ARCHIV
DER PHARMACIE,
eine Zeitschrift
des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. Funfzehnten Bandes zweites Heft.

E r s t e A b t h e i l u n g.
Chemie.

Ueber das Cocin und die Cocinsäure;

von
Rudolph Brandes.

Ich habe bei meiner früheren Untersuchung über die Cocosnuss den darin enthaltenen Talg als eine eigenthümliche Art des Stearins unterschieden, und die Säure, die derselbe durch Saponifikation liefert, als eine eigenthümliche erkannt. Die neue Talgart bezeichne ich mit dem Namen *Cocin*, und die Säure mit den Namen *Cocinsäure* oder *Cocostalgsäure*.

Die klassischen Arbeiten Chevreul's über die fetten Körper haben die Natur, und namentlich die chemischen Beschaffenheiten derselben so sehr aufgeklärt, dass die Untersuchungen dieses ausgezeichneten Gelehrten darüber das Fundament gewissermassen bilden, welches den folgenden Arbeiten über diese Substanzen zur Stütze dient.

Durch die Sonderung der Fette in an Consistenz und Schmelzbarkeit wesentlich verschiedene Bestandtheile, Stearin, Margarin und Elain, haben sich neue Gründe ergeben,

für die zwar in vieler Hinsicht sehr ähnlichen, aber doch in ihren physischen Eigenschaften selbst sehr verschiedenen einzelnen Arten dieser in so manchem Betracht so nützlichen und wichtigen Körperklasse.

Aber nicht nur die Unterscheidung dieser näheren Bestandtheile der Fette ist die Frucht der Arbeiten jenes Chemikers gewesen, sondern in verschiedenen Fettarten sind noch andere eigenthümliche Bestandtheile aufgefunden worden, die von jenen Haupttypen mehr oder weniger sich entfernen. Ausserdem ist durch diese Untersuchungen eine Reihe Säuren entdeckt worden, die bei dem Process der Seifenbildung entstehen, die nach den ihnen zu Grunde liegenden Bestandtheilen der Fette eigenthümliche Erscheinungen darbieten, sowohl in ihren Eigenschaften als in ihren Zusammensetzungsverhältnissen.

Nach dem vorhandenen Zustande unserer Kenntnisse über die Fette lässt sich erwarten, dass die bis jetzt ununtersucht gebliebenen noch neue Eigenthümlichkeiten zeigen werden, die uns in den Stand setzen, ihre physischen Unterschiede aufzuklären.

Es wird also nöthig seyn für die Erweiterung unserer Kenntnisse über diese wichtige Körperklasse, die noch nicht untersuchten Fettarten einer speciellen Untersuchung zu unterwerfen, um daraus zu entnehmen, wie weit sie von den Haupttypen der fetten Körper abweichen oder mit ihnen übereinstimmen. Die Arbeiten der Herren Braconnot, Bussy, Le-Canu, Boudet, Guibourt u. a. haben bewiesen, dass hier noch viele Verhältnisse zu lösen sind, und die verschiedenen Fette bei einer speciellen Untersuchung unerwartete neue Resultate darbieten können.

Die nachfolgende Arbeit über das Fett der Cocosnuss ist in der Absicht unternommen worden, einen kleinen Beitrag hierzu abzugeben. Wegen der Benutzung, die die Co-

cosseife in den letzten Jahren gefunden hat, hat sie auch zugleich noch ein praktisches Interesse.

I.

Vom Cocotalg.

Unter den Bestandtheilen der Cocosnuss, dieser vielen Völkern in so mancher Hinsicht höchst nützlichen Frucht, von deren verschiedenen Theilen und Hüllen ich im Archiv I. Reihe Bd. XXXII u. XXXIII. eine Reihe Analysen mitgetheilt habe, macht der Talg ohnstreitig den wichtigsten und nützlichsten Bestandtheil aus. Je nach dem Grade der Reife enthalten die Cocosnüsse sehr verschiedene Mengen davon; in jungen Nüssen habe ich oft nur ein Loth Talg gefunden, während eine ausgewachsene Nuss ein Viertelpfund und darüber enthalten kann. In einer ausgewachsenen Nuss macht das Fett ein Viertel bis die Hälfte des Gewichts der Nuss inwendig auskleidenden Albumens aus.

Das Fett der Cocosnuss hat eine talgartige Beschaffenheit, indess besteht es, wie die übrigen Fette, aus einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen ölartigen, und aus einem festen talgartigen Bestandtheil. Letzter macht die Hauptmasse des Cocosfettes aus; er beträgt acht bis zehn mal so viel als der flüssige Bestandtheil. Meine Untersuchungen beziehen sich auf diesen festen Bestandtheil.

Darstellung des Cocins.

Zur Darstellung des Cocins wird das aus der Nuss aufgelöste Albumen in Stücken zerschnitten und mit Alkohol von 95% ausgekocht. Man giesst die Flüssigkeit heiss ab und überlässt sie dem Erkalten, worauf der Talg nach und nach auskrystallisirt. Man wiederholt diese Ausziehung so oft, bis die Kernmasse erschöpft ist. Aus der vom ausgeschie-

denen Talg abgessonenen und durch Abdestilliren concentrirten Flüssigkeit erhält man noch einen kleinen Theil Talg. In der zuletzt hinterbliebenen Flüssigkeit befindet sich das Oel mit den in Alkohol löslichen Bestandtheilen der Kernmasse. Der Talg hält noch etwas Oel zurück, man reinigt ihn davon durch wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol und Umkrystallisiren, und endlich durch mehrmaliges Pressen zwischen Druckpapier, bis dieses dadurch keinen Fettfleck mehr bekommt.

Die Darstellung des Cocotalgs lässt sich auch vereinfachen, wenn man die Kernmasse auspresst. Zu dem Ende wird dieselbe in Würfelchen geschnitten und mässiger Wärme ausgesetzt, wodurch sie zusammenschrumpft und ihren Wassergehalt verliert, und dann zwischen mässig erwärmten Platten (50°) ausgepresst. Das ausgepresste Fett erstarrt nach einiger Zeit zu einem festen Kuchen, woraus das reine Cocin durch Auflösen in Alkohol, Umkrystallisiren, Pressen u. s. w. in reinem Zustande dargestellt wird.

Durch Auskochen der Kernmasse mit Wasser lässt sich nur wenig Talg aus derselben abscheiden.

Eigenschaften des Cocins.

Im gepressten Zustande bildet das Cocin eine schneeweisse schimmernde, blättrig krystallinische, dem Wallrath im Aeussern ähnliche Masse. Aus seinen Auflösungen in Alkohol krystallisirt es in kleinen nadelförmigen, verzweigten und strahlig gruppirten Prismen. Ich habe bei vielfachen Darstellungen des Cocins keine so grosse Krystalle erhalten, dass ich deren Form hätte genau bestimmen können.

Das spec. Gew. des reinsten Cocins fand ich bei $+ 8^{\circ}$ C. = 0,925.

Das Cocin ist sehr leicht schmelzbar, schon die Handwärme reicht hin, dasselbe völlig flüssig zu machen. Bei 18 bis

20° C. wird es weich und nimmt eine schmierige Beschaffenheit an. Bei 24 bis 25° C. ist es völlig flüssig, dabei farblos und undurchsichtig.

Lässt man zu 30 bis 40° C. erhitztes Cocin erkalten, während ein Thermometer darin steht, so bemerkt man, wenn letztes auf 24° C. gesunken ist, dass auf der Oberfläche des Cocins eine krystallinische Haut sich bildet; indess bleibt fast die ganze Masse noch bei 22 bis 21° C. flüssig. Bei diesem Punkte aber fängt sie an zu erstarren, und in demselben Augenblick wird auch wieder Wärme frei, wodurch das Thermometer constant um 1° C. steigt. Die Masse zeigt nun nichts flüssiges mehr; sie ist durch und durch fest.

Angezündet brennt das Cocin mit heller Flamme.

In einer Retorte erhitzt, kömmt es zum Kochen, es gehen dann dichte weisse Dämpfe über, die sich wie Mehl im Recipienten anlegen. Der flüssige Rückstand in der Retorte ist in diesem ersten Stadium der Destillation nur wenig gefärbt. Das erste Produkt der Destillation hat alle Eigenschaften einer Säure, die derjenigen gleich ist, welche man durch die Verseifung des Cocins erhält. Bei fernerm Erhitzen wird der Rückstand in der Retorte braun, verdickt sich theerartig, wird schwarz und etwas Kohle bleibt zurück. Die Produkte des zweiten Stadiums der trocknen Destillation des Cocins unterscheiden sich wesentlich von dem ersten. Die Dämpfe werden dichter, erfordern eine stärkere Hitze zum Uebertreiben, so dass man sie wie dichte Nebel aus der Retorte in den Recipienten giessen kann, wo sie sogleich zu einer körnigen krystallinischen Masse erstarren. Man unterscheidet bald, wenn die Entwicklung dieses zweiten Produkts der trocknen Destillation beginnt, nicht nur durch den höheren Hitzgrad, den man zur Destillation anwenden muss, sondern auch durch die dichtere Beschaffenheit und das orangefarbene Ansehn der Dämpfe

welches von mit übergehendem Brenzöle herrührt, das anfangs gelblich, dann röthlich und zuletzt schwarzbraun theerartig aussieht.

Die ersten Produkte der trocknen Destillation sind von einem äusserst scharfen penetranten meerrettigartigen Geruch begleitet. Wenn man diese Masse einer Rectification unterwirft, und in verschiedenen Portionen abnimmt, so erhält man anfangs ein flüssiges Oel und später eine erstarrende Masse, die, wie ich bereits oben anführte, Cocinsäure ist. Das Oel lässt sich durch mehrmalige Rectificationen farblos und wasserklar darstellen.

Das scharfe Oel reagirte schwach sauer, es blieb deshalb mit Wasser und kohlensaurem Kalk einige Tage in Berührung, wurde dann abgegossen, mit Chlorcalcium geschüttelt, und einige Zeit stehen gelassen, darauf rectificirt und das Destillat in verschiedenen Portionen abgenommen. Bei diesen Destillationen muss man besonders auf eine starke Abkühlung des Recipienten sehen, weil sonst das scharfe Oel als Dampf entweicht. Die letzten Portionen des Rectificats besitzen keinen merklich scharfen Geruch mehr. Durch wiederholte Rectificationen der beiden ersten Portionen des Destillats, die den scharfen Geruch besaßen, erhielt man endlich ein farbloses wasserklares Oel, von einem so scharfen Geruch, wie das concentrirteste Senfwasser, dass derselbe nicht zu ertragen war.

Durch diese Rectificationen sank das spec. Gewicht von 0,7892 endlich zu 0,781, also einer der leichtesten flüssigen Körper. Die letzten Theile der Rectificationen waren gelblich und bräunlich gefärbt, und setzten kleine körnigte und blättrige Krystalle ab. Die ersten, mehrmals rectificirten, völlig wasserklaren verdampften an der Luft unter Verbreitung des unerträglich scharfen Geruchs vollständig, wie Aether.

Ein Theil des scharfen Oels wurde mit Wasser destillirt, und das Destillat in mehren Portionen aufgefangen, Nr. 1. enthielt auf dem Wasser schwimmendes scharfes Oel, Nr. 2. etwas weniger scharf riechendes Oel, Nr. 3. roch sehr unbedeutend, und Nr. 4. besass den scharfen Geruch gar nicht.

Der Rückstand in der Retorte, welcher aus Wasser bestand, unter welchem eine dunkel gefärbte Substanz abgelagert war, hatte nicht im mindesten mehr den scharfen Geruch. Die Portion Nr. 1. wurde wieder mit Wasser rectificirt und zerfiel wieder in ein zuerst übergehendes scharfes Oel, und das letzte war wieder ohne scharfen Geruch.

Das scharfe Oel löst sich in Wasser nicht auf, merkwürdig aber ist, dass es durch Schütteln mit Wasser einen scharfen Geruch völlig einbüsst. Das Wasser reagirt dann schwach sauer. Wird aber das Oel mit dem Wasser wieder destillirt, so hat erstes seinen scharfen Geruch völlig wieder erhalten.

Ein Theil des scharfen Oels wurde mit Wasser geschüttelt, bis der scharfe Geruch völlig verschwunden war, dann Aetznatron zugesetzt und darauf destillirt. Der erste Theil des Destillats, die grösste Menge des Oels enthaltend, zeigte kaum eine Spur von scharfem Geruch, der folgende Theil roch gar nicht mehr, der Rückstand in der Retorte wurde mit Phosphorsäure gesättigt und dann weiter destillirt. Es ging ein wasserklares, weder scharf riechendes noch sauer reagirendes Destillat über. In dem gelblich gefärbten Rückstande in der Retorte schwammen einzelne gelbliche Flocken.

In absolutem und gewöhnlichem *Aether* löst sich das Oel leicht, in mehr wasserhaltigem nicht. In starkem *Alkohol* ist es löslich, auf Alkohol von 75 $\frac{g}{g}$ schwimmt es, ohne dass sich merklich etwas auflöst.

In *Kalilauge* und *Ammoniakflüssigkeit* löst sich das Oel nicht auf, verliert aber dadurch seinen scharfen Geruch.

Durch concentrirte *Schwefelsäure* wird es nach und nach zum Theil zersetzt und in eine harzige Substanz verwandelt, die von Alkohol von 75 $\frac{g}{g}$ nur in der Wärme aufgenommen wird.

Die nach dem scharfen Oele zunächst übergegangenen Portionen der Rectificate wurden mit kaust. Kali geschüttelt, dann mit rectificirtem Weingeist, und dieser nach einiger Zeit abgegossen, das Oel mit Wasser ausgewaschen, destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, und dann rectificirt. Die erste Hälfte des Rectificats hatte ein spec. Gew. von 0,710 bis $+ 8^{\circ}$ C. Aus einer kleinen Flasche, worin 1 Gramm. sich befand, waren in 2 Stunden 0,03 Gramm. verdunstet. Dieses Oel machte auf Papier einen Fleck, der nach einiger Zeit wieder verschwand, war farblos durchsichtig, breitete sich auf Glas und Porcellan leicht aus. Die letzte Hälfte des Rectificats war ebenfalls farblos und wasserhell, hatte aber ein spec. Gewicht von 0,740.

Diese Rectificate wurden zusammen mit concentr. Schwefelsäure geschüttelt, es bildete sich eine dunkelrothe Masse, von welcher das Oel abgegossen und noch ein paarmal mit Schwefelsäure behandelt wurde. Das Oel wurde dann mit Kalilauge geschüttelt, destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium hingestellt und rectificirt. Die erste Hälfte des Rectificats hatte ein spec. Gew. von 0,732, die andere von 0,715. Schwefelsäure färbte sich jetzt nicht mehr damit.

Dieses Oel besass nicht den mindesten scharfen Geruch; ein Tropfen auf die Handfläche gegossen, verdunstete bald, ein Gefühl von Kälte erregend. Von *absoluto* Aether wurde es leicht aufgenommen; in der dreifachen Menge *absoluten* Alkohol löste es sich völlig auf, setzte man der Auflösung Alkohol von 75 $\frac{g}{g}$ zu, so schied sich ein grosser Theil des Oels wieder aus. *Kalium* behielt darin seine me-

tallische Oberfläche unverändert. *Weisses Wachs* wurde bei sehr schwachem Erwärmen darin aufgelöst, und schied sich beim Erkalten als ein feiner körniger Niederschlag ab, ähnlich wie beim Aether. *Talg* wurde bei gelindem Erwärmen darin aufgelöst; *Mandelöl* und *Terpentinöl* vermischten sich vollständig damit. *Talgsäure* löste sich bei gelinder Wärme reichlich darin auf, und die Lösung gestand beim Erkalten zu einer dicklichen Gallerte. *Benzoessäure* wurde in der Wärme davon aufgelöst, *Bernsteinsäure* aber nicht. *Salzsäure* zeigte keine Wirkung darauf, auch *Salpetersäure* nicht in der Kälte, beim Erhitzen aber fand eine rasche Zersetzung statt. Dieses Oel ist sonach *Eupion*.

Die feste krystallinische Substanz, welche bei der Destillation des Cocotalgs im zweiten Stadium erhalten wird, kann durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkalten in schneeweissen schuppigten Krystallen erhalten werden, zeigt getrocknet einen schwachen Perlmutterglanz, und ist leicht wie *Magnesia*. Auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, macht sie dasselbe roth. *Wasser* wirkt nicht darauf. *Ammoniak* und *kohlensaures Natron* nehmen eine geringe Menge auf, und letztes unter Entweichen von etwas Kohlensäure. *Kau-stisches Kali* wirkt ähnlich; dieselbe Portion der Substanz wurde mehrmals damit behandelt, und in der Alkaliauflösung wurde durch Sättigen mit Säure eine flockige Trübung bewirkt. Der in Alkali ungelöst gebliebene Theil wurde durch Alkohol in der Wärme aufgelöst, und durch Erkalten in schönen weissen perlmutterglänzenden schuppigen Krystallen erhalten, die sich wie *Paraffin* verhielten.

Was das oben bemerkte scharfe Oel anbetrifft, so habe ich den Rest, den ich davon besass, bei Gelegenheit der Versammlung der Naturforscher in Bonn, Herrn Berzelius übergeben, von dem penetranten Geruch dieses Oels haben

sich mehre der damals anwesenden Chemiker überzeugt, und Herr Dr. Gregory erzählte mir, dass er ein ähnliches scharfes Oel als Produkt der trocknen Destillation des Kautschucks erhalten habe. Ich habe eine Menge fetter Körper in dieser Beziehung untersucht und habe bei allen dasselbe scharfe Oel erhalten. Man bekommt aber nur äusserst wenig davon, und durch die vielfachen Rectifikationen, denen man es unterwerfen muss, wird die Ausbeute noch mehr verringert. Ich habe dieses Oel wegen seiner Schärfe damals *Acrol* genannt. Bemerken muss ich aber, dass es mir nach neueren Erfahrungen scheint, dass der scharfe Stoff nicht das Oel selbst ist, sondern dass dieser ein besonderer flüchtiger Stoff zu seyn scheint, der vielleicht mit Aldehyd in Beziehung steht, und dass er nur in dem Oele aufgelöst, aber sehr flüchtig ist. Ein Gläschen mit *Acrol*, mit eingeriebenem Glasstöpsel verschlossen, hatte nach einigen Jahren fast allen Geruch eingebüsst, und das rückständige wasserhelle Oel verhielt sich wesentlich wie Eupion. Nicht nur den scharfen Stoff habe ich bei der Destillation vieler anderer Fette erhalten, sondern auch die übrigen hier erwähnten. Der Gegenstand verdient aber eine ausführliche Untersuchung. Wie dem auch sey, es lässt sich aus dem Vorstehenden folgern, dass man bei der trocknen Destillation des Cocotalgs erhält:

Cocinsäure,
 einen scharfen Stoff (*Acrol*),
 Eupion,
 Paraffin,
 eine feste Säure, die noch näher zu bestimmen ist
 (Thenardsche Fettsäure?).

Ich kehre jetzt zu den übrigen Eigenschaften des Cocins zurück.

In *absoluto* Aether löst sich das Cocin sehr leicht, von

gewöhnlichem Aether aber erfordert es gegen 80 Theile zur Auflösung.

Absoluter Alkohol zeigt bei einer Temp. von 5° C. wenig Wirkung auf das Cocin, beim Erwärmen aber löst er viel davon auf. 1 Th. Cocin erfordert bei 44° C. 8 Th., bei 20° C. aber 24 Th. absol. Alkohol. In *Alkohol von 75 $\frac{9}{10}$* ist das Cocin weit weniger löslich; 1 Th. Cocin erfordert davon bei 55° C. 120 Theile, und bei 15° C. gegen 170 Theile.

Mit warmen *Terpentinöl* und *Mandelöl* vermischt das Cocin sich sehr leicht.

II.

Von der Cocinsäure.

Die eigenthümlichen Eigenschaften des Cocostalg bewogen mich, zu untersuchen, ob derselbe beim Verseifungsprocess eine von den übrigen Talgfelden abweichende Säure bilde, und ob dieselbe vielleicht mit derjenigen identisch seyn könnte, die ich in der Cocosnussschale, als schon gebildet vorhanden, früher gefunden hatte. Die nachfolgenden Versuche werden zeigen, dass es sich also verhält.

Reiner Cocostalg wurde mit der hinreichenden Menge Aetzkalkflüssigkeit zur Bewirkung einer klaren Auflösung gekocht, diese mit Wasser verdünnt und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die gebildete Talgsäure schied sich durch die bei der Zersetzung entstandenen Wärme als eine dickflüssige Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus, die nach dem Erkalten gestand, und nach öfterm Auswaschen und Umschmelzen mit heissem Wasser als ein weisser Kuchen erschien.

Da es bekanntlich sehr schwer hält, Stearin völlig von allem Elain durch Auflösen, Krystallisiren und Pressen zu befreien, und deshalb beim Cocin, und somit auch bei der Cocinsäure leicht eine Spur von Oel und Oelsäure verbleiben

kann, so habe ich bei Darstellung der reinen Säure die Cocostalgsäure stets in Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und dann mit Chlorcalcium gefällt, den cocinsäuren Kalk mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und hierauf mit Alkohol ausgekocht; welcher beim Erkalten eine geringe Menge eines krystallinischen Pulvers absetzte. Die Ablagerung eines solchen Niederschlages erfolgte selbst noch in der vierten Auskochung, und dem Anschein nach nicht weniger reichlich als in der ersten. Dieses Verhalten musste zu der Vermuthung führen, dass der cocinsäure Kalk in Alkohol etwas auflöslich sey, was sich auch in einem desfalls angestellten Versuche erwies, wo eine bestimmte Menge cocinsaurer Kalk in vielen heissem Alkohol nach und nach völlig aufgelöst wurde. Der mit Alkohol einigemal ausgekochte cocinsäure Kalk wurde mit Wasser vermengt und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt; die abgeschiedene Säure durch mehrmaliges Umschmelzen mit warmen Wasser und endlich durch Auflösen in Alkohol und Verdampfen völlig gereinigt.

Eigenschaften der Cocinsäure.

Im reinsten Zustande ist die Cocinsäure völlig weiss. So erhält man sie indess nur durch öfters Auflösen und Auswaschen, in Masse oder zu einem Kuchen geschmolzen behält sie leicht einen Stich ins Gelblichweisse. Von dem Kuchen abgeschabte Späne erscheinen aber völlig weiss, und bei niedriger Temperatur zerrieben, bildet sie auch ein weisses Pulver.

In der talgartigen Masse, wie man die Säure gewöhnlich erhält, bemerkt man keine Krystallisation. Ist die Erstarrung der geschmolzenen Säure indess sehr allmählig erfolgt, so nimmt man auf der Oberfläche eine Neigung zur regelmässigen Bildung wahr; Anlage zu kleinen prismatischen Krystallen. Unter gewissen Umständen aber habe ich die Cocostalgsäure wirklich krystallisirt erhalten. Wenn

man nämlich eine concentrirte Auflösung der Säure in absolutem Alkohol dem freiwilligen Verdunsten überlässt, so nimmt die Masse, wenn sie fast allen Alkohol verloren hat, eine dickliche Beschaffenheit an, und man erkennt dariu deutlich eine krystallinische Bildung. Bringt man von dieser dicklichen Masse etwas in ein Glasröhrchen, und übergiesst sie mit wenig schwachem Alkohol, so fällt sie zu feinen prismatischen Krystallen auseinander.

Aus der Auflösung in Aether scheidet sich die Cocinsäure beim freiwilligen Verdunsten als eine compacte Masse, auf deren Oberfläche man häufig eine feinkörnigte Absonderung wahrnimmt.

In der Erwartung, durch eine allmälige Verdichtung der dampfförmigen Säure eine deutlichere Krystallisation zu erhalten, brachte ich etwas der Säure in ein kleines Kölbchen, das mittelst eines durchbohrten Korks mit

einer Glasröhre in Verbindung stand, die durch eine andere weitere Röhre ging, den Zwischenraum füllt man nach Erforderniss mit Wasser aus. Die nebenstehende Figur verdeutlicht diesen kleinen Sublimationsapparat. Als nach Erhitzen der Säure die Dämpfe in die Röhre traten, verdichteten sie sich daselbst, doch ohne deutliche Spuren von Krystallisation. Die Säure hatte sich in der Röhre theils in rundlichen rosettenartigen Zusammenhäufungen angesetzt, wie sich solche mitunter auf der geschmolzenen und wieder erstarrten Säure finden, theils in feinkörnigten Gruppierungen.

Die Cocinsäure ist sehr leicht schmelzbar. Schon in der Handwärme beginnt sie zu fließen. Bei 20° C. ist sie sehr weich, und wird dann nach und nach dickflüssig; bei 25° ist sie ziemlich dünnflüssig; bei 26° bildet sie eine farblose durchsichtige Flüssigkeit. Hat man die Säure zu 30° C.

und darüber erhitzt, und lässt sie dem Erkalten ausgesetzt, während ein Thermometer hineintaucht, so beobachtet man, dass die Säure gleich unter 25° C. anfängt zu erstarren, bei 24° ist sie mit einer geronnenen Oberfläche bedeckt, bei $23,5^{\circ}$ ist sie wieder völlig fest. Bei niedrigen Temperaturen, beim Gefrierpunkt und 5 bis 8° über denselben, ist sie so hart, dass sie sich pulvern lässt.

Beim Erhitzen auf Platinblech kömmt sie schnell in durchsichtigen Fluss, verdampft in dicken weissen Dämpfen, die sich entzünden, mit heller Flamme brennen, eine unbedeutende Menge einer bräunlichen Masse bleibt zurück, die bei fernerem Erhitzen sich verkohlt; die hinterbliebene Spur von Kohle wird völlig verzehrt.

Beim Erhitzen der Cocinsäure in einem offenen Gefässe steigen bei 108 bis 110° C. feine Nebel darin auf, die bei 120 bis 130° sich sehr vermehren; die Säure verdampft dann ruhig; bei höheren Temperaturen, 180 bis 200° C., färbt sie sich bräunlich, verdampft nicht mehr unzersetzt, denn die Dämpfe, welche sie bei dieser Temp. entwickelt, nehmen eine bräunlich gelbe Farbe an, sind scharf und reizen zum Husten. Sie kocht noch nicht bei 230° C.

Wird die Säure in einer Retorte, die mit Kochsalz gesättigtes Wasser enthält, erhitzt, so bemerkt man auf dem übergegangenen Wasser Oeltröpfchen schwimmen, die sich beim Erkalten verdichten und reine Cocinsäure sind. Wenn man aber die Säure für sich in einer Retorte erhitzt, die in einem Bade von Chlorcalciumlösung steht von 104° C. Temp., so kann man sie stundenlang in dieser Temp. erhalten, es findet kein Ueberdestilliren von Dämpfen statt, nur oben in der Wölbung des Retörtchens bemerkt man einige Tröpfchen der Säure, die beim Erkalten wieder erstarren.

Wird die Cocostalsäure einer trocknen Destillation unterworfen, so gehen erst weisse Dämpfe über, die sich bei

fortschreitender Hitze vermehren, und wie ein Strom feinen Mehls in den Recipienten fallen. Die Säure kommt dann ins Sieden, und wird besonders bei diesem Zeitpunkt zum Theil zersetzt. Die übergehenden Dämpfe sind nicht mehr weiss, sondern gelblich und zuletzt bräunlich, sie sind dann dick und nur durch starkes Erhitzen überzutreiben. Der Rückstand der Säure bräunt sich mehr und mehr, zuletzt bleibt eine unbedeutende Menge Kohle zurück. Nimmt man die Produkte der trocknen Destillation in verschiedenen Zeiträumen ab, so findet man, dass die ersten Destillate, und zwar der grösste Theil der Destillate überhaupt, zu einem völlig weissen Kuchen erstarrt ist, der Cocinsäure ist, die spätern Destillate erstarren zu einer weichen gelblichen, hernach bräunlichen Masse, aus welcher man einen festen krystallinischen Körper und ein völlig wasserklares durchdringend scharf riechendes flüchtiges Oel abscheiden kann, wie bei der trocknen Destillation des Cocostalgs.

Die Cocinsäure ist geruchlos, beim Erhitzen hat sie einen fettartigen, etwas scharfen Geruch. Auf die Zunge gebracht zerfliesst sie sogleich, und ist anfangs milde wie Caobutter, nachher bemerkt man einen etwas stechenden und wenig scharfen Geschmack.

Lackmuspapier wird in der Kälte von der starren Cocinsäure nicht merklich geröthet; in der Wärme aber, wenn die Säure flüssig geworden ist, ist dieses der Fall.

Auch die Auflösung der Säure in Weingeist röthet Lackmuspapier.

Ich habe nicht gefunden, dass die Cocinsäure in *Wasser* löslich ist.

In *absolutem Alkohol* und in *absolutem Aether* ist sie sehr löslich. Bei einer Temp. von 10° C. wird sie in allen Verhältnissen davon aufgenommen. Selbst in *gewöhnlichem Aether* und in *Alkohol von 75 g* ist sie so löslich, dass ich

bei 10° C. die sechsfache Menge ihres Gewichts an Cocostalgsäure und noch mehr in diesen Flüssigkeiten auflösen konnte. Das Volumen der Auflösung vermehrte sich entsprechend durch neue hinzugesetzte Portionen von Säure; es trat aber keine Erstarrung ein, obwohl die Röhren, in welchen diese Versuche angestellt wurden, in kaltem Wasser standen.

Bei niedrigeren Temperaturen findet indess die Auflöslichkeit der Cocinsäure auch in absolutem Alkohol eine Gränze, wie folgende Beobachtung zeigt. Aus einer sehr concentrirten Auflösung von Cocostalgsäure in absolutem Alkohol, die im Februar bei einer Temp. von 0 bis + 3° C. und niedriger im Laboratorio stand, hatte ein Theil Cocinsäure in kleinen körnigt zusammengehäuften Krystallen sich abgeschieden. Ich benutzte dieses, um über die Auflöslichkeit der Cocinsäure in absolutem Alkohol bei jener niedrigeren Temperatur eine Bestimmung zu erhalten. Die über der ausgeschiedenen Säure stehende Flüssigkeit wurde abgegossen und ein Theil derselben verdunstet. 27,7 Gramm. der Auflösung hinterliessen 15,7 Grammen Säure. 1 Theil Cocinsäure erfordert also selbst bei jener niedrigen Temperatur nur 0,77 Theile absoluten Alkohol zur Auflösung.

Die Cocinsäure theilt die Eigenschaften der übrigen Säuren, mit den Basen eine Reihe von Salzen zu bilden. Sie kommt darin mit der Talgsäure, Margarinsäure und den übrigen Fettsäuren überein, dass sie in diesen in einem andern Zustande enthalten ist, als in ihrem freien Zustande. Die freie Säure unterscheidet sich nämlich von der in den cocinsäuren Salzen enthaltenen dadurch, dass sie eine Quantität Wasser enthält, welche zu ihrem Bestande als freie Säure wesentlich ist, und die sie nicht durch Austrocknen verliert, wohl aber in ihren Salzen, wenn diese entwässert werden. Ich werde bei einigen Analysen der

cocostalgsauren Salze die Ermittlung dieser Verhältnisse näher angeben.

III.

Cocinsaure oder cocostalgsaure Salze.

Die cocinsauren Salze sind den talgsauren und margarinsauren Salzen sehr ähnlich, wie sich dieses aus dem Folgenden ergeben wird, und aus der Aehnlichkeit der Cocinsäure mit der Talgsäure und Margarinsäure im Voraus sich erwarten lässt.

Cocinsaures Ammoniak.

Wird Cocinsäure über Quecksilber mit Ammoniakgas abgesperrt, so wird letzteres davon absorbirt.

Wenn man die Säure mit Ammoniakflüssigkeit schüttelt, so wird sie beim Ueberschuss der letztern und bei mittler Temperatur, wenn die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, völlig aufgelöst.

Die filtrirte Auflösung ist wasserklar. Beim Verdunsten in mässiger Wärme hinterlässt sie eine weisse Masse, worin man keine Krystallisation wahrnehmen kann.

Wasser wirkt schon in der Kälte auf diese Seife, doch entsteht keine völlige Auflösung mehr, und wenn man viel Wasser anwendet, so scheiden sich leichte weisse Flocken ab. Die abfiltrirte Auflösung entwickelt durch Kali Ammoniak, und Säuren schlagen Cocinsäure daraus nieder.

Aether und Alkohol lösen das cocinsaure Ammoniak leicht auf, auch Weingeist von 60 g wirkt auflösend darauf.

Wenn eine helle Auflösung der Cocinsäure in Ammoniakflüssigkeit einer niedrigen Temperatur ausgesetzt ist, — 2 bis +5° C., so wird sie nach kurzer Zeit trübe und es bilden sich nach und nach kleine perlgänzende kurze pris-

matische Krystalle darin. Wird die Flüssigkeit auch erst nach mehreren Tagen abfiltrirt, so scheiden sich in der abfiltrirten alkalisch reagirenden Auflösung fortwährend neue Krystalle aus. Die davon abfiltrirte helle Flüssigkeit wird durch Zusatz von vielem Wasser stark getrübt, und beim Schütteln bilden sich darin, bei auffallendem Lichte perl- oder seidenglänzende, Wellen.

Ist das Ammoniaksalz einige Tage auf dem Filter der Luft ausgesetzt gewesen, so reagirt es nicht alkalisch, auch nicht augenblicklich sauer, wenn es aber angefeuchtet einige Zeit auf Lackmuspapier gelegen hat, so ist dieses schwach geröthet. Das krystallisirte saure Salz besitzt einen anfangs milden, nachher scharfen Geschmack, wie die Säure. Mit kaltem Wasser angerührt zerfällt es zu kleinen perlglänzenden Krystallen. In warmen Wasser löst es sich völlig auf, und diese Auflösung wird durch Zusatz von viel kaltem Wasser nur wenig getrübt, erst nach längerer Zeit nimmt die Trübung etwas zu. Wird die Auflösung des Salzes in warmen Wasser einige Zeit gekocht, so wird sie trübe, es entweicht noch Ammoniak, und die Auflösung reagirt schwach sauer.

Schon in mässiger Wärme kommt das Salz in Fluss, und bildet eine helle Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen in einem Kölbchen verdampft es vollständig, es entweicht dabei Ammoniak, und man bemerkt nur einen schwachen brenzlichten Geruch.

Cocinsaures Kali.

Wird die Cocinsäure mit der doppelten oder einfachen Gewichtsmenge Aetzkali und 10 bis 12 Theilen Wasser erhitzt, so erhält man alsbald eine völlige Auflösung, die beim Verdunsten zu einer hellen durchscheinenden leimartigen Masse sich verdickt. Diese Masse bindet eine ziemliche

Menge Wasser, und löst sich bei schwachem Erwärmen in Wasser völlig wieder auf.

Wenn man in eine erhitze Auflösung von kaustischem Kali so lange Cocinsäure trägt, bis das Kali kaum merklich noch vorwaltet, dann die Auflösung abraucht, bis sie zu einer dicklichen Masse geworden ist, und diese zwischen oft zu erneuerndem Fliesspapier stark auspresst, so erhält man ein neutrales cocinsaures Kali. Durch das wiederholte Auspressen wird der schwache Alkaliüberschuss fast vollständig wieder entfernt.

Das Salz in mässiger Wärme getrocknet, ist weiss, lässt sich pulvern, besitzt einen erst milden, nachher eigenthümlich scharfen Geschmack. Bei 100° C. wird es etwas weich, bei 110° ballt es zusammen, bei noch stärkerer Hitze kommt es in Fluss und bildet eine durchsichtige Flüssigkeit; giesst man diese in eine Platinschale aus, so erstarrt sie zu einem gelblichweissen, durchscheinenden Kuchen, der beim Erkalten Risse bekommt, und mit glatter Oberfläche von der Schale sich ablösen lässt. Bei noch stärkerer Hitze wird das Salz zu einer dicken bräunlichen Flüssigkeit, die nach und nach zähe und schwarz wird, es entwickeln sich viele scharfe Dämpfe, die mit starker Flamme brennen, und es bleibt darnach eine aufgeschwollene kohlige Masse zurück.

Wird das Salz in einer Retorte erhitzt, so geht ein Theil Säure unzersetzt über, und unter den Produkten der trocknen Destillation findet sich auch der in Alkohol schwerlösliche krystallisirbare Körper und das scharfe Oel, wie bei der Destillation des Talgs und der Säure.

Mit kaltem Wasser geschüttelt, bildet das cocinsaure Kali eine milchigt trübe stark schäumende Flüssigkeit. Mit 2 bis 6 Wasser erhitzt, erhält man eine völlig klare Auflösung, die beim Erkalten, je nach der Menge des Wassers,

gallertartig gesteht, oder nur weiss getrübt erscheint. Giesst man die heisse Auflösung mit vielem kaltem Wasser zusammen, so entsteht eine mehr oder weniger schleimigte, weisse, trübe Flüssigkeit, worin sich erst nach geraumer Zeit ein Bodensatz bildet, der eine theils körnigte, theils schleimigte Beschaffenheit besitzt. Diese Flüssigkeiten lassen sich nicht durch Papier filtriren, durch dichte Leinwand laufen sie ebenfalls nur langsam ab. Die abgelaufene Flüssigkeit reagirt schwach alkalisch, und enthält auch etwas Salz aufgelöst, denn durch Salzsäure wird eine geringe Quantität Cocinsäure daraus abgeschieden.

In gewöhnlichem und in absolutem Alkohol löst sich das cocinsäure Kali bei geringem Erwärmen reichlich auf. Die Auflösung wird beim Erkalten nur wenig getrübt. Kalter Weingeist wirkt aber weniger auflösend darauf. Aus einer sehr concentrirten heissen Auflösung setzt sich das Salz bei sehr niedrigen Temperaturen, bei $-2-4^{\circ}\text{C.}$, nach und nach in undeutlichen Krystallrinden ab.

Um die Zusammensetzung des neutralen cocinsäuren Kali auszumitteln, wurden 1,237 Grammen desselben in einer Platinschale verbrannt, und der Rückstand durch Schwefelsäure und nachheriges heftiges Glühen in schwefelsaures Kali verwandelt. Die Menge desselben betrug 0,440 Grammen. 100 cocinsäures Kali geben folglich durch Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure 35,56g schwefelsaures Kali *). Das neutrale cocinsäure Kali besteht demnach aus:

Cocinsäure	80,8691
Kali	19,1309
	<hr/> 100.

*) Den sämmtlichen Berechnungen in dieser Abhandlung liegen die in Rose's Handbuche der analytischen Chemie befindlichen Tafeln zum Grunde.

Das Mischungsgewicht der Säure ergibt sich aus dieser Analyse zu 249,3,66.

Ein *doppeltcocinsaures Kali* entsteht sehr leicht auf mehrfache Weise. Wird die Säure mit einem Ueberschuss von Kali und mit 8 bis 10 Theilen Wasser erhitzt, so erhält man eine völlige Auflösung; lässt man einige Theile Wasser verdunsten und nun erkalten, so gesteht das Ganze zu einer weissen dickflüssig schleimigen und undurchsichtigen Masse, von der sich keine helle Flüssigkeit abgiessen lässt. Durch Umrühren der erkaltenden Auflösung tritt dieses Gestehen augenblicklich ein. Wird die weniger verdunstete Auflösung der Ruhe überlassen, so bildet sich eine Haut darüber, und wenn man diese durchbricht, sieht man, dass die Wände und der Boden der Schale mit einer dichten Schicht eines krystallinisch kuglicht zusammengehäuften Salzes bedeckt sind. Man giesst die alkalische Flüssigkeit schnell davon ab; sie gesteht meist sogleich zu einer weissen schleimigen Masse. Das auskrystallisirte Salz wird zwischen oft erneuertem Papier gepresst, in Weingeist aufgelöst und bis zur Trockne des Rückstandes die Flüssigkeit verdunstet. Man erhält eine Seife, die keine eigentliche Krystallisation darbietet, auf deren Oberfläche man jedoch körnigte Zusammenhäufungen bemerkt.

Ich hielt anfangs dafür, dass dieses Salz, welches sich aus einer alkalischen concentrirten Auflösung ausgeschieden hatte, ein neutrales Salz sey, wie nach Chevreul auf diese Weise ein neutrales talgsaures Kali erhalten wird, und glaubte, neutrales cocinsaures Kali durch die Behandlung mit Weingeist u. s. w. in reinsten Zustande erhalten zu haben. Die Untersuchung seiner Eigenschaften aber, und noch mehr die damit angestellte Analyse überzeugten mich, dass das auskrystallisirte Salz ein doppelt concinsaures Kali sey.

Durch Trocknen in mässiger Wärme, bei 30 bis 40° C.,

wird dieses Salz weiss und undurchsichtig und lässt sich zerreiben. In einer Wärme zwischen 50 und 60° C. wird es weich und teigig, zwischen 60 und 70° nimmt es die Consistenz einer Salbe an, zwischen 90 und 100° ist es einem dicken Linimente ähnlich, bei 110° ist es nicht merklich dünnflüssiger, stösst aber einen fettigen Geruch aus. In grösserer Hitze wird es zersetzt, bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die sich schwärzt, theerartig wird, viele entzündliche Dämpfe ausstösst, und nach deren Aufhören eine reichliche kohlige Masse hinterlässt.

Lässt man das bei etwas über 100° C. erhitzte Salz erkalten, so erstarrt es zu einer gelblichweissen, an den Rändern durchscheinenden Masse, die beim Erkalten rissig wird und leicht von den Wänden der Platinschale abspringt. Durch Benetzen mit wenig Wasser wird dieses Salz wieder weiss und undurchsichtig.

Alkohol von 95% hat in der Kälte keine merkliche Wirkung auf dieses Salz; bei 30° C. aber löst er dasselbe leicht auf. Mit 2 bis 3 Theilen heissem Alkohol bereitet, bildet die Lösung eine schöne durchsichtige gallertartige Masse, so klar wie Wasser, nach mehren Tagen zeigen sich darin festere Körnchen, die aber nichts an Durchsichtigkeit verloren haben. Aus einer hinreichend verdünnten Auflösung dieses Salzes in Alkohol scheidet sich beim Erkalten nichts ab, wenn die Auflösung aber bis zu einem gewissen Punkte concentrirt ist, so bilden sich darin krystallinische Ausscheidungen.

Von Alkohol von 75% wird das Salz nicht so leicht aufgenommen. Mit 4 bis 8 Theilen dieses Alkohols entsteht in der Wärme eine völlige Auflösung, beim Erkalten gesteht sie zu einer opaken weissen Masse. Ist die Auflösung mit noch mehr Alkohol bereitet, so scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten das Salz krystallinisch aus.

Durch das Verdünnen der alkoholischen Lösung des Salzes mit vielem Wasser wird sie erst milchigt getrübt, nach einigen Minuten aber wird sie zu einer dicklichen weissen Flüssigkeit, worin eine feinkörnigte Masse reichlich vertheilt ist. Mit kaltem Wasser bildet das doppelt cocinsaure Kali eine stark schäumende trübe weisse Flüssigkeit, mit warmen Wasser giebt es eine völlig klare Auflösung, die beim Erkalten mehr oder weniger gallertartig wird.

Behufs der Analyse wurden 1,970 Grammen dieses Salzes in einem Cylinder in warmen Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und von der ausgeschiedenen Säure getrennt. Die Auflösung in einem Porcellantiegel verdunstet hinterliess Chlorkalium, dessen Menge 0,350 Gramm. betrug. Hiernach enthält das Salz:

Cocinsäure	88,7619
Kali	<u>11,2381</u>
	100.

Neutrales cocinsaures Kali wurde mit vielem Wasser geschüttelt, auf ein loses Filter gegeben und ein anhaltender Strom Wasser darauf geleitet; die ablaufende Flüssigkeit reagierte anfangs alkalisch. Das unlösliche Salz wurde getrocknet, einige Zeit bei 110° C. in Fluss erhalten und zur Erforschung seiner Zusammensetzung analysirt.

1,216 Gramm. verbrannt, lieferten 0,204 kohlen-saures Kali. Hiernach enthält dieses Salz:

Cocinsäure	88,597
Kali	<u>11,403</u>
	100.

Eine Portion des Salzes wurde in Alkohol durch Erwärmen aufgelöst und die Auflösung zum Erkalten hingestellt. Sie überzog sich nach einiger Zeit mit einer Krystallrinde und es schied sich ein in zarten Spiesschen und Blättchen krystallisirtes Salz darin ab. Die davon abfiltrirte Auflösung

setzt in einem offenen Glase bei 6 - 8° C. noch fortwährend etwas Salz ab. Auf dem Filter gesammelt und an der Luft getrocknet, bildet es eine zusammenhängende, weisse, etwas schimmernde Masse, die vom Papier leicht sich absondern lässt.

Im lufttrocknem Zustande enthält dieses Salz 5 Procent Wasser. Bei der Temperatur des kochenden Wassers, und besonders wenn man den Dämpfen eine schwache Spannung giebt, ist es dickflüssig und verliert jenen Wassergehalt. Wird das geschmolzene Salz zerrieben und an die Luft gestellt, so zieht es jenen Wassergehalt völlig wieder an.

Ich habe von diesem Salze mehrer Analysen angestellt mittelst Verbrennen einer bestimmten Menge des entwässerten Salzes und aus dem resultirenden kohlensauren Kali den Kaligehalt berechnet. Es lieferten:

I.	1,612 Gram.	0,250	kohlens. Kali
II.	0,970 —	0,146	— —
III.	1,010 —	0,152	— —

Diese Analysen geben für die Zusammensetzung des doppelt cocinsäuren Kali:

	I.	II.	III.
Cocinsäure . . .	89,4396	89,7617	89,7529
Kali	10,5604	10,2383	10,2417
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>

2,330 Gramm. des entwässerten Salzes wurden in warmes Wasser gegeben und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Aus der von der ausgeschiedenen Cocinsäure getrennten Flüssigkeit wurden 0,385 Gramm. Chlorkalium erhalten. Diese Analyse giebt:

Cocinsäure	89,5475
Kali	10,4525
	<u>100.</u>

Das Mittel dieser vier Analysen ist:

Cocinsäure	89,5995
Kali	10,4005
	<u>100.</u>

Wenn das Mischungsgewicht des Kali zu 589,916 ange-

nommen wird, so wird sich das Mischungsgewicht der Cocinsäure ergeben zu $\frac{5082,032}{2} = 2541,016$.

Diese Zahl ist um ein Geringes von der aus dem neutralen Salze erhaltenen Bestimmung verschieden, wo das Mischungsgewicht der Säure etwas kleiner ausfällt. Eben so ist es der Fall mit den beiden Analysen des doppelt cocinsauren Kali, die zuerst angeführt worden sind, wobei noch etwas neutrales Salz sich befinden konnte. Der Grund dieser Differenzen liegt wohl darin, dass das zu diesen Analysen verbrauchte Salz, noch einen Rückhalt von Kali enthielt, was bei den letzten Analysen des sauren Salzes, zu welchen ein aus Alkohol krystallisirtes Salz genommen wurde, welches sich frei von anhängendem Alkali fand, nicht der Fall war. Durch die auf diese Weise herbeigeführte geringe Vergrößerung des Alkaligehaltes musste das Mischungsgewicht der Säure um einen entsprechenden Theil verringert werden.

Es wurde, dieses näher zu prüfen, neutrales cocinsaures Kali in warmen Alkohol aufgelöst und filtrirt. Die Auflösung stand mehre Tage in einem offenen Cylinder bei einer Temperatur, die theils mehre Grade unter 0, theils nur wenig Grade darüber war. Das Salz schied sich in undeutlichen Krystallrinden aus. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, und vom Wasser befreiet. 0,982 Gramm. des wasserleeren Salzes wurden mit Essigsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Cocinsäure wurde durch Umschmelzen mit warmen Wasser gereinigt. Ihr Gewicht betrug 0,850 Gramm. Dieses macht 86,55 Procent.

Die essigsauren Flüssigkeiten wurden verdunstet, und der Rückstand mit Schwefelsäure gebrannt. Es wurden jetzt 0,338 Gramm. schwefelsaures Kali erhalten.

Die Zusammensetzung des neutralen cocinsauren Kali ist nach dieser Analyse mithin:

Cocinsäure . . .	81,3917
Kali	18,6093
	<hr/> 100.

Die Säure im Salze gebunden, beträgt 81,3917 Procent, daraus isolirt dargestellt aber 86,550 Procent. Sie bindet bei ihrem Uebergange in den freien Zustand mithin 5,16 Wasser. Hiernach würden 100 wasserfreier Säure, wie sie in den cocinsäuren Salzen existirt, als freie Säure 6,4 Theile Wasser aufnehmen.

Das Mischungsgewicht der Säure würde hiernach 2579,44 seyn.

Um zu versuchen, ob das saure cocinsaure Kali durch ferneres Behandeln mit Wasser noch mehr Alkali verlieren, und wie das talgsaure Kali auch ein dreifach saures Salz bilden könne, wurde eine Portion doppelt cocinsaures Kali mit aufströmenden kaltem Wasser auf einem losen Filter erhalten, unter öftern Umrühren des Filterinhaltes. Das Salz wurde darauf getrocknet und einige Zeit bei 110° C. Wärme in Fluss erhalten. 0,868 Grammen des wasserleeren Salzes lieferten durch Verbrennen 0,100 Gramm. kohlen-saures Kali. Die analysirte Verbindung enthielt mithin:

Cocinsäure . . .	92,1551
Kali	7,8449
	<hr/> 100.

Es hatte sich also wirklich dreifach cocinsaures Kali gebildet, welches indessen, wie die Analyse ergiebt, noch etwas doppelt cocinsaures Kali enthielt.

Cocinsaures Natron.

Das cocinsaure Natron wurde mittelst der Säure, Natronhydrat und kochendem Wasser dargestellt, wie das cocinsaure Kali. Es wurde zwischen Papier ausgepresst, in Weingeist aufgelöst und verdunstet.

Es bildet eine harte, feste, weisse Seife. Bei der Tem-

peratur des kochenden Wassers wird dieses Salz nicht dickflüssig, sondern nur etwas weich; auch verliert es bei dieser Temperatur nicht leicht seinen ganzen Wassergehalt, sondern erst bei 115 bis 120° C. In noch höheren Temperaturen wird es dickflüssig, bräunt sich, wird endlich schwarz wie dicker Theer und stösst dabei viele entzündliche Dämpfe aus; die hinterbliebene Kohle ist schwierig einzuäschern.

In absolutem Alkohol löst sich das cocinsaurer Natron leicht bei geringer Wärme. Die Lösung in 2 bis 3 Theilen Alkohol bildet nach dem Erkalten eine schöne transparente Gallerte. Durch Zusatz von noch einigen Theilen Alkohol erhält man bei gelinder Wärme eine völlige Auflösung, die beim Erkalten klar bleibt.

Eine concentrirte Auflösung des Salzes in heissem Alkohol von 75 $\frac{8}{10}$ wurde dem Erkalten überlassen. Bei 25° C. wurde sie trübe. 15,0 Gramm. dieser Auflösung wurden verdunstet. Auf der Oberfläche bildete sich ein Häutchen, nach und nach eine flockigte Absonderung, darauf eine körnigte Krystallisation, zuletzt wurde das Ganze zu einer weissen opaken Seife, welche bei geringer Wärme schmolz, durchsichtig wurde und dann zu einer emailartigen, harten Seife austrocknete, deren Menge 1,8 Gram. wog. Bei 25° C. löst sich also 1 Theil dieser Seife in 7,4 Theilen Alkohol von 75 $\frac{8}{10}$.

Durch Kochen des cocinsaurer Natrons mit 4 bis 8 Theilen Wasser, erhält man eine klare Auflösung, die beim Erkalten gelatinirt. Kocht man das Salz mit vielem Wasser, so wird die Lösung beim Erkalten trübe, und es scheiden sich Flocken darin ab, die doppelt cocinsaurer Natron sind.

Durch Schütteln des Salzes mit vielem kaltem Wasser erhält man eine stark schäumende, milchigt trübe, schleimige Flüssigkeit, die sich auch nach mehren Wochen nicht auf-

hellt, und nach und nach einen weissen, feinen etwas schleimigten Bodensatz absetzt. -

I. 4,555 Gramm. cocinsaures Natron, die mehre Tage im Wasserbade erhitzt worden waren, verloren durch ferneres Erwärmen im Sandbade, so dass keine Zersetzung eintrat, noch 0,141 Gramm. 100 Theile cocinsaures Natron, bei 100° C. erwärmt, enthalten folglich noch $3,09 \frac{1}{2}$ Wasser. Die übrig gebliebenen 4,414 Gramm. des Salzes wurden in einem Cylinder mit Wasser erwärmt, und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure schwamm als ein flüssiges Oel oben auf. Nach dem Erstarren wurde die darunter stehende Flüssigkeit ausgegossen, die Säure durch wiederholtes Schmelzen und Auswaschen in demselben Cylinder gereinigt und dieser bis zur Entfernung alles anhängenden Wassers erhitzt. Das Gewicht der reinen Säure betrug 3,990 Gramm. Aus 100 Theilen Salz wurden mithin 94,97 Procent freier Säure erhalten.

Die sämmtlichen salzsauren Flüssigkeiten wurden verdunstet, und lieferten 1,089 Gramm. Chlornatrium.

Diese Analyse ergiebt für die Zusammensetzung des Salzes:

Cocinsäure . . .	86,86
Natron . . .	13,14
	<hr/>
	100.

II. 1,450 Gramm. wasserleeres cocinsaures Natron wurden wie bei der vorigen Analyse zersetzt, nur mit dem Unterschiede, dass statt Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure genommen wurde. Das erhaltene schwefelsaure Natron wog 0,445 Gramm. Hiernach enthält das Salz:

Cocinsäure . . .	86,552
Natron . . .	13,448
	<hr/>
	100.

III. Eine dritte Analyse des Salzes wurde durch Verbrennen desselben veranstaltet. 1,752 Gramm. lieferten da-

durch 0,395 Gramm. kohlensaures Natron. Diese Analyse ergibt mithin:

Cocinsäure . . .	86,7941
Natron . . .	<u>13,2059</u>
	100.

Nach dem Mittel der drei vorstehenden Analysen ist die Zusammensetzung des Salzes:

Cocinsäure . . .	86,7354
Natron . . .	<u>13,2646</u>
	100.

Das Mischungsgewicht des Natrons zu 390,897 angenommen, resultirt für das der Cocinsäure die Zahl 2555,93.

Der Gehalt des cocinsauren Natrons an Säure beträgt nach der I. Analyse 86,86 Procent, die Menge der daraus dargestellten freien Säure aber ist 94,97. Die Säure hatte mithin bei ihrem Uebergange aus dem Salzzustande in den der freien Säure 8,11 Theile Wasser gebunden.

Das saure cocinsaure Natron verhält sich dem sauren cocinsaurem Kali sehr ähnlich.

Cocinsaurer Kalk.

Der cocinsaure Kalk wurde dargestellt durch Vermischen einer Lösung von cocinsaurem Ammoniak mit einer Lösung von Chlorcalcium.

Es entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher beim Trocknen unter einer Klocke über Schwefelsäure, oder in sehr mässiger Wärme eine leicht zerreibliche, leichte Substanz bildet, wie Magnesia.

Das lufttrockne Salz verliert bei einer höheren Wärme noch etwas Wasser und backt zusammen. An der Luft zieht es diesen Wassergehalt nach und nach völlig wieder an. 0,220 Gramm. des Salzes, bei einer Wärme von 50 bis 80° C. getrocknet, verloren durch Erhitzen im Wasserdampfbade, wenn man den Dämpfen eine gelinde Spannung gab,

noch 0,007 Gramm. Das Salz wurde dadurch weich und kam in dicklichen Fluss. Beim Erkalten erschien es etwas gelblich, ohne zersetzt zu seyn; dann der Luft ausgesetzt, zog es den Wasserverlust völlig wieder an, verlor dabei die gelbliche Farbe, und erschien weiss wie zuvor.

Bei einer Wärme von 115 bis 120° C. wird das Salz schnell weich, ballt zusammen, wird dickflüssig und bei vorsichtigem Erhitzen kann man es lange in diesem seifenleimähnlichen Zustande erhalten, ohne dass es zersetzt wird. In einer Kugel erhitzt, kömmt es in Fluss und dann in Kochen, stösst hiernach viele weisse, scharfe, entzündliche Dämpfe aus und giebt bei der trocknen Destillation dieselben Produkte wie das cocinsäure Kali.

In Wasser ist dieses Salz nicht ganz unlöslich. 23 Gramm. einer mit kochendem Wasser bereiteten Auflösung gaben nach Verdampfen 0,020 Gramm. Rückstand. 100 kochenden Wassers nehmen also ungefähr 0,090 des Salzes auf.

Auch absoluter Alkohol wirkt auflösend auf dieses Salz. Eine Auflösung des Salzes in Alkohol von 95 $\frac{2}{3}$, die 40° C. Temp. hatte, wurde verdunstet. 8,420 Gramm. dieser Auflösung hinterliessen dadurch 0,050 Gramm., so dass 100 Alkohol 0,51 des Salzes aufnehmen. Eine höhere Temp. scheint die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol nicht merklich zu befördern, denn eine Auflösung von 50° C. gab fast dasselbe Resultat als das eben angeführte. Ich habe mich überzeugt, dass das aufgelöste Salz nicht etwa von einem geringen Antheile ölsauren Kalk herrührte, denn das aufgelöste Salz gab durch Zersetzen feste Cocostalgsäure.

Ich habe mehrere Analysen von cocinsäurem Kalk durch Verbrennen desselben angestellt. Es ist bekannt, wie schwierig es ist, und wie lange es dauert, ein Salz mit einer kohlenstoffreichen organischen Säure so zu erhitzen, dass der Kohlenstoff derselben völlig zerstört wird. Ich setzte daher

einen Apparat zusammen, der wesentlich auf den von Brunner gegründet ist, den dieser Gelehrte bei seinen Untersuchungen über den Wassergehalt der Luft anwandte.

In die Glaskugel *a* wird das zu verbrennende Salz gegeben, und erst darin mittelst einer Weingeistlampe erhitzt, bis die Säure verkohlt ist. Alsdann werden die an der Kugel befindlichen Seitenröhren mit dem Rohre *b* mittelst eines durchbohrten Korks verbunden. Dieses Rohr ist mit Chlorcalciumstückchen angefüllt, und auf der andern Seite mit dem Rohre *c*, in welchem sich Aetzkalkhydrat befindet.

Die tubulirte Flasche *d* ist unten mit einem Schraubenhahn versehen; sie wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt und durch eine rechtwinklicht gebogene Röhre mit dem Apparate in Verbindung gebracht. Die Kugel wird nun allmählig erhitzt, indem man zugleich den Hahn der Wasserflasche öffnet, und so bewirkt, dass mit dem Ausfließen des Wassers ein Luftstrom über die in der Kugel erhitzte Substanz geführt wird. Die Verbrennung geht jetzt rasch und vollständig vor sich. Je nachdem man den Hahn der Wasserflasche mehr oder weniger aufschraubt, kann man einen stärkeren oder schwächeren Luftstrom über die zu verbrennenden Substanzen leiten.

Der cocinsäure Kalk auf diese Weise verbrannt, lieferte :

I.	1,172	Grm.	cocins.	Kalk	0,241	Grm.	kohlens.	Kalk
II.	0,922	—	—	—	0,195	—	—	—
III.	0,426	—	—	—	0,090	—	—	—

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist hiernach :

	I.	II.	III.
Cocinsäure . . .	88,4246	88,0943	88,1072
Kalk . . .	11,5754	11,9052	11,8928
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Das Mittel dieser Analysen würde geben :

Cocinsäure . . .	88,2085
Kalk . . .	11,7915
	<u>100.</u>

Nach dem Mittel dieser Analysen ergibt sich das Mischungsgewicht der Säure zu 2671,735. Nimmt man die zweite Analyse allein, nach welcher der grösste Kalkgehalt gefunden wurde, so würde es 2634,34 seyn.

IV. Dieses Resultat weicht zu sehr von den übrigen Analysen der Kali- und Natronsalze ab, selbst wenn man die Analysen nimmt, welche den grössten Kalkgehalt giebt, als dass ich die Sache hätte können beruhen lassen. Die Versuche waren, bei der so einfachen Procedur, mit der möglichsten Sorgfalt ausgeführt, so dass der Unterschied nicht in einem Fehler dieserhalb liegen konnte. Die Ursache fand sich aber bald, als ich den verbrannten Kalk in der Röhre näher untersuchte. Mit Wasser behandelt, gab derselbe eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bei dem kohlensauren Kalk befand sich demnach noch etwas freier oder Aetzkalk.

Zur näheren Prüfung dieses Umstandes wurden 0,483 Gramm. cocinsaurer Kalk in dem Apparate verbrannt und 0,10 Gramm. Rückstand erhalten, ein Resultat was, wie man sieht, mit den drei ersten Analysen übereinstimmt. Die Röhre mit der Kugel wurde jetzt in einen weitem Cy-

linder gestellt, mit schwefelsaurem Wasser gefüllt und erwärmt. Die Flüssigkeiten wurden in einer Platinschale verdunstet und der Rückstand darin geglühet. Es wurden 0,140 Gramm. schwefelsaurer Kalk erhalten. Hiernach ist die Zusammensetzung dieses Salzes:

Cocinsäure	87,8679
Kalk	12,1381
	<hr/> 100.

Bei sehr kohlenstoffhaltigen Säuren wird also wahrscheinlich ein Theil des kohlensauren Kalks, worin das organische Salz anfangs verwandelt worden ist, durch theilweise Bildung von Kohlenoxydgas mittelst des Kohlenrückstandes, der sich noch bei der gebrannten Masse befindet, in etwas seiner Kohlensäure wieder beraubt.

V. Ich versuchte zur Erleichterung der Operation den Weg, dass ich über den weissgebrannten Rückstand in der Kugel einen Strom von salzsaurem Gas leitete, der zuvor durch eine Röhre mit Chlorcalcium ging. Der Versuch gab aber kein Resultat, was merklich von dem der ersten Analysen differirte, wie lange ich auch das salzsaure Gas auf diese Weise durchströmen liess. Der kohlensaure Kalk blieb fast gänzlich ungeändert, ohne Zweifel lag der Grund dieses Umstandes nur darin, dass der kohlensaure Kalk und das salzsaure Gas trocken waren. Diese Erfahrung stimmt ganz mit denen überein, die Pelouze über die Wirksamkeit des Wassers bei chemischen Verbindungen bekannt gemacht hat. Man könnte nun zwar feuchtes salzsaures Gas durch die Kugel leiten; doch ist es mir zweckmässiger vorgekommen, den Rückstand in der Kugel auf die in IV. bemerkte Weise zu behandeln. Ich brachte daher die Röhre mit der Kugel in einen schmalen Cylinder, löste ihren Inhalt in salzsaurem Wasser auf, verdampfte die Auflösung in einem Porcellan-tiegelchen und glühte den Rückstand von Chlorcalcium.

Auf diese Weise lieferten:

0,797 cocins. Kalk 0,193 Chlorcalcium.

Hiernach enthält der cocinsaure Kalk:

Cocinsäure	87,7013
Kalk	12,2987
	<hr/> 100.

Bei einer wiederholten Analyse wurden erhalten:

Cocinsäure	87,7641
Kalk	12,2359
	<hr/> 100.

Das Mittel dieser drei Analysen giebt:

Cocinsäure	87,7791
Kalk	12,2209
	<hr/> 100.

Die Berechnung des Mischungsgewichts der Säure hieraus giebt dafür die Zahl 2556,396.

Cocinsaurer Baryt.

Der cocinsaure Baryt wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Kalksalz.

Ueber Schwefelsäure oder unter der Luftpumpe getrocknet, stellt er eine weisse zerreibliche Masse dar.

In der Siedhitze des Wassers wird er weich und dickflüssig und verhält sich eben so wie das Kalksalz unter denselben Umständen.

In Alkohol ist der cocinsaure Baryt nicht unlöslich. 9,26 Gramm. einer Auflösung in Alkohol von 95 %, die eine Temp. von 40° C. hatte, hinterliessen beim Verdunsten 0,012 Gramm. Rückstand. 100 Auflösung enthalten mithin 1,112 Salz aufgelöst.

Eine gewogene Menge des Barytsalzes wurde in dem beim cocinsaurem Kalk beschriebenen Apparate verbrannt, und der Rückstand einige Zeit mit einem durch die Kugel geleiteten Strom von feuchter Kohlensäure in Berührung

gelassen. Nachher wurde die Kugel wieder erhitzt. Auf diese Weise gaben:

I.	0,570 Grm. cocins.	Baryt	0,199 Grm. kohle. Baryt
II.	0,318 — — —	—	0,111 — — —

Die Zusammensetzung des cocinsäuren Baryts ist hier-
nach:

	I.	II.
Cocinsäure . . .	72,9231	72,9202
Baryt . . .	27,0869	27,0798
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

In einem andern Versuche, wo das Barytsalz in dem Apparate verbrannt worden war, ohne dass nachher Koh-
lensäure durchgeleitet wurde, fand sich bei dem kohlen-
sauren Baryt ätzender Baryt. 0,410 Gramm. des Salzes gaben
nur 0,165 Gramm. Rückstand.

Ich stellte noch zwei Analysen dieses Salzes an, wobei
der Rückstand des in dem Apparate verbrannten Salzes mit
Schwefelsäure behandelt wurde. Bei diesen Versuchen lie-
fert:

I.	0,756 Grm. cocins. Baryt	0,317 Grm. schwefels. Baryt
II.	2,110 — — —	0,880 — — —

Nach diesen Bestimmungen enthält das Barytsalz:

	I.	II.
Cocinsäure . . .	72,6982	72,6285
Baryt . . .	27,3018	27,3715
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Das Mittel dieser Analysen giebt:

Baryt	27,210
Cocinsäure	72,890
	<u>100.</u>

Das Mischungsgewicht der Säure berechnet sich hier-
nach zu 2560,066.

Cocinsaurer Strontian.

Dieses Salz wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie

das vorige. Beide stimmen in ihren Eigenschaften so sehr mit einander überein, dass ich bei Aufzählung derselben mich nicht aufhalten werde, sondern sogleich die Analyse des Salzes mittheile.

I. Es lieferten 0,259 Gramm. cocinsaurer Strontian durch Verbrennen und nachheriges Erhitzen des Rückstandes in einer kohlensauen Atmosphäre in dem oben beschriebenen Apparate 0,075 kohlensauen Strontian.

II. 0,510 cocinsaurer Strontian, erst verbrannt und dann mit Salzsäure behandelt, gaben 0,162 Gramm. Chlorstrontium, nach dem Ausglühen. Nach dieser Analyse enthält der cocinsaurer Strontian 20,5133 Procent Strontian. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist demnach:

	I.	II.
Cocinsäure . . .	79,708	79,4867
Strontian . . .	20,292	20,5133
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Das Mittel beider Analysen giebt: -

Cocinsäure . . .	79,5974
Strontian . . .	20,4026
	<u>100.</u>

Das Mischungsgewicht der Säure berechnet sich folglich zu 2525,276 *).

*) Die Kohle der Salze der Cocinsäure mit Baryt, Strontian und Kalk verbrannte in dem durch die Kugel des Apparates strömenden Luftzuge sehr bald. Die Kohle des Kalisalzes habe ich indess kaum völlig darin verbrennen können, sie ist sehr fest und dicht. Ich habe in diesem Falle wohl trocknes Sauerstoffgas, aus chlorsaurem Kali entwickelt, darüber geleitet, es entstanden dabei aber oft heftige Explosionen. Die Verbrennung wird befördert, wenn man in die Kugel, nachdem das Salz darin abgewogen ist, frisch ausgeglühete Porcellanstückchen bringt, ohngefähr von der Grösse eines Pfefferkorns, und durch Drehen der Kugel in dem Salzpulver vertheilt.

Cocinsaure Bittererde.

Dieses Salz wird durch Zersetzen von schwefelsaurer Bittererde mit cocinsaurem Ammoniak erhalten. Bei mässiger Wärme oder über Schwefelsäure getrocknet, erscheint es als eine sehr voluminöse, zarte, leichte Masse, die ein schneeweisses Pulver giebt, und in Alkohol etwas löslich ist, in heissem jedoch mehr als in kaltem; die heiss filtrirte Lösung wird beim Erkalten getrübt.

Cocinsaures Bleioxyd.

Eine Auflösung von Bleisalpeter wurde mit einer warmen Auflösung von neutralem cocinsäuren Natron gefällt. Der entstandene weisse Niederschlag war sehr voluminös. Durch Trocknen in mässiger Wärme oder über Schwefelsäure stellt er eine zerreibliche Masse dar, die ein weisses Pulver giebt.

Schon in der Siedhitze des Wassers, und besonders wenn man den Dämpfen eine gelinde Spannung giebt, wird das cocinsaure Bleioxyd weich und nach und nach wie dickflüssiger Zuckersyrup. Beim Erkalten gesteht es zu einer weisslichten, durchscheinenden, wenig schimmernden Masse, die sich etwas schwierig pulvern lässt, und in diesem Zustande in Wasser verbreitet, nach mehren Wochen ihre weisse Farbe und Undurchsichtigkeit wieder erhält.

Bei einer Temperatur von 130 bis 140° C. wird das Salz dünnflüssiger, färbt sich ins bräunlichte und wird zersetzt. Nimmt man es jetzt vom Feuer, so erstarrt es zu einer durchscheinenden bräunlichgelben Masse, die beim Erkalten reisst, und von den Wänden des Schälchens leicht sich ablöst. Wenn man diese Masse in Wasser verbreitet und durch Essigsäure zersetzt, so erhält man daraus eine hellbräunliche Säure, welche bei der Temperatur, bei welcher die Cocinsäure längst fest geworden ist, noch flüssig bleibt. Selbst bei + 5° C. ist sie nur zu einem kleinen Theil

erstarrt, das meiste lässt sich noch als eine bräunliche ölige Flüssigkeit abgiessen. Der davon getrennte erstarrte Theil kann aber als weisse Cocinsäure wieder dargestellt werden.

In höheren Temperaturen wird das Salz zersetzt; es bildet eine schwarze dicke Flüssigkeit, giebt viele entzündliche Dämpfe aus und verbrennt.

Kochender Alkohol löst das cocinsaure Bleioxyd reichlich auf. Beim Erkalten aber fällt der grösste Theil aus der filtrirten Auflösung in sehr voluminösen weissen flockigten Zusammenhäufungen nieder.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes habe ich folgende Versuche gemacht. Es diente dazu Salz, welches durch Auflösen in Alkohol u. s. w. erhalten war.

I. 3,050 Gramm. cocinsaures Bleioxyd wurden in Alkohol gelöst, und die Auflösung mit Schwefelsäure zersetzt. Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wurde mit Spiritus ausgewaschen. Die Menge desselben betrug 1,429 Gramm. Hiernach enthält das Salz:

Cocinsäure . . .	65,5343
Bleioxyd . . .	34,4657
	<hr/> 100.

II. 1,056 Gramm. des Bleisalzes wurden verbrannt, und der Rückstand durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Es wurden davon 0,505 Gramm. schwefelsaures Bleioxyd erhalten. Dieses giebt:

Cocinsäure . . .	64,8218
Bleioxyd . . .	35,1782
	<hr/> 100.

III. 1,660 Gramm. cocinsaures Bleioxyd wurden in Wasser verbreitet und mit Essigsäure zersetzt. Es wurden erhalten 1,15 Gramm. Cocinsäure. Die essigsauren Flüssigkeiten liess ich verdunsten und zerlegte den Rückstand durch Brennen mit Schwefelsäure. Das Resultat waren 0,794

Grammen schwefelsaures Bleioxyd. Diese Analyse ergibt folglich :

Cocinsäure . . .	64,8233
Bleioxyd . . .	35,1767
	<hr/> 100.

Nach dem Mittel der beiden letzten, am meisten zusammenstimmenden Analysen ist das Mischungsgewicht der Cocinsäure 2569,01.

Die dritte Analyse zeigt in dem Salze 64,823 Procent Säure an. Die aus dem Salze isolirte Säure beträgt 69,277 Procent, sie hat also beim Uebergang in den freien Zustand 4,454 Theile Wasser aufgenommen. 100 Säure verbinden sich unter diesem Umstande folglich mit 6,871 Theilen Wasser.

Ein *basisches cocinsaures Bleioxyd* erhält man durch Fällen von Bleiessig mit cocinsaurem Kali. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der schwerer und dichter ist als beim neutralen Bleisalz. In der Siedhitze des Wassers wird das basische cocinsäure Bleioxyd weich, und bei etwas stärkerer Hitze zu einer durchsichtigen gelblichten Masse. In Alkohol ist es schwerlöslicher als das neutrale Salz. Es erfordert von kochendem Alkohol 67 Theile zur Auflösung; beim Erkalten trübt sich die Auflösung.

Cocinsaures Silberoxyd.

In der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde bringt neutrales cocinsaures Kali einen käsigen voluminösen Niederschlag hervor, von weisser Farbe. Durch Einwirkung des Lichts färbt sich derselbe auf dem Filter schon etwas ins Röthliche.

Unter Abhaltung des Lichts lässt sich der Niederschlag über Schwefelsäure unzersetzt trocknen. In der Siedhitze des Wassers wird er weich und kömmt stellenweise in dicklichen Fluss. Bei dieser Wärme wird das cocinsäure Silber

noch mehr zersetzt; es wird stellenweise dunkelbraun. Ueber der Weingeistlampe erhitzt, kömmt es in Fluss, blähet sich auf, wird braun, läuft dann blaulich an, stösst dicke weisse Dämpfe aus, und hinterlässt zuletzt reducirtes Silber.

Mit cocinsaurem Silberoxyde, welches ich über Schwefelsäure getrocknet hatte, habe ich eine Analyse angestellt. Das Salz hatte einen schwachen Schein ins Röthliche. 0,495 Gramm. cocinsaures Silberoxyd wurden in einem Porcellantiegel verbrannt. Das erhaltene metallische Silber wog 0,168 Gramm. Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung dieses Salzes zu:

Silberoxyd . . .	36,449
Cocinsäure . . .	64,551
	<hr/> 100.

Das Mischungsgewicht der Säure wird hiernach 2543,24.

Wenn man saures cocinsaures Kali zur Fällung des salpetersauren Silberoxydes anwendet, so erhält man ein Salz von andern Eigenschaften und von anderer Zusammensetzung, nämlich ein *saures Salz*. Der Niederschlag ist voluminös und weiss, wird am Lichte röthlich, in der Wärme wird er braun, zuletzt bräunlich schwarz. Bei der Temperatur des kochenden Wassers wird er weich und dickflüssig.

Ich habe mit diesem Salze einige Analysen angestellt, die indess, da das Salz sich leicht zersetzt in der Wärme, um das Wasser daraus zu entfernen, auf ein genaues Resultat keinen Anspruch machen können, und die ich nur anführe, um die Verschiedenheit der Zusammensetzung dieses Salzes von dem vorigen darzuthun. Es wurden erhalten von:

I. 0,561 Gramm. sauren cocins. Silberoxyd 0,135 Gramm. metallisches Silber.

II. 0,458 Gramm. sauren cocins. Silberoxyd 0,101 Gramm. metallisches Silber.

Dieses würde die Zusammensetzung der analysirten Salze ergeben zu :

	I.	II.
Cocinsäure . . .	74,146	76,316
Silberoxyd . . .	25,354	23,684
	<hr/> 190.	<hr/> 100.

Beide Salze waren also schon verschieden zersetzt, und gaben mehr Silberoxyd als es in Bezug auf die Analyse des neutralen Salzes hätte seyn können, wenn das saure Salz völlig unzersetzt und rein gewesen wäre, in welchem Falle man nur ohngefähr 22 Procent Silberoxyd hätte erhalten müssen.

Analyse der Cocinsäure.

Die Analyse der freien Cocinsäure hat wegen ihrer Flüchtigkeit in nicht sehr hohen Temperaturen ihre besondern Schwierigkeiten. Ich habe mehre Analysen darüber angestellt, die deshalb sehr abweichende Resultate gaben. In Vergleich mit der Cocinsäure habe ich mehre Fettarten, Stearin, Wachs, Talgsäure, Margarinsäure u. a. analysirt, welche nicht diese Schwierigkeiten darboten, sondern möglichst constante Resultate lieferten.

Die an Basen gebundene Säure bietet der Analyse nicht diese Schwierigkeiten dar; ich werde daher erst die Resultate dieser Analysen anführen und dann über die Zusammensetzung der freien Cocinsäure sprechen.

I. Cocinsaures Bleioxyd mit möglichst neutralem cocinsaurem Natron dargestellt, wurde mit dem ausgeglüheten noch etwas warmen Kupferoxyde in die Verbrennungsröhre gebracht, diese dann vor einer Chlorcalciumröhre mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt, und so alle noch anhängende Feuchtigkeit entfernt. Es lieferten nach der Verbrennung:

0,421 Gramm. Bleisalz, 0,763 Gramm. Kohlens. und 0,281 Gramm. Wasser.

Die 0,421 Grammen cocinsaures Bleioxyd enthalten

0,28279 Cocinsäure, wenn in dem Bleisalz $64,82\frac{8}{100}$ Säure enthalten sind.

Die Zusammensetzung der Cocinsäure ist nach dieser Untersuchung:

Kohlenstoff	77,311
Wasserstoff	11,044
Sauerstoff	<u>11,645</u>
	100.

II. Mit dem Barytsalz stellte ich eine Analyse an, wobei von 0,793 cocins. Baryt erhalten wurden 1,550 Kohlensäure und 0,616 Wasser. Die 0,793 cocinsaurer Baryt bestehen aus 0,577 Cocinsäure und 0,216 Baryt. Diese Barytmenge in der Verbrennungsröhre als kohlenaurer Baryt verblieben, muss 0,062 Kohlensäure enthalten, wodurch die ganze Menge der Kohlensäure wird $1,550 + 0,062 = 1,612$ Grm. Hiernach enthält die Cocinsäure:

Kohlenstoff	77,249
Wasserstoff	11,826
Sauerstoff	<u>10,825</u>
	100.

III. Eine dritte Analyse mit dem Bleisalz angestellt, lieferte von 0,695 Grm. cocins. Blei, 1,210 Grm. Kohlensäure und 0,468 Wasser. In der Menge des Bleisalzes sind 0,4405 Grm. Cocinsäure enthalten. Hiernach besteht die Säure aus:

Kohlenstoff	75,952
Wasserstoff	11,905
Sauerstoff	<u>12,143</u>
	100. *).

*) Die erste und dritte dieser Analysen sind vor mehreren Jahren angestellt, die zweite habe ich erst kürzlich unternommen. Herr Professor Liebig hat die Güte gehabt, vor mehreren Jahren in seinem Laboratorio ebenfalls diese Säure einer Analyse zu unterwerfen, und nach seiner Mittheilung erlaube ich mir das Resultat beizufügen.

Nach den vorstehenden Analysen würde die Cocinsäure bestehen aus:

Kohlenstoff	26 At.	.	1987,31	77,153
Wasserstoff	46 —	.	287,03	11,149
Sauerstoff	3 —	.	300,00	11,693
			<u>2574,34.</u>	<u>100.</u>

Ueber die freie Cocinsäure habe ich, wie bereits oben angeführt, mehrere Analysen angestellt. Ich werde das Resultat von denen anführen, die wie ich glaube, am besten ausgeführt sind. Es wurden durch die Analyse erhalten von

I.	0,352 Grm. Säure	=	0,902 Grm. Kohlenst.	u.	0,358 Grm. Wasser
II.	0,277 —	—	=	0,699 —	— 0,291 —
III.	0,407 —	—	=	1,052 —	— 0,429 —
IV.	0,405 —	—	=	0,999 —	— 0,421 —
V.	0,6035 —	—	=	1,490 —	— 0,635 —
VI.	0,160 —	—	=	0,405 —	— 0,160 —

Hiernach enthalten 100 Cocinsäure:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	70,872	69,777	71,472	63,198
Wasserstoff	11,300	12,110	11,466	11,550
Sauerstoff	17,828	18,113	17,062	20,252
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>

0,220 cocinsauren Baryt lieferten 0,075 kohlenst. und 0,089 schwefels. Baryt, wornach für den cocinsauren Baryt sich berechnen 26,54 Baryt und 73,46 Säure, 0,606 cocins. Baryt = 0,4452 Säure gaben durch die Verbrennung 1,173 Kohlensäure + 0,0464 Kohlensäure an den Baryt gebunden = 1,2194 und 0,480 Wasser. In einem zweiten Versuche lieferten 0,388 cocins. Baryt = 0,285 Säure, 0,759 Kohlensäure + 0,0297 an den Baryt gebunden = 0,7887 und 0,312 Wasser. Nach diesen beiden Analysen enthält die Cocinsäure:

Kohlenstoff	.	.	75,73	76,50
Wasserstoff	.	.	11,97	12,17
Sauerstoff	.	.	12,30	11,84
			<u>100.</u>	<u>100.</u>

	V.	VI.
Kohlenstoff	68,266	69,988
Wasserstoff	11,689	11,111
Sauerstoff	20,045	15,901
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Diesen Analysen zufolge, würde die Zusammensetzung nach der Berechnung seyn:

Kohlenstoff	26 At. .	1987,31	70,957
Wasserstoff	50 — .	311,99	11,521
Sauerstoff	5 — .	500,00	17,522
		<u>2799,30.</u>	<u>100.</u>

Ueber die Richtigkeit dieser Analysen bin ich lange in Zweifel gewesen, die meisten derselben sind vor mehreren Jahren bereits angestellt, die kürzliche Wiederholung derselben gab indess wesentlich gleiche Resultate. Wenn hiernach

die freie Cocinsäure	26 C	50 H	5 O
die gebundene .	26 —	46 —	3 —
so bleiben als Diff.		<u>4 H</u>	<u>2 O.</u>

und es würden sonach beim Uebergange der Cocinsäure aus ihren Salzen in den freien Zustand 2 Atome Wasser gebunden. Nach den Beobachtungen anderer Chemiker aber scheint es, dass bei dieser Ausscheidung die Fettsäuren im Allgemeinen nur 1 At. Wasser aufnehmen. Wenn die Cocinsäure aber aus $C_{26} H_{48} O_4$ bestände, so würde ihre Zusammensetzung seyn:

Kohlenstoff	. . .	73,973
Wasserstoff	. . .	11,140
Sauerstoff .	. . .	<u>14,887</u>
		<u>100.</u>

Hiervon weichen aber die Resultate der Analysen mehr ab, als dass dieses Resultat daraus gefolgert werden könnte.

Ich habe indess noch durch besondere Versuche von dem Wassergehalt der Cocinsäure mich überzeugt. Was-

serfreies Bleioxyd wurde mit der Säure gemischt, in ein Kölbchen gegeben, das durch einen Kork mit einer Chlorcalciumröhre verbunden war, von beigezeichneter Form.

Der Theil *a* war 5 Zoll lang und mit Chlorcalcium gefüllt. Das Gemische von Bleioxyd und Cocinsäure erzeugt nach und nach ziemlich Wärme. Das Kölbchen wurde einige Stunden im Chlorcalciumbade erhitzt, und dann einer höheren Temp. ausgesetzt, nachdem die Verbindung der Säure mit dem Oxyde vollkommen vor sich gegangen seyn musste. Auf diese Weise gaben 4,05 Grammen, mit der vierfachen Menge Bleioxyd gemischt, 0,35 Grm. Wasser, und in einem andern Versuche 0,20 Grammen Säure 0,15 Grammen Wasser. Hiernach besteht die freie Säure in 100 aus:

Cocinsäure	.	.	92,98	92,5
Wasser	.	.	7,02	7,5
			<u>100.</u>	<u>100.</u>

Zu dem einen Versuche war Säure angewendet worden, die durch Saponifikation, zu dem andern, die durch trockne Destillation aus Cocin und wiederholte Rectifikationen bereitet war. Auf beide Weisen dargestellt, enthält also die Säure die gleiche Menge Wasser. Die Berechnung würde ergeben für die Zusammensetzung der freien Säure:

1 At. wasserleere Säure	2574,31	91,97	100
2 — Wasser	224,96	8,03	8,72
	<u>2799,27.</u>	<u>100.</u>	<u>108,72.</u>

Dieses stimmt nahe mit den vorstehenden Versuchen überein, und es ist hiernach die Formel für die freie Säure $C_{26} H_{46} O_3 + H_4 O_2$.

Wenn wir nach dem durch die Theorie festgestellten Mischungsgewichte der Cocinsäure die Analysen der beschriebenen cocinsäuren Salze rectificiren, so erhalten wir für diese folgende Verhältnisse:

Einfach cocins. Kali:

Kali	1 At.	.	589,92	18,71
Cocins.	1 —	.	2574,34	81,29
			<hr/>	
			3164,26.	100.

Doppelt cocins. Kalk:

Kali	1 At.	.	589,92	10,28
Cocins.	2 —	.	5148,68	89,72
			<hr/>	
			5738,60.	100.

Cocins. Natron:

Natron	1 At.	.	390,90	13,18
Cocins.	1 —	.	2574,34	96,82
			<hr/>	
			2965,24.	100.

Cocins. Baryt:

Baryt	1 At.	.	956,88	27,10
Cocins.	1 —	.	2574,34	72,90
			<hr/>	
			3531,22.	100.

Cocins. Kalk:

Kalk	1 At.	.	365,02	12,15
Cocins.	1 —	.	2574,34	87,85
			<hr/>	
			2939,36.	100.

Cocins. Strontian:

Strontian	1 At.	.	647,23	20,09
Cocins.	1 —	.	2574,34	79,91
			<hr/>	
			3221,62.	100.

Cocins. Bleioxyd:

Bleioxyd	1 At.	.	1394,50	35,14
Cocins.	1 —	.	2574,34	64,86
			<hr/>	
			3968,84.	100.

Cocins. Silberoxyd:

Silberoxyd	1 At.	.	1451,61	36,06
Cocins.	1 —	.	2574,34	63,94
			<hr/>	
			4026,00.	100.

Die Untersuchung des Sauerstoffverhältnisses der Säure und der Base ergibt, dass in der Säurequantität dreimal so viel Sauerstoff sich findet, als in der Base, die davon gesättigt wird. In Bezug auf den Wassergehalt in der freien Cocinsäure kommen aber 2 Atome Wasser auf 1 Atom Säure, und sind hier diese beiden Atome Wasser vielleicht ein Aequivalent für 1 At. Base; es scheint keine Verbindung der Säure mit einem Atome Wasser zu existiren, da die durch Saponifikation wie durch Destillation dargestellte Säure dieselben Mengen Wasser enthalten.

IV.

Analyse des Cocins.

Behufs der Analyse wurde Cocin angewandt von verschiedenen Darstellungen, welches aber stets durch mehrmaliges Umkrystallisiren mittelst Auflösen in heissem Alkohol von 95 $\frac{2}{3}$ und Erkaltenlassen, nachheriges Auspressen, so wie Erhitzen in einer Temp. von 110 bis 120° C. dargestellt worden war. Ich will nicht sagen, dass dieses Cocin absolut rein von Elain war, aber gewiss so rein, als es möglich ist, dasselbe darzustellen. Durch die Analyse wurden erhalten von:

I.	0,264	Grm. Cocin	0,656	Grm. Kohlens.	u.	0,265	Grm. Wasser
II.	0,604	—	—	1,500	—	—	0,610
III.	0,252	—	—	0,627	—	—	0,263
IV.	0,628	—	—	1,582	—	—	0,747
V.	0,436	—	—	1,133	—	—	0,439
VI.	0,401	—	—	1,024	—	—	0,407

Hiernach enthält das Cocin:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	68,768	68,78	68,359	69,654
Wasserstoff	11,153	11,22	11,595	10,821
Sauerstoff	20,139	20,00	20,046	19,525
	100.	100.	100.	100.

	V.	VI.
Kohlenstoff	71,853	70,525
Wasserstoff	11,137	11,279
Sauerstoff	16,960	18,196
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Was die Ansicht über die Art betrifft, in welcher die Elementaratome des Cocins zunächst verbunden sind, so bin ich darüber, bei früheren abweichenden Analysen, sehr ungewiss gewesen. Die Arbeit aber der Herren Liebig und Pelouze (*Annal. d. Pharm.* XIX. 269. u. XX. 48) über die Zusammensetzung des Stearins haben auch über diese wichtige Klasse von Körpern neues Licht verbreitet. Das Stearin besteht hiernach aus 2 At. Stearinsäure, 1 At. Glycerin und 2 At. Wasser, und wäre demnach, wie diese beiden ausgezeichneten Chemiker bemerken, das Hydrat einer Säure vollkommen ähnlich der Glycerinschwefelsäure, zwei Atome Schwefelsäure sind darin ersetzt durch zwei Atome Stearinsäure, und sie enthielte genau die Quantität Hydratwasser, welche von 1 At. Talgsäure aufgenommen wird.

Wenn wir, übereinstimmend mit dieser Ansicht, wonach der Talg das Hydrat einer aus Talgsäure und Glycerin zusammengesetzten Säure ist, die Analyse des Cocins interpretiren, so würden wir erhalten:

	C	H	O
2 At. Cocinsäure	= 52 At.	92 At.	6 At
1 — Oelsüss .	= 6 —	14 —	5 —
2 — Wasser .	=	4 —	2 —
	<u>58 At.</u>	<u>110 At.</u>	<u>13 At.</u>

Hiernach ist die elementare Zusammensetzung des Cocins weiter:

Kohlenstoff	58 At.	4433,23	69,406
Wasserstoff	110 —	686,37	10,692
Sauerstoff	13 —	1300,00	19,902
		<u>6419,60.</u>	<u>100.</u>

Vergleichen wir diese Theorie mit den Resultaten der Analyse, so wird sich eine solche Uebereinstimmung ergeben, dass die in Rede stehende Ansicht wohl darauf anzuwenden ist, und sich schliessen lassen, dass die von den Herren Liebig und Pelouze entwickelte Ansicht auf die dem Stearin verwandten Fette im Allgemeinen anwendbar sey. Es würde sonach auch das Cocin in seiner Zusammensetzung der Schwefelglycerinsäure analog seyn, und als das Hydrat einer aus Cocinsäure und Glycerin bestehenden Säure, als *Glycerococinsäure* betrachtet werden können.

V.

Oelsüss des Cocins.

Um zu untersuchen, ob bei der Saponifikation des Cocins eine sehr leicht flüchtige Säure sich bilde, und zugleich das dabei ausgeschieden werdende Glycerin näher zu prüfen, wurden 50 Grammen Cocin mit kaustischer Kalilauge verseift, die Auflösung durch Weinsteinsäure zersetzt, und die abfiltrirte Flüssigkeit einer Destillation unterworfen. Es wurde aber dabei keine flüchtige Säure erhalten. Die in der Retorte befindliche Flüssigkeit wurde verdampft, und die zurückgebliebene krystallinische Masse mit absolutem Alkohol behandelt, die Auflösungen verdampft und der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol behandelt, dann die Auflösung verdunstet und dieses noch einigemal wiederholt, und endlich der vom Verdampfen der Lösung gebliebene Rückstand so lange im Wasserbade erhitzt, bis er an Gewicht nicht mehr abnahm. Auf diese Weise wurden erhalten in einem Versuche von 7,45 Gram. Cocin 1,080 Glycerinhydrat, in einem andern von 5,17 Gram. Cocin 0,80 Gram. desselben. Nach dem ersten Versuche würden 100 Cocin 14,5 nach dem zweiten 15,5 Glycerin liefern. Nach der

obigen Theorie hätte man 18,05 Glycerin erhalten müssen; bei den wiederholten Auflösungen war aber ein Verlust unvermeidlich, und ich glaube, dass durch dieses Resultat die Zusammensetzung des Cocins, wie sie oben angegeben auch mit bestätigt wird.

Das aus dem Cocin dargestellte Glycerin ist hellgelblich, zähe, von syrupsartiger Consistenz und süsslichem Geschmack. Als es im Wasserbade nichts mehr an Gewicht abnahm, hatte es ein spec. Gew. von 1,263. In einer Temp. von 120 bis 130° C. wurde es nach einiger Zeit bräunlich, dick und erhielt ein spec. Gew. von 1,309, löste sich in Alkohol und Wasser aber völlig wieder auf, in Aether ist es unlöslich. Durch Schwefelsäure wird es in der Wärme zer setzt, und durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Seine wässrige Auflösung wird durch Gallustinctur, salzsaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Kupferoxyd und chromsaures Kali nicht getrübt, wohl aber durch essigsames Bleioxyd, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul.

Mit Glycerin von 1,263 spec. Gew. habe ich eine Analyse angestellt. Es lieferten:

0,613 Gramm. Glycerin, 0,340 Gramm. Kohlensäure und 0,528 Gramm. Wasser.

Obiges giebt:

Kohlenstoff	.	.	.	37,88,
Wasserstoff	.	.	.	9,57
Sauerstoff	.	.	.	52,55
				<hr/>
				100.

Mit Berücksichtigung des spec. Gewichts des untersuchten Glycerins stimmt dieses mit den Analysen von Chevreul, so wie der neuesten von Pelouze nahe überein, und es ergibt sich hieraus, dass das Glycerin des Cocostalgs mit dem aus andern Talgarten ganz übereinkommt. Nach den Bestimmungen von Pelouze ist das Glycerin C₆

Gay - Lussac: Ueber die Scheidung des kohlensauren Gases. 165

$\text{H}_{16} \text{O}_6$, und das wasserfreie in den Verbindungen $\text{C}_6 \text{H}_{14} \text{O}_5$.

Aus dieser ganzen Arbeit glaube ich mit Recht die Eigenthümlichkeit des Cocins und der Cocinsäure folgern zu können.

Ueber die Scheidung des kohlensauren Gases von schweflichtsaurem- und Schwefelwasserstoff - Gase ;

von

Gay - Lussac.

Bei vielen Fällen ist es nothwendig, die Verhältnisse eines Gemenges von Kohlensäure mit Schweflichtsäure und Schwefelwasserstoffgase genau zu kennen. Man hat zu diesem Zweck mehrere Mittel vorgeschlagen und ich will nicht behaupten, ob das folgende ganz neu ist; vielleicht empfiehlt es sich den Chemikern nur durch die ganz einfache Behandlungsweise.

Nach Messung des Gasgemenges in einer graduirten Röhre, nehme ich eine an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre, wie man sich einer solchen im Laboratorio als Rührstab zu bedienen pflegt, aber etwas länger als die Messröhre, um sie einzutauchen und herausziehen zu können. Diesen Rührstab bestreicht man ohngefähr zu einem Drittel mit etwas Kleister und rollt diesen Theil in gepulvertem Manganoxyd, und bringt nun den Rührstab in die Gasröhre, den mit Manganoxyd bedeckten Theil in die Höhe gerichtet. Es findet sogleich eine schnelle Verminderung des Gases statt, und in einigen Minuten ist die Absorbtion des schwef-