. Alsdann wird man erst auf die wahre Zusammensetzung beider Säuren schließen können.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

I. 0,6070 Säure 0,7020 Kohlensäure und 0,0750 Wasser.

II. 0,4430 Säure 0,5175 Kohlensäure und 0,0585 Wasser.

Bei der qualitativen Stickstoffbestimmung wurden Stickgas und Kohlensäuregas genau in dem Verhältnisse von 1 : 4 erhalten.

In 100 Theilen entsprechen diese Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	31,97	— 32,27
Wasserstoff	1,36	— 1,46
Stickstoff	18,51	— 18,68
Sauerstoff	48,16	— 47,59.

In 100 Theilen Kohlenstickstoffsäure fand Dumas:

Kohlenstoff	31,8
Wasserstoff	1,4
Stickstoff	18,5
Sauerstoff	48,3

Zur Bestimmung des Atomgewichts der wasserfreien Säure wurde das Kalisalz genommen. Von diesem Salze, das bei 100° getrocknet war, gaben, mit Schwefelsäure zersetzt:

I. 0,0730 Grm. 0,2215 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,1197 Kali.

II. 0,9760 Grm. gaben 0,3130 schwefelsaures Kali, entsprechend 0,1692 Kali.

Dieses entspricht im Mittel 17,56 pCt. Kali; darnach wäre das Atomgewicht der wasserfreien Säure 2770,1.

Ferner gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,3560 Kalisalz 0,3525 Kohlensäure und 0,0340 Wasser.

II. 0,6150 Kalisalz 0,6110 Kohlensäure und 0,0555 Wasser.

Das Kalisalz besteht also in 100 Theilen aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	27,36	27,46
Wasserstoff	1,05	1,00
Stickstoff *)	15,84	15,89
Sauerstoff	38,19	38,09
Kali	17,56	17,56

Hieraus die Zusammensetzung des Salzes berechnet:

	in 100 Theilen.	
12 At. Kohlenstoff	917,22	27,27
4 „ Wasserstoff	24,95	0,74
6 „ Stickstoff	531,12	15,79
13 „ Sauerstoff	1300,00	38,66
1 „ Kali	589,92	17,54
	3363,21	100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist demnach 2773,3 und das Hydrat der Säure ist folgendermaßen zusammengesetzt:

*) Der Stickstoff wurde hier, wie bei allen folgenden Salzen, aus dem Kohlenstoffgehalt berechnet.

			in 100 Th.
12 At. Kohlenstoff	917,22	—	31,79
6 „ Wasserstoff	37,43	—	1,30
6 „ Stickstoff	531,12	—	18,40
14 „ Sauerstoff	1400,00	—	48,51
	2885,77	—	100,00.

Die chrysolepinsauren Salze haben im Allgemeinen große Aehnlichkeit mit den kohlenstickstoffsäuren. Sie detoniren alle mit der nämlichen Heftigkeit, sie sind alle mehr oder weniger gelb oder gelbbraun gefärbt, wie die kohlenstickstoffsäuren, unterscheiden sich aber wesentlich von den letzteren durch ihre viel leichtere Löslichkeit und bilden folglich größere und wohlausgebildete Krystalle.

Das *Kalisalz* ist viel leichter löslich, als das kohlenstickstoffsäure. Seine Auflösung in Wasser ist dunkelbraun. Es krystallisirt in langen Nadeln aus einer verdünnten Lösung, in kleinen Blättern aus einer concentrirten. Die Krystalle sind im durchfallenden Licht gelbbraun, im auffallenden zeigen sie einen schönen violetten Metallglanz.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalz ähnlich; es ist leichter löslich. Es krystallisirt in sehr langen Nadeln, die spitz zulaufen und deren Flächen stark gestreift erscheinen; im reflectirten Licht zeigen sie oft einen grünen Metallglanz.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in kleinen dunkelbraunen Nadeln.

Das *Barytsalz* ist leicht löslich; es wird gebildet durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit einem auflöslichen Barytsalz; es krystallisirt in kurzen, dunkelgelben Prismen.

Das *Silberoxydsalz* wird gebildet, wenn man eine heisse Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt; beim Erkalten krystallisirt es heraus in kleinen dunkelbraunrothen Nadeln, die oft ein Farbenspiel von roth und grün zeigen.

Mit *Bleioxyd* geht die Säure mehrere Verbindungen ein. — Setzt man zu einer kochenden Lösung des Kali- oder Natronsalzes einen Ueberschufs von neutralem essigsaurem *Bleioxyd*, so entsteht ein geringer rothbrauner Niederschlag; die Flüssigkeit davon abfiltrirt, setzt nach mehreren Stunden eine Masse von hellgelben Krystallblättern ab, deren Flächen einen starken Glanz besitzen. Diese Krystalle hielt ich anfangs für das neutrale Salz; einige Versuche und die Analyse überzeugten mich aber bald des Gegentheils, und führten zum merkwürdigen Schluss, daß es eine Verbindung sey von einem basischen *Bleioxydsalz* mit essigsaurem *Bleioxyd*. Werden die Krystalle mit Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich eine reichliche Menge Essigsäure. Mit Wasser gekocht werden sie zersetzt; durch längeres Kochen werden sie vollkommen in ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver verwandelt. Dieses Pulver abermals mit einem grossen Ueberschufs von essigsaurem *Bleioxyd* gekocht, löst sich vollkommen auf; beim Erkalten der Lösung krystallisiren die nämlichen hellgelben, stark glänzenden Blätter heraus.

Durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt, sodann bei 100° getrocknet, gab diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,5610 Substanz gaben 0,3610 Kohlensäure und 0,0570 Wasser.

II. 0,5175 Substanz gaben 0,3190 Kohlensäure und 0,0480 Wasser.

Mit Schwefelsäure zersetzt gaben:

0,7370 Substanz 0,4770 schwefelsaures *Bleioxyd*, entsprechend 0,3508 *Bleioxyd*.

0,7060 Substanz 0,4560 schwefelsaures *Bleioxyd*, entsprechend 0,3354 *Bleioxyd*.

Im Mittel giebt dies 47,56 pCt. für den Gehalt an *Bleioxyd*.

Der Stickstoffgehalt wurde nicht bestimmt; aus der Vergleichung des Bleioxydgehalts mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gelangt man aber zur folgenden, freilich etwas complicirten Formel:

Berechnet man diese Formel auf 100, und vergleicht sie mit dem gefundenen Resultat, so findet man eine ziemlich nahe Uebereinstimmung zwischen letzterem und der berechneten Zusammensetzung:

berechnet.			gefunden.	
			I.	II.
Kohlenstoff . .	18,18	—	17,79	17,05
Wasserstoff . .	0,74	—	1,12	1,03
Stickstoff . . .	9,04	—	8,82	8,46
Sauerstoff . . .	24,64	—	24,71	25,90
Bleioxyd . . .	47,40	—	47,56	47,56
	100,00	—	100,00	100,00.

Wenn man diese Verbindung mit Wasser behandelt, dem man eine geringe Quantität Essigsäure zugesetzt hat, so löst sie sich vollkommen auf zu einer dunkelbraunen Lösung; dampft man diese ab, mit der Vorsicht, immer einen ganz geringen Ueberschufs von Essigsäure in der Flüssigkeit zu haben, so krystallisirt, wenn die Lösung ziemlich concentrirt geworden ist, ein Salz in kleinen dunkelbraunen, metallglänzenden Schuppen heraus, die mit dem Kalisalz große Aehnlichkeit zeigen. — Dieses Salz stellt wahrscheinlich das neutrale Bleioxydsalz dar. Wegen seiner außerordentlichen Löslichkeit war es schwierig, es von eingemengtem essigsauren Bleioxyd zu trennen, und da es überdies von reinem Wasser zersetzt zu werden scheint, so wurde es der Analyse nicht unterworfen.

Hinsichtlich dieser Bleioxydverbindungen unterscheidet

sich die Chrysolepinsäure am aller bestimmtesten von der Kohlenstickstoffsäure, die keine analogen Verbindungen hervorbringt, sondern bloß ein neutrales, fast unlösliches Salz mit Bleioxyd erzeugt.

2) *Chrysamminsäure.*

Ich habe schon oben die Methode beschrieben, wie man diese Säure durch eine lange fortgesetzte Behandlung der Aloe mit Salpetersäure fast ganz rein und frei von jeder Einmischung erhalten kann. Da man indessen nie völlig überzeugt seyn kann, daß sie ganz frei von den ersten Produkten der Oxydation, von eingemengter Aloetinsäure und Aloeresinsäure ist, so ist es immer rathsam, sie einer weiteren Reinigung zu unterwerfen. — Durch die außerordentliche Schwerlöslichkeit des chrysamminsauren Kali's, welche die des kohlenstickstoffsäuren und fast jedes andern bekannten Kalisalzes bei weitem übertrifft, ist ein leichtes Mittel gegeben, diese Säure vollkommen von allen den sie begleitenden Körpern zu trennen. Zu diesem Ende wird die durch lange fortgesetzte Behandlung der Aloe mit Salpetersäure erhaltene gelbe Masse, nachdem sie mit Wasser vollkommen gefällt und nachher ausgewaschen worden ist, mit kohlensaurem Kali behandelt; sie wird damit gekocht, um alle Theile der Masse an Kali zu binden. Die Flüssigkeit ist dunkelroth oder braunroth. Nach dem Erkalten setzt sich das chrysamminsaure Kali als dunkelrothes, fast unlösliches Pulver zu Boden; es wird auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen. Ist die durchlaufende Flüssigkeit nur hellroth gefärbt, so ist kein anderes Kalisalz zugegen; ist sie aber dunkelroth oder braunroth, so enthält sie aloetinsäures oder aloeresinsäures Kali oder beide zugleich aufgelöst. Das chrysamminsaure Kali wird im letzteren Fall so lang ausgewaschen, bis die Flüssigkeit hellroth durchläuft. Hierdurch werden alle

Kalisalze, die außerdem noch vorhanden seyn können, vollkommen entfernt. — Die zurückbleibende dunkelrothe, aus chrysamminsaurem Kali bestehende Masse wird nun in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung kochendheiß filtrirt; auf dem Filtrum bleiben Sand, Kohle und ähnliche Verunreinigungen der Aloe zurück. Beim Erkalten der kochendheissen Lösung setzt sich das chrysamminsaure Kali als eine Masse von kleinen dunkelgrünen Schuppen und Krystallnadeln ab, die einen schönen goldgrünen Metallglanz zeigen. Diese Masse, die das chrysamminsaure Kali im Zustand vollkommener Reinheit darstellt, wird, um die Säure daraus darzustellen, in kochendem Wasser wieder aufgelöst und durch Salpetersäure zersetzt. Die Chrysamminsäure fällt als ein fast unlösliches gelbes Pulver zu Boden. — Sie wird auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen, bis alle Salpetersäure entfernt ist; dies merkt man daran, daß die Flüssigkeit nicht mehr gelb, sondern von einer zart purpurrothen Farbe durchläuft.

Die Chrysamminsäure stellt nun ein grünlich-gelbes Pulver dar, das bei genauerer Betrachtung aus lauter ganz kleinen, glänzenden Schuppen zu bestehen sich zeigt. Dies sieht man besonders deutlich, wenn die Säure in Wasser suspendirt ist, wo bei jeder Bewegung der purpurrothen Flüssigkeit die kleinen Schuppen ein eigenthümliches weißes Schillern erzeugen. — Die Chrysamminsäure ist in Wasser, selbst beim Kochen, kaum löslich, doch das Wenige, das sich auflöst, ertheilt demselben eine purpurrothe Farbe; die Lösung hat einen bitteren Geschmack. — In Alkohol und Aether ist sie löslicher. — Salpetersäure und andere Mineralsäuren lösen ebenfalls mehr davon auf. — An der Luft langsam erhitzt, schmilzt sie zuerst zu einem braunen Fluidum, unter starker Gasentwicklung und Verbreitung eines geringen grünlichen Dampfes; rasch erhitzt verpufft

sie heftig und brennt dann ab mit einer leuchtenden und stark rufsenden Flamme, eine schwer verbrennliche Kohle zurücklassend. In einer an einem Ende verschlossenen Röhre erhitzt, schmilzt sie zuerst unter Gasentwicklung, aber zersetzt sich gleich darauf mit einer ziemlich heftigen Verpufung und einer lebhaften Feuererscheinung; die Röhre wird ganz mit Rufs angefüllt, und es entwickelt sich ein auffallend starker Geruch nach Blausäure, vermisch mit einem Geruch nach salpetriger Säure.

Wird trocknes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur über die Säure geleitet, so findet keine Einwirkung statt; wird sie gelinde erwärmt, so entwickeln sich deutliche Dämpfe von Salzsäure, die sich bei steigender Temperatur noch vermehren, da aber, wenn man versucht, die Säure im Schmelzen zu erhalten, sie sich augenblicklich zersetzt, so konnte diese Einwirkung nicht weiter fortgesetzt werden. Kaustisches Kali wirkt in der Kälte nicht zersetzend auf die Chrysaminsäure; beim Kochen löst sie sich auf zu einer braungrünen Flüssigkeit; bei fortgesetztem Kochen entwickelt sich reichlich Ammoniak; Säuren fällen aus der Lösung grün braune Flocken; wird die Lösung mit einer Säure im Ueberschuß gekocht, so entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen neue, eigenthümliche Körper zu entstehen, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Die Analyse dieser Säure gab folgende Resultate:

I. 0,2690 Grm. Substanz gaben 0,3930 Kohlensäure und 0,0280 Wasser.

II. 0,2305 gaben 0,3375 Kohlensäure und 0,0245 Wasser.

III. 0,2730 „ 0,3965 „ „ 0,0300 „

IV. 0,2745 „ 0,3995 „ „ 0,0315 „

18 Schunck, über einige durch die Einwirkung

Bei der qualitativen Stickstoffbestimmung wurde Stickgas und Kohlensäure in einem Verhältniss erhalten, das zwischen 1 : 7 und 1 : 7½ variirte.

Bei einer quantitativen Bestimmung gaben 0,2225 Grm. Substanz bei 0° und 28" Barometerstand 20,8 Cubikcentim. Stickgas, entsprechend 0,0263 Grm. oder 11,84 pCt. Stickstoff.

Da dieser Stickstoffgehalt dem sehr nahe kommt, den man erhalten müßte, wenn das Verhältniss zwischen dem erhaltenen Stickgas und Kohlensäuregas wie 1 : 7½ wäre, so wurde dieses Verhältniss als das wahre angenommen und der Stickstoffgehalt darnach berechnet.

Die Säure besteht also in 100 Theilen aus:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	40,39	— 40,44	— 40,16	— 40,21
Wasserstoff . .	1,15	— 1,18	— 1,21	— 1,27
Stickstoff . . .	12,47	— 12,48	— 12,40	— 12,41
Sauerstoff . .	45,99	— 45,90	— 46,23	— 46,11.

Zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure wurde das Kalisalz genommen.

Mit Schwefelsäure zersetzt gaben

0,4600 Kalisalz 0,1515 schwefelsaures Kali.

0,6170 „ 0,2050 „ „

Dieses giebt im Mittel 17,88 pCt. für den Kaligehalt des Salzes. Das Atomgewicht der Säure ist also gleich 2709,4.

Ferner gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,6525 Gr Kalisalz 0,7940 Kohlensäure und 0,0485 Wasser.

II. 0,5045 Gr. Kalisalz 0,6050 Kohlensäure und 0,0500 Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff*)	34,79	— 34,31
Wasserstoff	0,82	— 1,09
Stickstoff	10,79	— 10,59
Sauerstoff	35,72	— 36,13
Kali	17,88	— 17,88.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung des Salzes:

		in 100 Th.
15 At. Kohlenstoff	1146,5	— 34,70
2 „ Wasserstoff	12,4	— 0,37
4 „ Stickstoff	354,6	— 10,72
12 „ Sauerstoff	1200,0	— 36,35
1 „ Kali	589,9	— 17,86
	<hr/>	
	3302,8	— 100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist demnach 2712,9, und das Hydrat ist folgendermaßen zusammengesetzt:

		in 100 Th.
15 At. Kohlenstoff	1146,5	— 40,57
4 „ Wasserstoff	24,9	— 0,88
4 „ Stickstoff	354,0	— 12,53
13 „ Sauerstoff	1300,0	— 46,02
	<hr/>	
	2825,4	— 100,00.

Um diese Zusammensetzung zu bestätigen, wurden das Baryt- und das Bleisalz der Analyse unterworfen.

Das Barytsalz, welches als rothes Pulver gefällt wird, durch doppelte Zersetzung einer kochenden Lösung von chrysamminsaurem Kali mit einem löslichen Barytsalz, gab folgende Resultate:

I. 0,3195 Gr. Substanz gaben 0,3265 Kohlensäure und 0,0405 Wasser.

*) Es wurde hier bloß die Hälfte vom Kohlenstoff der beim Kali zurückgebliebenen Kohlensäure zum gefundenen Kohlenstoffgehalt addirt.

20 *Schunck, über einige durch die Einwirkung*

0,3790 gaben mit Schwefelsäure behandelt, 0,1475 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0968 Baryt.

II. 0,3605 gaben 0,3710 Kohlensäure und 0,0375 Wasser.

0,3840 gaben 0,1495 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0981 Baryt.

III. 0,2665 gaben 0,2860 Kohlensäure und 0,0280 Wasser.

Dies führt zu folgender Zusammensetzung:

		gefunden.			
		berechnet.	I.	II.	III.
15 At. Kohlenstoff	. 1146,5	31,23	30,29	30,44	31,71
2 „ Wasserstoff	. . 12,4	0,34	1,40	1,15	1,16
4 „ Stickstoff	. . 354,0	9,64	9,35	9,40	9,79
12 „ Sauerstoff	. . 1200,0	32,72	33,42	33,46	31,79
1 „ Baryt	. . . 956,8	26,07	25,54	25,55	25,55
		3669,7	100,00	100,00	100,00.

Das Bleioxydsalz, welches ebenfalls durch doppelte Zersetzung des chrysamminsäuren Kali's mit einem löslichen Bleioxydsalz gebildet wird, und ein unlösliches ziegelrothes Pulver darstellt, gab folgende Resultate:

0,4160 Grm. Substanz gaben 0,4535 Kohlensäure und 0,0335 Wasser.

Ferner gaben 0,4045 Grm. mit Schwefelsäure zersetzt 0,1880 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,1382 Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Th.:

		berechnet.	gefunden.
15 At. Kohlenstoff	. . . 1146,5	— 27,91	— 27,20
2 „ Wasserstoff	 12,4	— 0,30	— 0,78
4 „ Stickstoff	 354,0	— 8,62	— 8,40
12 „ Sauerstoff	 1200,0	— 29,22	— 29,43
1 „ Bleioxyd	 1394,5	— 33,95	— 34,19
		4107,4	— 100,00 — 100,00.

Die Salze der Chrysamminsäure zeichnen sich durch ihre außerordentliche Schwerlöslichkeit aus, die der Alkalien besitzen eine Schwerlöslichkeit, wie man es selten oder nie bei alkalischen Salzen findet. Sie krystallisiren meistens in ganz kleinen Nadeln oder Schuppen, deren Krystallflächen gewöhnlich einen schönen goldgrünen Glanz zeigen; selbst die unlöslichen zeigen denselben Glanz, wenn sie mit einem harten Körper gerieben werden. Wenn sie erhitzt werden, so verpuffen sie meistens mit großer Heftigkeit, doch nicht so heftig, wie die chrysolepinsauren Salze.

Das *Kalisalz* krystallisirt aus einer kochendheissen Lösung in kleinen goldgrünen Krystallblättern; wenn die Lösung schnell erkaltet, so setzt sich das Salz oft als ein prächtig carminrothes Pulver ab, das unter dem Mikroskop aus lauter kleinen Krystallnadeln zu bestehen sich zeigt, deren Krystallflächen einen goldgelben Glanz besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses Salz in 1250 Theilen Wasser löslich, kochendes Wasser löst es mit ziemlicher Leichtigkeit auf. Die Lösung hat eine schöne rothe Farbe.

Das *Natronsalz* hat vollkommen dasselbe Ansehen, wie das Kalisalz, und besitzt denselben Grad der Löslichkeit.

Mit *Ammoniak* geht die Chrysamminsäure eine Verbindung ein, allein sie ist darin nicht als Chrysamminsäure enthalten, sondern sie hat eine eigenthümliche Veränderung dadurch erlitten, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Das *Baryterdesalz* wird erhalten durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit einem Barytsalz; es fällt als ein schön zinnoberrother schwerer Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich. Beim Erhitzen verpufft es. Wenn es mit einem harten Körper gerieben wird, so zeigt der Strich einen goldgelben Glanz.

Das *Kalksalz* ist ein dunkelrothes, unlösliches Pulver, an dem Spuren von Krystallisation zu erkennen sind.

Das *Magnesiumsalz* wird erhalten durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit schwefelsaurer Magnesia. Es hat ein vollkommen gleiches Ansehen mit dem Kalisalz.

Das *Zinkoxydsalz* krystallisirt in kleinen dunkelrothen Nadeln; es zeigt im reflektirten Lichte einen goldgelben Glanz.

Das *Kupferoxydsalz* wird erhalten durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd; es ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich. Beim Erkalten der kochenden Lösung krystallisirt es heraus in kleinen dunkelpurpurrothen Nadeln, die im reflektirten Licht einen goldgelben Glanz zeigen. Die Auflösung ist schön purpurroth.

Das *Bleioxydsalz* ist ein unlösliches ziegelrothes Pulver; der Strich ist goldgelb.

Das *Silberoxydsalz* fällt beim Vermischen einer kochenden Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als ein dunkelbrauner Niederschlag zu Boden. Es ist nicht ganz unlöslich in kochendem Wasser, dem es eine dunkelrothe Farbe ertheilt. Spuren von Krystallisation sind an ihm zu erkennen. Der Strich hat einen goldgelben Glanz.

Wird Chrysamminsäure mit wässerigem Ammoniak gekocht, so löst sie sich auf zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten einen Körper in kleinen dunkelgrünen Krystallnadeln absetzt. Wird zur kochenden Lösung desselben Salpetersäure gesetzt, so fällt keine Chrysamminsäure heraus, wie bei den andern chrysamminsauren Salzen sondern die Flüssigkeit wird blos hell purpurroth gefärbt; beim Erkalten setzt sich aus der Flüssigkeit ein Körper in kleinen schwarzen, diamantglänzenden Blättern ab; mit Salpetersäure lange gekocht, wird dieser Körper wieder in Chrysamminsäure verwandelt. Mit Ammoniak liefert er wieder die nämliche krystallisirte Verbindung, wie die Chrys-

amminsäure. Wird diese Ammoniakverbindung durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreit, so kann man durch doppelte Zersetzung mit Baryt-, Blei-, Kupferoxyd-, Silberoxyd- und andern Metalloxydsalzen Verbindungen erhalten, die aber ganz verschieden sind von den Verbindungen der Chrysamminsäure. Wird die Ammoniakverbindung mit kaustischem Kali gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und sie wird in chrysamminsaures Kali verwandelt. Wird das chrysamminsaure Silberoxyd mit Ammoniak behandelt, so wird es dunkelpurpurroth und krystallinisch ohne sich aufzulösen; mit Salpetersäure zersetzt, liefert es nun keine Chrysamminsäure mehr, sondern es löst sich beim Kochen vollständig auf, und beim Erkalten scheiden sich kleine, schwarze, glänzende Blätter ab, ganz dieselben dem Ansehen nach wie die durch directe Behandlung der Chrysamminsäure erhaltenen. Die eigenthümliche Veränderung, die die Chrysamminsäure durch diese Einwirkung erleidet, habe ich nicht näher untersucht. Sie scheint darin zu bestehen, daß die Elemente des Ammoniaks von der Chrysamminsäure aufgenommen werden, und dadurch ein anderer Körper entsteht, der fähig ist, mit Basen Verbindungen einzugehen, aber wieder in Chrysamminsäure zurückgeführt werden kann.

Wird Chrysamminsäure mit starker, am besten rauchender, Salpetersäure behandelt, so löst sie sich vollkommen auf; wird die Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich Stickoxydgas. Wird das Kochen so lange fortgesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, so krystallisirt beim Erkalten ein Körper in kleinen goldgelben, glänzenden Schuppen heraus, die der Chrysolepinsäure äußerst ähnlich sehen. Es scheint dies eine eigenthümliche Säure zu seyn. Sie liefert mit Kali eine dunkelrothe Verbindung, die in kaltem und kochendem Wasser unlöslich ist. Die Natronverbindung krystallisirt in kleinen goldgrünen Nadeln, die dem chrys-

24 Schunck, üb. einige durch Einwirk. d. Salpeters. auf Aloe etc.

amminsauren Natron sehr ähnlich, aber viel leichter löslich sind. Ich habe diese Säure oder eine ihr sehr ähnliche einmal bei der directen Behandlung der Aloe mit Salpetersäure erhalten, doch, da sie das Produkt einer sehr heftigen Oxydation ist, so bildet sie sich wahrscheinlich auf diesem Wege sehr selten.

Wird die Chrysamminsäure mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht in der Kälte keine Einwirkung; wenn sie damit erwärmt wird, so löst sie sich auf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Erkalten setzt sich aus der Flüssigkeit ein Körper in kleinen grauschwarzen, diamantglänzenden Blättern ab, die sich beim Verdünnen mit Wasser vermehren. Dieser Körper liefert mit Kali eine in kleinen Nadeln krystallisirte Verbindung, die sich in kochendem Wasser mit brauner Farbe lösen und durch Salpetersäure zersetzt einen in kleinen, gelben, starkglänzenden Blättern krystallisirten Körper liefern, der ein ganz verschiedenes Ansehen von der Chrysamminsäure hat.

3) u. 4) Aloetinsäure. Aloeresinsäure.

Diese beiden Säuren sind an Kali gebunden, in der vom chrysamminsauren Kali abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. — Diese Flüssigkeit ist blutroth oder braunroth gefärbt. Man setzt Chlorbarium hinzu. Hierdurch wird die Aloeresinsäure in Verbindung mit Baryt als unlöslicher braunrother Niederschlag gefällt; der aloetinsäure Baryt bleibt aufgelöst. Man bringt den Niederschlag auf ein Filtrum und wäscht ihn aus, bis die Flüssigkeit beinahe farblos durchläuft. Zur Flüssigkeit setzt man Salpetersäure, wodurch die Aloetinsäure als unlösliches gelbes Pulver ohne Spuren von Krystallisation
3 gefällt wird. Die Aloetinsäure bildet meistens sehr lösliche Salze. Das Kalisalz löst sich mit blutrother Farbe in Was-

ser auf; es bildet kleine glänzende mikroskopische Nadeln. Läßt man die Lösung desselben sehr langsam verdunsten, so bildet es lange rubinrothe, glänzende Krystallnadeln. Die Aloeresinsäure erhält man durch Zersetzung des Barytsalzes mit Salpetersäure. Ihre Verbindungen mit den Metalloxyden sind meistens unlöslich und braunroth gefärbt; ihre alkalischen Salze lassen sich nicht krystallisiren, sondern bilden beim Abdampfen dicke, gallertartige, braunrothe Massen. — Diese beiden Säuren habe ich nicht näher untersucht.

Das von Boutin erwähnte Cyanil, welches er als ein bei diesem Prozeß entstehendes Product beschrieben hat, habe ich nie bemerken können, so oft ich den Prozeß wiederholt habe.

Beiträge zur chemischen Geschichte der Orseille und des Lacmus; von *Robert Kane*.

Unter den zahlreichen und verwickelten Fragen über die Constitution organischer Körper, welche in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen haben, giebt es kaum eine, welche dem Fabrikanten wie dem Naturforscher mehr Interesse darbietet, und deren Auflösung geeigneter wäre zu verbesserten Methoden in den Künsten zu führen, oder mehr Licht auf schwierige Punkte der abstracten Theorie zu werfen, als das Studium der Natur und Entstehungsweise der merkwürdigen Farbstoffe, welche die Grundlage der künstlichen Orseille und des Lacmus bilden und die aus Flechten verschiedener Genera und Species erhalten werden, welche selbst aller Farbe entbehren.