Mineral, wie ich am gehörigen Orte *) deutlich genug auseinander gesetzt zu haben glaube, mit dem Pharmakolith nur das gemein, dafs es Kalk, Magnesia und Arsensäure enthält; aber die Verhältnisse sind himmelweit verschieden; auch steht der Wassergehalt des einen Körpers der Zusammenstellung beider entgegen. Endlich ist das Mineral keineswegs für ein Gemisch zu halten; die beiden Hauptsalze, das Trientarsenat von Kalk und das von Magnesia, sind eben so nach bestimmten Proportionen verbunden, wie die Carbonate und Silicate derselben bei den Basen in den Bitterkalken, und im Augit und der Hornblende. Die Beibehaltung oder Verwerfung des resp. Namens mag nun dem Urtheile partheyloser Naturforscher anheim gestellt bleiben. Ich werde um einer so geringfügigen Sache willen, als ein Name ist, kein Wort weiter verlieren.

Ueber die Mannitschwefelsäure und das Atomgewicht des Mannits;

von *W. Knop* und *G. Schnedermann* **).

Vor einiger Zeit fanden wir bei der Untersuchung des Schwammzuckers aus *Agaricus piperatus*, dafs derselbe in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem Mannit vollkommen übereinstimmt ***), und dafs er namentlich auch, wie dieser, im reinen Zustande nicht gährungsfähig ist. Dieses führte uns

*) Diese Ann. Bd. XXXIV. S. 216.

**) Die so eben erscheinende Abhandlung des Hrn. Favre über denselben Gegenstand (*Annal. de Ch. et de Ph.*) ist Hrn. Schnedermann nicht bekannt gewesen. W.

***) Diese Annalen, Bd. 49. S. 243.

darauf, mit dem Mannit einige Versuche anzustellen, um wo möglich das bis jetzt noch nicht bekannte Atomgewicht desselben zu bestimmen.

Vielfache Versuche, constante Verbindungen von Mannit mit Basen hervorzubringen, hatten durchaus keinen Erfolg. Eben so wenig gelang es uns, die von Riegel*) beschriebene Verbindung von Mannit mit Kochsalz zu erhalten; aus der gemischten Auflösung beider krystallisirten sie beim Verdunsten immer abgesondert wieder heraus.

Wir unterwarfen alsdann den Mannit verschiedenen zersetzenden Einflüssen, in der Hoffnung, aus den dabei auftretenden Producten sein Atomgewicht ableiten zu können. Bei diesen Versuchen fanden wir, daß durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Mannit eine gepaarte Säure entsteht, die wir nun zum Gegenstande fernerer Versuche machten. Sie ergaben, daß diese Säure, sowohl im isolirten Zustande, wie in ihren Salzen, sehr leicht zersetzbar ist, und daß sich deshalb ihre Zusammensetzung; namentlich ihr Wasserstoffgehalt, nicht wohl ausschließlich durch directe Analysen mit Sicherheit bestimmen läßt, sondern zugleich aus der Art ihrer Entstehung und der Zusammensetzung des Mannits geschlossen werden muß. Die mit den Salzen dieser Säure angestellten Analysen scheinen indess auszuweisen, daß ihre Entstehung aus Mannit nur dann erklärbar ist, wenn man in demselben 4 Atome Kohlenstoff annimmt. Die bis jetzt vorhandenen Analysen des Mannits stimmen mit einer solchen Voraussetzung weniger gut überein, wie mit der Formel $C_6 H_7 O_6$, welche man bisher ziemlich allgemein als die des Mannits angenommen hat. Wir fanden uns dadurch veranlaßt, den Mannit nochmals zu analysiren. Er wurde dazu aus Manna durch Ausziehen mit Alkohol dargestellt, öfters aus Alkohol umkrystallisirt, bis er blendendweiß war, dann in Was-

*) Pharm. Centralbl. 1841. S. 693.

ser gelöst, und die Lösung langsam verdunsten gelassen, wobei er sich in zolllangen, durchsichtigen und ganz farblosen prismatischen Krystallen abschied, die mit wenigem Wasser rasch abgespült und dann getrocknet wurden. Die mit Anwendung von Sauerstoffgas ausgeführten Analysen gaben die nachfolgenden Resultate, denen wir das Mittel aus den früher von Liebig *) ausgeführten Analysen beifügen.

I. 0,767 Grm. gaben 1,116 Kohlensäure und 0,533 Wasser.

II. 0,5535 — — 0,805 — — 0,381 —

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden			Liebig
			I.	II.		
8 Aeq. Kohlenstoff	39,71	—	39,73	—	39,71	— 39,47
9 — Wasserstoff	7,42	—	7,71	—	7,64	— 7,71
8 — Sauerstoff	52,87	—	52,56	—	52,65	— 52,82.

Diese Analysen entsprechen ebenfalls am besten der Formel $C_6 H_7 O_6$, welche 39,60 pC. Kohlenstoff und 7,68 pC. Wasserstoff verlangt, wiewohl darnach der von uns gefundene Kohlenstoffgehalt etwas zu groß ist. Indefs läßt sich, wie angeführt, die Zusammensetzung der Mannitschwefelsäure mit dieser Formel nicht in Einklang bringen. Ihre Salze enthalten auf 1 Atom der Base 4 Atome Kohlenstoff, und da bei ihrer Bildung aus dem Mannit bloß die Elemente von Wasser austreten, und sie bei ihrer Zersetzung durch Aufnahme von Wasser wieder in Mannit und Schwefelsäure zerfällt, so scheint daraus zu folgen, daß auch der Mannit 4 Atom Kohlenstoff enthalten muß. Die Formel $C_4 H_9 O_4$ ist nun von denen, die 4 At. Kohlenstoff enthalten, die einzige, welche dem Resultat der Analyse einigermaßen entspricht. Sie enthält indess eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen, was allen bisherigen Erfahrungen zuwider ist, und was uns veranlaßt hat, sie zu verdoppeln, und die oben

*) Ann. d. Pharm. Bd. IX. S. 25. ungerechnet nach $C = 75,12$.

berechnete Formel $C_8 H_6 O_8$, die einzige, welche zugleich mit den Analysen des Mannits und denen der mannitschwefelsauren Salze in Einklang steht, als die des Mannits anzunehmen.

Die *Mannitschwefelsäure* bildet sich, wenn man Mannit in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Bei dieser Auflösung entwickelt sich nichts Gasförmiges, man bemerkt keinen Geruch, und bei Anwendung von reinem Mannit erhält man eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, die sich ohne Trübung mit Wasser vermischen läßt. Wird sie nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Bleioxyd in gelinder Wärme behandelt, und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, so erhält man eine farblose, schwach saure Flüssigkeit, die das Bleisalz der Mannitschwefelsäure aufgelöst enthält. Durch Fällen dieser Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas wird die Säure im isolirten Zustande erhalten, als eine farblose, stark sauer schmeckende Flüssigkeit. Sie ist indess von höchst geringer Beständigkeit, und zerfällt wieder in Mannit und Schwefelsäure, wenn man ihre Auflösung durch Verdunsten zu concentriren sucht.

Die Salze der Mannitschwefelsäure erleiden ebenfalls sehr leicht eine Zersetzung, wobei sich ein schwefelsaures Salz bildet, und Mannit und freie Schwefelsäure sich abscheiden. Nur die Salze der stärkeren Basen lassen sich einigermaßen rein in fester Form darstellen. Nach unseren Analysen scheint es, daß sie nach der Formel

zusammengesetzt sind, wonach bei ihrer Bildung aus 1 At. Mannit die Elemente von 2 At. Wasser austreten; vielleicht enthalten sie sämmtlich chemisch gebundenes Wasser, so daß ihre Zusammensetzung der Formel

entspräche.

Mannitschwefelsaures Kali. Man erhält es, indem man die Lösung des Blei- oder Barytsalzes möglichst genau mit schwe-

felsaurem Kali ausfällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in sehr gelinder Wärme verdunstet, und läßt dabei einen farblosen oder schwach gelblichen Syrup zurück, welcher nach wochenlangem Stehen bei 50 bis 60° zu einer gesprungenen, gummiähnlichen, durchscheinenden Masse eintrocknet, die an der Luft zerfließt, und in Alkohol unlöslich ist. Die Auflösung des so erhaltenen Salzes reagirt nur wenig auf Schwefelsäure.

- I. 0,720 Grm. dieses Salzes gaben 0,346 schwefelsaures Kali.
- II. 1,273 Grm. gaben 0,659 Kohlensäure und 0,275 Wasser*).
- III. 1,261 Grm. gaben durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Fällen mit Chlorbarium 1,595 schwefelsauren Baryt.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

Aequiv. berechnet				gefunden		
				I.	II.	III.
Kali	2	—	26,38	—	25,98	—
Kohlenstoff	8	—	13,44	—	„	14,13
Wasserstoff	7	—	1,95	—	„	2,40
Sauerstoff	18	—	40,24	—	„	—
Schwefel	4	—	17,99	—	„	17,45

Mannitschwefelsaures Natron. Es wird wie das Kalisalz erhalten, dem es in seinen Eigenschaften vollkommen gleicht. Nach dem Eintrocknen reagirt es gleichfalls schwach auf Schwefelsäure.

*) Die Analysen dieser Salze wurden so ausgeführt, daß die Substanz in einem Platinschiffchen in die Verbrennungsröhre gebracht, das Kupferoxyd möglichst heiß eingefüllt, und nach beendeter Zersetzung, um den Rest der Kohle zu verbrennen, Sauerstoffgas angewandt wurde; die Base des Salzes blieb dann als schwefelsaures Salz zurück. Zur Absorption der schwefligen Säure wurde zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingeschaltet; das bei der Verbrennung gebildete Wasser enthält immer schweflige Säure.

- I. 0,921 Grm. gaben 0,393 schwefelsaures Natron.
 II. 1,210 — — 0,524 — —
 III. 1,014 — — 0,538 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	Aequiv.	berechnet	gefunden					
			I.		II.		III.	
Natron	2	— 19,19	—	18,70	—	18,98	—	„
Kohlenstoff	8	— 14,75	—	„	—	„	—	14,48
Wasserstoff	7	— 2,14	—	„	—	„	—	2,47
Sauerstoff	18	— 44,17	—	„	—	„	—	„
Schwefel	4	— 19,75	—	„	—	„	—	„

Das *mannitschwefelsaure Ammoniak* ist dem Kali- und Natriumsalz sehr ähnlich, läßt sich indeß nicht ganz trocken darstellen, indem es sich beim Verdunsten zum größten Theil zersetzt.

Mannitschwefelsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz, indem man die mit Wasser vermischte Auflösung von Mannit in Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt und filtrirt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme scheiden sich fortwährend geringe Mengen von schwefelsaurem Baryt ab. So weit verdunstet, bis sie anfängt, sich mit einer Haut zu bedecken, setzt sie beim Erkalten das Salz zum Theil in kleinen krystallinischen Körnern ab. Etwas weiter eingetrocknet, erstarrt sie während des Erkaltes zu einer gallertähnlichen Masse, die durch etwas schwefelsauren Baryt undurchsichtig ist, und die nach dem vollständigen Austrocknen in gelinder Wärme eine weiße, gesprungene Substanz bildet. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich, und wird dadurch aus seiner wässrigen Lösung, wenn man sie warm damit vermischt, beim Erkalten als weißes, undeutlich körnig krystallinisches Pulver gefällt. Es ist sehr leicht zersetzbar, und bräunt sich schon im Wasserbade, unter schwacher Entwicklung von schwefliger Säure.

- I. 0,957 Grm. dieses Salzes gaben durch Behandeln mit

rauchender Salpetersäure 0,530 schwefelsauren Baryt; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab durch Fällen mit Chlorbaryum 0,533 schwefelsauren Baryt.

II. 1,005 Grm. gaben 0,412 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

In 100 Theilen geben diese Zahlen:

	Aequiv.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Baryt	2	— 36,76	—	36,35	—
Kohlenstoff	8	— 11,54	—	„	— 11,19
Wasserstoff	7	— 1,68	—	„	— 2,03
Sauerstoff	18	— 34,56	—	„	—
Schwefel	4	— 15,46	—	15,32	—

Mammitzschwefelsaures Bleioxyd. Es wird wie das Barytsalz dargestellt. Verdampft man die Auflösung in gelinder Wärme, so läßt sie fortwährend schwefelsaures Blei in geringer Menge fallen, und es bleibt eine terpeninähnliche Masse zurück, die sich nicht in der Wärme weiter eintrocknen läßt, ohne sich gänzlich zu zersetzen. Vermischt man die etwas concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich das Salz nach und nach in klaren, öltartigen Tropfen absetzt. Sammelt man dieses ölige Liquidum, und bringt es in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, so trocknet es allmählig zu einer amorphen gelblichen Masse aus, die an der Luft rasch zerfließt, und sich in Wasser mit Zurücklassung von etwas schwefelsaurem Blei auflöst. Von dem so erhaltenen Salze gaben:

I. 1,051 Grm. 0,634 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 1,719 — 0,597 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Aequiv.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Bleioxyd	2	— 45,85	—	44,38	—
Kohlenstoff	8	— 9,88	—	„	— 9,48
Wasserstoff	7	— 1,44	—	„	—
Sauerstoff	18	— 29,60	—	„	—
Schwefel	4	— 13,23	—	„	—

Das Kupfer- und das Silbersalz der Mannitschwefelsäure sind ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser; beide zersetzen sich aber noch leichter wie das Bleisalz und können deshalb nicht in fester Form erhalten werden.

Ueber die Vertheilung der Mineralsubstanzen in den
einzelnen Organen der Pflanze;
von Dr. A. Vogel jun.

Die unorganischen Bestandtheile sind nicht durch die ganze Pflanze gleichmäfsig vertheilt, sondern in ihren verschiedenen Organen sehr verschieden gruppirt. Die Asche der Wurzel, des Stammes unterscheidet sich nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ von der Asche der Blätter, Blüthen, Früchte. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig hat Hertwig dieß schon an einigen Pflanzen nachgewiesen *), so z. B. ist die Asche der Kartoffelknollen wesentlich verschieden von der des Kartoffelkrautes, die Asche der Rinde verschieden von der Asche des Holzes.

Ueber die Aschenreste der einzelnen Pflanzenorgane habe ich einige Versuche angestellt, in der Absicht, zur Auffindung der gesetzmäfsigen Vertheilung der feuerbeständigen Substanzen in den verschiedenen Organen der Pflanze einen kleinen Beitrag zu liefern. Da es sich bei diesen Versuchen eigentlich nicht um die Asche selbst, sondern nur um ihre vergleichende Betrachtung handelte, so war es natürlich völlig gleichgültig, mit welcher Pflanze die Untersuchung vorgenommen wurde. Ich wählte daher solche Pflanzen, welche leicht und vollständig ein-

*) Siehe diese Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. XLVI p. 97.