Ueber einige Zersetzungsproducte der Chrysammin-
säure;
von *Eduard Schunck*.

Vor wenigen Jahren habe ich einige Versuche über die Wirkung der Salpetersäure auf Aloë *) veröffentlicht und unter den hierbei erhaltenen Producten eine eigenthümliche Säure beschrieben, welche ich *Chrysamminsäure* nannte. In dem Folgenden werde ich einige Zersetzungsproducte dieser Säure abhandeln, zuvor aber einiger neuen Beobachtungen kurz erwähnen, die ich in Bezug auf diesen Gegenstand im Allgemeinen gemacht habe.

Ich habe gefunden, daß das gelbe, bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Aloë erhaltene Pulver nicht aus drei Säuren besteht, wie ich früher glaubte, sondern nur aus zwei, nämlich aus Chrysamminsäure und Aloëtinsäure. Sie werden nach der früher beschriebenen Methode getrennt, nämlich durch Behandlung mit kohlensaurem Kali, da das Kalisalz der Aloëtinsäure leicht, das der Chrysamminsäure dagegen sehr schwer in Wasser löslich ist.

Die Anwendung von kaustischem Kali muß man vermeiden, weil die Chrysamminsäure dadurch zersetzt wird, indem ein Körper von brauner Farbe entsteht, der wahrscheinlich mit der früher von mir *Aloëresinsäure* genannten Säure identisch ist. Letztere Säure ist demnach ein Zersetzungsproduct der Chrysamminsäure und entsteht nicht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë.

Ich habe ferner gefunden, daß die von mir *Chrysolepinsäure* genannte Säure in der That *Pikrinsäure* ist, aber verun-

*) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 1.

reinigt durch die anderen Säuren, namentlich durch Aloëresinsäure (im Falle kaustisches Kali angewandt wurde), wodurch die wahre Farbe und andere Eigenschaften verändert werden. Verdampft man die Flüssigkeit, aus der sich die Mischung von Chrysamminsäure und Aloëtinsäure abgesetzt hat, zur Entfernung der Salpetersäure und vermischt sie hierauf bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Kalkmilch, entfernt dann den oxalsauren Kalk durch Filtration, so erhält man auf Zusatz von Salpetersäure eine beträchtliche Menge von reiner Pikrinsäure. Die aus dieser Säure dargestellten Salze haben das Aussehen und die Eigenschaften der pikrinsauren.

Ich habe gefunden, daß Aloëtinsäure durch Behandlung mit starker Salpetersäure vollständig in Chrysamminsäure übergeführt wird. Es entwickelt sich dabei salpetrige Säure, aber kein anderes Product wie Oxalsäure oder Pikrinsäure entsteht daneben. Chrysamminsäure kann dagegen, ohne eine Veränderung zu erleiden, mit rauchender Salpetersäure behandelt werden.

Aloëtinsäure. — Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,4540 Grm. Substanz 0,6785 Grm. Kohlensäure und 0,0710 Grm. Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung nach der qualitativen Methode ergab Kohlensäure und Stickstoff in dem Verhältnifs von 8,3 : 1.

Diefs giebt folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
16 Aeq. Kohlenstoff	1200	41,32	40,75
4 „ Wasserstoff	50	1,71	1,73
2 „ Stickstoff	354	12,19	11,59
13 „ Sauerstoff	1300	44,78	45,93
	2904	100,00	100,00.

Die Aloëtinsäure verliert demnach beim Uebergang in Chrysamminsäure 1 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff, die durch Salpetersäure oxydirt werden :

Wirkung des Ammoniaks auf Chrysamminsäure. — Beim Kochen von Chrysamminsäure mit wässerigem Ammoniak löst sich die Säure auf und es entsteht eine dunkel purpurne Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen krystallinische Nadeln absetzen, die im durchfallenden Licht eine röthlich braune Farbe, im reflectirten Licht aber den grünen metallischen Schein besitzen, der den Salzen der Chrysamminsäure eigenthümlich ist. Diese Substanz ist indessen nicht chrysamminsaures Ammoniak, denn beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren wird keine Chrysamminsäure abgeschieden. Es ist ein Amid, und ich werde es daher Chrysamminamid nennen. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

- I. 0,5840 Grm. Substanz gaben 0,8055 Grm. Kohlensäure und 0,1230 Grm. Wasser.
- II. 0,4470 Grm. Substanz gaben 0,6210 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung gab Kohlensäure und Stickstoff im Verhältnifs von 4,5 : 1.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung :

	berechnet *)		gefunden	
	$C_{21}H_{10}N_7O_{21}$	$C_{30}H_{10}N_7O_{23}$	I.	II.
Kohlenstoff	37,84	38,04	37,61	37,88
Wasserstoff	2,25	2,11	2,35	2,21
Stickstoff	22,07	20,95	19,72	19,87
Sauerstoff	37,84	38,90	40,32	40,04
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der Entstehung des Chrysamminamids treten daher aus 2 Atomen der Chrysamminsäure 3 At. Sauerstoff aus und werden durch eine gleiche Anzahl von Amidäquivalenten ersetzt.

*) Je nachdem man in der Chrysamminsäure 14 oder 15 Aeq. Kohlenstoff annimmt, lassen sich für diese Verbindungen 2 Formeln berechnen, welche beinahe gleich gut mit den Resultaten der Analyse übereinstimmen.

Setzt man zur heißen wässerigen Lösung von Chrysamminamid Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so krystallisiren beim Erkalten dunkle Nadeln heraus, die, nachdem sie abfiltrirt, gewaschen und getrocknet sind, eine dunkel olivengrüne Farbe besitzen. Diese Substanz ist eine wahre Säure, die ich *Amido-chrysamminsäure* nennen will.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,4683 Grm. Substanz gaben 0,6640 Grm. Kohlensäure und 0,0785 Grm. Wasser.
- II. 0,4505 Grm. Substanz gaben 0,6405 Grm. Kohlensäure und 0,0780 Grm. Wasser.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung gab Kohlensäure und Stickstoff im Verhältnifs von 5 : 1.

Es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
	$C_{14}H_4N_2O_{11}$	$C_{13}H_4N_2O_{11}$		
Kohlenstoff	38,53	38,74	38,65	38,77
Wasserstoff	1,83	1,72	1,85	1,92
Stickstoff	19,27	18,27	18,24	18,29
Sauerstoff	40,37	41,27	41,26	41,02
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Barytsalz wurde durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Zufügen von Chlorbarium dargestellt, wobei man es als rothen krystallinischen Niederschlag erhält. Bei der Analyse gab es folgende Resultate :

0,2940 Grm. gaben 0,1125 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,11.
 0,3880 Grm. gaben 0,3980 Grm. Kohlensäure und 0,0620 Grm. Wasser = 29,93 Grm. Kohlenstoff und 1,77 Grm. Wasserstoff.

Bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Chrysamminamid tritt daher 1 At. Wasser ein und 1 At. Ammoniak aus, wobei 2 Aeq. Amido-chrysamminsäure entstehen :

Man sieht, daß Amido-chrysamminsäure, Chrysamminsäure

ist, in der 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid ersetzt ist. In der That läßt sie sich leicht in Chrysamminsäure durch Kochen mit Salpetersäure verwandeln, indem unter Entwicklung rother Dämpfe ein gelbes Pulver entsteht, das Chrysamminsäure ist. Die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen salpetersaures Ammoniak. Dieselbe Umwandlung läßt sich mit concentrirter Schwefelsäure hervorrufen; verdünnte Säuren dagegen wirken durchaus nicht darauf ein. Amidochrysamminsäure verliert bei der Behandlung mit kaustischem Kali Ammoniak und wird wahrscheinlich gleichfalls in Chrysamminsäure verwandelt; da aber letztere Säure durch kaustische Alkalien zersetzt wird, so läßt sich unmöglich der Proceß gerade zur Zeit unterbrechen, in der die Amidochrysamminsäure in Chrysamminsäure umgewandelt ist.

Amidochrysamminsäure löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe auf und wird von starken Säuren theilweise wieder daraus gefällt, ohne daß dabei die Purpurfarbe in gelb übergeht, wie dieß bei der Chrysamminsäure der Fall ist. Die Salze dieser Säure haben beinahe das nämliche Aussehen und dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden chrysamminsauren. Beim Erhitzen detoniren sie mit gleicher Heftigkeit. Sie lassen sich indessen leicht daran erkennen, daß sie beim Behandeln mit kaustischem Kali einen Geruch nach Ammoniak entwickeln. Amidochrysamminsaures Kali wird durch Behandlung der Säure mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Kali, Auswaschen des überschüssigen Alkalis mit kaltem Wasser und Krystallisation aus kochendem Wasser dargestellt. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, die denselben metallisch grünen Schein besitzen wie chrysamminsaures Kali.

Die unlöslichen Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung dieses Salzes darstellen. Auch lassen sich dieselben aus Chrysammnamid, obgleich nicht ohne Zusatz von Ammoniak darstellen. Setzt man zu einer Lösung von Chrysammnamid in

Wasser Chlorbarium, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag und die Flüssigkeit behält ihre Purpurfarbe bei. Bei längerem Kochen scheidet sich allmählig ein dunkelrothes krystallinisches Pulver aus, das amidochrysamminsaurer Baryt ist. Doch dauert es sehr lange, bevor die Flüssigkeit die Purpurfarbe verliert und das Chrysaminamid vollständig zersetzt ist. Die Lösung hinterläßt beim Abdampfen Salmiak. Setzt man aber zu einer wässerigen Lösung von Chrysaminamid Chlorbarium und hierauf Ammoniak, so schlägt sich amidochrysamminsaurer Baryt augenblicklich nieder und die Lösung wird sogleich farblos. Diefs scheint mir zu beweisen, daß Chrysaminamid wirklich eine Amidverbindung ist und nicht, wie man etwa annehmen könnte, die Ammoniakverbindung der Amidochrysamminsäure.

Man könnte fragen, woher es komme, daß, obgleich bei der Zersetzung mit Chlorbarium nur 1 Aeq. Salmiak gebildet wird, doch 2 At. Amidochrysamminsäure entstehen, die sich mit 2 At. Baryt vereinigen, wonach ein Atom Salzsäure frei werden muß.

Ich habe nun gefunden, daß, obgleich ein Ueberschuß von Salzsäure amidochrysamminsauren Baryt leicht zersetzt, man doch beim längeren Kochen von Amidochrysamminsäure mit Chlorbarium amidochrysamminsauren Baryt erhält, ohne daß eine Zersetzung in Ammoniak und Chrysamminsäure, wie man erwarten könnte, eintritt.

In der That zersetzt ein Ueberschuß von Salzsäure amidochrysamminsauren Baryt, während ein Ueberschuß von Amidochrysamminsäure Chlorbarium zersetzt. Hieraus ersieht man, wie die 2 Atome von Amidochrysamminsäure, die bei der Zersetzung von Chrysaminamid entstehen, 2 At. Barytsalz hervorbringen können. Der Zusatz von Ammoniak erleichtert die Zersetzung, indem die Verwandtschaft des Ammoniums zu dem Chlor des Chlorbariums die Verwandtschaft der Chrysamminsäure zu Baryt unterstützt. Ich habe mich vergewissert, daß

der Chrysamminsäure gleichfalls die Eigenschaft zukommt, Chlorbarium zu zersetzen; kocht man sie längere Zeit mit einer Lösung von Chlorbarium, so bildet sich allmählig ein rothes Pulver, welches chrysamminsaurer Baryt ist.

Einwirkung von kaustischem Kali auf Chrysamminsäure.

— Wenn man Chrysamminsäure mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali behandelt, so löst sie sich beim Erwärmen auf und bildet eine braune Lösung, welche beim Sieden dunkler wird, ohne indessen Ammoniak abzugeben, wenn nicht die Kalilauge sehr concentrirt wird. Die Lösung enthält keine Chrysamminsäure mehr, denn auf Zusatz von starken Säuren entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos wird. Dieser braune Niederschlag ist in säurehaltigem Wasser unlöslich, löst sich aber beim Filtriren, sobald die Säure ausgewaschen ist, in dem Waschwasser auf und färbt es braun. Diese Lösung giebt auf Zusatz von Säuren oder selbst von Alkalisalzen wieder einen Niederschlag. Durch die Einwirkung des Alkalis verliert die Chrysamminsäure Kohlensäure, denn auf Zusatz von Säuren zu dem früher mittelst Baryt von Kohlensäure befreiten Alkali, entsteht nach der Behandlung mit Chrysamminsäure, eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure. Kocht man Chrysamminsäure mit Kalilauge und setzt dann Chlorbarium zu, so entsteht ein brauner Niederschlag, der nach dem Filtriren und Auswaschen mit wenig Schwefelsäure behandelt wurde. Die Flüssigkeit wurde braun, enthielt Baryt und liefs beim Abdampfen einen braunen Rückstand in feinen Blättchen, die bei der Analyse folgende Resultate gaben :

0,3515 Grm. Substanz gaben 0,1650 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4060 Grm. Substanz gaben 0,3815 Grm. Kohlensäure und 0,0670 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel :

	berechnet		gefunden
12 Aeq. Kohlenstoff	900	28,47	28,03
4 „ Wasserstoff	50	1,58	1,82
2 „ Stickstoff	354	11,22	„
9 „ Sauerstoff	900	28,46	„
1 „ Baryt	956,8	30,27	30,80
	3160,8	100,00.	

Nimmt man an, daß der Baryt in dieser Verbindung 1 At. Wasser ersetzt, so ist die Formel der organischen Substanz des Salzes $C_{12} H_4 N_2 O_{10}$, und sie muß aus der Chrysamminsäure durch Verlust von 3 At. Kohlensäure und Aufnahme von 3 At. Wasser entstanden seyn :

Ich zweifle nicht, daß diese Substanz dieselbe ist, welche ich früher Aloëresinsäure genannt habe. Man erhält dieselbe nicht, wenn man kohlenaures Kali statt kaustischem Kali zur Trennung der verschiedenen Säuren in dem ersten Product anwendet.

Wirkung desoxydirender Mittel auf Chrysamminsäure. — Bringt man Chrysamminsäure in eine siedende Lösung von Schwefelkalium, die einen Ueberschuß von kaustischem Kali enthält, so löst sie sich mit intensiv blauer Farbe auf, und beim Abkühlen der Lösung scheidet sich eine Masse von krystallinischen Nadeln ab, die im durchfallenden Licht blau gefärbt sind, im reflectirten Licht aber einen metallisch rothen Schein, wie Kupfer besitzen. Nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen stellen sie eine indigblaue, fast schwarze, krystallinische Masse dar. Es ist dies eine neue Substanz, welche ich *Hydrochrysammid* nennen werde. Zur Reinigung löst man sie in siedender Kalilauge auf und läßt sie krystallisiren. Sie besitzt dann folgende Eigenschaften. Obgleich in einer alkalischen Lösung gebildet, enthält sie doch kein Kali und ist vollkommen neutral. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich

ohne die geringste Delonation und hinterläßt, wenn sie rein ist, keine Asche. In einer Proberöhre erhitzt, giebt sie violett gefärbte Dämpfe, welche sich an den kälteren Theilen der Röhre in Form blauer Krystalle absetzen, aber der größte Theil wird unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt und hinterläßt einen beträchtlichen kohligen Rückstand. Sie ist unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, dem sie eine schwachblaue Farbe mittheilt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird auf Zusatz von Wasser in blauen Flocken wieder gefällt. Durch kochende Salpetersäure wird sie zersetzt. Vertheilt man sie in Wasser und leitet einen Strom von Chlorgas durch, so wird sie allmählig zersetzt und aufgelöst. Sie löst sich in Kalilauge und kohlensauen Alkalien; die Lösung besitzt dieselbe Farbe wie die Indigschwefelsäure und ihre Verbindungen; von Säuren wird sie daraus wieder in blauen Flocken gefällt. Sie enthält keinen Schwefel; auch ist das Schwefelkalium nicht das einzige Mittel, sie zu erhalten; denn bringt man Chrysamminsäure in eine kochende Lösung von Zinnchlorür, so wird sie augenblicklich blau und nach Entfernung der überschüssigen Säure und der Zinnlösung und nach dem Auflösen des Rückstandes in siedender Kalilauge, krystallisirt beim Erkalten Hydrochrysamid heraus, läßt sich aber auf diese Art nur schwierig frei von Zinnoxyd erhalten.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

- I. 0,4510 Grm. Substanz gaben 0,8360 Grm. Kohlensäure
0,1415 Grm. Wasser.
- II. 0,4595 Grm. Substanz gaben 0,8510 Grm. Kohlensäure
0,1480 Grm. Wasser.

Eine qualitative Stickstoffbestimmung gab Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältnifs von 1 : 7,8.

Es ist hiernach die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
	$C_{14}H_4N_2O_4$	$C_{30}H_{12}N_4O_{13}$	I.	II.
Kohlenstoff	50,6	51,04	50,77	50,51
Wasserstoff	3,6	3,40	3,48	3,57
Stickstoff	„	16,06	15,36	15,28
Sauerstoff	„	29,50	30,39	30,64
	100,00		100,00	100,00.

Ein Aequivalent Chrysamminsäure bildet daher unter Abgabe von 6 Aeq. Sauerstoff und Aufnahme von 4 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Hydrochrysamid. Das Atomgewicht konnte nicht bestimmt werden, da es keine bestimmten Verbindungen mit Basen bildet.

Bevor ich schliesse, will ich noch der sonderbaren Wirkung erwähnen, welche Salpetersäure auf Hydrochrysamid ausübt. Man könnte voraussetzen, da Hydrochrysamid aus Chrysamminsäure durch bloßen Verlust von Sauerstoff und Aufnahme von Wasserstoff entsteht, daß letztere Säure durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, wieder daraus erhalten werden könne. Diefß ist aber nicht der Fall. Bei der Behandlung von Hydrochrysamid mit kochender Salpetersäure entwickelt sich viel salpetrige Säure und nach vollendeter Einwirkung bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit. Beim Verdampfen derselben zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure bleibt ein brauner Syrup, worauf bei Zusatz von Wasser ein braunes Pulver ungelöst bleibt. Dieses Pulver ist sicher keine Chrysamminsäure, denn es löst sich leicht in kohlsaurem Kali mit brauner Farbe auf. Es gleicht mehr dem braunen Körper, der durch Einwirkung von Kalilauge auf Chrysamminsäure entsteht. Nachdem das braune Pulver abfiltrirt ist, giebt die Lösung beim Abdampfen eine reichliche Menge von Oxalsäure in Krystallen. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit Kalilauge einen starken Geruch nach Ammoniak und auf Zusatz von Platinchlorid und Alkohol entsteht ein bedeuten-

der Niederschlag von Platinsalmiak. Aus einem Versuche, den ich angestellt habe, bin ich geneigt zu glauben, dafs das erzeugte Ammoniak nicht sämmtlichen Stickstoff des Hydrochrysammids enthält, aber die Thatsache, dafs Ammoniak entsteht und Alles scheint mir zu beweisen, dafs in dem Hydrochrysamid nicht sämmtlicher Stickstoff in der Form von Salpetersäure oder einer andern Oxydationsstufe enthalten seyn kann, denn es wäre unbegreiflich, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure aus einer solchen Verbindung Ammoniak entstehen sollte.

Ueber die Scheidung des Nickels und Kobalts; von *Justus Liebig*.

Herr Professor H. Rose hat neuerdings eine Methode zur Scheidung des Nickels von Kobalt beschrieben, welche die seit-her angewendeten an Genauigkeit und namentlich an Leichtigkeit der Ausführung übertrifft; für manche Fälle dürfte ihr die folgende mit Nutzen an die Seite gestellt werden können.

Das zur quantitativen Scheidung bestimmte Gemenge der beiden Oxyde wird mit Blausäure und sodann mit Kali versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Reines, von cyansaurem Kali freies Cyankalium kann, wie sich von selbst versteht, zu demselben Zwecke angewendet werden. Die Auflösung ist rothgelb, sie wird zum Sieden erhitzt, um die freie Blausäure zu entfernen; hierbei geht unter Wasserstoffentwicklung die Kobaltcyanürverbindung in Kobaltidcyankalium über, das Nickel ist in der Auflösung als Nickelcyankalium enthalten.

Wenn der warmen Auflösung jetzt aufgeschlämmtes reines Quecksilberoxyd zugesetzt wird, so wird alles Nickel theils als