Zusammensetzung und Mischungsgewicht der Sylvinsäure;

von

Herrmann Trommsdorff.

Die Colophon- und Terpenthin-Sorten sind nach Unverdorben's Analysen zusammengesetzt aus mehreren, in ihren Eigenschaften zum Theil sehr abweichenden, Harzen. Zwei derselben, die die Hauptmasse jener Harzgemenge ausmachen, sind von ihm ausführlich untersucht, und mit den Namen Pininsäure und Sylvinsäure belegt worden. Aus den Analysen Sell's und Blanchet's, die die Isomerie der zwei verschiedenen das Terpenthinöl constituirenden Oele beweisen, ferner das Colophonium, ein Gemenge obiger beiden Säuren, als das Oxyd des Oels erkennen lassen, folgte, daß diese Säuren selbst als isomer, und als die Oxyde jener Oele betrachtet werden müssen. Analysen der einzelnen Säuren wurden bis jetzt noch nicht unternommen, und dies bewog mich, die Sylvinsäure, die sich ihrer Krystallisationsfähigkeit wegen leichter als die anderen Harze in reinem Zustande darstellen läßt, zum Gegenstand einer Elementaranalyse zu wählen.

Die Darstellung der Säure geschah mit einigen Abänderungen nach Unverdorben's Angabe. Gepulvertes käufliches Colophon wurde mit 60procentigem Weingeist angerieben, so lange, bis es sich gänzlich in demselben zertheilt hatte. Aus der entstandenen trüben Flüssigkeit setzte sich nach einiger Zeit die unreine Sylvinsäure als gelbe Flocken ab, die von der darüberstehenden braunen Flüssigkeit getrennt und noch einigemal mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen wurde. Diese noch sehr unreine Säure wurde in heißem 80procentigen Weingeist gelöst, und der siedendheißen Auf-

lösung so viel Wasser zugesetzt, daß sich ein Theil des Harzes ausschied. Es sank in Gestalt brauner Tropfen zu Boden, während die darüberstehende Flüssigkeit weit heller erschien, und noch heiß vom niedergefallenen Harze getrennt, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Man trennte die noch gelb gefärbten Krystalle von der Mutterlauge, löste sie wieder in 80procentigem Alkohol, schlug abermals einen Theil des Harzes mit Wasser nieder, und ließ aus der vom Harze abgeegossenen Flüssigkeit die Sylvinsäure krystallisiren. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, muß man diese Operation noch ein- oder zweimal wiederholen. — Das die Sylvinsäure im käuflichen Colophon verunreinigende braune Harz scheidet sich nämlich früher aus, als die Sylvinsäure selbst, und läßt sich auf obige Weise am leichtesten von letzterer trennen. Es fällt jedoch stets ein Theil Sylvinsäure zugleich mit dem Harz nieder. — Durch bloßes Umkrystallisiren kann man die Säure nur dann rein erhalten, wenn man die sich zuerst ausscheidenden unreinern Krystalle von den später erscheinenden trennt.

Aus einer nicht zu concentrirten heißen Auflösung krystallisirt die Sylvinsäure beim Erkalten in großen, zu Büscheln vereinigten rhombischen Tafeln, die meistens so dünn sind, daß sich die Seitenflächen nicht deutlich erkennen lassen. Nach Unverdorben sind es vierseitige rhombische mit vier Flächen zugespitzte Prismen. Sie schmelzen bei $+122^{\circ}$ R., werden aber erst in etwas höherer Temperatur vollkommen flüssig. Waren sie bei $+80^{\circ}$ R. gut ausgetrocknet, so erleiden sie durch's Schmelzen keinen Gewichtsverlust. — Die Analyse wurde im Liebig'schen Apparate vorgenommen. Zur möglichst genauen Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Verbrennungsröhre, nachdem sie mit der Substanz und dem frisch ausgeglühten noch warmen Kupferoxyd gefüllt war, noch mittelst der Luftpumpe evacuirte.

Analyse 1. 0,722 Grm. krystallisirte bei -80° R. getrocknete Säure gab 2,080 Grm. Kohlensäure und 0,638 Grm. Wasser.

Analyse 2. 0,664 Grm. geschmolzene Sylvinsäure gab 1,921 Grm. Kohlensäure und 0,585 Grm. Wasser.

Analyse 3. 0,629 Grm. geschmolzene Säure gab 0,557 Grm. Wasser. (Der Kohlenstoff fiel eines Fehlers in der Analyse wegen unrichtig aus.)

Nach diesen Analysen ist die Sylvinsäure zusammengesetzt aus:

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.
Kohlenstoff	79,659	79,996	
Wasserstoff	9,818	9,789	9,839
Sauerstoff	10,522	10,215	
	100,000	100,000	

Der Analyse entsprechen folgende Atome:

Atome.		Aus den Atomen berechnete Analyse.
Kohlenstoff	10 = 764,370	= 79,790
Wasserstoff	15 = 93,598	= 9,770
Sauerstoff	1 = 100,000	= 10,440
	957,967	100,000

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität diente das Kupfersalz. Wird essigsaures Kupferoxyd, in 60procentigem Weingeist gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Sylvinsäure versetzt, so jedoch, daß essigsaures Kupferoxyd im Ueberschuß bleibt *), so entsteht ein hellblauer voluminöser Nie-

*) Bringt man weingelartige Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Pininsäure in dem Verhältniß zusammen, daß von letzterer ein Ueberschuß bleibt, so vereinigt sich der hellblaue Niederschlag nach einiger Zeit (in der Wärme sogleich) zu einer schweren smaragdgrünen Masse, während die abfiltrirte Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanür keine Spur von Kupfer ver-

derschlag von sylvinsaurem Kupferoxyd. Er wurde mit Wasser ausgesüßt, bis die abfiltrirte Flüssigkeit keine Reaction mit Kaliumeisencyanür hervorbrachte, auf einem Filter gesammelt, getrocknet, und zuletzt im Liebig'schen Apparat bei $+80^{\circ}$ R. so lange einem Strom durch Chlorcalcium entwässerter Luft ausgesetzt, bis sich kein Gewichtsverlust mehr wahrnehmen liefs. — Die Verbindung wurde in einem tarirten Porcellan-tiegel verbrannt, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, ausgeglüht, und der Tiegel, nachdem er unter einer Glocke über concentr. Schwefelsäure erkaltet, gewogen.

Analyse 1. 0,303 Grm. sylvinsaures Kupferoxyd gaben
0,034 Grm. Oxyd.

Analyse 2. 0,161 Grm. sylvinsaures Kupferoxyd gaben
0,018 Grm. Oxyd.

Analyse 3. 0,613 Grm. sylvinsaures Kupferoxyd gaben
0,072 Grm. Oxyd.

Nach diesen Analysen ist die Verbindung zusammengesetzt aus:

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.	Mittel der 3 Analysen.
Kupferoxyd	11,221	11,180	11,744	11,382
Sylvinsäure	88,779	88,820	88,256	88,618
	100,000	100,000	100,000	100,000

Das Mischungsge wicht der Sylvinsäure aus dem Mittel der drei Analysen berechnet, ist $= 3859,40$. Da diese Zahl ziemlich genau das Vierfache des aus oben angegebenen Atomen

räth. Diese grüne Masse ist, ohnstreitig in Folge des veränderten Aggregatzustandes, weit schwerer in Alkohol löslich als der blaue Niederschlag, scheidet sich aber aus einer heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten wieder in blauen Flocken ab, und geht auch, mit absolutem Alkohol angerieben, schon in jenen Zustand über. Die Verbindung scheint demnach blos durch mechanisch niedergerissene Pininsäure in jener veränderten Form aufzutreten.

berechneten Mischungsgewichtes ist, so hat man die Sylvinsäure als zusammengesetzt zu betrachten aus:

40 At. Kohlenstoff	=	3057,480
60 At. Wasserstoff	=	374,388
4 At. Sauerstoff	=	400,000
<hr/>		
1 At. Sylvinsäure	=	3831,868

und die Kupferverbindung aus:

		in 100 Theilen:
1 At. Kupferoxyd	= 495,695	= 11,454 Kupferoxyd
1 At. Sylvinsäure	= 3831,868	= 88,546 Sylvinsäure
<hr/>		
1 At. sylvinsaures		
Kupferoxyd	= 4327,563	100,000

Die Sättigungscapazität der Sylvinsäure ist daher = 2,61, oder der Sauerstoff der Säure verhält sich zu dem der Base = 4 : 1.

Die Sylvinsäure kann demnach nicht als das Oxyd des Terpenthinöls betrachtet werden, sondern als das Oxyd eines Radicals, das ein Atom Wasserstoff weniger enthält als jenes, und durch die Formel $C_{10}H_{15}$ ausgedrückt wird. Schon Sell und Blanchet erhielten bei ihrer Analyse des Colophons weniger Wasserstoff, als die Rechnung angibt, und schreiben diesen Verlust einer Verunreinigung des zur Analyse verwendeten Colophons bei; ich glaube, daß allein der Gehalt an Sylvinsäure davon die Ursache ist. Es wird interessant seyn, auch die andern im Colophon vorkommenden Harze ihrer Zusammensetzung nach kennen zu lernen, und zu sehen, welche von diesen sich als Oxyde des Peucyls und Dadyls betrachten lassen. Ich beschäftigte mich bereits mit der Darstellung der Pininsäure und des indifferenten Harzes, von welchem letzteren der venetianische Terpenthin, dessen ich

mich bediente, eine nicht unbedeutende Menge enthält; habe jedoch diese Harze noch nicht in dem zur Analyse erforderlichen Grade von Reinheit erhalten können.

Nachtrag der Redaction.

Herr Trommsdorff hat die Güte gehabt, mir eine kleine Quantität Plinsäure von seltener Schönheit und Reinheit zu übersenden, welche zu der folgenden Analyse benutzt wurde.

0,491 Grm. lieferten 0,434 Wasser und 1,416 Kohlen-
säure, entsprechend folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	79,7427
Wasserstoff	9,8213
Sauerstoff	10,4359
	<hr/>
	100,0000

Diese Zahlen stimmen gänzlich mit Herrn Trommsdorff's Analyse überein.

J. L.

Ueber die Harze;

von

Heinrich Rose.

Die merkwürdigen Erscheinungen der Isomerie sind unter den sogenannten organischen Körpern weit häufiger beobachtet worden, als unter den unorganischen; es scheint auch, daß man leichter die Gesetze, nach denen sich isomerische Modificationen einer unorganischen Substanz, bei der geringen Zahl der elementaren Atome derselben, bilden können, auf-