wenn nicht leichter als die der gewöhnlichen Baumwolle. Dieses Verhalten ist schon vor einigen Monaten von Einem von uns als ein einfaches Mittel veröffentlicht, dessen sich Jedermann zur Unterscheidung der Schiessbaumwolle von gewöhnlicher Baumwolle bedienen kann. Es ist aber zur sicheren Gelingung des Versuchs nothwendig, die Temperatur von 100° nicht zu überschreiten, wozu das Wasserbad als bekanntes Mittel dient.

Die Gasarten, welche sich bei dieser Behandlung in ansehnlicher Menge entwickeln, sind hauptsächlich Kohlensäure und Stickstoffoxyd, während in der Lösung noch ein organischer Körper zurückbleibt, aus der Färbung erkennbar, welche die Flüssigkeit annimmt, wenn sie zum Kochen gebracht wird.

Zu dem genauern Studium dieses Verhältnisses zur Schwefelsäure haben wir noch keine Musse gehabt, doch hoffen wir später darauf zurückzukommen.

LXVI.

Ueber die Einwirkung von Kali auf Pyroxylin.

Von

Dr. P. J. van Kerckhoff.

Bringt man gut ausgewaschenes, noch feuchtes Pyroxylin mit mässig concentrirtem kaustischem Kali in Berührung, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Auflösung, welche bei ungefähr 60° viel rascher vorwärts geht. Nach den unten erwähnten Versuchen scheint es, als übe diese Verschiedenheit der Temperatur eine verschiedene Wirkung aus; denn wurde die Temperatur bei ziemlich grossem Ueberflusse von Kali niedrig gehalten, so war der durch essigsaures Bleioxyd aus der Lösung fällbare Körper ein anderer, als wenn bei geringerem Kali-Ueberschuss die Lösung einem höhern Hitzegrad ausgesetzt worden war.

Bei Untersuchung dieser Lösung bin ich auf die interessante Thatsache gestossen, dass sich ein Mal Citronensäure oder ein damit isomerischer Körper, ein anderes Mal wieder Weinstein-säure gebildet hatte, während sich eine bedeutende Menge sal-

petrigsaures Kali und eine verhältnissmässig geringe Quantität kohlen-saures Kali in der Flüssigkeit befanden. Wurde nämlich die kalische Lösung schwach mit Essigsäure übersättigt, so entstand eine reichliche Menge von Stickstoffoxyd, welches sich gleichfalls, ja noch stärker und mit Aufbrausen, bei Zusatz von Schwefelsäure entwickelte. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul gab die nur äusserst schwach angesäuerte Flüssigkeit die charakteristische Färbung. — In der mit Essigsäure versetzten kalischen Lösung (welche bei Anwendung von reinem Kali sich dabei gar nicht trübte) bringt essigsaures Bleioxyd einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag hervor und in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit giebt ein Zusatz von basisch-essigsurem Bleioxyd einen neuen Niederschlag.

Von einer andern Bereitung, wobei die Temperatur etwas höher gesteigert wurde, erhielt ich ebenfalls durch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag, der ausgewaschen und mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde; die so erhaltene Lösung reagirte, nachdem sie von überflüssigem Schwefelwasserstoff befreit und filtrirt war, stark sauer und verhielt sich folgendermaassen mit Reagentien.

Mit Eisenchlorid oder Manganchlorür versetzt, entstand nach einem Zusatz von überschüssigem Ammoniak keine Fällung.

Die mit Kali neutralisirte Lösung gab mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der sich in kaltem Kali zur klaren Flüssigkeit auflöste, welche beim Kochen stark getrübt wurde.

Ueberschüssiges Kalkwasser brachte einen Niederschlag hervor, welcher von Salmiak schnell aufgenommen wurde.

Mit Gipslösung entstand kein Niederschlag.

Die abgedampfte Flüssigkeit hinterliess einen Rückstand, der beim Erhitzen den charakteristischen Geruch der Weinsäure kund gab.

Die Menge der erhaltenen Flüssigkeit war so gering, dass ich vergebens versuchte, dieselbe zur Krystallisation zu bringen; sie wurde deshalb im Wasserbade abgedampft, wobei sie zuerst zu einem Sirup eintrocknete und dann, ohne Entwicklung brenzlicher Dämpfe, zu einer porösen, gelblich-braunen Masse aufschwoll, die sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löste.

Diese bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse mit Kupferoxyd folgende Zahlen: 0,2175 Grm. gaben 0,2700 Koh-

lensäure und 0,0697 Wasser, woraus sich nachstehende Vergleichung mit der als $\text{HO}, \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_5 + \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_5$ berechneten Formel ergibt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_8	= 600	34,04	33,86
H_5	= 62,5	3,55	3,56
O_{11}	= 1100	62,41	62,58
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Diese Zusammensetzung stimmt genau mit derjenigen der von Frémy entdeckten *Tartreksäure* überein; da aber zur Hervorbringung dieser letztern nach seinen Angaben ein weit höherer Temperaturgrad erfordert wird, so bleibt es einstweilen noch unsicher, ob nicht die von mir erhaltene Säure eine isomerische Modification derselben darstellt, zu welcher Vermuthung indessen die beobachteten Reactionen keinen Grund abgeben.

Durch die Analyse eines mittelst basisch-essigsäurem Bleioxyd in der angesäuerten kalischen Lösung hervorgebrachten Niederschlags erhielt ich von 1,2782 bei 110° getrockneter Substanz 0,3452 Kohlensäure und 0,0764 Wasser.

1,2397 Grm. derselben Substanz lieferten, nach Berzelius's Methode im Porcellantiegel zersetzt, 0,1342 Bleioxyd und 0,7922 metallisches Blei.

Die hieraus berechnete Zusammensetzung stimmt ebenfalls sehr genau mit der eines Bleisalzes, welches aus 2 Aeq. basischem und 1 Aeq. neutralem tartrylsäurem Bleioxyd bestehen soll.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	7,36	7,37
H_5	0,61	0,66
O_{15}	12,26	12,32
7 PbO	79,77	79,65
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Einmal habe ich durch essigsäures Bleioxyd in der schwach angesäuerten kalischen Lösung einen Niederschlag erhalten, der mir Folgendes gab:

1,0739 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,5537 Kohlensäure und 0,1167 Wasser;

1,1958 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,6186 Kohlensäure und 0,1243 Wasser;

0,7917 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,3436 Bleioxyd und 0,1651 metallisches Blei.

Die Zusammenstellung dieser Ergebnisse führt zu der Formel des neutralen citronensauren Bleioxyds, denn:

		Berechnet.	Gefunden.
		I.	II.
C ₄	14,15	14,06	14,11
H ₂	1,18	1,21	1,15
O ₄	18,87	18,87	18,88
PbO	65,80	65,86	65,86
		100,00	100,00

Ich hoffe, dieses Salz nochmals hervorzubringen, um die Säure daraus abzuscheiden und einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

In keiner von den analysirten Verbindungen fand ich Stickstoff vorhanden.

Die Bildung der letztern Säure (es sei, dass sie wirkliche Citronensäure oder ein damit isomerischer Körper ist) erklärt sich sehr einfach aus der von Hrn. Reuter und mir gegebenen Zusammensetzung des Pyroxylin, nämlich:

	1 Aeq. Pyroxylin	C ₂₄ H ₁₃ N ₆ O ₄₃
weniger 6 „	salpetrige Säure	{ N ₆ O ₁₈ }
und 1 „	Wasser	
		H 0
giebt 6 „	Citronensäure	C ₂₄ H ₁₂ O ₂₄ .

Was die Bildung der Tartrylsäure betrifft, so muss diese aus einer weitem Oxydation hergeleitet werden, welche wirklich bei der Anwesenheit von salpetrigsaurem Kali und von freier Essigsäure leicht stattfinden und vielleicht zu einer nähern Einsicht in das Verhältniss der beiden organischen Säuren führen kann.