Hypothese und gründe meine Ansichten auf der breiteren Basis der *Bewegung* der Atome.

Ueber das Cinchonin;

von H. Hlasiwecz.

Für das „Cinchonin“ sind bis jetzt drei Formeln geltend gemacht worden :

Liebig betrachtete es als : $C_{20} H_{11} NO$.

Später verdoppelte diese Formel Regnault und erhöhte den Wasserstoffgehalt; nach ihm ist es $= C_{40} H_{22} N_2 O_2$.

Endlich analysirte es neuerdings Laurent, und fand : $C_{21} H_{22} N_2 O_2$. — Diese verschiedenen Angaben so ausgezeichnete Analytiker ließen vermuthen, daß diese Differenzen in der Verschiedenheit des Cinchonins selbst begründet seyn könnten, und machten eine Wiederholung dieser Arbeit von Interesse.

Aus meinen Versuchen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, geht hervor, daß bei fractionirten Krystallisationen des käuflichen Cinchonins zwei wesentlich verschiedene Körper erhalten werden, von denen der erste mit allen Eigenschaften des gewöhnlich als solchen beschriebenen Cinchonins begabt ist. Er krystallisirt in mäßig großen, glänzenden Prismen, ist ziemlich löslich in Alkohol, liefert beim Erhitzen Chinolin und sublimirt zum Theil als feine Krystallwolke. In einem Strom von Ammoniak, oder Wasserstoffgas sublimirt, erhält man ausgezeichnete, mehr als zolllange, glänzende Prismen.

Diesen Körper fand ich genau nach der Formel Regnault's $= C_{40} H_{24} N_2 O_2$ zusammengesetzt. — Er liefert jedoch ein Platindoppelsalz, in dem $C_2 H_2$ ausgetreten zu seyn scheinen,

denn nach mehreren übereinstimmenden Analysen besteht dieses aus $(C_{38} H_{22} N_2 O_2 \cdot H_2 Cl_2) + (Pt_2 Cl_4)$; diefs wäre die Zusammensetzung des Laurent'schen Cinchonins.

Endlich kommen mit dieser Formel auch jene sublimirten, nadelförmigen Krystalle überein.

Der zweite erwähnte Körper krystallisirt aus der alkoholischen Mutterlauge des Cinchonins, erscheint in schönen, rhomboidalen, festen Krystallen, die besonders aus Aether, in dem sie sich sehr leicht lösen (was dem Cinchonin nicht zukommt) von sehr beträchtlicher Gröfse und Demantglanz erhalten werden.

Sie werden in der Wärme opak, schmelzen zu einer nach dem Erkalten amorphen Masse und liefern weder für sich, noch bei der Behandlung im Ammoniak- oder Wasserstoffstrom, eine Spur von Krystallen.

Die Analysen dieses Körpers für sich, als auch die seines Platindoppelsalzes ergeben die Formel: $C_{20} H_{12} N O_2$, das ist das sogenannte β Chinin, auf welches zuerst v. Heiningen aufmerksam gemacht hat, der es auch als Bestandtheil des käuflichen Chinoidins nachwies.

Es wäre wohl zweckmäßiger, dasselbe mit einem bestimmten Namen, als den ich „Cinchotin“ vorschlage, zu bezeichnen.

Ferner enthält das käufliche Cinchonin noch nicht unbedeutende Mengen eines braunen, basischen Harzes, welches ich noch nicht näher untersucht habe, das ich aber mit Grund für Chinoidin, die unkrystallisirbare Modification des Chinins halte.

Endlich verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Professors Rochleder eine Sorte schön krystallisirten Cinchonins aus der Fabrik des Herrn Merk in Darmstadt, welches mir bei der Analyse die Formel ergab, die Liebig zuerst aufgestellt hat: $C_{20} H_{11} N O$.

Es ist aus diesen vorläufigen Versuchen schon ersichtlich, dafs weder die Formel Liebig's, noch die Regnault's, der

neuerdings von Laurent geltend gemachten absolut weichen müssen, indem sie bestimmten Cinchoninsorten wirklich entsprechen.

Zugleich erhellt, daß eine kleine Beimengung des wahrscheinlich häufig damit vorkommenden Cinchotins hinreichen wird, um diese Formeln mit höherem Kohlenstoffgehalt in die mit dem niedrigeren Laurent's zu verwandeln, wo die theoretischen Differenzen nahe genug an einander liegen. Nämlich :

C_{20}	78,43	C_{40}	77,92	C_{38}	77,55
H_{11}	7,18	H_{24}	7,79	H_{22}	7,48
N	"	N_2	"	N_2	"
O	"	O_1	"	O_2	"

Dazu verlangt das Cinchotin :

C_{20}	74,08
H_{12}	7,44
N	"
O_2	"

Doch selbst wenn dieß nicht der Fall wäre, wird man fernerhin den aufgestellten Formeln entsprechende Körper zu unterscheiden haben, mit deren näherer Charakterisirung ich mich sofort zu beschäftigen gedenke.

Nach weiterer Untersuchung habe ich gefunden, daß die Formel Regnault's für das Cinchonin, und zwar halbirt, die richtige sey.

Laurent's neueste Formel habe ich nie erhalten können; nach einer Reihe sorgfältiger Analysen erhielt ich immer Zahlen, die nur für die Formel $C_{40} H_{24} N_2 O_1$ brauchbar waren; endlich habe ich eine Platin-Doppelverbindung dargestellt, die dieselbe außer Zweifel stellt, und zugleich beweist, daß die Formel $C_{20} H_{12} NO$ geschrieben werden müsse.

Daß diese einfachere Formel die richtige sey, scheint sich weiter noch durch die große Beständigkeit zu beweisen, die

das Cinchonin zeigt, wenn man versucht, es durch verschiedene Agentien zu oxydiren.

Alle derartigen Versuche waren fruchtlos; ich erhielt stets reines Cinchonin wieder, wie ich es angewendet hatte; dadurch aber habe ich auch, da ich das Product immer zu analysiren für nothwendig hielt, eine Reihe von Zahlen erhalten, die mir jetzt bei der Darlegung der empirischen Formel als Bestätigung dienen können.

Aus den Behandlungen mit Chlor, mit Braunstein und Schwefelsäure, mit übermangansaurem Kali, mit Salpetersäure, mit Chlorphosphor, ferner nach dem Kochen mit saurer Platinchloridlösung, nach dem Gähren mit Emulsin, geht entweder wieder der unveränderte Atomcomplex des Cinchonins hervor, oder man erhält, wie mit Chlor, eine harzartige Masse, aus deren Lösung man mit Ammoniak wieder reines Cinchonin fallen kann.

Ich führe diese Versuche, auf die ich seiner Zeit werde ausführlicher zurückkommen müssen, hier nur dem Namen nach an, um ihnen die folgenden übereinstimmenden Procentgehalte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu entnehmen :

	berechnet	gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
20 C	77,92	77,78	77,75	78,24	78,15	78,06
12 H	7,79	7,72	7,80	7,73	7,75	7,67
N	9,09					
O	5,13					
		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C		78,15	78,15	78,24	78,08	77,57
H		7,62	7,64	7,73	7,28	7,65.

Fällt man eine Lösung von Cinchonin in salzsäurehaltigem Weingeist mit Platinchlorid, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von lichtgelber, anfangs fast weißer Farbe;

analysirt man diesen Niederschlag, den ich sehr oft bei verschiedenen Gelegenheiten dargestellt habe, so erhält man Zahlen, die fast nur mit der Laurent'schen Formel in Einklang zu bringen sind (d. i. $C_{38} H_{22} N_2 O_2$), und durch die man verleitet werden könnte, die Existenz derselben zu vertheidigen, oder sie wenigstens in diesen Verbindungen anzunehmen, und vorauszusetzen, daß bei der Behandlung mit Platinchlorid das Cinchonin $C_{20} H_{12}$ in irgend einer Form verliert. — Darauf hinausgehende Versuche lehrten mich aber nichts derart, dagegen fand ich, daß, um ein der Formel $C_{20} H_{12} N O$ entsprechendes Platinsalz zu erhalten, man die erste Fällung des Cinchonins mit Platinchlorid von Neuem in Wasser auflösen müsse (was erst nach sehr langem Kochen möglich wird) — worauf beim Erkalten zuerst ein weißlicher, pulveriger Niederschlag herausfällt, nach längerem Stehen aber sich ein dunkelorange gelbes, sehr schön krystallisirtes Platinsalz ausscheidet, welches folgende Zusammensetzung hat :

	berechnet	gefunden	
20 C	33,3	33,1	"
12 H	3,3	3,6	"
N	"	"	"
O	"	"	"
HCl	"	"	"
Pt	27,36	27,38	27,34
2 Cl	"	"	"

Atomgewicht = 360 gefunden = 359.

Ich habe dieses Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Alkaloid wieder daraus abgeschieden, und nach einigem Umkrystallisiren bei der Analyse erhalten :

	berechnet	gefunden
C ₂₀	77,92	77,83
H ₁₂	7,79	7,65
N	"	"
O	"	"

was die Richtigkeit dieser Angabe wohl bestätigen wird.

Die Cinchoninsorten des Handels sind, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, sehr unverlässliche Präparate.

Aufser jenem, das ich mit Cinchotin gemischt fand, habe ich in einer folgenden Sendung ein schön weisses, krystallisirtes, nur ein wenig mit einem amorphen Pulver gemischtes Präparat erhalten, welches bei der Analyse

	I.	II.
C	67,04	67,11
H	7,42	7,58

ergab, also von auffallend geringerem Kohlenstoffgehalt war. — Ich habe es in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen aus Weingeist umkrystallisirt, und es dann nach der Formel C₂₀ H₁₂ NO zusammengesetzt gefunden. — Es wird die Richtigkeit der Angaben Laurent's nicht im Geringsten verdächtigen, wenn ich nach diesen Erfahrungen die Vermuthung ausspreche, seine Formel basire sich vielleicht auf ein Cinchonin, das möglicher Weise eine geringe Menge Cinchotin enthalten hat, dessen Kohlenstoff um 4 pC. geringer ist, und wovon daher sehr wenig hinreichen wird, die Formel kohlenstoffärmer zu machen.

Es wird, bevor die Arbeit über das Cinchonin ganz geschlossen ist, jetzt noch am Orte seyn, eine Formel zu entwickeln, die von den durch die genannten Analytiker aufgestellten in etwas abweicht, meinen Analysen jedoch eigentlich zukommt. Wenn ich mich, wie oben erwähnt, für die Regnault'sche entschied, so geschah es nur, weil auch meine Resultate dieser am nächsten stehen; berechnet man zu

ihnen aber die Formel : $C_{40} H_{23} N_2 O_2$, so lauten die Zahlen hierzu :

C	78,18
H	7,49
N	9,12
O	5,21
	<hr/> 100,00,

wonach die geringen Differenzen ganz durch die unvermeidlichen Fehlerquellen organischer Analysen erklärt sind, bei denen der Kohlenstoffgehalt meist etwas zu niedrig, der Wasserstoff hingegen zu hoch gefunden wird.

Dem entsprechend ist dann auch das Platindoppelsalz :

	berechnet	gefunden	
C_{40}	33,38	33,1	
H_{23}	3,48	3,6	
N_2	"	"	
O_2	"	"	
Cl_6	"	"	
Pt_2	27,42	27,38	27,34
<hr/>			
$= (C_{40} H_{23} N_2 O_2) + (Cl_2 H_2) + (Pt_2 Cl_4)$.			

Dafs in dieser Formel auf 1 Cinchonin 2 Platinchlorid kommen, kann dadurch erklärt werden, dafs das Salz überhaupt erst bei Zusatz von Salzsäure gebildet wird.

Es wird mein nächstes Bemühen seyn, hierüber ganz Entscheidendes zu ermitteln.

Von weiterem hohen Interesse wird aber dann noch das Studium der Zersetzungsproducte des Cinchonins seyn, in dem vorläufig auch noch viele Angaben schwankend sind.

Abgesehen, dafs es dann vielleicht nach Art der schönen Untersuchungen des Herrn Prof. Rochleder über das Caffëin gelingen wird, über die eigentliche Constitution dieses Alkaloid's einiges Licht zu erhalten, so wird es dann noch ausserdem die Aufgabe seyn, von der von demselben begonnenen Reihe von

Arbeiten über den chemischen Zusammenhang ganzer Pflanzenklassen, auch den, in jeder Beziehung wichtigen Chinchonin und Chinin (auf welches letztere auch sich dann die Arbeit erstrecken müßte), den diesen gebührenden Platz unter den Stoffen aus der Familie der Rubiaceen anzuführen.

Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten; von Th. Graham*).

Eine jede salzartige oder überhaupt lösliche Substanz, einmal in flüssigen oder aufgelösten Zustand gebracht, verbreitet sich offenbar durch die ganze Masse des Lösungsmittels gleichmäßig in Folge eines von selbst vor sich gehenden Processes.

*) Die obige Untersuchung von Hrn. Prof. Graham gibt Aufschluß über die Existenz einer neuen Ursache, oder einer neuen Eigenschaft ungleichartiger Körper, welche auf das Spiel der Verwandtschaft in der chemischen Verbindung einen bestimmten Einfluß äußert; daß der Salzgehalt einer Salzlösung, welche mit reinem Wasser geschichtet ist, von unten nach der Oberfläche des Wassers hin sich allmähig gleichförmig verbreitet, ist eine bekannte Thatsache, daß aber die Fähigkeit dieser Verbreitung bei verschiedenen Körpern sehr ungleich ist, und für jeden ein ihm eigenes Diffusionsgesetz besteht, daß in Folge dieser Ungleichheit, das auf einer gemischten Salzlösung schwimmende Wasser die gemischten Salze in einem andern Verhältniß empfängt, als wie sie in den unteren Schichten enthalten sind, daß Alaun unter denselben Umständen in Folge des ungleichen Diffusionsvermögens seiner Bestandtheile zersetzt wird, daß eine Lösung von schwefelsaurem Kali in Kalkwasser durch dieselbe Ursache in Kalihydrat und schwefelsauren Kalk zerlegt wird, alles dieß sind so merkwürdige und unerwartete Resultate, daß sie zu den wichtigsten Bereicherungen gerechnet werden müssen, welche der Wissenschaft in der neuesten Zeit zugewachsen sind.