lichen Instrumenten, wie an einem Multiplikator mit vielen Tausenden von Windungen, so überaus leicht eintreten und Zweifel an dem Gesehenen erwecken können.

Greifswald, den 23. September 1860.

III. *Neue Methode der Darstellung der Aethoxacetsäure im reinen Zustande und über das äthoxacetsaure Kupferoxyd; von W. Heintz.*

Es ist mir gelungen eine einfachere und sichrere Methode der Reindarstellung der Aethoxacetsäure aufzufinden, als die in diesen Annal. Bd. 109, S. 335 beschriebene. Sie gründet sich darauf, daß die Säure mit Kupferoxyd ein schön krystallisirendes, wenn auch ziemlich leicht lösliches Salz bildet. Ich erhielt dasselbe durch Zersetzung des unreinen Barytsalzes der Aethoxacetsäure durch schwefelsaures Kupferoxyd, Eindampfen der weder Baryterde noch Schwefelsäure enthaltenden filtrirten Flüssigkeit im Wasserbade und Extraction des trocknen Rückstandes durch Alkohol. Hierbei blieb ein geringer Rückstand, dessen Untersuchung weiter unten folgen wird. Die beim Verdunsten der Alkohollösung bleibende feste Substanz wurde in Wasser aufgelöst und durch Verdunstung krystallisirt. Die Mutterlauge ward nochmals zur Trockne gebracht, in Alkohol kochend gelöst und die Lösung durch Aether gefällt. Schon die heiße Alkohollösung setzt, wenn sie möglichst concentrirt ist, kleine Krystallchen des äthoxacetsauren Kupferoxyds ab, welche durch Aetherzusatz sich bedeutend vermehren. Bei mehreren Fällungen bemerkte ich, daß neben dem krystallinischen Bodensatz durch Aether aus der Alkohollösung auch ein äußerst feiner flockiger ausgeschieden wurde, welcher leicht von ersterem durch Schlämmen getrennt werden

konnte. Die Menge desselben war zu gering, um eine nähere Untersuchung zu erlauben.

Die aus der Alkohollösung abgeschiedenen Krystallchen des äthoxacetsauren Kupferoxyds sind mit bloßem Auge kaum zu erkennen. Sie erscheinen als kleine rhombische Tafeln von schön blauer Farbe. In der Wärme verlieren sie merklich an Gewicht. Bei 100° schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. Nach Verflüchtigung desselben bleibt eine beim Erkalten fest werdende, durchsichtige, blaue Masse zurück, die jedesmal bei 100° C. wieder erweicht, doch ohne flüssig zu werden. Bei der Analyse lieferten diese Krystalle folgende Zahlen:

0,3050 Grm. derselben verloren bei 100° bis 110° C. 0,0390 Grm. oder 12,79 Proc. Wasser. Die rückständigen 0,2660 Grm. des wasserfreien Salzes hinterliessen gegläht 0,0782 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 29,40 Proc.

Hiernach besteht das wasserfreie Salz aus:

	gefunden	berechnet	
Aethoxacetsäure	70,60	70,53	1 (C ⁸ H ⁷ O ⁵)
Kupferoxyd	29,40	29,47	1 (CuO)
	100.	100.	

Nach der Formel (C⁸H⁷O⁵ + CuO + 2H₂O) müßte das krystallisirte Salz 11,79 Proc. Wasser enthalten. Die Analyse hat 12,79 Proc. ergeben, offenbar deshalb etwas zu viel, weil es noch hygroskopische Feuchtigkeit enthielt.

Das aus der wässerigen Lösung umkrystallisirte Salz verhielt sich ganz, wie das aus Alkohol ausgeschiedene. Bei der Analyse ¹⁾ lieferte es folgende Zahlen:

I. 0,4551 Grm. der Krystalle verloren bei 100° C. 0,0576 Grm. an Gewicht, enthielten also 12,66 Proc. Wasser.

II. 0,4721 Grm. derselben, welche vollkommen luft-trocken gemacht worden waren, hinterliessen bei 100° C. 0,4156 Grm. des wasserfreien Salzes, enthielten also 0,0565 Grm. oder 11,97 Proc. Wasser. Die Rechnung verlangt 11,79 Proc.

III. 0,3975 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes

1) Diese Analysen sind von meinem Assistenten Hrn. O. Siemens ausgeführt worden.

lieferten 0,5142 Grm. Kohlensäure und 0,1994 Grm. Wasser. Die Kupferoxydbestimmung ging verloren, weil bei Beginn der Verbrennung eine schwache Verpuffung innerhalb des Verbrennungsrohres etwas Substanz aus dem Schiffchen geschleudert hatte. Nach jenen Zahlen enthält dieses Salz 0,14024 Grm. oder 35,28 Proc. Kohlenstoff, und 0,02216 Grm. oder 5,57 Proc. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 35,63 Proc. Kohlenstoff und 5,20 Proc. Wasserstoff. Die nicht unerhebliche Differenz des Resultats des Versuchs von der Rechnung rührt offenbar von jener Verpuffung her, die auch die Kupferoxydbestimmung ungenau machte.

Der Theil des Kupfersalzes, welcher sich in Alkohol nicht gelöst hatte, löste sich auch in Wasser nicht ganz leicht auf. Diese Lösung setzte beim allmählichen Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur sehr kleine, mikroskopische Krystallchen ab, die aus feinen, nur unter dem Mikroskop erkennbaren, blau gefärbten Blättchen bestanden. Sie wurden zuerst mit wässrigem, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen, geprefst und der Analyse unterworfen.

0,2357 Grm. des lufttrocknen Kupfersalzes verloren bei 120° C. getrocknet 0,0077 Grm. an Gewicht, wohl nur hygroskopische Feuchtigkeit.

0,2462 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0,2030 Grm. Kohlensäure, 0,0682 Grm. Wasser und 0,0930 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,05536 Grm. oder 22,48 Proc. Kohlenstoff, 0,00758 Grm. oder 3,08 Proc. Wasserstoff und 37,78 Proc. Kupferoxyd.

Das Salz hat also folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	22,48	22,49	4 C
Wasserstoff	3,08	2,81	3 H
Sauerstoff	36,66	37,49	5 O
Kupferoxyd	37,78	37,21	1 CuO
	100.	100.	

Diese Substanz besaß also die Zusammensetzung des glycolsauren Kupferoxyds. Offenbar hatte sich deshalb, weil der bei der Darstellung des Natriumäthylats verwendete Al-

kohol nicht absolut wasserfrei war, durch Einwirkung des Natriums auf denselben auch etwas Natronhydrat gebildet, welches auf Monochloressigsäure wirkend zur Bildung von etwas Glycolsäure Anlaß gegeben hatte.

Auf vorstehende Beobachtungen gestützt, habe ich eine andere Methode der Reindarstellung der Aethoxacetsäure versucht, welche sofort zu einem günstigen Resultat geführt hat. Hrn. O. Siemens, welcher mir bei diesen Versuchen den thätigsten Beistand leistete, dafür meinen Dank auszusprechen, benutzte ich gern diese Gelegenheit.

Zu dem Ende wurde etwa ein Pfund eines mit aller Sorgfalt von jeder Spur Wasser befreiten absoluten Alkohols allmählich mit 30 Grm. Natrium versetzt, und nach Beendigung der Reaction und nach dem Erkalten der Lösung des gebildeten Natriumalkoholats allmählich eine Lösung von 60 Grm. Monochloressigsäure in absolutem Alkohol hinzugefügt. Die Mischung erhitze sich dabei stark und kam ins Sieden, indem sich gleichzeitig ein weißer, fester Körper, Chlornatrium, ausschied. Nachdem das ohne äußere Wärme hervorgebrachte Wallen aufgehört hatte, wurde die Mischung noch längere Zeit im Wasserbade zum Kochen erhitzt, und nachdem sie erkaltet war, filtrirt, um das Chlornatrium abzuscheiden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde dann im Wasserbade der Destillation unterworfen, bis nicht mehr wesentliche Mengen Alkohol übergingen, der Rückstand im Wasserbade zur Trockne gebracht, und nochmals mit absolutem Alkohol behandelt, wobei noch etwas Kochsalz zurückblieb. Die nun erhaltene braun gefärbte Flüssigkeit wurde von Neuem im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Masse wog 60 Grm. Sie wurde in Wasser kochend gelöst und mit einer Lösung von 69 Grm. schwefelsauren Kupferoxyds im Wasserbade eingedampft, um wasserfreies schwefelsaures Natron und äthoxacetsaures Kupferoxyd zu bilden. Der Rückstand wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Die kochend heiß filtrirte Lösung setzte schon beim Erkalten reichliche Mengen eines blauen Salzes in Form kleiner prismatischer Krystalle ab.

Sämmtliche Alkohollösungen wurden nun vereinigt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die concentrirte wässrige Lösung der trocknen Masse schied beim Erkalten schön blaue, ziemlich grofse Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Hierbei gelang es, trotz der geringen Menge des disponiblen Kupfersalzes, Krystalle von fast Zolllänge und von mehr als 2 Grammen Gewicht zu erzeugen. Sie waren ziemlich gut mefsbar. Die Messungen ergaben Folgendes:

Die Krystalle sind schiefe rhombische Prismen, die fast symmetrisch erscheinen. Sowohl ihre stumpfen als ihre scharfen Seitenkanten sind mit Abstumpfungen versehen. Die Flächen, wodurch letztere abgestumpft sind, zeigen sich besonders ausgebildet. Auf der Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante ist eine schiefe Endfläche ungefähr gerade aufgesetzt, welche nach links hinüber mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante einen über den Rechten hinausgehenden Winkel bildet, während nach rechts hinüber zuweilen eine, selten zwei die Kante gerade abstumpfende Flächen auftreten. Beistehende Figur giebt ein Bild dieser Krystalle.

Die Messungen der Winkel ergaben Folgendes im Mittel:

$$A : S = 138^{\circ} 48'$$

$$B : S = 128 \quad 30$$

$$p : B = 87 \quad 7$$

$$p : A = 116 \quad 46$$

$$p : \varepsilon = 141 \quad 0$$

$$\varepsilon : B = 126 \quad 27$$

$$\varepsilon : \eta = 164 \quad 55$$

$$\eta : B = 141 \quad 36$$

$$A : B = 93 \quad 19$$

Leider spiegelte gerade die Fläche B , die am stärksten ausgedehnte, nur sehr unvollkommen, so daß die um dieselbe liegenden Winkel nicht genau gemessen werden konnten. Es gelang mir nur die Lage von $p : B$ genau zu be-

stimmen. Die wenigen Krystalle, welche zu diesen Messungen gedient hatten und an denen die Fläche *B* vollkommen genug spiegelte, hatten zufällig sehr wenig andere, gut spiegelnde Flächen. Ich gebe daher nur die Werthe für die gemessenen Winkel, ohne weitere Folgerungen aus denselben zu ziehen.

Die Krystalle des äthoxacetsauren Kupferoxyds haben die schon früher angegebenen Eigenschaften. Ich habe nur noch den Grad ihrer Löslichkeit bestimmt. 100 Theile Wasser nehmen von dem wasserfreien Salze 12,34 Theile auf, also von dem krystallisirten 14,22 Theile. 5,3467 Grm. einer bei 14° C. gesättigten Lösung derselben hinterliessen nämlich 0,5872 Grm. des wasserfreien Salzes. Von Alkohol, namentlich von kaltem, wird es schwerer aufgelöst. 4,5816 Grm. einer bei 13°,5 C. gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes in Alkohol von dem spec. Gewicht 0,825 hinterliessen 0,0690 Grm. des wasserfreien Salzes. 100 Theile Alkohol von dieser Concentration lösen also bei dieser Temperatur 1,53 Theile des wasserfreien und 1,74 Theile des wasserhaltigen Salzes.

Die Analysen dieses Salzes führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,3165 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterliessen geglüht 0,0925 Grm., d. h. 29,23 Proc. Kupferoxyd.

II. 0,3487 Grm. der lufttrocknen Krystalle verloren durch Trocknen bei 100° C. 0,0412 Grm. Wasser, entsprechend 11,82 Proc. Die hinterbliebenen 0,3075 Grm. der trocknen Substanz hinterliessen 0,0889 Grm. Kupferoxyd. Das Salz enthält danach 28,91 Proc. davon.

III. 0,3282 Grm. verloren bei 100° 0,0437 Grm. an Gewicht. Das Salz enthält danach 13,31 Proc. Wasser. Die rückständigen 0,2845 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,3642 Grm. Kohlensäure 0,1317 Grm. Wasser und 0,0865 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,09933 Grm. oder 34,91 Proc. Kohlenstoff, 0,01463 Grm. oder 5,14 Proc. Wasserstoff und 30,40 Proc. Kupferoxyd.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	34,91	35,63	8 C
Wasserstoff	—	—	5,14	5,20	7 H
Sauerstoff	—	—	29,55	29,70	5 O
Kupferoxyd	29,23	28,91	30,40	29,47	1 Cu O
			100	100.	

Die analytischen Resultate stimmen zum Theil nicht genügend mit der Theorie überein. So differirt auch die Wasserbestimmung bei einem Versuche um fast 1,5 Proc. Das Salz scheint daher schwer sich trocknen zu lassen, ohne zum Theil zersetzt zu werden. Schon früher ist angegeben, dafs wenn dasselbe einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird, es zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die um so consistenter bei dieser Temperatur wird, je mehr das Wasser sich verflüchtigt. Die letzten Quantitäten Wasser entweichen dann sehr schwer und langsam, so dafs, wenn man in kurzen Intervallen die Wägungen folgen läßt, man keine Abnahme des Gewichtes bemerken kann. Bei dem ersten Versuche mag die Austrocknung beinahe vollendet gewesen seyn, bei dem zweiten aber nicht vollkommen, obgleich die gefundene Menge Krystallwasser mit der Theorie sehr gut übereinstimmt, was sich durch einen Gehalt des angewendeten Salzes an hygroskopischer Feuchtigkeit erklärt. Daher der Mindergehalt an Kupferoxyd. Bei dem dritten Versuch war die Temperatur des Luftbades gleich von Anfang 100 bis 110° C. Deshalb mag wohl mit den Wasserdämpfen etwas Aethoxacetsäure mit ausgetrieben worden seyn. Daher das Zuviel an Krystallwasser in der krystallisirten, das Zuviel an Kupferoxyd und der Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff in der trocknen Substanz.

Um nun eine genauere Analyse zu erhalten, wurden die Krystalle selbst dazu verwandt. Sie wurden zerrieben und zur möglichsten Entfernung der anhängenden Feuchtigkeit anhaltend zwischen Fließpapier stark gepreßt.

0,4437 Grm. derselben lieferten 0,5048 Grm. Kohlen- säure, 0,2371 Grm. Wasser und 0,1123 Grm. Kupferoxyd,

entsprechend 0,13767 Grm. oder 31,03 Proc. Kohlenstoff, 0,02634 Grm. oder 5,94 Proc. Wasserstoff und 25,31 Proc. Kupferoxyd.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	31,03	31,43	8 C
Wasserstoff	5,94	5,89	9 H
Sauerstoff	37,72	36,68	7 O
Kupferoxyd	25,31	26,00	1 Cu O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Diese Zahlen stimmen wie man sieht ebenfalls nicht ganz genau mit der Theorie überein. Sie erklären sich aber, wenn man einen Gehalt von etwas über 1 Proc. hygroskopischer Feuchtigkeit in dem Salze annimmt. Um dies festzustellen, dazu dienten noch folgende Wasser- und Kupferoxydbestimmungen.

1. 0,3265 Grm. des Salzes verloren bei 40° C. einige Zeit getrocknet 0,0008 Grm. an Gewicht. Bei dieser Temperatur findet kein Verlust an Krystallwasser statt. Die restirenden 0,3257 Grm. verloren zunächst bei 60° schon bedeutend an Gewicht. Das Trocknen wurde dann bei 80° fortgesetzt, bis das Gewicht bei dieser Temperatur constant blieb. Erst zuletzt wurde die Substanz bis 100° C. nur kurze Zeit erhitzt, ohne daß der Punkt abgewartet worden wäre, wo sich bei dieser Temperatur kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar machte, weil ich fürchtete, es möchte eine weitere Zersetzung des Salzes eintreten können. Die 0,3257 Grm. von hygroskopischer Feuchtigkeit möglichst befreiter Substanz verloren so 0,0389 Grm. an Gewicht, enthielten also 11,94 Proc. Wasser, und hinterließen beim Glühen 0,0829 Grm., d. h. 25,45 Proc. Kupferoxyd. Die Theorie verlangt 11,79 Proc. Wasser und 26,00 Proc. Kupferoxyd.

Hiernach kann das untersuchte Salz nicht vollkommen genug getrocknet worden seyn. Dies wird durch folgenden Versuch bestätigt, bei welchem zuerst das Wasser bei

niederer Temperatur ohne Schmelzung desselben ausgetrieben und dann die Trocknung bei 100° C. so lange fortgesetzt wurde, bis selbst zweimal nach $1\frac{1}{2}$ Stunden kein Gewichtsverlust mehr bemerkt werden konnte.

0,4412 Grm. wasserhaltige hinterliessen hierbei 0,3844 Grm. trockner Substanz, verloren also 0,0568 Grm. d. h. 12,87 Proc. Wasser. Der Rückstand lieferte beim Glühen 0,1130 Grm., enthielt also 29,40 Proc. Kupferoxyd. Die Theorie verlangt 29,47 Proc.

Die Menge des ausgetriebenen Wassers ist wieder etwas zu groß, und zwar etwa um 1 Proc. Es folgt also daraus, daß das Salz mit großer Hartnäckigkeit so viel hygroskopische Feuchtigkeit zurückhält. Seine Formel ist aber $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^5 + \text{CuO} + 2\text{HO}$.

Aus diesem Salze die Aethoxacetsäure darzustellen scheint nun äußerst leicht. Doch begegnete ich dabei noch einer Schwierigkeit. Die wässrige Lösung desselben nämlich lieferte mittelst Schwefelwasserstoffgas eine Flüssigkeit, aus der sich das Schwefelkupfer nicht gänzlich absetzen wollte. Die Befürchtung, die sich daraus ergab, das Schwefelkupfer möchte beim Filtriren mit durch das Filtrum gehen, bestätigte sich bei dem Versuch. Deshalb wurde die sehr verdünnte Flüssigkeit, während fortdauernd ein Strom Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe geleitet wurde, anhaltend bis nahe zum Kochpunkt erhitzt, und dann heiß filtrirt. Nun floß sie fast ganz klar aber etwas gefärbt durch das Filtrum. Das Filtrat wurde, nach dem es längere Zeit in der Wärme gestanden hatte, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, der Destillation unterworfen. Hierbei ging zuerst ein saures Wasser über. Als endlich nur eine geringe Menge Flüssigkeit rückständig war, hatte sich ein unbedeutender schwarzer Bodensatz abgesetzt, der abfiltrirt wurde. Die nun ganz farblose Flüssigkeit enthielt kein Kupfer. Aus ihr kann mit Leichtigkeit das Aethoxacetsäurehydrat gewonnen werden, wenn man sie allmählich destillirt. Das zuletzt übergehende ist die reine Säure.

Ich habe die so gewonnene Aethoxacetsäure nicht näher untersucht, weil ich diese Arbeit Hrn. Rebling, der sich

augenblicklich mit Darstellung größerer Massen derselben beschäftigt, überlassen will, und es mir augenblicklich von größerem Interesse war, die rein dargestellte Säure zu anderweiten Versuchen zu benutzen, deren Resultate ich baldigst zu veröffentlichen hoffe.

IV. *Ueber das Vorkommen des Ozons im Mineralreiche; von Prof. A. Schrötter.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus d. XLI. Bd. d. Sitzungsberichte der Akademie d. Wissenschaften zu Wien.)

Schon in den älteren Werken über Mineralogie, wie unter andern in dem Handbuche von Hoffmann ¹⁾ wird eine schwärzlich-violblaue, zusammengesetzte derbe Varietät von Flussspath aufgeführt, der bei »Welsendorf« in der Oberpfalz unweit Amberg im geschichteten Granit bricht und dadurch ausgezeichnet ist, daß derselbe beim Ritzen mit einem harten Körper oder noch mehr beim Zerreiben in einem Mörser einen starken, eigenthümlichen Geruch verbreitet. Dieser Geruch ist nach einigen Angaben ein bituminöser, nach anderen, wie bei Hoffmann, dem der Salzsäure ähnlich. In dem zweiten Theile »Naturgeschichte des Mineralreiches von Mohs« bearbeitet von Zippe (1839), wird S. 83 dieser Geruch als dem des Chlors ähnlich angegeben; nach Anderen ist er mit dem des Iodes übereinstimmend.

Schafhäutl, der bisher allein die Ursache dieses Geruches näher zu ermitteln suchte, findet ihn entschieden dem ähnlich, der sich aus angehauchtem oder der Luft ausgesetztem Chlorkalk entwickelt, und schreibt ihn einem Gehalte an »chloriger Säure« zu, deren Vorhandenseyn er

1) Dritter Band, I. Abth. S. 112. 1816.