benutzte Substanz vor dem Glühen im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet war. Eben so wenig kann es als Krystallwasser betrachtet werden, da es erst bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur vollständig entweicht. Nimmt man daher an, daß es mit Ceroxydul zu einem Hydrat vereinigt, und daß das Fluor mit Calcium zu Flußspath verbunden, in der Verbindung enthalten ist, so würde die Formel :

der Analyse am nächsten kommen, wie die nachstehende Zusammenstellung der durch den Versuch gefundenen und aus der Formel berechneten Resultate zeigt :

	berechnet		gefunden
{ Kohlensäure	23,64	—	23,51
{ Ceroxydul mit La u. Di	52,89	—	52,36
{ Kalkerde	3,15	—	3,17
Fluorcalcium	10,53	—	11,51
{ Ceroxydul mit La u. Di	7,37	—	7,08
{ Wasser	2,42	—	2,38
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00

Zur Kenntnifs des Asaron's und einiger daran beobachteten Krystallisationsphänomene ;
von Dr. *Carl Schmidt* aus Kurland.

Aus der Wurzel von *Asarum europaeum* läßt sich durch Destillation mit Wasser ein sogenannter Camphor abscheiden,

dessen Existenz von Goertz, dann von Lassaigue und Feneuille dargethan wurde, bis Gräger (Dissert. inaug. de Asaro europaeo. Götting. 1830) denselben ausführlicher qualitativ, Blanchet und Sell endlich in ihrer bekannten Arbeit über die aetherischen Oele (Annalen 1833 pag. 296 — 300) elementaranalytisch untersuchten. Prof. Wöhler hatte die Güte, mir eine Quantität dieses Stoffes zum näheren Studium zu übergeben, die sich jedoch, wiewohl sie über eine Unze betrug, bei den, sich nach einigen Versuchen herausstellenden complicirten Erscheinungen gegen Oxydations- und Zersetzungsmittel, für eine ausführliche Untersuchung des Stoffes an sich, vielleicht als Typus einer ganzen Gruppe ähnlicher Substanzen, als zu gering auswies. Demungeachtet will ich die Resultate, zu denen ich gelangt bin, mittheilen, sie können bei spätern Arbeiten nützlich seyn.

Krystallform. Die Krystalle gehören dem klinorhombischen (2- und 1gliedrigen Weifs; hemiorthotypen Mohs) System an; ich wähle die Bezeichnung Naumann's, weil sie die kürzeste ist und seine Ableitungsweise der schiefwinkligen Systeme in streng wissenschaftlicher Form die klarste Uebersicht der Combinationen gestaltet.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Messungen :

- a) $\infty P : \infty P = 121^{\circ} 51'$ (Mittel aus 7 Beobachtungen, wahrscheinlicher Fehler der einzelnen Messung = $9,2'$, des Mittels = $3,48'$).
- b) $\infty P \infty : oP = 73^{\circ} 47'$ (Mittel aus 9 Beobachtungen, wahrscheinlicher Fehler der einzelnen = $6,8'$, des Mittels = $2,27'$).

Der Entwicklung der Combinationen lagen approximative Messungen und der Kantenparallelismus zum Grunde, erstere wichen nie über 20 von den berechneten Winkeln ab. Es ergibt sich daraus :

a) Axenverhältniss der Grundform P :

$$a : b : c = 0,53267 : 1 : 0,53391.$$

(a Hauptaxe, b Klinodiagonale, c Orthodiagonale.)

b) Verhältniss der Diagonalen :

$$\alpha. \text{ des Prisma's } \infty P = 0,55604 : 1$$

$$\beta. \text{ der schiefen Endfläche } oP = 0,53391 : 1 = c : b.$$

Die beobachteten Formen und ihre Combinationen sind :

1) Combination des Prisma's der Grundform ∞P mit der schiefen Endfläche oP (s. Fig. I).

$$\text{Winkel : } oP : \infty P = 82^{\circ} 12' \text{ und } 97^{\circ} 48'$$

$$\infty P : \infty P = 121^{\circ} 51'.$$

Fig. I

2) Die vorige Combination mit dem orthodiagonalen Flächenpaar $\infty P \infty$ als gerade Abstumpfung der schärfern Kante der Grundform, demnach das Zeichen der Comb. : $\infty P, oP \infty P \infty$ (häufig) (s. Fig. II.).

$$\text{Winkel : } \infty P \infty : \infty P = 119^{\circ} 4\frac{1}{2}',$$

$$\infty P \infty : oP = 73^{\circ} 47'$$

$$\text{von } oP \text{ (Flächenwinkel) } = 123^{\circ} 48' \text{ und } 56^{\circ} 12'$$

Fig. II.

3) Zur vorigen Combination tritt das Klinodiagonal-Flächenpaar ($\infty P \infty$) als gerade Abstumpfung der stumpfen Kanten der

Grundform, die allmählich durch Ausdehnung der Flächenpaare $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$ immer mehr zurück tritt, bis endlich bestehende Figur als Combination benannter Flächenpaare mit ∞P

Fig. III.

erscheint. Letztere namentlich in den durch Destillation der amorphen Modification mit Wasser erhaltenen Krystallen, doch sämtliche Uebergänge nicht selten.

Gräger erwähnt sie als Würfel, die Comb. 2 als sechsseitige Säulen, Blanchet und Sell geben die von ihm erhaltenen Krystalle als sechsseitige Prismen an. Mit dieser Uebereinstimmung der Krystallform gehen die analytischen Resultate Hand in Hand, aus denen sich wohl die Nichtexistenz eines 2ten krystallisirbaren Stoffes im Destillate dieser Wurzeln ergibt.

$$\text{Winkel : } \infty P : \infty P \infty = 73^\circ 47' \quad (\text{s. Fig. III.})$$

$$\infty P : (\infty P \infty) = 90^\circ.$$

4) Die Combination 2 mit dem Klinoprisma $(P \infty)$ als Abstumpfung der Combinationsecke zwischen ∞P und dem stumpfern Winkel des Prisma's ∞P (s. Fig. IV.).

$$\text{Comb.-Zeichen} = \infty P . \infty P . \infty P \infty . (P \infty)$$

$$\text{Winkel : } \infty P : (P \infty) = 135^\circ 4',$$

Fig. IV.

5) Combination 2 mit einer Pyramide der Hauptreihe und zwar der positiven Hemipyramide $\frac{1}{2}P$, als Abstumpfung der Combinationskanten von ∞P und $\circ P$, also das Zeichen der Comb. $= \infty P . \circ P . \infty P \infty . \frac{1}{2}P$ (die Flächen parallel der Combinationskante mit $\circ P$ oder ∞P durch Aufeinanderfolge unzähliger Combinationen mit $\circ P$ gestreift. (s. Fig. V.)

$$\text{Winkel : } \circ P : \frac{1}{2}P = 150^{\circ} 23'$$

$$\infty P : \frac{1}{2}P = 111^{\circ} 49'$$

Fig. V.

6) Combination 2 mit der Grundform P als Abstumpfung der Combinationskante von $\circ P$ und ∞P und zwar, wie in der vorigen Comb. die positive Hemipyramide; ferner mit dem orthodiagonalen Hemiprisma $P \infty$ als Abstumpfung der Combinationskante von $\infty P \infty$ und $\circ P$; letztere Fläche parallel diesen Kanten schwach gestreift. (s. Fig. VI.)

$$\text{Combinationszeichen} = \infty P . \circ P . \infty P \infty . P . P \infty$$

$$\text{Winkel : } P : \circ P = 128^{\circ} 5\frac{1}{2}'$$

$$P : \infty P = 134^{\circ} 6\frac{1}{2}'$$

$$P \infty : \infty P \infty = 104^{\circ} 47'.$$

Fig. VI.

Die Figuren sind unter der Elevation $\epsilon = 9^{\circ} 28'$ und der Declination $\delta = 48^{\circ} 26'$ gezeichnet.

Analysen und Metamorphosen.

Die Krystalle waren ganz weifs und scheinbar rein, die Elementaranalyse ergab :

0,506 Substanz — 1,288 CO₂ und 0,350 HO
demnach in 100 Th. :

$$C = 69,50$$

$$H = 7,68$$

$$O = 22,82.$$

Blanchet und Sell erhielten (auf C = 75,12 berechnet):

	I.		II.		III.
C =	69,27	—	68,56	—	68,41
H =	7,77	—	7,79	—	7,67

Die, wenn gleich unbedeutende, Abweichung von Blanchet und Sell's Resultaten, konnte von einer fremdartigen Beimengung in geringer Menge herrühren; ich glaubte, die Substanz durch Umkrystallisiren reinigen zu können und erwärmte sie demnächst mit etwas starkem Alkohol. Die Krystalle lösten sich mit Leichtigkeit, — plötzlich begann die Lösung, nachdem sie etwa 10 — 15 Minuten im Sieden erhalten worden, sich gelblich, gelb, röthlich, endlich tief blutroth zu färben, eine Erscheinung, die nicht wohl einer bedeutenden Oxydation zugeschrieben werden konnte, da die Lösung in einem Kölbchen vorgenommen, und letzteres mit Alkoholdämpfen erfüllt war. Ueber Nacht hatte sich ein Theil des ursprünglichen Asaron's in den beschriebenen Krystallen ausgeschieden; der Rest, 4 Wochen lang unter einer Glocke dem freiwilligen Verdunsten überlassen, bildete eine rothe, zähe harzartige Masse, in der auch keine Spur krystallinischer Structur zu entdecken war, eine Masse, die in Alkohol gelöst, wieder zu derselben amorphen Substanz eintrocknete, durch Wasser aus der alkoholischen Lösung in amorphen, lebhaftere Molecularbewegung zeigenden Kügelchen gefällt wurde, zwischen Uhrgläsern erhitzt, verkohlte, ohne zu sublimiren, — kurz fast keine der Eigenschaften des ursprünglichen Camphors theilte.

Die bei diesem Proceß anfangs erhaltenen Krystalle von dem rothen unkrystallisirbaren Fluidum durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit, gaben, der Elementaranalyse unterworfen :

- 1) 0,3777 Substanz — 0,960 CO₂ und 0,2605 HO
- 2) 0,4045 „ — 1,029 CO₂ — 0,2775 HO
- 3) 0,485 „ — 1,230 CO₂ — 0,3355 HO

Demnach in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
C =	69,40	— 69,46	— 69,25
H =	7,66	— 7,62	— 7,69
O =	22,94	— 22,92	— 23,06

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bewerkstelligt, indem gegen das Ende der Operation ein Strom reinen Sauerstoffs darüber geleitet, und dieser nach beendigter Verbrennung durch atmosphärische Luft verdrängt wurde.

Die amorphe rothe harzähnliche Substanz ergab :

- 1) 0,5745 Substanz — 1,444 CO₂ und 0,4025 HO
- 2) 0,401 — — 1,015 CO₂ — 0,276 HO

Demnach in 100 Th. :

	I.	II.
C =	68,63	— 69,11
H =	7,78	— 7,65
O =	23,59	— 23,24

Der Theil II. war unmittelbar nach dem Abgießen von den Krystallen eingetrocknet und im Platinschiffchen geschmolzen worden, der I. nach 4 Wochen langem Stehen und freiwilligem Verdunsten an der Luft; bei letzterm scheint mir der Mindergehalt an C von etwas hartnäckig zurückgehaltenem Alkohol her-zurühren, wofür auch der II Ueberschuß spricht.

Es scheint demnach ein Oxydationsproduct, eben diese rothe Substanz, in sehr geringer Menge als färbendes Princip einge-mengt, während das wesentliche Moment dieses Processes in einem Uebergange aus dem krystallisirten in den amorphen Zu-stand, vielleicht einer, den Cyansäuren, dem Aldehyd, Chloral etc. ähnlichen Umsetzung der Elemente beruht.

Wie erwähnt, ist diese rothe Substanz in keiner Weise sublimirbar, ein wahres Harz; unterwirft man sie dagegen mit Wasser der Destillation, so erhält man ein mit Oeltröpfchen geschwängertes Destillat, in dem jene alsbald zu farblosen oder schwach röthlichen Krystallen der durch Zusammentreten der 3 Hauptschnitte gebildeten Elementarform Fig. III. erstarren.

Erhält man diese Krystalle für sich in Glasröhren eingeschmolzen bei einer 100° übersteigenden Temperatur, etwa bis 120°, so erstarren sie proportional der Dauer des Schmelzens langsamer wieder (natürlich von dem Zeitpunkt an gerechnet, wo die Glasröhre bis unter den Erstarrungsgrad der Substanz erkaltet); 10 Minuten bei 140° erhalten, erfolgt erst nach 3 Stunden, 20 Minuten erst nach 12, ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde erst nach 24 Stunden vollständige Krystallisation. Steigert man die Temperatur bis auf 210° und erhält sie etwa $\frac{1}{2}$ Stunde so hoch, so findet man erst nach 3 Tagen Alles wieder krystallisirt. Die Metamorphose, oder wenn wir wollen, die Aenderung der Lage der kleinsten Theilchen gegen einander, erfolgt hier also nicht plötzlich, sondern allmählig mit zahlreichen Uebergängen, wie es auch bei der Lithofellinsäure, der Opiansäure, dem Opianäther u. a. beobachtet worden ist.

Schon Blanchet und Sell gaben an, daß der Siedepunkt bei 280° beginnend, bis 300° steige, wo die Substanz sich zersetze, ohne überzudestilliren, während sie für sich zwischen Uhrgläsern leicht und vollständig flüchtig ist. Die Erscheinung erklärt sich sehr einfach durch den Uebergang eines Theils in die amorphe, nicht flüchtige Modification. Den directen Beweis lieferte mir das Scheitern einer Dampfbestimmung, die ich durch genaue Regulirung der Temperatur des Metallbades bei 290° trotz Blanchet's und Sell's Angabe ausführen zu können glaubte. Es entwich etwas an einem darüber gehaltenen Glasplättchen zu den gewöhnlichen Krystallen erstarrender Dampf, dann trat Stockung ein — ich hob den Ballon aus dem Bade —

er enthielt noch den größten Theil als röthliche, beim Erkalten zäh dickflüssige Masse, in der sich erst nach 4 Tagen Krystallgruppen bildeten, die, von dem amorphen Theil durchdrungen und umgeben, übrigens die Form des nach dem Schmelzen krystallisirenden Asarons zeigten. Es fand also mit der Substanz für sich bei 290° dieselbe Umsetzung der Elemente statt, die in der alkoholischen Lösung schon beim Siedpunkt derselben erfolgte. Die amorphe Modification mit Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und 2 — 3 Stunden bei 200° erhalten, blieb unverändert.

Die Krystalle lösen sich mit Leichtigkeit, die amorphe Modification schwer, erst nach längerem Kochen in concentrirter Salpetersäure, beide gaben sogleich Oxalsäure ohne krystallisirbares Zwischenproduct.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, gaben sie unter Reduction der Chromsäure ein amorphes rothes Harz, das keine weitere Veränderung erleidet. Es ist unkrystallisirbar, aus der alkoholischen Lösung, wie die ersterwähnte amorphe Modification, durch Wasser amorph fällbar, nicht flüchtig und nach mehrmaligem Lösen in Alkohol, Fällern mit Wasser und Schmelzen ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

0,8883 so gereinigt gaben 2,149 CO_2 und 0,551 H_2O .

Demnach in 100 Theilen :

$$\text{C} = 66,06$$

$$\text{H} = 6,89$$

$$\text{O} = 27,05.$$

Eine oberflächliche Ansicht dieser Zahlen genügt, den Eintritt einer gewissen Menge Sauerstoff mit gleichzeitiger Abscheidung seines Aequivalents Wasserstoff zu erkennen.

Bleihyperoxyd und Schwefelsäure sind ohne Einfluss. Manganhyperoxyd und Schwefelsäure geben eine ähnliche harzartige Masse, wie Chromsäure, hier wie dort leicht löslich in Alkohol, unkrystallisirbar, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ge-

fällt Harzkügelchen bildend, die, selbst nach mehreren Tagen, bei starker Vergrößerung untersucht, keine Spur krystallinischer Structur erkennen ließen. Ich unterliefs die Analyse, da hier jeder Anhaltspunkt für Reinheit der Substanz fehlt. Offenbar ist jedoch die rothe Färbung der alkoholischen Lösung in dem erst-erwähnten Versuch ein untergeordnetes, der Oxydation durch den Sauerstoff der zurückgebliebenen Luft zuzuschreibendes Phänomen.

Das rothe Harz wurde durch Schmelzen in schwefligsaurem Gas oder Chlorwasserstoffgas nicht verändert, eben so wenig erfuhren jedoch die reinen Krystalle dadurch eine Zersetzung.

Ich schritt zur Behandlung mit Chlor, das sehr energisch einzuwirken schien :

3,114 Grm. der krystallisirten Substanz durch Schmelzen und Wiedererstarren auf die Wände eines Uförmigen gewogenen Rohrs vertheilt, wurden in einen Strom trocknen Chlor's gebracht. Im Moment des Daraufströmens schmolz Alles an den Wänden, die Substanz wurde tief blutroth, die Temperatur stieg rasch, die Erhitzung und Absorption war so heftig, daß Abkühlung nöthig war. Die geschmolzene Masse gerieth in ein scheinbares Kochen, das selbst in dem abkühlenden Wasser noch eine Zeit lang anhielt, und, wie wir gleich sehen werden, offenbar theilweise auf einem Austritt von Wasserstoff als Chlorwasserstoff beruhen mußte. Gleich nach dieser ersten heftigen Reaction gieng die Farbe aus dem Rothen in Grün über, das Kühlwasser wurde nach 10 Minuten wieder entfernt, und die Absorption des Chlors ging ruhig weiter.

Nachdem 1,440 Chlor aufgenommen worden, d. h. richtiger der Apparat um so viel an Gewicht zugenommen hatte, unterbrach ich die Operation, löste die Masse in Alkohol, was leicht erfolgte, und liefs diesen verdunsten; — es blieb eine grüne, amorphe, harzige, selbst nach ein Paar Tagen nichts Krystallinisches ausscheidende Masse zurück.

0,421 dieser Masse durch Schmelzen von Alkohol befreit, gaben 0,728 CO₂ und 0,167 HO.

Dies entspricht in 100 Theilen :

$$C = 47,22$$

$$H = 4,41.$$

Das Mittel obiger Analysen zu Grunde gelegt, hätten, Falls eine dem aufgenommenen Chlor äquivalente Menge Wasserstoff ausgetreten, erhalten werden müssen :

$$C = 47,4$$

$$H = 4,3.$$

Wäre sämmtlicher Wasserstoff darin geblieben, so hätte der Versuch geben müssen :

$$C = 47,4$$

$$H = 5,2$$

es ist demnach offenbar Wasserstoff als Chlorwasserstoff ausgetreten und durch sein Aequivalent Chlor ersetzt worden.

Dieser Proceß kann aber nicht allein die Ursache des vorerwähnten scheinbaren Kochens der schmelzenden Masse gewesen seyn, — sie war Product der ersten Einwirkung, eine Erscheinung, die nur die Aufnahme des kleinsten Theils Chlor begleitete, während die Absorption des größern später ganz ruhig erfolgte (einer approximativen Wägung gleich nach erfolgter Abkühlung zufolge $\frac{2}{3}$ der ganzen Menge).

Erinnern wir uns der bei der merkwürdigen Metamorphose der Cyansäure stattfindenden heftigen Reaction, dieses in hermetisch verschlossenen Gefäßen ohne äußere Veranlassung die Umsetzung der Elementartheilchen begleitenden stürmischen Wallens und Siedens, das in jedem Augenblick das Gefäß zu zerschmettern droht, so haben wir, glaube ich, den Schlüssel zur Erklärung obigen Phänomens.

Im Anfange wird die Masse roth, es wird, in Folge einer Spur Feuchtigkeit in dem Apparat, das vorhererwähnte rothe Harz gebildet; -- im darauf folgenden Moment schmilzt die

Masse und das scheinbare Kochen beginnt, — es ist die in Folge der Expansion, Condensation oder bloßen Lagenveränderung der Elementartheilchen gegen einander stattfindende Wärmeentwicklung. Sobald ein Massendifferential durch äußere Einwirkung, sey es Wärme oder Chlorsäure, Chlor oder Salpetersäure, eine Aenderung in seiner Elementarconstitution erlitten, ist der Anstoß zur allgemeinen Umsetzung gegeben, und geschieht diese momentan, wie in diesem Falle, so muß in Folge der dadurch bewirkten Temperaturerhöhung und größern Beweglichkeit der Elementartheilchen um so raschere Einwirkung fremder Körper, z. B. des Chlors Statt finden.

Dies wirkt nun auf die *amorphe* Modification ein; der Schluß, analoge Substitutionsproducte erfolgen zu sehen, liegt nahe, — **der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.**

Ungefähr 3 Gramm wurden ungewogen mit trockenem Chlor behandelt, von Zeit zu Zeit Theilchen der schmelzenden grünen Masse in Alkohol gelöst und der Selbstverdunstung überlassen; alle hinterließen amorphe Massen, selbst gleich beim Beginn der Reaction, wo die Masse noch roth erschien; die alkoholische Lösung aller mit Wasser gemischt, zeigte stark lichtbrechende Oel- oder Harztröpfchen in lebhafter Molecularbewegung, ohne selbst nach Wochen, eine Spur krystallinischer Structur zu zeigen. Die Einwirkung des Chlors wurde 36 Stunden fortgesetzt, zuletzt unter künstlicher Erwärmung, — immer wurde dasselbe Resultat erhalten.

Wurden Krystalle in demselben Apparat, nur von vornherein starker äußerer Abkühlung dem Strom trocknen Chlors ausgesetzt, so erfolgte gar keine Veränderung, — es bedarf also für den ersten Impuls einer Temperatur über 10° C.

Wie wir hier offenbar eine Reihe der amorphen Modification analoger amorpher Chlorverbindungen haben, so dürfte wahrscheinlich eine der krystallisirten Substanz correspondirende Reihe von krystallisirbaren Chlorverbindungen empirisch-

gleicher Zusammensetzung, doch gewifs eben so verschiedener Constitution existiren; — mir ist es nicht gelungen, sie darzustellen.

Alle erwähnten Producte der Chlor-Substitution sind nicht flüchtig.

Die Untersuchung der Einzelnen hatte, nachdem die Möglichkeit eines derartigen Processes, so wie die Existenz der erwähnten Producte einmal nachgewiesen, weiter kein Interesse — ich überlasse sie gern den Verehrern der Substitutionstheorien.

Ich unterwarf die Producte mehrerer Versuche, also ein Gemenge von Chlorverbindungen, das etwa gleiche Theile Asaron und Chlor enthalten mochte, der trocknen Destillation — es giengen ein grünes, dickflüssiges, chlorhaltiges Oel, Salzsäure und verschiedene gasförmige Producte über, eine grofse Menge Kohle blieb im Rückstande.

Das Oel setzte innerhalb mehrerer Tage nichts Krystallinisches ab; ich unterwarf es daher einer nochmaligen Destillation. Der gröfste Theil gieng bei 220° — 224° über, er wurde für sich gesammelt und stellte ein dunkelgrünes, öartiges, ganz erkaltet etwas dickliches Liquidum, schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser dar. Es war so wenig, dafs es kaum zu einer Verbrennung hinreichte, ich mufste mich entschliessen, letztere mit reinem Kupferoxyd in einem langen, sehr engen Verbrennungsrohr mit einigen vorgelegten Asbestpfropfen vorzunehmen, das ganze Rohr mit dem Inhalt hinterher in reine Salpetersäure zu stellen und den Chlorgehalt der Kupferlösung zu bestimmen, um wenigstens approximative Resultate zu erhalten.

0,3118 so behandelt, geben 0,565 CO_2 und 0,136 HO

— — — 0,364 Chlorsiber = 0,0898 Chlor.

Demnach in 100 Theilen:

$$\text{C} = 49,48$$

$$\text{H} = 4,85$$

$$\text{Cl} = 28,80$$

$$\text{O} = 16,87.$$

Das Asaron löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, bald, besonders bei gelindem Erwärmen, braunrother Farbe; aus der in der Kälte frisch bereiteten Lösung wird es durch Wasser noch scheinbar unverändert gefällt.

Wurde die Lösung erwärmt oder läßt man sie eine Weile stehen, so erhält man auf Wasserzusatz einen braunen harzigen Niederschlag, während die Flüssigkeit dieselbe Farbe behält; dieß hatte schon der Verfasser der oben citirten Dissertation bemerkt. Die Vorgänge sind hier offenbar zu complicirt, um im Kleinen mit Sicherheit ermittelt werden zu können.

Dasselbe gilt von der Einwirkung der sogenannten wasserfreien Schwefelsäure. Bringt man Krystalle in einen trocknen Ballon und leitet die Dämpfe der Säure hinein, so erfolgt anfangs keine besondere Reaction, sie schmelzen nicht. Allmählich beginnen sich die Krystalle an der Oberfläche zu röthen, das Roth geht in Braun und Schwarz über, weiter unten werden dieselben grün, blau, violett, gelb, kurz, fast in alle Farben spielend. Immer, selbst bei großem Ueberschuß von Schwefelsäure, wird nur ein kleiner Theil angegriffen. Wasser löst die braune Substanz mit intensiv schwarzbrauner Farbe auf, beim Neutralisiren mit Alkalien fällt eine schwarzbraune Substanz in Flocken nieder, die Lösung bleibt gefärbt; mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuß gesättigt, bleibt etwas Baryt in Lösung. Die blau, grün, roth gelb angelautenen Krystalle bleiben in Wasser unverändert, sie lösen sich leicht und vollständig in Alkohol. Ich hatte, wie gesagt, zu wenig Material, um den Proceß weiter verfolgen zu können.

Versuchen wir, uns Rechenschaft über die Constitution dieses Körpers zu geben, so ist einerseits die Aehnlichkeit der Kry-

stalle mit dem Laurineencamphor, andererseits die der amorphen Substanz mit den Harzen in die Augen springend.

Beiden Andeutungen wird entsprochen, wenn wir eine Formel mit 10 oder 20 Aequivalenten C dafür aufzustellen vermögen.

Blanchet's und Sell's analytische Resultate, so wie die meinigen, lassen sich ungezwungen mit der Formel $C_{20} H_{13} O_5$ in Einklang bringen.

berechnet	Blanchet und Sell fanden (auf C = 75,12 ber.)		
	I.	II.	III.
$C_{20} = 69,40$	C = 69,27	— 68,56	— 68,41
$H_{13} = 7,51$	H = 7,77	— 7,79	— 7,67
$O_5 = 23,09$	O = 22,96	— 23,65	— 23,92

Meine Resultate :

a) Krystalle,			b) amorphe Substanz,	
I.	II.	III.	I.	II.
C = 69,40	— 69,46	— 69,25	68,62	— 69,11
H = 7,66	— 7,62	— 7,69	7,78	— 7,65
O = 22,94	— 22,92	— 23,06	23,60	— 23,24

Ich lege auf die Analyse des chlorhaltigen Oels keinen besondern Werth; versuchen wir es dennoch, die Resultate dieser Formel anzupassen, so würde die Formel $C_{20} H_{11} Cl_2 O_5$ sich mit jenen vereinigen lassen :

Für $C_{20} H_{11} Cl_2 O_5$	berechnet	gefunden
C	= 49,67	— 49,48
H	= 4,54	— 4,85
Cl	= 29,26	— 28,80
O	= 16,53	— 16,87

Mit der Annahme einer Vertretung von 1 Aeq. H durch O stimmt ferner die Analyse des rothen Harzes hinlänglich überein :

Für $C_{20} H_{12} O_6$	berechnet	gefunden
C	= 66,70	— 66,06
H	= 6,66	— 6,89
O	= 26,64	— 27,05

Sollte diese Formel in der That die richtige seyn, so enthielte diese Substanz die Elemente von 2 Aequiv. der sogenannten wasserfreien Camphorsäure minus 1 Aeq. H_2O , doch sind mir bis jetzt alle Versuche, sie aus dieser durch Entziehung der Elemente des Wassers darzustellen, gescheitert.

Läfst man ferner in der Formel mehrerer krystallisirten Harze $= \text{C}_{20} \text{H}_{16} \text{O}_2$ 3 Aeq. H durch 3 O ersetzen, so gelangte man empirisch auch auf $\text{C}_{20} \text{H}_{13} \text{O}_5$, ich muß die experimentelle Lösung dieser Frage der Zukunft anheimstellen, lege aber auf diese Vermuthungen wenig Werth.

Krystallogenese.

Als zweiter Theil der krystallographischen Darstellung mögen folgende Beobachtungen hier ihren Platz finden :

Löst man eine größere Quantität Asaron in Alkohol und überläßt sie der freiwilligen Verdunstung, so erhält man nur Combinationen (Fig. II. IV. V. VI. u. a.) in keinem Falle glückt es so z. B. die Primitivform $\propto \text{P} \cdot \text{oP}$ (Fig. I.) zu erhalten.

Mischt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die, in demselben Moment auf ein Papierfilter gebracht, als Ganzes durchläuft; — bei genauerer mikroskopischer Untersuchung sieht man zahllose $\frac{1}{300}$ — $\frac{1}{600}$ große, sphärische, das Licht stark brechende und kleinen Oeltröpfchen sehr ähnliche Körper in starker Molecularbewegung.

Hat man, um rasche Verdunstung zu verhüten, den Tropfen mit einem Glasplättchen bedeckt, so sieht man nach 5 — 10 Minuten diese Kugelchen an den durch feine Risse, Staubtheilchen etc. uneben gewordenen Stellen des Glases sich gruppenweise sammeln, die Molecularbewegung wird schwächer und hört endlich ganz auf; — eine ganz ähnliche Erscheinung, wie sie von Wöhler bei dem Sulfohydrochinon beobachtet worden ist (Annalen Bd. LI. S. 159.).

Ähnlich den regelmäßig geordneten Parthichen, die sich

beim Herumfahren mit einem Magnet unter mit Eisenfeile bestreuten Papierbogen bilden, oder der regelmässigen Vertheilung der Staubtheilchen auf dem mit — E geladenen, Kleistischen Flaschen bezeichneten Elektrophorkuchen, sieht man jetzt die *Kugeln in den anfangs regellos zusammengehäuften Massen sich zu regelmässigen Gruppen ordnen*, wie man wohl in Arsenalen die Kugeln aufzuhäufen pflegt.

Beobachtet man die einzelnen Gruppen genau, so findet man *immer je 4 in dieser Weise* : aneinander gelagert.

Die optische Differenz der Zwischenwände verschwindet allmählig, d. h. also, der Durchmesser der sphärischen Oberfläche der einzelnen zusammengetretenen Individuen wird immer gröfser und die Gruppe gewinnt das Ansehen *eines schief abgeschnittenen Prisma's*, dessen *sämmtliche Kanten gleichmässig abgerundet* worden.

Wird endlich der Durchmesser der Einzelindividuen = ∞ d. h. übersehen wir statt der 4 Halbkugeloberflächen *eine Ebene*, so hat der Procefs sein Ende und der *Krystall steht fertig* da.

Es geht diese Verwandlung mit grofser Schnelligkeit vor sich — mit einem Blicke übersieht man alle möglichen Uebergänge, bis in Zeit einiger Minuten alle regellosen Haufen verschwunden und durch zahllose, *sämmtlich* die *Primitivform* (oP . ∞ P) repräsentirende Krystalle ersetzt worden.

Doch nicht alle in dem milchigen Tropfen schwebende Molecule sammeln sich so rasch an den bezeichneten Stellen des Glases — viele schwimmen, wenn das Zerfallen der Gruppen — (es erinnert wirklich in mancher Beziehung an das Zerfallen des homogenen Dotters beim Furchungsprocefs) — erst begonnen, noch isolirt in der Flüssigkeit — *sie zeigen so lange Molecularbewegung, bis sie in eine gewisse Nähe des werdenden Krystalls gelangt*.

Ist dieser schon vollendet, so findet keine Verschmelzung statt -- wenigstens habe ich unter Hunderten kein Beispiel der

Art beobachtet — war er noch in der Bildung begriffen, so lagert sich eine gewisse Anzahl Molecule regelmäfsig um denselben, die *Primitivform* verschwindet, und wenige Augenblicke darauf erkennt man deutlich die *Configuration einer Combination*, unter denen ich meist die unter Fig. II. gezeichnete $\infty P \cdot \infty P \cdot \infty P \infty$, zuweilen dieselbe mit dem klinodiagonalen Flächenpaar ($\infty P \infty$) (Fig. III, wenn man sich alle 4 Seitenkanten mehr oder weniger abgestumpft denkt) beobachtete.

Destillirt man die amorphe Modification der beschriebenen Substanz mit Wasser, so gehen Oeltröpfchen über, die zu kleinen regelmäfsigen Krystallen erstarren. Auch diese zeigen sämmtlich eine *Elementarform*, Fig. III. $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot (\infty P \infty)$ d. h. sie sind durch Zusammentreten der 3 Hauptabschnitte der *Primitivform* entstanden.

Löst man diese Krystalle auf dem Objectträger in Alkohol und *verlangsamt* die Verdunstung durch Bedecken mit einem zweiten Glasplättchen, so erhält man *Combinations* — bei rascher Verdunstung eine amorphe Masse, in der sich allmählig gewisse Punkte der Beziehung, der Anhäufung der Materie zu regelmäfsigen, anfangs einfachen, dann complicirten Formen zeigen, Krystalle, wie sie sich nach dem Schmelzen der Substanz im Erstarrungsmomente bilden.

War der Alkohol wasserhaltig, so erfolgt nach dem Verdunsten dasselbe Phänomen, wie beim Mischen einer alkoholischen Lösung mit Wasser; nach abgelaufenem Krystallisationsprocefs sieht man keinen einzigen Krystall der Form III, sondern, wie bemerkt, anfangs lauter *Primitivformen* (Fig. I) dann auf die erwähnte Weise entstandene *Combinations* (Fig. II. und die Mittelformen zwischen II und III).

Wir haben beim Diamant convexe, beim Alaun vertiefte Flächen.

Denken wir uns die drei senkrechten Coordinatebenen als *tangirende* Flächen an die Kugel gelegt, oder, was dasselbe sagt, die *Normalen* jener durch's Centrum gehend, endlich die sechs

dadurch in der Kugeloberfläche fixirten Punkte immer mehr hervorgestülpt, so haben wir alle Uebergänge von der Kugel bis zum Octaëder, wie wir sie bei diesem interessanten Krystall in der Natur finden.

Denken wir uns dagegen sechs sphärische Molecule nach den drei Dimensionen des Raumes übereinandergestellt, so haben wir ein Octaëder mit nach ihren beziehlichen Mittelpunkten hin vertieften Flächen. Je größer die Parameter der jede Fläche constituirenden drei Kugeloberflächen werden, desto mehr wird sich jene einer Ebene nähern, desto spitzer die Eckpunkte werden, bis endlich für den Durchmesser $= \infty$ der regelmäßige Octaëder constituirt ist.

Dafs ähnliche *Ansichten* schon früher aufgestellt worden, weiß ich, doch sind mir keine bestätigenden Beobachtungen bekannt, ich glaube deshalb diese, so lückenhaft sie sind, vollständig wiedergeben zu müssen.

Bringt man einen Tropfen Glaubersalz- oder Salpeterlösung unter's Mikroskop, so sieht man *plötzlich* aus einer klaren Flüssigkeit die fix und fertigen, doch unbestimmbaren, spiefsigen oder dendritischen Krystalle vollseitig hervorschießen, bei langsamer Verdunstung werden die Krystalle regelmäßig, doch bilden sie sich auch hier so rasch, dafs es unmöglich ist, die eigentliche Metamorphose zu verfolgen.

Dieser Gegenstand ist für die theoretische Chemie zu wichtig, um so leicht darüber wegzugehen; nach vollständigen Beobachtungen von den Hauptverbindungen der einfachen und zusammengesetzten Radicale hoffe ich künftig darauf zurückzukommen.