ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIV. Bandes erstes Heft.

Untersuchung der Cochenille (*Coccus Cacti*); von *Warren De La Rue*.

(Gelesen vor der Chemical Society of London im Juli 1847.)

Die schönen theoretischen Resultate, die sich in den letzten Jahren aus einer genaueren Untersuchung des Indigos ergeben haben, machten ähnliche Erforschung anderer Farbstoffen in hohem Grade wünschenswerth. Ich wählte für meine Versuche den Farbstoff der Cochenille, indem das Studium dieses Körpers, aufser wissenschaftlichem Interesse, auch einige Ergebnisse von praktischem Werthe versprach, besonders seit neuere Forschungen von Preifser eine so innige Beziehung zwischen dem chemischen Verhalten des Indigos und dem einer Reihe rother und gelber Farbstoffe anzudeuten schienen.

Ehe ich indessen die Beschreibung meiner eigenen Versuche beginne, halte ich es für zweckmäfsig, einen kurzen Umriss der Resultate zu geben, die bis jetzt von den Chemikern, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, erhalten worden sind.

Dr. John *) scheint die erste Analyse der Cochenille ver-

*) Tableaux chimiques du règne animal.

öffentlich zu haben. Ohne auf seine Analysirmethode näher einzugehen, giebt er folgende procentische Zusammensetzung:

Farbstoff (halbfest, löslich in Wasser und Alkohol)	50,00
Leim	10,50
Wachsartiges Fett	10,00
Veränderter Schleim	14,00
Membrane	14,00
Phosphorsaure Alkalien, Chloride der Alkalimetalle, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Ammoniak	1,50
	<hr/> 100,00.

Später haben Pelletier und Caventou*) in einer ausführlichen, im Jahre 1818 vor der französischen Academie gelesenen Abhandlung, diesen Gegenstand bearbeitet. Sie erhielten manche interessante Resultate, welche ich theilweise bestätigen kann. Bei der Analyse der Cochenille wählten diese Chemiker das folgende Verfahren:

Die fetten Körper wurden durch siedenden Aether entfernt, in welcher Flüssigkeit der Farbstoff sich nur wenig löslich erwies. Die fetten Substanzen, durch Abdestilliren des Aethers wieder gewonnen, wurden als Stearin und Olein erkannt, denen eine aromatische Säure beigemischt war, von welcher sich der anhängende Farbstoff nur schwierig entfernen liefs.

Die mit Aether erschöpfte Cochenille wurde nunmehr mit Alkohol (40° Baumé) behandelt, welcher den Farbstoff löste und gleichzeitig noch eine kleine Menge fester Körper und stickstoffhaltiger Substanzen aufnahm. Beim Abkühlen und bei freiwilliger Verdunstung erhielten Pelletier und Caventou einen rothen, körnigen Rückstand von halbkrySTALLINISCHEM Aussehen, den sie für den Farbstoff ansahen, welchem noch kleine Mengen

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2. sér. T. VIII p. 250 und Journ. de Pharm. 2. sér. T. IV p. 193.

stickstoffhaltiger Substanzen (*matière animalisée*) und fester Körper beigemengt waren. Der grössere Theil dieser Beimengungen blieb jedoch in kaltem Alkohol ungelöst und durch einmalige oder zweimalige Wiederholung der Operation glaubten sie den Farbstoff beinahe im Zustande der Reinheit erhalten zu haben. Um die letzten Spuren fremder Beimischungen zu entfernen, wurde das Präparat in starkem Alkohol gelöst und ein gleiches Volumen Aether hinzugefügt, welcher den Farbstoff niederschlug und das noch anhängende Fett in Lösung hielt. Den auf diese Weise gereinigten Farbstoff nannten Pelletier und Caventou „*Carmine*.“ Sie beschrieben denselben als unkrystallisirbar, sehr löslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in Alkohol, je nach seiner Concentration, und vollkommen unlöslich in Aether und den fixen und flüchtigen Oelen; Säuren schlugen diesen Farbstoff, wenn er frei von stickstoffhaltigen Substanzen war, nicht nieder. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zerlegten ihn, die letztere mit Ausscheidung von Kohle. Durch Einwirkung von Salpetersäure wurde eine in prismatischen Säulen krystallisirende Säure erhalten, welche viele Aehnlichkeit mit der Oxalsäure hatte, ohne dieser in jeder Hinsicht gleich zu seyn.

Beim Erhitzen entwickelte das Carmin unter Aufschwellung Kohlenwasserstoffgas, eine beträchtliche Menge öartiger Substanzen, nur wenig sauer reagirendes Wasser, aber kein Ammoniak. Chlor und Jod zerlegten den Farbstoff, die Alkalien bewirkten anfangs nur eine Umänderung der Farbe in Violett; nach längerer Zeit jedoch, oder unter Mitwirkung der Wärme, fand eine vollkommene Veränderung Statt. Die wässerige Lösung des Carmins zeigte folgendes Verhalten gegen Reagentien:

Von den alkalischen Erden bewirkte nur Kalk eine Fällung; Thonerdehydrat zeigte eine entschiedene Affinität, indem die wässerige sowohl, als alkoholische Lösung den ganzen Farbstoffgehalt verlor. Die Gegenwart von Alaun verhinderte diese

Reaction; Kupfer- und Silbersalze waren ohne Wirkung; Goldchlorid zerstörte die Farbe. Neutrale Bleisalze, mit Ausnahme des essigsauren Bleioxyds, veränderten die rothe Farbe des Carmins in Violett, und letzteres Salz bewirkte einen Niederschlag, von dem eine Spur in der freien Essigsäure gelöst blieb. Aus dieser Bleiverbindung konnte der Farbstoff durch Schwefelwasserstoffsäure wieder gewonnen werden. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkte einen purpurfarbigen, salpetersaures Quecksilberoxyd einen scharlachrothen Niederschlag. Quecksilberchlorid war ohne Wirkung und Zinnchlorür erzeugte eine purpurne Fällung, das Chlorid färbte die Flüssigkeit scharlachroth, ohne einen Niederschlag. Eiweiß und Leim zeigten keine besondere Einwirkung; sie rissen jedoch stets Farbstoff mit nieder, wenn sie durch irgend welche Reagentien gefällt wurden.

In einer späteren Mittheilung (1832) berichtet Pelletier*) über die Zusammensetzung des von ihm und Caventou dargestellten Farbstoffes. Ein vorläufiger qualitativer Versuch auf Stickstoff hatte ein negatives Resultat geliefert, allein bei der Analyse ergab sich ein unzweideutiger Stickstoffgehalt. Die Substanz war bei gelinder Wärme in luftleerem Raume getrocknet worden, um alle Spuren von Alkohol und Aether zu entfernen. Sie lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen :

Kohlenstoff	49,33
Wasserstoff	6,66
Stickstoff	3,56
Sauerstoff	40,45
	<hr/>
	100,00.

Pelletier erklärt jedoch selbst, kein großes Vertrauen zu der Richtigkeit dieser Analyse zu haben.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2. sér. T. II p. 194.

Nachdem Alkohol allen auf diese Weise entfernbaren Farbstoff ausgezogen, wurden die letzten Spuren und gleichzeitig eine kleine Menge fester und stickstoffhaltiger Substanzen durch wiederholtes Waschen mit siedendem Wasser hinweggenommen; es blieb ein bräunlicher, durchsichtiger Rückstand. Die späteren Abkochungen, welche keinen Farbstoff mehr enthielten, hinterließen beim Abdampfen gleichfalls eine braune, durchsichtige Masse, welche nach Pelletier's und Caventou's Ansichten mit dem organischen Rückstande des Insekts identisch erschienen. Diese thierische Materie zeigte in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit Leim, obwohl sie sich in andern davon unterschied; ebenso war sie von Albumin und Fibrin verschieden, weshalb Pelletier und Caventou sie als einen dem Insekt eigenthümlichen Stoff betrachteten. Die Alkalien lösten diesen Körper. Chlor, sowie alle Säuren und sauren Salze, fällten denselben; ebenso essigsaures Bleioxyd, Zinn- und Kupfersalze und salpetersaures Silberoxyd. Das letztere Salz erwies sich als ein gutes Prüfungsmittel für die Reinheit des Farbstoffs, da es den von stickstoffhaltigen Substanzen freien nicht fällte. War der Farbstoff noch mit dem stickstoffhaltigen Körper gemengt, so rissen alle Salze, welche den letzteren niederschlugen, auch eine Quantität Farbstoffe nieder.

Die Untersuchung der Asche zeigte die Gegenwart von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, Chlorkalium und phosphorsaurem Kali. Der Aschegehalt war 0,7 pC.

In dem zweiten Theile der Abhandlung gehen Pelletier und Caventou näher auf die Theorie der technischen Anwendung der Cochenille ein, welche mit der vorliegenden Untersuchung in keiner Beziehung steht.

Im Jahre 1819 untersuchte Lassaigue*) den Kermes (*Coccus ilicis*), ein Insekt, welches in dem südlichen Europa

*) Journal de Pharm. 2. sér. T. V. p. 435.

häufig vorkommt und vor der Entdeckung von Amerika als Färbemittel angewendet wurde. Indem er die Methode von Pelletier und Caventou auf dieses Insekt anwendete, erhielt er eine Reihe von Substanzen, welche in ihren Eigenschaften mit den aus der Cochenille erhaltenen übereinstimmten.

Neuerdings hat F. Preifser in einer weitläufigen Abhandlung über Ursprung und Natur der Farbstoffe von neuem die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt. Aus dem Studium einer Reihe von Farbesubstanzen zieht Preifser den Schluss, daß alle in ihrem Verhalten zu Reductionsmitteln dem Indigo gleichen. Er behauptet, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffsäure auf die Bleiverbindungen dieser Farbstoffe, eine Reihe von Körpern erhalten zu haben, welche zu den ursprünglichen Farbstoffen in derselben Beziehung stehen, wie der weisse Indigo zu dem blauen. Um die farblosen Modificationen des Cochenillefarbstoffs zu erhalten, setzte Preifser, was er Bleioxhydhydrat nannte, zu einer wässerigen Abkochung des Insekts, nachdem die fetten Substanzen zuvor durch Aether entfernt waren. Das Bleioxhydhydrat, welches aber nach seiner Methode dargestellt, nichts anderes als ein basisches Nitrat ist :

schlug den Farbstoff vollkommen nieder. Die in (heißem?) Wasser suspendirte Bleiverbindung wurde mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Das beinahe farblose Hydrat setzte beim Abkühlen Nadeln von blafsgelber Farbe ab, welche durch Waschen mit Aether und Pressen zwischen Fließpapier vollkommen farblos wurden.

Diese Krystalle, welche nach Preifser's Angabe in Wasser und Alkohol und in geringem Grade in Aether löslich sind, nahmen bei Luftzutritt die Purpurfarbe des Cochenillefarbstoffs wieder an. Er führt weiter an, daß die wässrige Lösung der farblosen Modification mit essigsaurem Bleioxyd ein weisses Bleisalz liefert, welches in der Atmosphäre gleichfalls purpurroth wird.

Schließlich machte er den Vorschlag, die *weißen* Krystalle mit dem Namen *Carmin* zu bezeichnen, unter welchen man vorher den *rothen* Farbstoff verstand und diesen selbst *Carmin* zu nennen.

Die Angaben Preifser's, welche auf eine so einfache und schöne Weise den chemischen Charakter aller Farbstoffe unter einen theoretischen Gesichtspunkt zusammenfasste und den Indigo gewissermaßen als den Prototypen derselben bezeichnen, mußten natürlich andere Chemiker veranlassen, sich mehr mit dieser allerdings etwas cursorisch angedeuteten interessanten Beziehung etwas näher zu befassen. Leider hat eine Wiederholung von Preifser's Versuchen die Angaben, auf welche sich seine Theorie stützt, keineswegs bestätigt.

A. E. Arppe *) hat zuerst Preifser's Versuche über den Cochenillefarbstoff wiederholt. Indem er genau das von diesem Chemiker angegebene Verfahren einschlug, konnte er nur eine rothe Auflösung erhalten, welche beim Abdampfen weiße Krystalle von Oxalsäure absetzte, durch Einwirkung der aus dem Bleinitrat frei gewordenen Salpetersäure auf den Farbstoff gebildet.

Arppe bereitete nunmehr durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Kali ein reines Bleioxydhydrat. Dieses Präparat schlug den Farbstoff zwar nicht in der Kälte, wohl aber aus siedender Flüssigkeit in Form eines blauen Lackes nieder. Als dieser Lack durch Schwefelwasserstoffsäure zerlegt wurde, erhielt er eine beinahe farblose Flüssigkeit. Der Farbstoff war, wie sich ergab, eine hartnäckige Verbindung mit dem Schwefelblei eingegangen, aus der er weder durch Wasser, noch durch Alkohol und Ammoniak, wohl aber durch Schwefelammonium und Säuren wieder abgeschieden werden konnte. Arppe versuchte ferner den Farbstoff zu erhalten, indem er einen zuvor durch salpetersaures Silberoxyd von der stickstoffhaltigen Materie

*) Diese Annal. Bd. LV S. 101.

befreiten Cochenilleabsud mit Bleioxydhydrat fällte. Durch Behandlung dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoffsäure erhielt er eine Flüssigkeit von *stark saurer Reaction*, deren Säure nicht von dem Bleisalz stammte. Beim Abdampfen blieb eine dunkle Masse, welche nach verbranntem Zucker roch. Um die Säure, welche, wie er dachte, den Farbstoff verunreinigte, zu trennen, bereitete er eine concentrirte wässrige Cochenillelösung, aus welcher er die stickstoffhaltige Materie mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Indem er alsdann mit Ammoniak versetzte und mit Bleioxydhydrat niederschlug, ergab sich ein beinahe farbloses Liquidum, welches beim Abdampfen sauer wurde. Durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoffsäure erhielt er eine kaum gefärbte Flüssigkeit (indem der Farbstoff von dem Schwefelblei niedergedrungen wurde), welche gleichfalls sauer war. Aus diesen Versuchen schließt Arppe, daß der Farbstoff der Cochenille noch nicht im Zustand der Reinheit dargestellt worden sey.

Mikroskopische Untersuchung des lebenden Insektes.

Der Güte von Sir James Clark verdanke ich einige Exemplare des lebenden Insects, wodurch ich in den Stand gesetzt wurde, die Form zu beobachten, in welcher der Farbstoff in dem kleinen Thiere, ehe es getrocknet wird, vorhanden ist. Das Insekt ist in der Regel mit einem weissen Staube bedeckt, welcher auch auf den nächstliegenden Theilen des Cactusblattes, auf welchem es sich befindet, bemerkbar ist. Dieser weisse Staub hat ganz den Charakter eines Excrementes. Er erscheint unter dem Mikroscope in Gestalt weisser, gekrümmter Cylinder, von sehr gleichmässigem Durchmesser. Wenn man diesen Staub mit etwas Aether entfernt und alsdann in das Insekt einschneidet, so fließt eine kleine Menge purpurrother Flüssigkeit aus, welche den Farbstoff in höchst kleinen Kernchen enthält, die um einen gröfseren farblosen Kern herumliegen. Diese Gruppen

schwimmen in farbloser Flüssigkeit, welches zu beweisen scheint, daß der Farbstoff, welches auch seine Function seyn mag, eine bestimmte und wahrnehmbare Form hat und keineswegs nur als Farbe den flüssigen Theil des Insektes durchzieht.

Abscheidung des Farbstoffes.

Aus einigen vorläufigen Versuchen ergab sich bald, daß die Anwendung einer großen Menge Materials die Untersuchung wesentlich erleichtern würde. Im Laufe derselben wurden verschiedene Methoden zur Darstellung des Farbstoffs versucht. Die nach diesen Methoden erhaltenen Präparate will ich in Folgendem, der Kürze halber, mit den großen Buchstaben des Alphabets bezeichnen.

A. 3 Pfund zerriebene Cochenille (die im englischen Handel shelly black genannte Sorte) wurden mit 60 Liter destillirten Wassers etwa zwanzig Minuten im Sieden erhalten, der Absud durchgeseiht und nach viertelstündigem Stehenlassen decantirt. Der noch heißen klaren Flüssigkeit wurde nunmehr basisch-salpetersaures Bleioxyd zugefügt, mit sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses. Auf diese Weise erhielt ich einen schön purpurfarbigen Lack, während die überstehende Flüssigkeit eine gelbliche Farbe behielt. Diese Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag auf einem Leinwandfilter so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach mit Quecksilberchlorid opalisirte, welches sich als ein gutes Reagens auf die stickstoffhaltige Materie erwiesen hatte. Der Lack wurde nunmehr in destillirtem Wasser suspendirt und durch einen starken Strom von Schwefelwasserstoffsäure zerlegt. Ueber dem Schwefelblei stand eine tiefrothe Flüssigkeit, welche aber beim Aufrühren des Niederschlags sich beinahe vollständig entfärbte, indem das Schwefelblei offenbar den Farbstoff an sich zog, was vollkommen mit Arppe's Beobachtung übereinstimmt. Ein neuer Gasstrom brachte die Farbe bald wieder

zum Vorschein, welche durch erneutes Umrühren wieder verschwand. Nachdem durch sehr anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure der Lack vollständig zersetzt war, wurde die rothe Flüssigkeit abfiltrirt und im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft und der Rückstand so weit wie möglich bei einer, 38° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Die halb feste Substanz, welche auf diese Weise erhalten wurde, war tiefpurpurroth, sie besaß eine stark saure Reaction und den Geruch nach verbranntem Zucker, welchen Arppe bereits bezeichnet hat. Ich erhielt von dieser Masse, die ich *rohe Carminsäure* nenne, etwa 3½ Unzen; eine weitere Unze wurde aus dem Rückstande durch ähnliche Behandlung gewonnen.

B. Bei einer Wiederholung desselben Processes wurde das ganze Product verloren. Ein Ueberschuß des basischen Bleisalzes war nicht sorgfältig genug vermieden worden, und die durch den Schwefelwasserstoff befreite Salpetersäure zerlegte die bis zur Syrupconsistenz abgedampfte Carminsäure unter stürmischer Entwicklung von salpetriger Säure. Auch dieß stimmt mit Arppe's Beobachtungen überein.

C. Bei dieser Operation wurde die auf gleiche Weise von einem gleichen Gewicht Cochenille erhaltene Abkochung mit einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt (6 Theile krystallisirter Bleizucker und 1 Theil starke Essigsäure). Der erhaltene, außerordentlich voluminöse Lack mit siedendem Wasser gewaschen und auf einem Filter gesammelt, wurde in einem warmen Luftstrom getrocknet und gepulvert. Auf diese Weise wurden 17 Unzen *rohen carminsauren Bleioxyds* gewonnen.

D. Ein halbes Pfund Cochenille wurde mit etwas mehr als 1 Liter Alkohol von 0,83 specifischem Gewicht ausgekocht. Die filtrirte Tinktur setzte beim Abkühlen einen körnigen Niederschlag ab, welcher vorzugsweise aus fetten Körpern bestand, denen eine kleine Menge Farbstoff beigemischt war. Beim

Concentriren der Tinktur durch Destillation fand ein neuer Absatz von fettigen Substanzen Statt, welcher durch Filtriren getrennt wurde. Das Filtrat wurde nunmehr in luftleerem Raume über Schwefelsäure verdampft, wo nach acht Wochen ein gummiartiger Rückstand blieb. Derselbe löste sich nur schwierig in einer großen Menge absolutem Alkohols, indem eine flockige Substanz, größtentheils aus stickstoffhaltiger Materie bestehend ungelöst zurückblieb. Das alkoholische Filtrat wurde durch Destillation concentrirt und nochmals unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft, wonach eine halb feste zähe Masse blieb, in welcher Tropfen eines farblosen Oeles und Theilchen eines krystallinischen Fettes bemerkbar waren. Nach Entfernung derselben mittelst Aether, wurde die Masse in warmem Wasser digerirt, welches einen Theil mit schön rother Farbe löste, während eine braune Substanz von harzartigem Ansehen ungelöst blieb und von welcher Materie sich noch mehr beim Abkühlen der rothen Flüssigkeit absetzte. Die wässerige Lösung wurde jetzt zur Syrupconsistenz abgedampft und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Dieses sind die verschiedenen Verfahrungsweisen, nach denen ich den Farbstoff aus der Cochenille auszog. Ich will nun zur Reinigung desselben übergehen, indem ich mir die Beschreibung eines neuen Körpers, welchen ich beim Abdampfen der Mutterlaugen fand, aus denen der Farbstoff durch Bleisalze niedergeschlagen worden war, bis zum Schlusse der Abhandlung vorbehalte.

Reinigung der Carminsäure.

Bei meinen ersten Versuchen verfuhr ich auf folgende Weise: Eine wässerige Lösung der rohen Carminsäure (A) wurde mit essigsauerm Bleioxyde gefällt, der Bleiniederschlag wohl ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt. Die so erhaltene rothe Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Was-

serbade concentrirt und endlich im luftleeren Raume getrocknet. Der so gewonnene Rückstand war in hohem Grade hygroscopisch.

Es gelang mir auf keine Weise, eine Entfärbung des Farbstoffs zu bewerkstelligen. Zu wiederholten Malen habe ich anhaltend einen starken Strom Schwefelwasserstoffsäure durch die siedende Flüssigkeit geleitet; in anderen Versuchen wurde der freie Farbstoff tagelang mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, allein ohne die geringste Veränderung der Farbe zu bewirken. Diese Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten mit der größten Sorgfalt wiederholt, so daß ich keinen Anstand nehme, mich den Folgerungen Arppe's anzuschließen, nämlich, daß Preißer sich bei seiner Untersuchung getäuscht haben muß; und ich bedauere nur, daß es mir nicht gelungen ist, eine wahrscheinliche Quelle seines Irrthums aufzufinden.

Die auf die beschriebene Weise gereinigte Säure wurde wiederholt verbrannt, die erhaltenen Zahlenresultate wurden aber werthlos, da ich später bemerkte, daß diese Säure noch keineswegs rein war. Beim Einäschern einer hinreichenden Menge wurde ein Rückstand von *saurer Reaction* erhalten, in welchem die Gegenwart von Phosphorsäure vermuthet wurde. Da die Carminsäure nur äußerst schwierig verbrennt, so wurde sie wieder in carminsaures Bleioxyd verwandelt. Der durch Verbrennung dieses Salzes erhaltene Rückstand hinterließ, nach Ausziehung des Bleioxyds mittelst Essigsäure, ein Gemenge von metallischem Blei und metaphosphorsaurem Bleioxyd. Der weiße Rückstand war löslich in Salpetersäure und zeigte vor dem Löthrohr das Verhalten des phosphorsauren Bleioxyds; andere Reagentien bestätigten ebenfalls die Gegenwart von Phosphorsäure. Ich werde weiter unten zeigen, daß die Methode, die Cochenille mit Alkohol auszuziehen, die Gegenwart von Phosphorsäure in dem Präparate nicht ausschließt, und aller Wahrscheinlichkeit nach war sie in dem von Pelletier analysirten

Farbstoffe vorhanden. Man wird weiter einsehen, wie sich durch das Auffinden der Phosphorsäure alle von Arppe beobachteten Erscheinungen höchst befriedigend erklären lassen.

a. Um die Phosphorsäure abzuscheiden, wurde eine neue Quantität roher Carminsäure (A) mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Dreivierteltheile der erhaltenen Bleiverbindung wurden mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt und die Carminsäure auf dem gewöhnlichen Wege zum Trocknen verdampft. Die trockene Masse in kaltem absoluten Alkohol gelöst und von einer geringen Menge brauner Flocken abfiltrirt, wurde im Wasserbade zum Sieden erhitzt, dann mit dem zurückbehaltenen Viertel sehr feingepulverten carminsauren Bleioxyds vermischt und die Flüssigkeit mehrere Stunden im Sieden erhalten. Hierdurch wurde die freie Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden, indem eine äquivalente Menge Carminsäure frei wurde und sich in Alkohol löste. Die alkoholische Lösung wurde nun heifs filtrirt, durch Destillation concentrirt und alsdann in luftleerem Raume über Schwefelsäure verdampft. Sie trocknete zu einer kernigen Masse von tief purpurbrauner Farbe ein, welche sich freiwillig von den Gefäßwänden trennte und unter dem Mikroscope als eine schöne carminrothe Substanz darstellte, welche, wenn überhaupt, nur undeutliche Zeichen von krystallinischer Structur darbot. Beim Pulvern nahm die Masse eine schöne Scharlachfarbe an. Das Präparat hinterliefs nur eine Spur von Asche und war frei von Phosphorsäure.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

- I. 0,4647 Grm. Substanz gaben 0,9096 Grm. Kohlensäure und 0,2175 Grm. Wasser.
- II. 0,4630 Grm. Substanz gaben 0,9105 Grm. Kohlensäure und 0,2140 Grm. Wasser.

Die letztere Analyse wurde von meinem Freunde Hrn. Nicholson ausgeführt.

Wegen der in hohem Grade hygrometrischen Beschaffenheit der Carminsäure, wurde die Substanz unter dem Recipienten der Luftpumpe in kleinen Röhrchen getrocknet, welche sogleich mit eingeriebenen Stöpseln verschlossen werden.

b. Zu einer zweiten Darstellung der Carminsäure wurde das rohe carminsäure Bleioxyd (C) verwendet. Die daraus erhaltene Carminsäure wurde genau wie bei Darstellung a behandelt. Das Präparat enthielt 0,2 pC. Asche (0,1609 Grm. gaben 0,003 Grm. Asche), welche in der folgenden Analyse vernachlässigt wurde.

III. 0,3710 Grm. Substanz gaben 0,7316 Grm. Kohlensäure und 0,1710 Grm. Wasser.

IV. 0,3685 Grm. Substanz gaben 0,7235 Grm. Kohlensäure und 0,1722 Grm. Wasser.

c. Um die durch Digestion der Cochenille mit Alkohol erhaltene Carminsäure zu reinigen, wurde sie in Wasser gelöst und mit essigsauerm Bleioxyd gefällt. Das Filtrat enthielt noch stickstoffhaltige Materie und das Bleisalz war mit phosphorsaurem Bleioxyd verunreinigt, weshalb es auf die eben beschriebene Weise behandelt wurde.

V. 0,3925 Grm. Substanz gaben 0,7658 Grm. Kohlensäure und 0,1780 Grm. Wasser.

d. Bei einer vierten Darstellung der Carminsäure wurde zur Zersetzung des rohen Bleisalzes (C) statt des Schwefelwasserstoffs Phosphorsäure angewendet. Die erhaltene Carminsäurelösung wurde bei Gegenwart einer neuen Quantität carminsäuren Bleioxyds abgedampft. Auf diese Weise gelang es jedoch nicht, alle Phosphorsäure zu entfernen, weshalb die abgedampfte Masse von neuem in Alkohol aufgelöst und mit carminsäurem Bleioxyd einige Zeit im Sieden erhalten wurde.

Bei der Analyse ergab sich folgendes Resultat :

VI. 0,3805 Grm. Substanz gaben 0,7530 Grm. Kohlensäure und 0,1848 Grm. Wasser.

Da Pelletier bei seiner Analyse des »Carmins« (der Carminsäure) nicht weniger als 3,56 pC. Stickstoff erhalten hatte, so wurden alle vorerwähnten Carminsäurepräparate mit Sorgfalt qualitativ auf Stickstoff untersucht. Alle ohne Ausnahme gaben beim Erhitzen mit Natronkalk die Gegenwart dieses Elementes zu erkennen; in den meisten Fällen waren allerdings nur Spuren wahrnehmbar. Es schien mir indessen nichtsdestoweniger wünschenswerth, einige quantitative Versuche vorzunehmen, besonders da bereits Berzelius*) darauf hingewiesen, wie unwahrscheinlich die Gegenwart des Stickstoffs als Bestandtheil des Cochenillefarbstoffs sey.

Da die letzte Bereitung (d) die größte Menge Stickstoff zu enthalten schien, so wurde eine Probe davon mit Natronkalk verbrannt.

Bei einem derartigen Versuche wurde es nöthig, den anzuwendenden Natronkalk auf seine Reinheit zu prüfen. Mein Natronkalk in neunzölliger Röhre auf die gewöhnliche Weise geglüht, lieferte 7,5 Milligramme Ammoniumplatinchlorid. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde ein ganz gleiches Resultat erhalten. Diese Menge war also bei den folgenden Bestimmungen in Anschlag zu bringen.

0,5938 Grm. Carminsäure (d) gaben 0,0717 Grm. Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 0,76 pC. Stickstoff.

Es war nicht anzunehmen, daß dieser Stickstoffgehalt zu der Zusammensetzung des Farbstoffs gehöre; er rührte offenbar von einer fremden Beimischung und höchstwahrscheinlich von einem Ammoniakgehalt des analysirten Präparates her. Um die Carminsäure noch reiner zu erhalten, ward dieselbe Probe (d) in einer kleinen Menge siedenden absoluten Alkohols gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen wasserfreien

*) *Traité de Chim.* T. III p. 803. Bruxelles 1839.

Aethers vermischt, wodurch sogleich ein Niederschlag von prachtvoller Scharlachfarbe entstand, der schnell Wasser aus der Atmosphäre anzog und sich in eine dunkelpurpurrothe Masse verwandelte. Getrocknet wog dieser Niederschlag 0,3 Grm. (e). Das blafsoranienrothe Filtrat lieferte beim Eindampfen 0,5 Grm. Carminsäure (f).

0,2635 Grm. Carminsäure (e) gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0637 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 1,52 pC. Stickstoff.

0,4732 Grm. Carminsäure (f) gaben 0,0150 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,2 pC. Stickstoff.

Da nun durch die Behandlung mit Aether 0,3 Grm. von e und 0,5 Grm. von f erhalten wurden, so hat man

$$\frac{(3 \times 1,5) + (5 \times 0,2)}{8}$$

= 0,69 pC., welches mit dem Stickstoffgehalt 0,76, welcher vor der Behandlung mit Aether gefunden worden war, nahe übereinstimmt.

g. Bei einer weiteren Darstellung der Carminsäure wurde die rohe Säure mit einer angesäuerten Lösung von essigsauerm Kupferoxyd vermischt. Es entsteht ein Niederschlag von carminsauerm Kupferoxyd, während die gröfsere Menge der Phosphorsäure in Lösung bleibt. Das Kupfersalz, welches sehr schwer auszuwaschen ist, wurde mit Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Das Filtrat wurde zur Trockene abgedampft, in siedendem Alkohol gelöst, filtrirt, durch Destillation concentrirt und von neuem im luftleeren Raume eingetrocknet. Die so dargestellte Säure enthielt noch eine Spur Phosphorsäure. — Die Mutterlauge des carminsaueren Kupferoxyds lieferte beim Abdampfen noch etwas unreines Salz und trocknete zu einer braunen, höchst hygrometrischen Masse ein, welche Natron, Kupferoxyd und Phosphorsäure enthielt.

VII. 0,4020 Grm. Säure lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,7842 Grm. Kohlensäure und 0,1662 Grm. Wasser.

Diese Säure war jedoch ebenfalls noch nicht vollkommen rein; sie hinterließ beim Verbrennen 0,4 pC. Asche (0,5489 Grm. gaben 0,0022 Grm. Asche). Bei der Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten :

0,4731 Grm. Säure gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0150 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,2 pC. Stickstoff.

h. Um diese Unreinigkeiten zu trennen, wurde die größere Menge des Präparates in siedendem absolutem Alkohol gelöst und von einem geringen Rückstande abfiltrirt. Der Rest, etwa ein Achtel, wurde in carminsaures Bleioxyd verwandelt und mit der siedenden Alkohollösung einige Stunden lang digerirt. Die alkoholische, noch warme Lösung wurde jetzt nach dem Filtriren mit dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers vermischt, wodurch ein voluminöser Niederschlag von schön-rother Farbe gefällt wurde. Nach dem Abfiltriren wurde die Flüssigkeit in einer Retorte concentrirt und endlich im luftleeren Raume zur Trockene verdampft (h).

i. Der durch Aether gefällte Niederschlag wurde gleichfalls im luftleeren Raume getrocknet, alsdann in möglichst kleiner Menge Alkohol gelöst und von neuem mit einem großen Ueberschusse von Aether gefällt; der gebildete Niederschlag hatte nicht länger eine schön rothe Farbe, sondern war braun, und bei einer nochmaligen Wiederholung derselben Behandlung verringerte er sich und wurde noch dunkler, während der Farbstoff in Lösung blieb. Beim Verdampfen des Filtrats im luftleeren Raum wurde eine weitere Quantität Carminsäure (i) erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Aether aus der alkoholischen Lösung des noch nicht reinen Farbstoffs einen stickstoffhaltigen Körper niederschlägt, welcher je nach der

Concentration der Flüssigkeit kleinere oder grössere Quantitäten Carminsäure mit niederreift.

Die Carminsäure (h) enthielt weder Phosphorsäure noch Stickstoff.

0,3003 Grm. Säure gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0015 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,03 pC. Stickstoff.

Auf diese Analyse hin glaube ich behaupten zu dürfen, daß der Cochenillefarbstoff ein stickstofffreier Körper ist, wodurch sich die Vermuthung Berzelius's auf's Vollkommenste bestätigt. Aus der Bereitung der Carminsäure (e) ergibt sich, daß die Darstellungsmethode, welche Pelletier anwendet, den stickstoffhaltigen Körper nothwendig accumuliren mußte, was den großen Stickstoffgehalt, welchen seine Analyse lieferte, ungezwungen erklärt.

Bei der Verbrennung der Carminsäure (h) mit chromsaurem Bleioxyd, wurden folgende Resultate erhalten :

VIII. 0,3167 Grm. Säure gaben 0,6203 Grm. Kohlensäure und 0,1402 Grm. Wasser.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Procente, welche den vorstehenden Analysen entsprechen. Sämmtliche analysirten Proben waren im luftleeren Raume getrocknet worden, mit Ausnahme des Präparates VII, welches bei 100° getrocknet worden war.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel
C	53,38	53,63	53,78	53,55	53,21	53,97	53,20	53,42	53,51
H	5,20	5,14	5,12	5,19	5,04	5,39	4,59	4,92	5,07.

Durch die Analyse eines gleich zu erwähnenden Kupfersalzes wurde es wahrscheinlich, daß die Carminsäure¹, welche nur im luftleeren Raume getrocknet worden ist, Spuren der angewendeten Lösungsmittel zurückhält, eine Annahme, welche in der Analyse des Präparates VII, welches bei 100° getrocknet worden war, eine Stütze fand. Diese Analyse hatte einen niedrigeren Wasserstoffgehalt geliefert. Es wurde daher eine

Probe Carminsäure (i), welche bereits im luftleeren Raume getrocknet worden war, auf 121° erhitzt, bei welcher Temperatur sie, ohne ihre Eigenschaften zu ändern, eine kleine Menge Essigsäure fahren liefs. Die Carminsäure kann bis 136° erhitzt werden, ohne sich zu verändern *).

Für die folgenden Analysen wurde die Carminsäure zuerst im luftleeren Raume getrocknet und alsdann bis 120° C. erhitzt.

IX. 0,3347 Grm. Carminsäure (h) gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,6648 Grm. Kohlensäure und 0,1381 Grm. Wasser.

X. 0,3583 Grm. Carminsäure (i) gaben 0,7108 Grm. Kohlensäure und 0,1504 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	IX.	X.
Kohlenstoff	54,17	54,10
Wasserstoff	4,58	4,66.

Da zur Analyse IX. Säure von derselben Bereitung gedient hatte, mit welcher Analyse VIII angestellt worden war, so läfst sich annehmen, dafs die übrigen analysirten Proben ähnliche Resultate geliefert haben würden, wären sie bei 120° getrocknet worden, wie die Säure (h), da dieses Präparat, ohne Erhitzung bis 120°, und nur im luftleeren Raume getrocknet, Zahlen gegeben hatte, welche mit dem Mittel der übrigen Analysen wohl übereinstimmen.

Zusammensetzung der Carminsäure.

Der einfachste Ausdruck, in welchen sich die zuletzt angeführten Zahlen übersetzen lassen, ist :

indessen machte es die Analyse des erwähnten Kupfersalzes

*) Carminsäure, welche nicht vorher im luftleeren Raum, oder bei 100° getrocknet worden ist, schmilzt bei 120°.

wahrscheinlich, dafs dieser Ausdruck verdoppelt und die Zusammensetzung der Carminsäure durch die Formel :

ausgedrückt werden mufs. Zur Uebersicht stelle ich die berechneten Werthe dieser Formel mit den Mittelzahlen von Analyse IX und X zusammen :

	Theorie		Versuch
28 Aeq. Kohlenstoff	168	54,19	54,13
14 „ Wasserstoff	14	4,52	4,62
16 „ Sauerstoff	128	41,29	41,25
	310	100,00	100,00.

Aus dem vorstehenden Versuche ergibt sich, dafs die beste Methode für die Darstellung reiner Carminsäure darin besteht, dafs man die wässerige Cochenilleabkochung mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt, von neuem mit einer angesäuerten Bleizuckerlösung niederschlägt und dieselbe Zersetzung wiederholt. Die auf diese Weise erhaltene Carminsäurelösung wird zur Trockene verdampft, in siedendem absolutem Alkohol gelöst, mit carminsaurem Bleioxyd digerirt und endlich mit Aether vermischt, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanzen zu fällen. Das Filtrat liefert beim Abdampfen die Carminsäure rein.

Eigenschaften der Carminsäure.

Auf beschriebene Weise dargestellt, hat die Carminsäure folgende Eigenschaften. Sie stellt eine purpurbraune, zerreibliche Masse dar, unter dem Mikroscope durchsichtig erscheinend; bei feiner Zertheilung nimmt sie eine schönrothe Farbe an. Sie löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, sie ist nur wenig löslich in Aether; die alkoholische Lösung der *reinen* Säure wird indessen nicht von Aether gefällt. Sie löst sich

ohne Zersetzung in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Chlor, Jod und Brom zerlegen die Carminsäure; das letztere giebt beim Erwärmen oder nach einigem Stehen einen gelben, in Alkohol löslichen Niederschlag. Auch durch Salpetersäure, selbst sehr verdünnte, wird die Carminsäure zersetzt. Ich werde sogleich auf diese Zersetzung zurückkommen.

Die Säure verträgt eine Temperatur von 136°, ohne sich zu verändern. Darüber hinaus erhitzt, entwickelt sich eine saure Flüssigkeit; bei der Rothglühhitze schwillt sie auf und stößt eine kleine Menge rother Dämpfe aus, welche sich condensiren, aber keine Spur ölartiger Materien.

Die wässerige Lösung hat eine schwach saure Reaction; sie absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff. Ein Sauerstoffvolum, welches mit Carminsäurelösung Monate lang über Quecksilber abgesperrt war, erlitt keine Veränderung. Die wässerige Lösung wird weder durch die fixen Alkalien, noch durch Ammoniak gefällt, nur die Farbe geht in Purpur über; in der alkoholischen Lösung hingegen entstehen purpurrothe Niederschläge. Die alkalischen Erden erzeugen purpurfarbige Fällungen; schwefelsaure Thonerde giebt keinen Niederschlag, aber auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak fällt die Carminsäure sogleich als prachtvoll carminrother Lack. Essigsaures Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd und Silberoxyd, geben purpurrothe Niederschläge. Der Silberniederschlag zersetzt sich außerordentlich leicht mit Ausscheidung von Silber; auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Silberoxyd entstehen röthliche Fällungen; Zinnchlorür und Zinnchlorid geben keine Niederschläge, erzeugen aber eine tief carminrothe Färbung.

Da der saure Charakter der Carminsäure so wenig ausgesprochen ist, so stiefs ich bei der Atomgewichtsbestimmung auf

beträchtliche Schwierigkeiten und nur zögernd und mit Zurückhaltung wage ich, die oben angeführte Formel aufzustellen. Verschiedene Versuche wurden angestellt, um Natron-, Baryt-, Blei- und Kupferverbindungen darzustellen, allein nur die Analyse der letzteren lieferte Resultate, welche sich bei Proben verschiedener Bereitungen gleich blieben. Es scheint, daß sich die Carminsäureverbindungen mit Salzen vereinigen können, wenigstens hielt es außerordentlich schwer, die Fällungsmittel aus den Salzen auszuwaschen. Ich übergehe verschiedene Natron-, Baryt- und Bleibestimmungen, da sie kein befriedigendes Ergebniss hatten, und führe nur die Resultate an, die ich bei der Analyse des Kupfersalzes erhielt.

Carminsaures Kupferoxyd.

Das Salz wurde dargestellt, indem eine wässrige Lösung reiner Carminsäure mit Essigsäure versetzt und mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt wurde, mit der Vorsicht, daß ein großer Ueberschuß von Carminsäure in Lösung blieb. Der Niederschlag wurde durch Decantiren gewaschen, wobei viel verloren ging, und getrocknet. So stellte er eine broncefarbige, harte Masse dar, welche sich nur schwierig pulvern liefs. Es wurden zwei Proben (a und b) zu verschiedenen Zeiten dargestellt.

- I. 0,2800 Grm. carminsaures Kupferoxyd (a), bei 100° getrocknet, gaben durch Verbrennung, Behandlung mit Salpetersäure und Wiedererhitzen, 0,0330 Grm. Kupferoxyd.
- II. 0,3782 Grm. carminsaures Kupferoxyd (b) gaben 0,0426 Grm. Kupferoxyd.
- III. 0,4702 Grm. carminsaures Kupferoxyd (b) gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,8210 Grm. Kohlensäure und 0,1743 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten :

	I.	II.	III.
Kupferoxyd	11,78	11,27	"
Kohlenstoff	"	"	47,62
Wasserstoff	"	"	4,12,

welche Procente mit der Formel :

übereinstimmen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Kupferoxyd	39,6	11,33	11,52
28 " Kohlenstoff	168	48,05	47,62
14 " Wasserstoff	14	4,01	4,12
16 " Sauerstoff	128	36,61	36,74
	349,6	100,00	100,00.

Einwirkung der Salpetersäure auf Carminsäure.

Darstellung der Nitrococcussäure. — Bei der Behandlung des „Carmins“ (Carminsäure) mit Salpetersäure, erhielten Pelletier und Caventou weißse saure Krystalle, welche der Oxalsäure glichen, sich jedoch davon in mancher Hinsicht unterschieden. Arppe fand, daß diese Krystalle nichts anderes als Oxalsäure waren. Bei meinen Versuchen erhielt ich folgende Resultate :

Ein und ein halb Pfund roher Carminsäure wurde nach und nach in zehn Pfund Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht eingetragen und bei gelinder Wärme digerirt. Eine heftige Entwicklung von salpetriger Säure erfolgte auf jeden Zusatz von Carminsäure. Nachdem Alles eingetragen war und die Einwirkung etwas nachgelassen hatte, wurde die Mischung etwa zwei Stunden lang im Sieden erhalten. Bei diesem Zeitpunkt war der größte Theil der Salpetersäure verdampft und die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem krystallinischen Kuchen, welcher sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Oxalsäure mit einer neuen Säure erwies.

Zur Trennung der Oxalsäure wurde die Krystallmasse in siedendem Wasser gelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so lange noch ein Niederschlag sich bildete. Das gefällte Bleisalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat lieferte eine reichliche Quantität prismatischer Krystalle von Oxalsäure, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit Thierkohle vollkommen weifs erhalten wurden.

Die von dem oxalsauren Bleioxyd abfiltrirte gelbe Flüssigkeit setzte beim Concentriren eine neue Menge Bleioxalat ab, beim weiteren Abdampfen und Abkühlen schofs eine reichliche Menge gelber rhombischer Prismen an. Nach dem Abtropfen und Trocknen wurden diese Krystalle in siedendem Wasser gelöst, woraus die Säure beim Erkalten schön krystallisirt und frei von Blei sich absetzt. Um der Reinheit gewifs zu seyn, wurde sie noch zweimal umkrystallisirt.

Die Säure, für welche ich den Namen *Nitrococcussäure* vorschlage, wurde mehrfach dargestellt, indem ich mit gleichem Erfolge Carminsäure oder carminsaures Bleioxyd anwendete.

Zusammensetzung der Nitrococcussäure.

Die Verbrennungen wurden, wenn nicht anders bemerkt, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt. Bei der Analyse vier verschiedener Präparate, sämmtlich bei 100° getrocknet, wurden folgende Resultate erhalten :

- I. 0,3152 Grm. Nitrococcussäure (a) gaben 0,3892 Grm. Kohlensäure und 0,0561 Grm. Wasser.
- II. 0,2500 Grm. Nitrococcussäure (a) gaben 0,3080 Grm. Kohlensäure und 0,0445 Grm. Wasser. Diese Analyse verdanke ich Hrn. Nicholson.
- III. 0,3068 Grm. Nitrococcussäure (a) gaben 0,3820 Grm. Kohlensäure und 0,0502 Grm. Wasser.
- IV. 0,4498 Grm. Nitrococcussäure (b) gaben 0,5626 Grm. Kohlensäure und 0,0757 Grm. Wasser.

- V. 0,4461 Grm. Nitrococcussäure (c) gaben 0,5515 Grm. Kohlensäure und 0,0777 Grm. Wasser.
- VI. 0,4503 Grm. Nitrococcussäure (d) gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,5585 Grm. Kohlensäure und 0,0757 Grm. Wasser.
- VII. 0,4796 Grm. Nitrococcussäure (c) gaben, gleichfalls mit Kupferoxyd verbrannt, mit Vorlegung eines zwölf Zoll langen Kupferpfropfens zur Zersetzung von Stickstoffoxyd, 0,5882 Grm. Kohlensäure und 0,0815 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	33,67	33,60	33,95	34,11	33,72	33,82	33,44
H	1,98	1,98	1,82	1,87	1,93	1,87	1,89.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde die Nitrococcussäure mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt.

- VIII. 0,6808 Grm. Nitrococcussäure (b) bei 100° getrocknet, gaben 84 C.C. feuchten Stickstoff bei 6°,5 C. und 0,7585 Millim. Barometerstand.

- IX. 0,7162 Grm. Nitrococcussäure (c) gaben 91,5 C.C. feuchten Stickstoff bei 17°,5 C. und 0,7641 Millim. Barometerstand.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Stickstoffprocente :

	VIII.	IX.	Mittel
Stickstoff	15,03	14,92	14,97.

- X. Bei diesem Versuch wurde der Stickstoff nach Bunsen's*) Methode (Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd und Kupferspähen in zugeschmolzener Röhre und Bestimmung des Volumverhältnisses zwischen Stickstoff und Kohlensäure). Es wurden folgende Volumina beobachtet :

	Vol.	Temp. ° C.	Quecksilberdr. Meter	Barometer Meter
Kohlens. u. Stickstoff (feucht)	123	20,7	0,0640	0,7543
Stickstoff	22,2	20,0	0,1650	0,7529.

*) Diese Annal. Bd. XXXVII S. 27.

Die Quecksilbersäule in der Wanne und der Barometersäule sind für die Temperatur corrigirt.

Kohlensäure und Stickstoff auf 0° C. und 1 M. reducirt = 76,84

Stickstoff = 12,16

Kohlensäure 64,68.

Hieraus ergibt sich :

Stickstoffäquivalente : Kohlenstoffäquivalente = 12,16 : 64,68
= 1 : 5,32.

Die vorstehenden Analysen führen für die Nitrococcussäure zu der Formel :

welche durch die Analyse verschiedener Salze bestätigt wird :

	Theorie		Mittel der Versuche
16 Aeq. Kohlenstoff	96	33,45	33,75
5 „ Wasserstoff	5	1,74	1,91
3 „ Stickstoff	42	14,63	14,97
18 „ Sauerstoff	144	50,18	49,37
	287	100,00	100,00.

Analyse VII, bei welcher eine große Lage Kupferdrehspähne angewendet worden war, gab 33,44 pC. Kohlenstoff und 1,89 pC. Wasserstoff; Zahlen, welche so nahe als möglich mit den theoretischen Werthen übereinstimmen. Die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas sind, wie immer, etwas zu hoch ausgefallen, während die nach Bunsen's Methode ein sehr scharfes Resultat geliefert hat. Das Verhältniß der Kohlenstoffäquivalente zu den Stickstoffäquivalenten wurde gefunden wie 5,32 : 1 oder wie 16 : 3,007. Mit Zugrundelegung der Kohlenstoffbestimmung VII ergaben sich aus diesem Verhältniß 14,67 pC. Stickstoff, welches mit dem theoretischen Werthe 14,63 zusammenfällt.

Die Säure, wie sie aus der Auflösung anschießt, enthält

Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert. Vier Versuche gaben folgende Resultate :

0,4800 Grm. Säure verloren	0,0289 Grm. = 6,02 pC. Wasser.
0,6613 " " "	0,0395 " = 5,97 " "
0,6586 " " "	0,0385 " = 5,84 " "
0,4804 " " "	0,0289 " = 6,01 " "
im Mittel 5,96.	

Dieses Mittel entspricht sehr genau der Formel :

wie man bei Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe sieht :

	Theorie	Mittel d. Versuche
1 Aeq. Nitrococcussäure bei 100°	287	94,10
2 " Wasser	18	5,90
	305	100,00
	100,00	100,00.

Eigenschaften der Nitrococcussäure.

Sie krystallisirt in rhombischen Platten von rein gelber Farbe, welche je nach den Umständen, unter denen sie sich bilden, ein verschiedenes Ansehen haben. Die Säure ist löslich in kaltem, aber viel löslicher in heissem Wasser; sie löst sich ebenfalls in Alkohol und sehr leicht in Aether. Alle diese Lösungen färben die Haut gelb. Sie löst Eisen und Zink auf, wobei sie sich dunkel färbt. Schwefelammonium zersetzt die Säure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer neuen, bis jetzt noch nicht untersuchten Säure. Alle Salze der Nitrococcussäure sind löslich in Wasser, die meisten auch in Alkohol; beim Erhitzen detoniren sie mit grofser Heftigkeit.

Verbindungen der Nitrococcussäure.

Nitrococcussaures Kali. — Ich habe dieses Salz auf verschiedene Arten dargestellt.

a. Eine Auflösung der Säure in siedendem Wasser wurde genau mit kohlensaurem Kali gesättigt. Beim Verdampfen und Abkühlen schloß das Salz in kleinen gelben Krystallen an, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

b. Eine Lösung der Säure in Aether wurde vorsichtig mit einer alkoholischen Kalilösung gefällt; der blafs gelbe Niederschlag wurde mit Aether gewaschen, getrocknet und in der möglichst kleinen Menge kalten Wassers gelöst. Als diese Lösung mit etwa dem fünffachen Volum absoluten Alkohols vermischt wurde, setzte sich das Salz nach einiger Zeit in wohl ausgebildeten Krystallen ab, welche mit Aether gewaschen und getrocknet wurden. Auf Zusatz des Waschäthers zu der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge des Salzes erhalten. Die letztere Darstellungsmethode ist weniger umständlich als die erstere.

- I. 0,5469 Grm. Kalisalz (a) bei 100° getrocknet, wurden in kleinen Mengen siedenden Wassers gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Aus der im Wasserbade eingetrockneten Masse wurde die Nitrococcussäure mit Aether entfernt und der Rückstand geglüht. Es wurden 0,2606 Grm. schwefelsauren Kalis erhalten.
- II. 0,4383 Grm. Kalisalz (b) bei 132° C. getrocknet, gaben 0,2103 Grm. schwefelsaures Kali.
- III. 0,6251 Grm. Kalisalz (b) bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6064 Grm. Kohlensäure und 0,0662 Grm. Wasser.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	"	"	26,46
Wasserstoff	"	"	1,18
Kali	25,74	25,92	"

welche zu der Formel :

führen, wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

	Theorie		Mittel d. Versuche
	96	26,45	
16 Aeq. Kohlenstoff	96	26,45	26,46
3 „ Wasserstoff	3	0,83	1,18
3 „ Stickstoff	42	11,57	„
16 „ Sauerstoff	128	35,26	„
4 „ Kali	94	25,89	25,83
2 „ nitrococussaures Kali	363	100,00.	

Es gelang mir nicht, ein Kalisalz mit 1 Aeq. fixer Basis darzustellen; ich sättigte ein bestimmtes Gewicht Säure mit kohlensaurem Kali und setzte dem gebildeten zweibasischen Salze dasselbe Gewicht Säure zu, allein beim Waschen der Masse mit Aether wurde der gröfsere Theil des Säureüberschusses hinweggenommen und das zweibasische Salz blieb zurück.

Nitrococussaures Ammoniak. — Ich erhielt dieses Salz durch Einleiten eines Ueberschusses trocknen Ammoniakgases durch eine ätherische Lösung der lufttrocknen Säure. Die Flüssigkeit trübte sich und setzte nach einiger Zeit Büschel von Nadeln ab, welche sehr fest an den Wänden des Gefäßes angingen. Diese wurden abgestoßen, mit Aether gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Das Salz ist flüchtig, es sublimirt beim Erwärmen, wahrscheinlich unter Zersetzung.

I. 0,6011 Grm. im luftleeren Raume getrockneten Ammoniaksalzes wurden in einer kleinen Menge siedenden Wassers gelöst und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche alsbald die Säure in Krystallen abschied; die Mischung wurde im Wasserbade zur Trockene verdampft, die Nitrococussäure mit Aether entfernt und aus dem Waschäther eine Spur von Ammoniumplatinchloridlösung durch alkoholische Platinchloridlösung gefällt. Der

Rückstand wurde gleichfalls als Ammoniumplatinchlorid gefällt. Es wurden 0,8208 Grm. Platinsalmiak erhalten.

- II. 0,6126 Grm. Anunoniaksalz, gleichfalls im luftleeren Raum getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,6525 Grm. Kohlensäure und 0,2191 Grm. Wasser. Die Mischung wurde mittelst eines Schraubendrahtes in der Röhre selbst gemacht.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	„	29,05
Wasserstoff	„	3,97
Ammoniumoxyd	15,91	„

entsprechend der Formel :

wie man aus folgenden Zusammenstellungen ersieht :

	Theorie		Versuch
16 Aeq. Kohlenstoff	96	29,09	29,05
12 „ Wasserstoff	12	3,64	3,97
5 „ Stickstoff	70	21,21	„
19 „ Sauerstoff	152	46,06	„
1 „ nitrococcussaures Ammoniak	330	100,00	

oder :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Nitrococcussäure	269	81,81	„
2 „ Ammoniumoxyd	52	15,76	15,91
1 „ Wasser	9	2,63	„
	330	100,00.	

Nitrococcussaurer Baryt. — Er wurde erhalten durch Vermischung von Säure- und Barytlösung und Einleitung eines Kohlensäurestroms zur Entfernung des Barytüberschusses. Die Lösung wurde erwärmt, filtrirt, auf dem Wasserbade concentrirt und nochmals von einer kleinen Menge kohlen-sauren Baryts

abfiltrirt. Die bis zur Bildung eines Krystallhäutchens abgedampfte Lösung setzte beim Erkalten das Barytsalz in Gestalt kleiner gelber Krystalle ab. Es ist unlöslich in Alkohol, welcher die wässrige Lösung fällt.

- I. 0,6750 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,3602 Grm. schwefelsauren Baryt.
- II. 0,6439 Grm. Barytsalz gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,5185 Grm. Kohlensäure und 0,0800 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	„	21,96
Wasserstoff	„	1,38
Baryt	35,06	„

entsprechend der Formel :

wie sich aus folgender Uebersicht ergibt :

		Theorie		Versuch
16	„ Kohlenstoff	96,00	21,80	21,96
5	„ Wasserstoff	5,00	1,14	1,38
3	„ Stickstoff	42,00	9,54	„
18	„ Sauerstoff	144,00	32,71	„
2	„ Baryt	153,28	34,81	35,06
1	„ nitrococussaurer Baryt	440,28	100,00.	

Nitrococussaures Silberoxyd. — Ich versuchte dieses Salz durch Auflösung von Silberoxyd in siedender Säurelösung darzustellen; allein hierbei trat offenbar eine Zersetzung ein, indem eine reichliche Menge Kohlensäure entwickelt und aus der filtrirten Lösung beim Erwärmen ein brauner Niederschlag gefällt wurde. Nach Entfernung dieses Niederschlages lieferte die Flüssigkeit beim Abdampfen ein Silbersalz, dessen Analyse die folgenden Zahlen gab :

Kohlenstoff 23,64

Wasserstoff 1,26

Silberoxyd 38,10,

Procente, welche mit der Zusammensetzung eines nitrococcus-sauren Silberoxyds nicht vereinbar sind.

Durch Zersetzung einer heißen Lösung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, wurde eine neue Säure erhalten, durchaus verschieden von der Nitrococcussäure. Sie krystallisirte in langen Nadeln, wenig löslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Ich enthalte mich, auf die Beschreibung dieser Säure näher einzugehen, ehe ich ihr Studium vollendet habe.

Um Zersetzung zu vermeiden, wurde das nitrococcussaure Silberoxyd ohne Mitwirkung der Wärme dargestellt durch Auflösung von kohlen-saurem Silberoxyd in wässriger Lösung der Säure und Verdampfung der filtrirten Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raume. Das Salz krystallisirte in langen, voluminösen, nadelartigen Krystallen von gelber Farbe. Beim Trocknen bei 100° wurde das gepulverte Salz tief orange-gelb.

Dieses Salz ist löslich in Wasser und Alkohol; es explodirt beim Erhitzen. Eine kleine Quantität kann durch langsam steigende Erhitzung ohne Detonation zersetzt werden; aber bei einem Versuche, eine Quantität dieses Salzes, die noch nicht einen halben Gramm betrug, zu zersetzen, explodirte es mit so furchtbarer Heftigkeit, daß das kupferne Luftbad zertrümmert und Porcellanstücke durch das Kupferblech getrieben wurden. Die wenige Augenblicke vor der Explosion abgelesene Temperatur betrug 200°. — Das Silber mußte daher als Chlorid bestimmt werden.

1. 0,4698 Grm. Silbersalz (a), bei 100° getrocknet, in Salpetersäure gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, gaben 0,2675 Grm. Chlorsilber.

- II. 0,5085 Grm. Silbersalz (b) gaben 0,2892 Grm. Chlorsilber.
- III. 0,8184 Grm. Silbersalz (a) gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,5700 Grm. Kohlensäure und 0,0554 Grm. Wasser.

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	"	"	18,99
Wasserstoff	"	"	0,75
Silberoxyd	46,03	45,97	"

entsprechend der Formel :

wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe zeigt :

	Theorie		Versuch
16 Aeq. Kohlenstoff	96	19,162	18,99
3 " Wasserstoff	3	0,599	0,75
3 " Stickstoff	42	8,383	"
16 " Sauerstoff	128	25,549	"
2 " Silberoxyd	232	46,307	46,00
1 " nitrococcussaures Silberoxyd	501	100,000.	

Nitrococcussaures Kupferoxyd. — Es wurde durch Auflösung von kohlensaurem Kupferoxyd in einer Lösung der Säure erhalten. Beim Abdampfen bilden sich blasse apfelgrüne Nadeln. Ich habe sie nicht analysirt.

Die folgende Tabelle faßt die analysirten Nitrococcussäureverbindungen zusammen :

Nitrococcussäure bei 100°	2 HO,	$\text{C}_{16} \text{ H}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_{16}$
— aus Wasser krystallisirt	2 HO,	$\text{C}_{16} \text{ H}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_{16} + 2 \text{ aq.}$
Kalisalz	2 KO,	$\text{C}_{16} \text{ H}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_{16}$
Ammoniaksalz	2 $\text{NH}_4 \text{ O}$,	$\text{C}_{16} \text{ H}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_{16} + \text{aq.}$
Barytsalz	2 BaO,	$\text{C}_{16} \text{ H}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_{16} + 2 \text{ aq.}$
Silbersalz	2 AgO,	$\text{C}_{16} \text{ H}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_{16}$.

Die Eigenschaften der Nitrococcussäure und ihrer Salze reihen sich denen an, die wir in der zahlreichen Reihe von Säuren, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe gebildet werden, zu finden gewohnt sind. Besonders nahe steht diese Säure der Kohlenstickstoffsäure und Styphninsäure, von welchen sie sich jedoch durch die größere Löslichkeit ihrer Salze unterscheidet.

Wenn wir mit vielen Chemikern den Stickstoff in dieser Säure in der Form von Untersalpetersäure annehmen, so würde sich ihre Formel auf folgende Weise gestalten :

und wir müßten sie als das Substitutionsproduct einer stickstofffreien Säure :

betrachten.

Als ich zuerst diese Versuche begann, hielt ich es nicht für unwahrscheinlich, daß eine solche Beziehung zwischen der Carminsäure und der Nitrococcussäure bestehen möge, allein die Analyse beider, sowie die gleichzeitige Bildung einer großen Menge Oxalsäure während des Oxydationsprocesses zeigte, daß diese Ansicht irrig war und daß die Nitrococcussäure auf eine complicirtere Weise aus der Carminsäure entsteht. Ich machte einige Versuche, die stickstofffreie Säure, die Coccussäure darzustellen, bis jetzt aber ohne Erfolg.

Die Versuche von Cahours und Laurent, über die Oxydation des Anis- und Esdragonöles, haben uns die Anisinsäure kennen gelehrt, deren Zusammensetzung durch die Formel:

ausgedrückt wird. Dieser Ausdruck stimmt mit der Formel des hypothetischen Coccussäurehydrates überein.

Allein da Anisinsäure und Nitransinsäure beide einbasisch sind, so war es ziemlich unwahrscheinlich, daß eine weitere

Einführung der Elemente der Untersalpetersäure diese Säuren in eine zweibasische verwandeln sollten. Nichtsdestoweniger war es meine Absicht, die weitere Einwirkung der Salpetersäure auf diese Säuren zu studiren, als mir einige neue Versuche von Cahours über die Einwirkung einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen zu Gesicht kamen. Mittelst dieses Verfahrens ist es ihm gelungen, die Trinitronisinsäure darzustellen. Die Versuche Cahours' sind noch nicht im Detail bekannt, weshalb es mir unmöglich war, über die Identität oder Nichtidentität der Nitrococcussäure und der Trinitranisinsäure zu entscheiden. Eine kleine Menge Anisinsäure, die mir zu Gebote stand, wurde auf die von ihm beschriebene Weise behandelt; nach längerer Einwirkung schlug Wasser eine Säure nieder, deren Unlöslichkeit zu dem Schlusse berechtigt, daß diese Säuren nur isomer sind.

Untersuchung der Mutterlauge, aus welcher die Carminsäure abgeschieden worden war.

Als die Mutterlauge der Carminsäure durch Schwefelwasserstoffsäure von dem aufgelösten Bleioxyd befreit und zur Syrupconsistenz concentrirt wurde, setzte sich eine kreideartige Materie ab, welche durch Filtration getrennt und als ein krystallinischer Körper erkannt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Concentriren noch etwas mehr von demselben und trocknete alsdann zu einer weichen zähen Masse ein, welche sich theilweise in Alkohol löste, der Rest war in Wasser löslich. Der Auszug von 3 Pfunden Cochenille gab 5 Unzen von dieser weichen Masse, welches zeigt, von wieviel fremden Substanzen der Farbstoff durch Fällung mit einem Bleisalz befreit wird. Diese gelatinöse Materie scheint von sehr complicirter Natur; ich habe sie noch nicht hinreichend untersucht.

Der krystallinische Körper wurde, um ihn rein zu erhalten, mit kaltem Wasser gewaschen, dann ein paar Mal in siedendem

Wasser gelöst und durch Abdampfen krystallisirt. Die Reinigung wurde vollendet, indem die Lösung in möglichst wenig Wasser einige Minuten mit Thierkohle im Sieden erhalten, filtrirt und abgekühlt wurde; die ganze Flüssigkeit erfüllte sich mit seideglänzenden Krystallen, welche auf dem Filter zu einer papierartigen Masse von seidigem Ansehen eintrockneten. In drei Darstellungen wurden vier Theile des krystallinischen Stoffes von 1000 Theilen Cochenille erhalten.

- I. 0,4918 Grm. Substanz (a) im luftleeren Raume getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,0705 Grm. Kohlensäure und 0,2838 Grm. Wasser.
- II. 0,5680 Grm. Substanz (b) gaben 1,2416 Grm. Kohlensäure und 0,3160 Grm. Wasser.
- III. 0,4700 Grm. Substanz (b) gaben 1,0210 Grm. Kohlensäure und 0,2660 Grm. Wasser. Diese Analyse hatte Hr. Nicholson die Güte auszuführen.

Der Stickstoff, dessen Gegenwart ein qualitativer Versuch nachgewiesen hatte, wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt.

- IV. 0,5046 Grm. Substanz (a) gaben, beim Verbrennen mit Natronkalk, 0,6131 Grm. Ammoniumplatinchlorid.
- V. 0,5076 Grm. Substanz (b) gaben 0,6239 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	59,36	59,62	59,25	"	"
Wasserstoff	6,41	6,18	6,29	"	"
Stickstoff	"	"	"	7,62	7,71,

entsprechend als einfachsten Ausdruck der Formel :

wie sich aus folgender Vergleichung ergibt :

		Theorie	Mittel d. Vers.
18 Aeq. Kohlenstoff	108	59,668	59,41
11 „ Wasserstoff	11	6,077	6,29
1 „ Stickstoff	14	7,735	7,66
6 „ Sauerstoff	48	26,520	26,64
	181	100,000	100,00.

Mehrfach wiederholte sorgfältige Versuche zeigten, daß dieser Körper keinen Schwefel enthält.

Ich bin bis jetzt nicht im Stande gewesen, irgend eine Verbindung hervorzubringen, durch welche ich die eben gegebene empirische Formel hätte controliren können; ich versuchte eine Bleiverbindung darzustellen durch Zusatz von ammoniakalischer Lösung von essigsäurem Bleioxyd zur wässerigen Lösung der Substanz, der voluminöse Niederschlag bestand aber größtentheils aus Bleioxyd.

Die krystallinische Substanz ist löslich in kaltem, viel leichter in heißem Wasser, sie ist unlöslich in Alkohol und Aether. Chlorwasserstoffsäure löst den Körper, beim Abdampfen entweicht aber die Säure unter Zurücklassung der Substanz in größeren Krystallen. In Salpetersäure löste sie sich mit schwacher Gasentwicklung, die Lösung lieferte beim Verdampfen lange Krystalle, welche wahrscheinlich eine neue Säure sind. Wenn sich die Salpetersäurelösung erhitzt, so erfolgt eine heftige Einwirkung und das Zersetzungsproduct geht verloren, häufig wird hierbei die Substanz durch Ausscheidung von Kohle geschwärzt. Sie ist löslich in Ammoniak, woraus sie beim Verdampfen unverändert wieder erhalten wird. Ebenso in den fixen Alkalien; Säuren schlagen sie aus dieser Lösung wieder nieder.

In einer kurzen Abhandlung: „Baldriansäure und ein neuer

Körper aus Käsestoff“, beschreibt Prof. v. Liebig *) eine Substanz, welche er erhielt durch Schmelzen von Casein mit Kalihydrat, bis sich neben Ammoniak Wasserstoffgas anfang zu entwickeln. Die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und mit Essigsäure übersättigt, lieferte ein Aggregat feiner Nadeln, welche durch wiederholtes Auflösen in kohlensaurem Kali und Fällen mit Essigsäure gereinigt wurden. Eine vorläufige Analyse führte zu der Formel :

deren procentische Werthe mit der von mir gefundenen nahe übereinstimmen. Die Eigenschaften beider Körper gleichen sich in so hohem Grade, daß ich beide für identisch zu halten geneigt bin, eine Vermuthung, in welcher ich bestärkt werde durch Vergleichung meines Körpers mit einer Probe des aus Casein dargestellten Stoffes, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Hofmann **) verdanke. Fernere Untersuchungen werden diesen Punkt zur Entscheidung bringen; mittler Weile enthalte ich mich, den Krystallen aus Cochenille einen Namen zu geben, da Liebig neuerlichst für den aus Casein dargestellten Körper den Namen Tyrosin ***) vorgeschlagen hat.

Da der letztere Körper offenbar aus einem Oxydationsproceß hervorgeht und ich zufällig die weißen Krystalle aus Cochenille zum ersten Male aus der Mutterlauge des durch das basische Bleinitrat gefällten Farbstoffes gewann, so hielt ich es für möglich, daß diese Substanz der Einwirkung der durch den Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzten Salpetersäure auf die thierische Materie ihre Entstehung verdanke. Diese Vermuthung erwies sich jedoch als ungegründet, denn bei späteren Versuchen, bei welchen nur essigsaures Bleioxyd angewendet

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 127.

**) Diese Probe war von Hrn. Prof v. Liebig selbst dargestellt.

A. W. H.

***) Diese Annal. Bd. LX S.

worden war, wurden die Krystalle ebenfalls und zwar in derselben Menge erhalten. Man kann also annehmen, daß dieser Körper in dem getrockneten Insekte fertig gebildet enthalten ist.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sey es mir gestattet, meinem Freunde, Hrn. Dr. Hofmann, für werthvolle Anleitung zu chemischer Forschung und gütigen Rath im Laufe dieser Arbeit meinen Dank auszudrücken *).

Ueber einige flüchtige Zersetzungsproducte des
Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims durch
Manganhyperoxyd und Chromsäure, unter Mitwirkung
von Schwefelsäure;
von *Gustav Guckelberger.*

Seit einer Reihe von Jahren hat man auf eine Untersuchung von Mulder hin das Albumin, Fibrin und Caseïn als Verbindungen von Schwefel oder von Schwefel und Phosphor mit einem für schwefelfrei gehaltenen und mit dem Namen *Protein* bezeichneten Körper angenommen. Gegen diese Ansicht sind jedoch in neuester Zeit gewichtige Gründe angeführt worden, welche sich auf wiederholte genaue Untersuchungen stützen.

*) Es dürfte für die deutschen Leser dieser trefflichen Untersuchung einiges Interesse haben, zu erfahren daß der Autor derselben der nämliche ausgezeichnete Mann ist, welcher das in Großbritannien wohlbekannte grofsartige Fabrikgeschäft von geprefsten Papieren und Buchbinderarbeiten in London begründet hat und leitet.