Ueber einige neue mellithsaure Salze; von Dr. C. Karmrodt *).

Von der Mellithsäure sind bis jetzt nur wenige Salze bekannt gewesen. Als einen Beitrag zur Ausfüllung der noch vorhandenen Lücken habe ich die folgenden Salze dargestellt und näher untersucht. Die dazu angewandte Säure wurde auf die bekannte Art aus dem Silbersalze dargestellt mit aller nöthigen Vorsicht, um sie frei von Ammoniak zu erhalten. Die Bestimmung der Mellithsäure geschah theils aus der Differenz nach der Bestimmung der anderen Bestandtheile, theils durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd aus der Silbermenge nach dem Glühen des Niederschlags.

1. *Mellithsaures Palladiumoxydul*. Palladiumoxydul, durch Ausfällen von Palladiumchlorür mit kohlsaurem Natron in der Siedhitze erhalten, neutralisirt die Mellithsäure vollständig. Die braune, bis zur Syrupdicke concentrirte Flüssigkeit setzt keine Krystalle ab. Beim Verdampfen zur Trockne hinterläßt sie amorphes braunes mellithsaures Palladiumoxydul.

Von Ammoniak wird dieses Salz zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die beim Verdunsten farblose rhombische Prismen bildet, die oft zu Zwillingen und Drillingen verwachsen sind. Sie sind eine Verbindung von mellithsaurem Palladiumoxydul mit Ammoniak = $\text{PdO}, \text{C}^4 \text{O}^3 + 2 \text{NH}^3, 2 \text{HO}$, bestehend in 100 Theilen aus :

	gefunden		berechnet
Palladiumoxydul	37,90	37,82	37,97
Mellithsäure	29,73	29,65	29,79
Ammoniak	19,65	20,21	21,08
Wasser	12,72	12,32	11,16
	100,00	100,00	100,00.

*) Aus dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1851.

Die Analyse ist freilich insofern mangelhaft, als nur der Palladium- und der Wassergehalt bestimmt wurde. Letzterer ging erst bei 150° vollständig weg, zugleich aber auch etwas Ammoniak.

Trocknes Palladiumchlorür löst sich in concentrirter wässriger Mellithsäure leicht mit brauner Farbe auf. Ammoniak giebt darin einen Niederschlag von rothem Palladiumchlorür-Ammoniak, der sich bei einem geringen Ueberschufs des letzteren in der Wärme leicht löst und beim Verdunsten zarte spiefsige Krystalle bildet, die bei 100° getrocknet 7,595 pC. Wasser verlieren und nach dem Glühen 32,91 pC. metallisches Palladium liefern.

2. *Mellithsaures Palladiumoxydul-Natron*. Dieses Doppelsalz krystallisirt aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung in Form trigonaler Pyramiden, deren je zwei um 180° um ihre Längsaxe verdreht in einander gewachsen sind. Es enthält das Salz 34,0 pC. Palladium.

3. *Mellithsaures Palladiumoxydul-Kali* entsteht wie das Natronsalz und krystallisirt in undeutlichen, warzenförmig gruppirten Prismen, die an der Luft zerfliessen.

4. *Mellithsaures Quecksilberoxydul*. $\text{HgO}, \text{C}^4\text{O}^3 + 2\text{HO}$. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit mellithsauren Alkalien und mit freier Mellithsäure einen sehr feinkörnigen weissen Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist. Salpetersäure löst ihn leicht auf. Bei 190° getrocknet ist der Niederschlag wasserfrei. Bei 100° getrocknet besteht er in 100 Thln. aus :

	gefunden	berechnet
Quecksilberoxydul	76,56	75,92
Mellithsäure	16,85	17,52
Wasser	6,59	6,56
	100,00	100,00.

Das Wasser geht bei 190° weg. Nachdem das Quecksilberoxydul durch Erhitzen mit Königswasser in Oxyd verwandelt

war, wurde aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung das Quecksilber durch Schwefelammonium gefällt und als Schwefelquecksilber gewogen.

5. *Mellithsaures Quecksilberoxyd.* HgO , $\text{C}^4\text{O}^3 + 2\text{HO}$. Mellithsäure verbindet sich mit Quecksilberoxyd, wenn man beide mit wenig Wasser zusammenreibt und etwas erwärmt, zu einer weissen körnigen Masse. Mellithsaure Alkalien, und auch freie Mellithsäure, geben in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung einen weissen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen harte, schwere Stücke bildet, beim Erwärmen in concentrirter Salpetersäure löslich ist und aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt wird. Bei 200° verliert er das Wasser. Bei 100° getrocknet enthält das Salz :

	gefunden	berechnet
Quecksilberoxyd	61,50	62,08
Mellithsäure	28,13	27,59
Wasser	10,37	10,33
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

6. *Mellithsaures Nickeloxydul.* NiO , $\text{C}^4\text{O}^3 + 8\text{HO}$. Wird eine Mellithsäurelösung mit kohlensaurem Nickeloxydul in der Wärme gesättigt, so scheidet sich eine grasgrüne, halbflüssige Masse ab, die beim Erkalten trübe und fester wird, und durch Kneten zwischen den Fingern ausgewaschen werden kann. Das Salz wird an der Luft hart und glasig, und bekommt ganz das Ansehen des Chrysoprases. In Wasser ist es schwerlöslich. Verdünnte Salz- und Salpetersäure lösen es leicht auf. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab :

	gefunden			berechnet
Nickeloxydul	—	23,95	23,64	23,83
Mellithsäure	—	30,47	30,20	30,49
Wasser	46,24	45,58	46,16	45,68
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Bei 100° verliert dieses Salz 4 Atome, bei 180° noch 3 Atome Wasser. Das letzte Wasseratom geht erst bei 300° weg.

Das Nickel wurde als Metall, in Wasserstoffgas gekühlt, gewogen.

Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Salz erhalten wurde, lieferte nach dem Verdunsten noch zarte rhombische Prismen (mit doppelter Zuschärfung), die in Wasser viel leichter löslich sind, als das erstere Salz. Es ist NiO , $\text{C}^4 \text{O}^3 + 3 \text{HO}$, und besteht in 100 Theilen aus :

	gefunden			berechnet
Nickeloxydul	32,65	32,27	33,01	33,35
Mellithsäure	42,92	43,04	42,88	42,67
Wasser	24,43	24,69	24,11	23,98
	100,00	100,00	100,00	100,00.

7. *Mellithsaures Cobaltoxydul.* CoO , $\text{C}^4 \text{O}^3 + 6 \text{HO}$. Ein ähnliches Verhalten wie das Nickeloxydulsalz zeigt auch das Cobaltoxydulsalz bei seinem Entstehen. Es scheidet sich beim Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Cobaltoxydul in der Wärme als eine braune schmierige Masse ab, die beim Erkalten zu einem Stück erstarrt, oder wenn sie während des Erkaltes mit einem Glasstab bewegt wird, sich als körnig-krystallinisches Pulver (a) absetzt. Kaltes Wasser löst $\frac{1}{37300}$ davon auf, heißes viel mehr, aus welcher Lösung sich beim Erkalten ein blafs röthliches Pulver (b) absetzt, das unter dem Mikroscope aus kurzen rhombischen Prismen bestehend erscheint. 100 Theile des Salzes enthalten :

	a.	b.		berechnet
Cobaltoxydul	27,00	25,75	26,33	26,87
Mellithsäure	34,59	35,03	35,21	34,43
Wasser	38,41	39,22	38,46	38,70
	100,00	100,00	100,00	100,00.

8. *Mellithsaures Eisenoxydul.* 2FeO , $\text{C}^4 \text{O}^3 + 3 \text{HO}$. Mellithsaures Ammoniak erzeugt mit schwefelsaurem Eisenoxydul

einen grünlichweißen Niederschlag, der beim Erwärmen wieder verschwindet. Beim Kochen dieser Flüssigkeit entsteht ein citronengelber Niederschlag von basisch-mellithsaurem Eisenoxydul, der beim Trocknen hellolivengrün wird, und aus mikroskopischen Krystallen, die Octaëder-Würfel sind, besteht. Das Salz ist in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure aber leicht löslich. Bei 190° verliert es alles Wasser. Es enthält in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Eisenoxydul	48,80	49,00
Mellithsäure	32,51	32,65
Wasser	18,49	18,35
	<hr/> 99,80	<hr/> 100,00.

9. *Mellithsaures Manganoxydul.* MnO , $\text{C}^4 \text{O}^3 + 6 \text{HO}$. Erhalten durch Sättigen der Mellithsäure mit kohlensaurem Manganoxydul. Beim Erwärmen der Flüssigkeit wird ein weißes Pulver gefällt, das unter dem Mikroscope aus büschelförmig vereinigten Nadeln besteht. Kaltes Wasser löst mehr von diesem Salze auf, als heißes Wasser. Letzteres nur $\frac{1}{800}$. 100 Theile dieses Salzes enthalten :

	gefunden	berechnet
Manganoxydul	25,75	25,85
Mellithsäure	34,24	34,91
Wasser	40,01	39,24
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Das Mangan wurde durch Glühen des Salzes an der Luft als Oxyd-Oxydul erhalten und gewogen.

10. *Mellithsaures Zinkoxyd.* ZnO , $\text{C}^4 \text{O}^3 + 5 \text{HO}$. Dieses Salz wird erhalten beim Neutralisiren wässriger Mellithsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd. Es scheidet sich als Krystallpulver ab, das aus vierseitigen, rectangulären Prismen besteht. Kaltes Wasser löst ziemlich viel davon auf, aus welcher Lösung sich das Salz bei $55-60^{\circ}$ zum Theil wieder absetzt. Verdünnte Säuren, auch Mellithsäure, lösen es leicht auf.

Dieses Salz enthält in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
Zinkoxyd	30,00	29,24	30,34
Mellithsäure	36,02	37,55	35,97
Wasser	33,67	33,66	33,69
	99,69	100,45	100,00.

Dieses Salz verliert das Wasser erst bei 205°.

Aus der Lösung dieses Salzes scheidet Alkohol ein anderes Salz mit nur 3 At. Wasser ab in Form käsiger Flocken, die sich unter dem Mikroscope als ein Gewirre von feinen Nadeln zeigen. Es ist viel leichter löslich als das erste. Die Analyse ergab :

	gefunden		berechnet
Zinkoxyd	36,12	35,98	35,07
Mellithsäure	41,70	42,62	41,57
Wasser	22,35	21,57	23,36
	100,17	100,17	100,00.

Schon bei 160° verliert das Salz den ganzen Wassergehalt.

11. *Mellithsaure Talkerde.* MgO , $\text{C}^4 \text{O}^3 + 6 \text{HO}$. Beim Neutralisiren wässriger Mellithsäure mit kohlensaurer Talkerde in der Wärme, scheidet sich das Salz im amorphen Zustande in Gestalt klarer ölförmiger Tropfen ab, die beim Erkalten trübe werden und an der Luft krystallinisch erstarren. Wasser nimmt wenig von diesem Salze auf. Es besteht aus :

	gefunden	berechnet
Talkerde	17,53	16,83
Mellithsäure	40,17	39,16
Wasser	41,75	44,01
	99,45	100,00.

Das Salz verliert erst bei 180° den ganzen Wassergehalt. Bei 150° verliert es 4 Atome.

Durch Alkohol wird die Lösung dieses Salzes milchig getrübt, und nach mehreren Stunden haben sich daraus kleine

vierseitige Prismen abgesetzt. Wird zu viel Alkohol zugesetzt, so ist noch nach acht Tagen die Flüssigkeit milchig.

Das krystallisirte Salz ist $= \text{MgO}, \text{C}^4\text{O}^3 + 7 \text{HO}$ und besteht in 100 Theilen aus :

	gefunden	berechnet
Talkerde	15,43	15,92
Mellithsäure	36,57	37,02
Wasser	48,00	47,06
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

14. Mellithsaures Strychnin.

Beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Mellithsäure mit einer weingeistigen Strychninlösung wird dieß Salz als krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der nach dem Trocknen blendend weiß und schimmernd ist. Alkohol löst keine Spur davon auf. Kaltes Wasser löst ungefähr $\frac{1}{1500}$, und siedendes $\frac{1}{650}$, aus welcher Lösung es beim Erkalten in seiden-glänzenden, büschelförmig gruppirten Prismen erhalten wird. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° nur 1,2 pC. Wasser, bei 120° 1,7 pC. Bei 170° fängt es an gelb und zersetzt zu werden. Zwei Mellithsäurebestimmungen durch Fällung der siedend gesättigten Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gaben 20,27 und 20,5 pC. Säure. Hiernach scheint dieses Salz auf 1 Atom Strychnin 2 Atome Mellithsäure zu enthalten.

15. Mellithsaures Chinin.

Alkoholische Chininlösung erzeugt mit Mellithsäure einen weißen voluminösen Niederschlag, der beim Auswaschen mit wässerigem Weingeist krystallinisch wird, und aus perlmutter-glänzenden rhombischen Tafeln besteht. Kaltes Wasser löst sehr wenig, heißes etwas mehr davon auf, was sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver abscheidet. Bei 100° verliert es kein

Wasser, bei 130° wird es schwefelgelb, unter Verlust von etwas Wasser und Ammoniak. Auch dieses Salz scheint auf 1 Atom Basis 2 Atome Säure zu enthalten. Durch Fällung mit Silber wurden 37,5 und 38 pC. Mellithsäure gefunden.

16. *Mellithsaures Cinchonin.*

Es entsteht wie das Chininsalz, und ist auch in seinem Verhalten demselben sehr ähnlich. Es enthält ebenfalls 2 Atome Säure. Die Analyse gab 37,4 und 37,6 pC.

17. *Mellithsaures Morphin.*

Wässrige Mellithsäure wird in der Kälte von Morphin vollkommen neutralisirt. Beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt das neutrale Salz als bräunliche, amorphe spröde Masse.

Löst man in heifser concentrirter Mellithsäurelösung Morphin auf, so beginnt bald die Abscheidung eines weissen krystallinischen Salzes, das unter dem Mikroscope aus feinen Nadeln bestehend erscheint. In Alkohol und Aether ist es nicht, und in kaltem Wasser etwas mehr löslich als in heifsem. Kali und Ammoniak lösen es leicht auf. Bei 110° verlor es nur 2 pC. an Gewicht. Es gab bei der Analyse 25,2 und 24,6 pC. Mellithsäure. Demnach muß es ebenfalls auf 1 Atom Base 2 At. Säure enthalten.

18. *Mellithsaures Solanin.*

Mit Solanin bildet die Mellithsäure ein neutral reagirendes Salz, dessen Lösung sich beim Verdampfen zur Trockne zersetzt. Aus dem zur Trockne verdampften Salze ist freie Mellithsäure ausziehbar, und fast reines Solanin bleibt als Rückstand.

19. *Mellithsaures Furfurin*

setzt sich nach der Neutralisation wässriger Mellithsäure mit Furfurin in kurzer Zeit in warzenförmig gruppirten Krystallen

ab, die beim Umkrystallisiren in schönen Prismen des monoklinödrischen Systems erhalten wurden. Zwischen 100 und 125° verliert es 5,7 pC. Wasser, aber schon bei 130° fängt es an gelb zu werden.

20. *Mellithsaures Anilin.*

Schüttelt man wässriges Anilin mit Mellithsäurelösung zusammen, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich der Benzoësäure ähnliche Blättchen absetzen. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Mellithsäure einige Tropfen reines Anilin, so schwellen diese darin auf und werden beim Zerdrücken gelöst, worauf sich dann beim freiwilligen Verdunsten dasselbe Salz wie das erstbeschriebene in Blättchen abscheidet. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Alkohol macht die klaren Krystallblättchen trübe, und löst sie beim Erwärmen auch auf. Aus der Lösung in Alkohol kann das Salz nicht wieder krystallisirt erhalten werden. Bei 100° verliert es nichts an Gewicht, aber schon bei 105° wird es gelblich und verliert Anilin. Durch Fällung mit Silber wurden 44,9 und 44,4 pC. Mellithsäure erhalten, demnach es also 2 Atome Säure zu enthalten scheint.

21. *Mellithsäure und Harnstoff.*

Aus einer syrupdicken Lösung von gleichen Aequivalenten Mellithsäure und Harnstoff konnten keine Krystalle erhalten werden. Alkohol ändert in dieser Lösung nichts.

Ueber das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen; von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

Die große, in ihren Folgerungen für die Pflanzenphysiologie und rationelle Landwirthschaft hochwichtige Frage, wie