baren Abweichungen von dem Brewster'schen Gesetze gaben.

IV. Ueber die Zusammensetzung der Camphersäure und des Camphers; von J. Liebig.

Die Eigenschaften der Camphersäure im Allgemeinen setzen sie in eine Classe von Körpern, welche, da sie nichts ausgezeichnetes oder in die Augen fallendes darbieten, das wissenschaftliche Interesse nur wenig in Anspruch nehmen; nichts desto weniger gehört sie unter die merkwürdigsten Producte, und ihre Zusammensetzung dürfte sie noch unter einem besonderen Gesichtspunkte der Aufmerksamkeit werth machen.

Die wichtigste Untersuchung über die Camphersäure ist von R. Brandes in Schweigger's Journal, S. 38. 269., bekannt gemacht worden; er hat ihre Darstellung, so wie die Salze, welche sie bildet, mit großer Genauigkeit und Gründlichkeit beschrieben.

Vor Brandes hat Bouillon Lagrange (*Ann. de chim. T. XXIII. et XXVII.*) sich mit der Darstellung der camphersauren Salze beschäftigt. Wenn man die Angaben dieser Chemiker mit einander vergleicht, so findet man darin eine große Verschiedenheit, so z. B. sind camphersaures Kali, Natron, Baryt, nach Bouillon, schwerlösliche Salze, die 200 bis 300 Theile Wasser zu ihrer Auflösung bedürfen, während die nämlichen Salze, nach Brandes, leichtlöslich sind und an der Luft zerfließen. Brandes hat diese Widersprüche wohl bemerkt, sie sind aber nicht, wie er glaubt, einem Irrthum in den Beobachtungen Bouillon's zuzuschreiben, sondern die Ursache liegt darin, daß beide Chemiker mit wesentlich verschiedenen Camphersäuren gearbeitet haben.

Behandelt man Campher mit starker Salpetersäure

(1,425), so zerfließt er bekanntlich auf der Säure zu einem gelblich gefärbten Liquidum. Bei fortgesetzter Digestion verschwindet dieses nach und nach völlig, und es setzen sich aus der sauren Flüssigkeit, beim Erkalten, eine große Menge Krystalle ab, welche weiß und undurchsichtig sind, und beim Kochen mit Wasser den Dämpfen desselben einen Camphergeruch mittheilen. Diese Krystalle sind Bouillon's Camphersäure, sie geben mit den Basen lauter unlösliche oder schwerlösliche Salze.

Diese Krystalle sind eine chemische Verbindung von Campher mit Camphersäure, welche man direct darstellen kann, wenn man in Camphersäure, welche man bei ganz gelinder Wärme geschmolzen hat, Campher auflöst.

Wird über diese campherhaltige Säure nochmals starke Salpetersäure abgezogen, so erhält man daraus durchsichtiger Krystalle von Camphersäure, welche ganz die nämlichen Salze giebt, die Brandes beschrieben hat. Ich hatte diese Säure als rein betrachtet, obgleich sie beim Erhitzen mit Wasser noch einen Camphergeruch verbreitete, der, wie es mir schien, dieser Säure angehörte.

Ich habe diese Säure der Analyse unterworfen, und zur Bestimmung ihres Mischungsgewichtes das camphersaure Bleioxyd angewendet; es wurde dargestellt, indem eine siedendheiße Auflösung von Camphersäure mit einer Auflösung von Bleizucker vermischt, und der blendend-weiße Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen wurde.

Die Säure enthielt kein Krystallwasser.

0,785 camphersaures Blei lieferte 0,527 schwefelsaures

1,129 - - 0,772 -

Nach diesen Analysen ist das Aequivalent der Säure 140,34.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs wurden camphersaures Bleioxyd und krystallisirte Camphersäure, welche unter der Luftpumpe getrocknet worden war, auf die gewöhnliche Art mit Kupferoxyd verbrannt.

0,261 Grm. Bleisalz gaben bei 27",8" u. 21° C.	166 CC. Gas
0,202 - - - - 27,10 - 23	120 - -
0,100 - Camphersäure - 27,11 - 22	122 - -
0,100 - - gaben - 27,11 - 21	124 - -
0,849 Bleisalz lieferten ferner	0,260 Wasser.

Nach dem Mittel dieser vier Analysen enthalten 100 Theile dieser Säure:

61,4098 Kohlenstoff
ferner 6,8070 Wasserstoff
31,7832 Sauerstoff.

Wenn man nun versucht, diese Verhältnisse auf das gefundene Mischungsgewicht zu berechnen, so erhält man folgende Zahlen:

	In Atomen.		Berechnet.
Kohlenstoff	8,61828	12 Atome	9,1724
Wasserstoff	0,95429	15 -	0,9360
Sauerstoff	4,46143	4 -	4,0000
	<u>14,03200</u>		<u>14,1084.</u>

Die Unterschiede des Kohlen- und Sauerstoffs in dem gefundenen Resultat und dem der Berechnung, sind, wie man sieht, so groß, daß man diese Analysen kaum als annähernd betrachten kann.

Aus diesem Grunde wurde eine andere Portion Camphersäure aufs Neue und zwar so lange mit Salpetersäure erhitzt, bis sie, mit Wasser gekocht, den Dämpfen desselben keinen Camphergeruch mehr mittheilte.

Das mit dieser Säure dargestellte Bleisalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und von 1,105 Bleisalz 0,760 schwefelsaures Bleioxyd erhalten, dies giebt für das Mischungsgewicht der Säure die Zahl 135,67.

Ferner lieferten 0,220 Grm. Bleisalz bei 14° C. und 331" B. 121 CC. Gas und 0,290 desselben Salzes 0,090 Wasser.

Wenn man das Verhältniß der Bestandtheile der Camphersäure, so wie es sich aus dieser Analyse ergibt,

auf das gefundene Mischungsgewicht berechnet, so erhält man folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
10 At. Kohlenstoff	76,4370 in 100 Th.	56,29	56,167
15 - Wasserstoff	9,3597 - - -	6,89	6,981
5 - Sauerstoff	50,0000 - - -	36,82	36,852
<hr/>			
		135,7967.	

Das Verhältniß der Bestandtheile in dieser Säure giebt zu einer Betrachtung Veranlassung, welche ich oben schon angedeutet habe.

Viele Chemiker, worunter ich mich ebenfalls gezählt habe, legen nämlich ihren Berechnungen die Annahme zum Grunde, daß 2 Volumen Wasserstoff acquirant sind einem Atom dieses Körpers, während andere das Volumen desselben gleich setzen einem Atom.

Da sich bei diesen Ansichten ein positiver Beweis nicht führen läßt, sondern nur ein höherer Grad von Wahrscheinlichkeit für die Annahme der einen oder andern Ansicht entscheiden dürfte, so läßt die Zusammensetzung der Camphersäure für die Richtigkeit der einen keinen Zweifel übrig.

In dieser Säure sind 15 At. Wasserstoff enthalten, wenn man 1 Vol., und $7\frac{1}{2}$ wenn man 2 Vol. dieses Körpers 1 At. gleich setzt. Man kann hier mit Bestimmtheit sagen, daß $7\frac{1}{2}$ At. Wasserstoff nur von einer fehlerhaften Analyse herrühren können, was nicht der Fall ist, denn ich habe, um einem solchen Einwurfe nicht ausgesetzt zu seyn, mehr Sorgfalt auf die Analyse gewendet, als sie sonst vielleicht werth gewesen wäre; auf der andern Seite sieht man hingegen, daß 15 Atome Wasserstoff, in Beziehung auf die Verhältnisse der übrigen Bestandtheile, richtiger seyn müssen, als jede andere Zahl.

Bei der Behandlung des Camphers mit Salpetersäure bemerkt man kein Aufbrausen, wie bei andern ähnlichen Zersetzungen, es entwickelt sich keine Kohlensäure, und

die Idee liegt damit sehr nahe, daß Campher und Camphersäure bloß durch das Verhältniß, in welchem sie Sauerstoff enthalten, von einander verschieden seyn könnten. Die von Saussure bekannt gemachte Analyse des Camphers, nach welcher er als eine Verbindung von $C^7 H^{12} O$ betrachtet werden kann, unterstützt aber diese Meinung nicht, denn sie läßt sich mit der Zusammensetzung der Camphersäure nicht vereinigen, ich habe mich dadurch veranlaßt gesehen, die Analyse des Camphers zu wiederholen. Hinsichtlich dieser Analyse bemerke ich übrigens, daß ich mir die innere Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit, bei der Unmöglichkeit eine Controle anzuwenden, nicht verschafft habe, was ich nicht verhehlen will, denn die Verbrennung eines so kohlereichen und dabei so flüchtigen Körpers bietet Schwierigkeiten dar, welche ein Anderer vielleicht glücklicher überwindet; ich habe nämlich eine ganze Anzahl Analysen vom Campher gemacht, und bei den meisten, während der Verbrennung, etwas weißen Dampf bemerkt, welcher dem Gase beigemischt war, selbst bei Anwendung von 18 Zoll langen Röhren. Die folgenden zwei Analysen habe ich deshalb als die richtigsten angenommen, weil bei denselben die Production des weißen Dampfes kaum bemerklich gewesen ist.

0,100 Grm. Campher gaben bei 23° u. 27" 9''' B. 162 CC. Gas
 0,100 - - - - 21 - 27 9 B. 164 - -

0,255 Campher lieferten 0,230 Wasser
 0,225 - - - 0,191 -

Der Campher enthält in 100 Theilen, im Mittel der zwei Analysen:

Kohlenstoff	81,763
Wasserstoff	9,702
Sauerstoff	8,535.

Nach dieser Analyse läßt sich der Campher betrachten als zusammengesetzt aus:

1 Atom Sauerstoff
 18 Atomen Wasserstoff
 12 Atomen Kohlenstoff

oder aus $6(2C+3H)+O$.

Wenn man nun die Zusammensetzung der Camphersäure durch die Formel $5(2C+3H)+5O$ ausdrückt, so entsteht sie aus Campher, indem dieser Atom für Atom 5 Atome Sauerstoff aufnimmt, aber aus 5 Atomen Campher entstehen in diesem Fall 6 Atome Camphersäure. Der Campher verhält sich demnach wie ein einfacher Körper, und dieses merkwürdige Verhalten findet sich bei keinem andern organischen Körper, wenn man die Bildung des gefärbten Indigs aus dem ungefärbten hier ausnimmt; eine gewisse Lagerung der Theilchen scheint hier die Ursache zu seyn, daß die Verwandtschaft der einzelnen Elemente zum Sauerstoff untergeordnet ist der Verwandtschaft der Verbindung.

Bei diesem Verhalten ist es schwer sich eine Vorstellung zu machen, wie aus 5 At. Campher 6 At. Camphersäure entstehen können; der Grund liegt zum Theil darin, daß uns das wahre Atomgewicht des Camphers nicht bekannt ist, und weil unsere Vorstellungen zum Theil abhängig von Gewöhnungen sind.

Wir wissen z. B., daß zwei Volumen Chlor äquivalent sind 1 Volumen Sauerstoff, eben so gut läßt es sich denken, daß in Salzen, welche durch manche organische Säuren gebildet werden, mehrere Atome einer zusammengesetzten sauren Verbindung nöthig seyn können, um diejenige Quantität Basis zu sättigen, welche man ein Mischungsgewicht nennt.

So läßt es sich denken, daß in den camphersauren Salzen 5 Atome einer Verbindung, welche aus OC^2H^3 zusammengesetzt ist, äquivalent sind einem Atom Schwefelsäure, daß in den benzoësauren und gallussauren Salzen, in den ersteren 3 Atome einer Verbindung, die aus C^2H^2O , und in den gallussauren 3 Atome einer andern,

die aus C^2H^2O besteht, nöthig sind, um ein Mischungs-
gewicht Basis zu neutralisiren.

Die basisch gallus- und benzoësauren Salze wären
demnach Verbindungen von 1 Atom Basis mit 1 Atom
dieser einfachen Zusammensetzungen.

Diese Meinung wird aber durch das basisch essig-
saure und basisch bernsteinsaure Bleioxyd etc. nicht un-
terstützt; wäre diess im Gegentheil der Fall, so würde
dicse Meinung mehr seyn als eine Idee, welche aufge-
stellt ist, um eine anscheinende Anomalie zu versinn-
lichen.

V. *Chemische Untersuchung der Espenrinde.
Merkwürdiger Salicingehalt mehrerer Pap-
pelarten. Das Populin, ein neuer Pflan-
zenstoff. Von Hrn. H. Braconnot.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIV. p. 96.*)

Der Aufenthalt in einem Dorfe, wo viele Fieber ver-
schiedener Gattung herrschten, und die Mehrzahl der Ein-
wohner zu arm war, um sich fremde Hülfe zu verschaf-
fen, bewog mich nachzusuchen, ob es nicht möglich sey,
das Chinin durch eine einheimische, überall zu habende
Pflanze zu ersetzen. Ich erinnerte mich, dafs in den ver-
einigten Staaten die Rinde von *Populus tremuloides* mit
vielm Erfolg gegen das Fieber gebraucht wird; diese
Pappelart hat aber die grösste Aehnlichkeit mit unserer
Populus tremula, der gemeinen Espe, welche man in
allen Wäldern Frankreichs antrifft. Ich fand in deren
Rinde eine Bitterkeit, die fast eben so stark ist, wie die
des Chinin, und daher ohne Zweifel dasselbe ersetzen
kann. Dem zufolge gab man auf meinen Rath mehreren