LV.

Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure*).

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Pétersbourg. No. 371.)

Im Jahre 1839 habe ich (Dies. Journ. Bd. XVI, p. 507) eine kurze Notiz über einen flüchtigen, die Eigenschaften einer Säure besitzenden Körper veröffentlicht, welchen ich in sehr geringer Menge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo erhalten hatte. Spätere Bemühungen, diesen Körper in grösserer, zu einer Untersuchung hinreichender Menge zu erhalten, blieben fruchtlos, und ich war daher lange Zeit nicht im Stande, weitere Mittheilungen darüber zu machen. Im Jahre 1854 endlich bemerkte ich denselben charakteristischen Geruch, welcher mich zur Entdeckung jenes Körpers geführt hatte, auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, fand dass dieser Geruch von derselben Substanz herrühre, und war nun bald so glücklich, eine sichere Methode zu ihrer Darstellung in beliebiger Menge auszumitteln. Aus der Analyse sowohl der freien Säure als auch des Silbersalzes erkannte ich, dass diese Säure identisch ist mit dem Körper, welchen Professor Hofmann im Jahre 1850 in der neunten Abtheilung seiner Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen unter dem Namen *Nitrophenol* als Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und von Salpetersäure auf Phenol kurz erwähnt (Dies. Journ. Bd. LIII, p. 385), dessen Zusammensetzung er durch die Formel $C_{12}\left\{\begin{smallmatrix} H_5 \\ NO_4 \end{smallmatrix}\right\}O_2$ ausdrückt und

*) Ich werde mich in dieser Abhandlung vorzugsweise der in Gerhardt's *Traité de Chimie organique* angenommenen Nomenclatur bedienen.

dessen weiteres Studium er sich vorbehalten hatte*). Dieser Umstand hat mich nun zwar nicht von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes abgehalten, wohl aber veranlasst, zur Vermeidung aller Collisionen vor der Publication meiner Resultate Hofmann's weitere Mittheilungen abzuwarten. Nachdem nun jetzt Hofmann in Folge einer Besprechung bei der Versammlung der Naturforscher in Wien seine Resultate publicirt und mir die weitere Untersuchung dieses Capitels überlassen hat**), schreite ich zur Publication meiner Arbeit, welche ausser der *Nitrophensäure* noch eine andere, mit ihr sich gleichzeitig bildende neue Säure kennen lehren soll.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure ist schon im Jahre 1841 von Laurent studirt worden***), welcher fand, dass dieselbe äusserst heftig ist, und dass jeder Tropfen Salpetersäure, welchen man auf Phensäure fallen lässt, ein Zischen erzeugt, wie glühendes Eisen, welches in Wasser getaucht wird. Als Produkte dieser Einwirkung erhielt Laurent die schon lange vorher bekannte, aber erst durch die Entdeckung der Phensäure hinsichtlich ihrer Constitution richtig erkannte†) *Trinitrophensäure*, und die neue *Binitrophensäure*. Diesen beiden Substitutionsprodukten hat nun Hofmann das erste, bis dahin fehlende Glied, die (*Mono*) *Nitrophensäure* hinzugefügt, als welche sich auch ein von mir schon viel früher beobachtetes Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo ergeben hat. Diese drei Säuren sind aber die einzigen bis jetzt genau charakterisirten Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure. Zwar sagt Laurent in seiner ersten vorläufigen, an die Pariser Akademie gerichteten Notiz über die Phensäure, welche er

*) S. *Quart. Journ. of the Chem. Soc.* III. p. 233. Dort ist die betreffende Abhandlung nicht als 9., sondern als 8. Abhandlung bezeichnet.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, p. 347. 1857.

***) Ann. de Chim. et de Phys. III, p. 200. 1841.

†) Ann. de Chim. et de Phys. II, p. 132. 1841.

damals noch als Kreosot bezeichnet*), dass man daraus durch Salpetersäure nach und nach drei krystallisirte Säuren erhalte, und da er die flüchtige Nitrophensäure deshalb nicht kennen konnte, weil er zur Darstellung der Nitrokörper nicht die reine Phensäure, sondern unmittelbar das sie enthaltende, zwischen $+160-190^{\circ}$ kochende Steinkohlenöl anwendete, wahrscheinlich auch nur deshalb die flüchtigen, bei dieser Einwirkung auftretenden Produkte unbeachtet liess, so muss ich annehmen, dass er damals schon die bereits oben erwähnte neue Säure gekannt habe, dass ihm aber, da alle weiteren Mittheilungen darüber fehlen, ihre Darstellung später nicht wieder gelungen sei. Ausser diesen Säuren erwähnt Runge**) eines aus der Carbolsäure durch Salpetersäure entstehenden schwarzen Harzes, so wie eines rothbraunen, in Natronlauge mit dunkelgelbbrauner Farbe löslichen Körpers, und endlich führt auch Hofmann***) an, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf eine Lösung der Phensäure in Wasser die Flüssigkeit braun werde und Harz ausscheide.

Meinen Erfahrungen zufolge treten nun ausser allen den bereits angeführten Produkten bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, wenigstens unter den sogleich näher anzugebenden Umständen, noch Cyanwasserstoff und Ammoniak auf; ausserdem aber ist es mir gelungen, aus dem harzartigen Körper zwei Säuren auszuziehen, von denen die eine krystallinisch und mit der Nitrophensäure gleich zusammengesetzt, aber nicht wie diese flüchtig ist, die andere aber eine amorphe, der Humussäure in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Masse darstellt. Ich beginne mit der Nitrophensäure, über welche ich manches, die Untersuchungen von Hofmann ergänzendes mitzutheilen habe.

*) *Compt. rend. XI, p. 124. 1840.* Diese Notiz ist weder in die Annalen der Chemie und Pharmacie, noch in dieses Journal übergegangen.

**) *Pogg. Ann. XXXII, p. 314. 1834.*

***) *Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, p. 349. 1857.*

I. Nitrophensäure.

Wasserstoffsalz (freie Säure). Die Darstellung dieser Säure gelingt sehr leicht und unfehlbar, wenn man 2 Th. krystallisirte oder wenigstens krystallisirt gewesene Phensäure in 100 Th. heissen Wassers löst, dieser heissen Auflösung 3 Th. rauchende Salpetersäure von 1,510 spec. Gew. (50° Baumé) hinzufügt und nun destillirt. Schon beim Eintragen der Salpetersäure findet eine reichliche Entwicklung rother Dämpfe statt, die farblose Lösung der Phensäure färbt sich braun, und wenn man die so entstandene Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Ammoniak der Destillation unterwirft, so erhält man als Destillat eine goldgelbe Lösung eines flüchtigen Ammoniaksalzes, aus welchem man durch Destillation mit etwas Schwefelsäure eine gelbe, ölarartige, mit Alkalien rothe Salze bildende Säure erhält, welche ich für ein Gemenge von Phensäure mit Nitrophensäure zu halten geneigt bin. Erhitzt man jedoch jene braune Flüssigkeit bis zum Sieden, so findet eine viel energischere Einwirkung statt, es entwickeln sich eine kleine Weile lang stürmisch rothe Dämpfe, ein harzartiger halbflüssiger Körper scheidet sich aus und Tropfen von Nitrophensäure gehen mit den Wasserdämpfen über. Im Anfange der Destillation wird die harzartige Masse gewöhnlich von den in ihr eingeschlossenen Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit erhalten, bald aber sinkt sie zu Boden, und dann giebt sie Veranlassung zu einem stossweisen und unregelmässigen Kochen der Flüssigkeit, wodurch die Operation in Glasgefässen sehr langwierig und unangenehm wird. Ich habe deshalb die Darstellung der Nitrophensäure in einem Platinagefässe vorgenommen, welches ich zu dieser und zu anderen derartigen Operationen für das chemische Laboratorium der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften habe anfertigen lassen, und dessen Beschreibung ich deshalb nicht für überflüssig halte, weil es seinem Zwecke vollkommen entspricht und mir ausgezeichnete Dienste leistet. Es besteht dieser

Apparat aus einem cylindrischen kesselartigen Gefässe von ungefähr 9 Zoll Höhe und 8 Zoll Durchmesser, mit flachem Boden und fingerbreit umgelegtem flachen Rande, welches durch einen Deckel geschlossen und in ein Destillationsgefäss umgewandelt werden kann. Dieser ein wenig gewölbte Deckel hat nahe an seinem flachen Rande, welcher auf den des Kessels passt, eine ringsum gehende, rinnenförmige Vertiefung, welche die sich auf dem Deckel verdichtende Flüssigkeit verhindern soll, zu dem zwischen den beiden Rändern liegenden Pappringe zu gelangen; in ihn sind mit Gold drei kurze, gezogene Platinröhren eingelöthet, von denen die eine von $\frac{1}{8}$ Zoll im Durchmesser für das Dampfableitungsrohr, die zweite $\frac{1}{2}$ Zoll weite für ein Thermometer, und die dritte eben so weite zum Nachgiessen bestimmt ist. Zwei eiserne Ringe von der Breite des Kesselrandes, von denen der eine, mit zwei Handhaben versehene von unten über den Kessel gezogen, der andere aber auf den Rand des Deckels gelegt wird, werden durch 8 mit Schrauben versehene eiserne Klammern zusammengepresst, und so ein luftdichter Verschluss hervorgebracht. So vorbereitet wird der Kessel in einen eisernen in der Mauer befestigten Ring eingehängt und durch Holzkohlen mittelst eines Ofens geheizt, welcher auf einem in der Mauer befestigten Zapfen beweglich ist, und dadurch vom Kessel mit Leichtigkeit beliebig entfernt werden kann. Als Kühlvorrichtung bediene ich mich eines gezogenen Platinrohrs von ungefähr 6 Fuss Länge und $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, welches mit seinem oberen umgebogenen Ende mittelst eines Korkes in das weite Rohr im Deckel eingesetzt wird, und dessen gerader Theil in einer Länge von 3 Fuss durch ein kupfernes, muldenartiges, auf zwei in der Mauer befestigten Hacken hängendes Gefäss von beiläufig 6 Zoll Breite geht, in welchem das Kühlwasser durch Eis kalt gehalten wird, wobei mir allerdings unsere vortrefflichen, in jedem Hause befindlichen Eiskeller sehr zu statten kommen. Endlich ist noch in der Mauer ein Klapptisch für den Recipienten befestigt, zu welchen ich gewöhnliche Medicingläser benutzte, welche durch ein auf das Kühlrohr gestecktes gläsernes Knie mit diesem verbunden werden.

Die hier beigelegte Zeichnung giebt ein Bild des ganzen Apparates, in welchem ich bis drei Unzen Phensäure auf

einmal behandelt, und im Verlaufe einer Stunde mit Leichtigkeit 3 bis 4 Pfund Flüssigkeit abdestillirt habe.

Bei der auf diese Weise ausgeführten Operation geht zuerst ziemlich viel Nitrophensäure als ölartige Tropfen über, welche bei ganz kalt gehaltenem Kühlrohre theilweise darin erstarren und sich festsetzen, weshalb ich gewöhnlich erst in der zweiten Hälfte der Destillation stark zu kühlen angefangen habe. Im Verlaufe der Operation gehen endlich keine Tropfen von Nitrophensäure mehr über, sondern eine mehr oder weniger gesättigte wässerige Lösung derselben, aus deren ersten Portionen wenigstens sich beim Erkalten bis zu 0° krystallinische Nadeln der Säure abscheiden. *) Aus der von der Säure abfiltrirten

*) Diese durch Erkalten abgeschiedenen Nadeln sind stets rein, während die in Tropfen übergegangene Säure oft eine fremdartige, orangegelbe Färbung zeigt; wenn man nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von der durch Erkalten festgewordenen orangegelben Säure das dieselbe enthaltende Filter zwischen Fliesspapier legt, so zieht sich beim Trocknen ein ölartiger orangefarbener Körper in das Filter ein, und die Nitrophensäure bleibt ziemlich rein mit ihrer charakteristischen hellgelben Farbe zurück.

Flüssigkeit kann man, auch wenn sie durch Erkalten nichts mehr absetzt, durch Destillation noch Nitrophensäure abscheiden, welche anfangs in Tropfen, dann aber als wässrige Lösung übergeht; meine ganze Ausbeute an dieser Säure betrug gewöhnlich gegen 20 p. C. von dem Gewichte der angewendeten Phensäure.

Wendet man ein geringeres Verhältniss von Salpetersäure zur Phensäure an, als das oben angeführte, so erhält man keine oder nur wenig feste Nitrophensäure, sondern vorzugsweise das schon obenerwähnte gelbe, auch bei 0° flüssig bleibende, ölarartige Produkt, welches noch näher zu untersuchen ist. Ein grösseres Verhältniss von Salpetersäure hat bis auf einen gewissen Punkt keinen nachtheiligen Einfluss auf die Bildung der flüchtigen Nitrophensäure, allein im Rückstande erhält man dann neben der humusartigen Säure verhältnissmässig weniger von der neuen Säure, sondern vorzugsweise *Binitrophensäure*. *Trinitrophensäure* bedarf zu ihrer Bildung eines viel grösseren Ueberschusses von Salpetersäure, und ich habe sie bis jetzt aus den Produkten der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phensäure niemals abscheiden, sondern höchstens auf ihr Vorhandensein aus dem bitteren Geschmacke schliessen können.

Die bei dem oben beschriebenen Verfahren mit der Nitrophensäure zugleich übergehende wässrige Flüssigkeit enthält als Nebenprodukt Cyanwasserstoff, nach welchem sie stark riecht, und von dessen Gegenwart ich mich noch weiter durch Niederschlagen mit Silbersalzen und Behandeln des Niederschlages mit Schwefelsäure überzeugt habe. Diese Flüssigkeit enthält ferner eine oder mehrere Oxydationsstufen des Stickstoffs, und beim Stehen sieht man in ihr eine langsame Entwicklung von einzelnen Gasblasen vor sich gehen, über deren Natur ich noch keine weitere Untersuchung angestellt habe. Setzt man die Destillation sehr lange fort, so sieht man endlich, namentlich bei etwas grösserem Verhältnisse von Salpetersäure wieder ein krystallinisches Produkt im Destillate auftreten, dieses ist aber nicht *Nitrophensäure*, sondern *Binitrophensäure*, welche sich aus concentrirten Lösungen in geringer Menge

mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; kleine Mengen dieser Säuren erhält man auch gewöhnlich als Rückstand, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher man die Nitrophensäure durch Filtriren und nachheriges Destilliren abgeschieden hat, bei gelinder Wärme verdampft.

Der Rückstand im Destillationsgefässe, welcher aus zwei Theilen, einer rothgelben Flüssigkeit und der oben-erwähnten harzartigen Masse besteht, wird bei der Beschreibung der in ihm enthaltenen neuen Säure ausführlich abgehandelt werden, hier will ich nur anführen, dass die Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Aetzkalkalien reichlich Ammoniak entwickelt. Da die Phensäure keinen Stickstoff enthält, so können dieses Ammoniak sowohl, als auch der im Destillate enthaltene Cyanwasserstoff, ihren Stickstoff nur aus der Salpetersäure entnommen haben, und einem complicirten Zersetzungsprocesse ihre Entstehung verdanken.

Die auf die obenangegebene Weise erhaltene rohe Nitrophensäure kann man auf verschiedene Weise reinigen. Entweder unterwirft man sie, nach dem Abfiltriren von der cyanwasserstoffhaltigen Flüssigkeit, einer nochmaligen Destillation mit Wasser, wobei sie viel reiner übergeht*) und namentlich die warm übergehende, von der ausgeschiedenen Säure abfiltrirte Flüssigkeit durch Abkühlen bis 0° eine ganz reine Säure in hellgelben Nadeln absetzt; oder man lässt die von der wässerigen Flüssigkeit durch Filtriren getrennte Säure auf dem Filter trocknen, wobei das flüssige Produkt sich grossentheils in das Papier einzieht, und krystallisirt sie nun aus Alkohol um. In diesem ist sie in der Wärme sehr viel leichter löslich als bei der gewöhnlichen Temperatur, und eine bei etwas erhöhter Temperatur gesättigte Lösung setzt beim

*) Die dabei zurückbleibende Flüssigkeit enthält einen noch näher zu untersuchenden orangefarbenen Körper, welcher sich daraus beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen in ölarartigen, allmählich zu Krystallnadeln erstarrenden Tröpfchen ausscheidet. Bei zu lange fortgesetzter Destillation geht er theilweise wieder mit über.

Erkalten nadelförmige Krystalle ab; löst man diese in Aether und lässt die Lösung in einem engen und hohen Cylinder freiwillig verdampfen, so erhält man zolllange und grössere Prismen, welche jedoch nur selten einzelne Individuen darstellen, sondern gewöhnlich aus einer Menge auf eine solche Weise verwachsener Krystalle bestehen, dass man ihre Form nicht bestimmen kann.

Obgleich die Nitrophensäure in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften bereits von Hofmann beschrieben worden ist, so halte ich es doch nicht für überflüssig, hier eine vollständige Charakteristik derselben zu geben.

Die Nitrophensäure ist ein krystallinischer Körper von hellgelber, ein wenig in's Grünliche spielender Farbe, aromatischem, an gebrannten Zucker erinnerndem Geruche und süssem, aromatischen Geschmacke. Bei $+45^{\circ}$ C. bildet sie ein gelbes, durchsichtiges Oel und erstarrt bei dieser Temperatur wieder zu einer krystallinischen Masse. Dieser Schmelzpunkt liegt etwas höher als der von Hofmann angegebene (42°), und der Erstarrungspunkt differirt sogar um 19° , was ich mir nur durch die Annahme erklären kann, dass Hofmann ein nicht ganz reines, eine Beimengung von der obenerwähnten ölartigen Säure enthaltendes Präparat zu seinen Schmelzversuchen angewendet habe. Meine Versuche sind mit ganz reiner, aus Aether krystallisirter Säure, und zwar mit einer Menge von 15 Grm., und mit einem Thermometer von Greiner jun. in Berlin ausgestellt worden, und haben übereinstimmende Resultate gegeben, gleichviel ob ich die Säure für sich oder unter Wasser schmolz. Den Kochpunkt der Säure fand ich mit demselben Thermometer bei $+214^{\circ}$ C., also ganz nahe übereinstimmend mit dem von Hofmann gefundenen (216°).

In Wasser ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, giebt aber beim Schütteln selbst mit vollkommen von Ammoniak freiem Wasser eine deutlich gelbe Lösung, welche einen süsslich aromatischen Geschmack besitzt und blaues Lakmuspapier deutlich röthet. Bei erhöhter Temperatur nimmt ihre Löslichkeit bedeutend zu, und schon aus einer beim Schmelz-

punkte der Säure gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten bis zu 0° feine, nadelförmige Krystalle aus; eine bei noch höherer Temperatur gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten zuerst durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen flüssiger Säure, später aber bilden sich darin lange Krystallnadeln.

In Alkohol ist die Nitrophensäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslich, sehr viel leichter aber bei erhöhter Temperatur, und eine in Siedhitze gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten gänzlich zu einer aus Krystallnadeln bestehenden Masse, welche die Mutterlauge wie ein Schwamm aufgesaugt enthält. Aus verdünnteren Lösungen schiesst die Säure in langen, glänzenden Nadeln an, aber messbare Krystalle konnte ich aus alkoholischen Lösungen nicht erhalten.

In Aether ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur sehr viel leichter löslich als in Alkohol und in erhöhter Temperatur nimmt diese Löslichkeit noch bedeutend zu. Aehnlich verhalten sich Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Krystallform der Nitrophensäure wird mein verehrter College Hr. v. Kokscharow, welcher auf meine Bitte einige messbare Krystalle zu untersuchen die Güte gehabt hat, später Mittheilungen machen.

Bei der Analyse*) erhielt ich folgende Resultate: 0,653 Grm. aus Aether krystallisirter und dann geschmolzener Säure gaben bei der Verbrennung im Platinschiffchen: Kohlensäure 1,226 Grm. im Kaliapparate und 0,016 Grm. im Kalirohre, also im Ganzen 1,242 Grm., welche 0,3387306 Grm. oder 51,87 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,215 Grm., welche 0,0238886 Grm. oder 3,66 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei so gut mit der Berechnung sowohl als auch mit den von Hofmann erhaltenen Resultaten übereinstimmenden Zahlen habe ich sowohl weitere Analysen als auch die Bestimmung des Stickstoffs als überflüssig unterlassen.

*) 1854 ausgeführt.

		In 100 Theilen	
		Berechnet.	Gefunden.
C ₁₂	900,00	51,80	51,87
H ₅	62,50	3,60	3,66
N	175,06	10,07	
O ₆	600,00	34,53	
<hr/>		<hr/>	<hr/>
1737,56		100,00	

Durch Vereinigung mit den Basen bildet die Nitrophensäure Verbindungen, deren Farbe entweder prächtig scharlachroth oder orangefarben ist; mehreren Salzen kommen beide Farben zu, dann aber unterscheiden sich die verschieden farbigen Salze durch den Wassergehalt. Die Verwandtschaft der Nitrophensäure zu den Basen ist geringer als die der Kohlensäure, denn ich fand, dass sie nur in besonderen Fällen Kohlensäure auszutreiben vermag, und dass im Gegentheile, aus den Lösungen des Baryum-, Strontium- und Calciumsalzes wenigstens, beim Stehen an der Luft aus vollkommen neutralen Lösungen kleine Mengen kohlenaurer Salze sich ausscheiden. Hofmann führt an, dass, wenn man Nitrophenol mit Kali, Natron oder Ammoniak übergiesst, dasselbe sogleich in krystallinische Verbindungen von prächtig scharlachrother Farbe umgewandelt werde, dies kann ich aber hinsichtlich der Farbe nur für das Natron bestätigen, denn durch einen Ueberschuss der Base ausgeschieden erhielt ich das Kaliumsalz jederzeit orangefarben, und das Ammoniaksalz konnte ich immer nur von einer diesem Kaliumsalze gleichen Orangefarbe erhalten. Schon in meiner vorläufigen Notiz habe ich erwähnt, dass das Kaliumsalz in einer dünnen, durch Verdampfen der Lösung auf einer Glasplatte erhaltenen Schicht einen Dichroismus zeigt, indem dasselbe nur bei durchfallendem Lichte orangefarben, bei auffallendem aber blaugrün (es muss eher goldgrün genannt werden) erscheint; jetzt kann ich hinzufügen, dass dieser Dichroismus nur gewissen Flächen zukommt, und dass auch das Natriumsalz dieselbe Erscheinung, nur in geringerem Grade zeigt.

Ammoniumsalz. Wenn man Nitrophensäure mit Hilfe von Wärme in Ammoniakflüssigkeit auflöst, so erstarrt diese Lösung beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse von orangeller Farbe, und es scheidet sich sogar

aus einer neutralen Auflösung, welche nur 10 p. C. des Salzes enthält, beim Erkalten viel davon aus. Durch Pressen zwischen Fliesspapier kann man das Salz in ziemlich trockenem Zustande erhalten, allein beim Liegen an der Luft fängt es, namentlich in feuchtem Zustande, augenblicklich an, Ammoniak abzugeben, und sich mit einer Rinde von Krystallen der Säure zu überziehen; allmählich entweicht alles Ammoniak vollkommen und deshalb ist diese Methode zur Darstellung der Verbindung nicht zu empfehlen. Besser gelingt es, dieses Salz in trockenem Zustande zu erhalten, wenn man in eine Lösung von Nitrophensäure in wasserfreiem Aether trocknes Ammoniakgas leitet, wobei sich das Salz in blättrigen Krystallen ausscheidet, welche man durch Filtriren, Abwaschen mit Aether und schnelles Pressen zwischen Fliesspapier als zusammengebackene, trockne, krystallinische Masse erhält. Zwei Portionen eines solchen Salzes haben sich bei mir jetzt schon länger als ein Jahr beim Aufbewahren in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Glasgefässen unverändert erhalten, und nur eine derselben zeigt auf ihrer Oberfläche und an den Wänden des Gefässes einige wenige, aber sehr kleine Gruppen von Krystallen der Säure.

Kaliumsalz. Man erhält dieses Salz, wenn man in einer Lösung von Aetzkali in 90procentigem Alkohol Nitrophensäure in Ueberschusse auflöst; bei gehöriger Concentration der Flüssigkeit krystallisirt daraus beim Erkalten das Salz in flachen Nadeln von orangerother Farbe. Beim Erhitzen bis zu $+120$ bis 130° C. nimmt dieses Salz unter Wasserverlust eine tiefrothe Farbe an, welche es auch nach dem Erkalten eine Zeitlang behält, bis sie durch Anziehen von Wasser allmählich wieder in die orangerothe übergeht. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Resultate: 0,491 Grm. des orangerother Salzes verloren beim Erhitzen bis $+120^{\circ}$ C. 0,023 Grm. oder 4,68 p. C. Wasser; 0,214 Grm. dieses getrockneten Salzes gaben beim Behandeln mit Salzsäure 0,090 Grm. Chlorkalium, welche 0,0472203 Grm. oder 22,07 p. C. Kalium entsprechen. Demzufolge ist das getrocknete Salz wasserfrei, und das orangerothe enthält 1 Aequivalent Wasser.

		In 100 Theilen	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	77,90	
1 „ Kalium	489,30	22,10	22,07
	2214,36	100,00	
1 Aeq. Kaliumsalz	2214,36	95,165	
1 „ Wasser	112,50	4,835	4,68
1 Aeq. wasserhaltiges Salz	2326,86	100,000	

Zur Darstellung dieses Salzes kann man sich auch der von Hofmann für das Natriumsalz angegebenen Methode bedienen, indem man die Säure zuerst mit Hilfe von etwas Aetzkali in Wasser löst, dann dieser Lösung einen grossen Ueberschuss von Aetzkali zusetzt, wodurch das Salz grösstentheils in feinen, orangefarbenen Nadeln gefällt wird, und nun durch einen mit grob gestossenem Glase halb angefüllten Trichter filtrirt, auf welchem das Salz zurückbleibt. Legt man dieses nun auf einen porösen Körper, z. B. einen Ziegelstein, so wird die noch zwischen den Krystallen befindliche Mutterlauge grösstentheils von ihm eingesogen, der Rest des den Krystallen noch anhängenden Aetzkalis zieht Kohlensäure an der Luft an, und durch Ausziehen der trocknen Masse mit 90procentigem Alkohol erhält man eine Lösung des Kaliumsalzes, welche entweder beim Erkalten oder beim Verdampfen des Alkohols ein reines Präparat liefert.

Natriumsalz. Auf die Bereitung dieses in Wasser sehr leicht löslichen Salzes ist alles das anwendbar, was ich vom Kaliumsalze angeführt habe; gleich dem Kaliumsalze wird es aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssiges Aetznatron niedergeschlagen, allein nicht wie dieses in orangefarbenen, sondern in scharlachrothen Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol erhielt ich es in scharlachrothen, sehr dünnen, blattartigen Krystallen, welche beim Erhitzen bis $+120^{\circ}$ keinen Verlust erlitten. Da dieses Salz jedenfalls dasselbe ist, dessen Analyse Hofmann mitgetheilt hat, so habe ich die Wiederholung derselben für überflüssig gehalten. Ein orangefarbenes Salz darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Baryumsalz. Ich habe dieses Salz dargestellt, indem ich eine wässrige Lösung von Aetzbaryt mit einem Ueber-

schusse von Nitrophensäure in einem Destillationsgefäße so lange kochte, bis alle überschüssige Säure entwichen war und nun filtrirte; beim Erkalten der Flüssigkeit setzten sich daraus prachtvoll scharlachrothe, tafelförmige Krystalle ab, und beim allmählichen freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge wurden noch eben solche Krystalle erhalten, deren krystallographische Beschreibung Hr. v. Kokscharow später ebenfalls mittheilen wird. In erhöhter Temperatur erleiden diese Krystalle keinen Verlust und keine Veränderung in ihrem Aussehen; die Analyse hat gezeigt, dass sie das wasserfreie Salz sind, denn 0,488 Grm. davon gaben durch Behandeln mit Salzsäure 0,245 Grm. wasserfreies Chlorbaryum, welche 0,1614623 Grm. oder 33,09 p. C. Baryum entsprechen.

		In 100 Theilen	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	66,82	
1 „ Baryum	856,77	33,18	33,09
	2581,83	100,00	

Strontiumsalz. Verfährt man bei der Darstellung dieses Salzes ganz auf die beim Baryumsalze angegebene Weise, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit orangefarbene, blättrige Krystalle. Beim Verdampfen der Mutterlauge schossen neben orangefarbenen auch scharlachrothe Krystalle von anderer Form an, diese aber erwiesen sich bei der Untersuchung als Krystalle des Baryumsalzes, von einer Verunreinigung des angewendeten Aetzstrontians mit Aetzbaryt herrührend. Auf gleiche Weise erhielt ich aus den letzten Portionen der Mutterlauge des Baryumsalzes orangefarbene Krystalle, welche sich als Strontiumsalz erwiesen.

Bei der Analyse verloren 0,433 Grm. des orangefarbenen, lufttrockenen Strontiumsalzes beim Erhitzen bis + 130° C. 0,057 Grm. oder 13,16 p. C. Wasser; und 0,219 Grm. des bei + 130° C. getrockneten Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,109 Grm. schwefelsauren Strontian, welche 0,051894 Grm. oder 23,7 p. C. entsprechen. Demzufolge ist das bei + 130° getrocknete Salz wasserfrei, und das nicht getrocknete enthält 3 Aequivalente Krystallwasser.

		In 100 Theilen		
		Berechn.	Gefund.	
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	75,96		
1 „ Strontium	545,93	24,04	23,70	
		2270,99		
1 Aeq. Strontiumsalz	2270,99	87,06		
3 „ Wasser	337,50	12,94	13,16	
		2608,49	100,00	

Calciumsalz. Aus einer auf gleiche Weise wie beim Baryumsalze dargestellten Lösung setzten sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle von orangefarber Farbe ab, und ein gleiches Salz erhält man auch, wenn man trocknen Aetzkalk und Nitrophensäure mit Alkohol kocht, filtrirt und erkalten lässt. Aus der wässrigen, von den orangefarbenen Krystallnadeln abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich beim freiwilligen Verdampfen nach einiger Zeit grössere Krystalle ab, welche aus zusammengruppirten Tafeln bestanden und dunkler von Farbe erschienen. Die Analyse hat ergeben, dass die orangefarbenen Nadeln ein Aequivalent, das tafelförmige Salz aber 4 Aeq. Wasser enthält, und dass beide Salze durch Erhitzen unter Umwandlung ihrer orangegelben Farbe in eine rothe wasserfrei werden. **0,243** Grm. des lufttrocknen, nadelförmigen Salzes verloren beim Erhitzen bis $+ 130^{\circ}$ C. **0,014** Grm. oder **5,75** p. C. Wasser. **0,264** Grm. dieses trocknen Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure **0,113** Grm. Gyps, welche **0,033365** Grm. oder **12,64** p. C. Calcium entsprechen, und es gaben ferner **0,200** Grm. des tafelförmigen Salzes beim Erhitzen bis $+ 130^{\circ}$ C., wobei es undurchsichtig wurde, **0,038** Grm. oder **19,0** p. C. Wasser ab.

		In 100 Theilen		
		Berechn.	Gefund.	
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	87,27		
1 „ Calcium	251,65	12,73	12,64	
		1976,71	100,00	
1 Aeq. Calciumsalz	1976,71	94,61	94,25	
1 „ Wasser	112,50	5,39	5,75	
		2089,21	100,00	
1 Aeq. Calciumsalz	1976,71	81,46	81,00	
4 „ Wasser	450,00	18,54	19,00	
		2426,71	100,00	

Magnesiumsalz. Aetzmagnesia giebt beim Kochen mit Nitrophensäure eine rothe Lösung, aus welcher man durch

Eindampfen ein nadelförmig krystallisirtes Produkt erhalten kann, welches in Alkohol etwas löslich ist, und aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden kann. *Magnesia alba* giebt beim Kochen mit Nitrophensäure einen Theil ihrer Kohlensäure ab, allein auch bei einem grossen Ueberschusse von Säure blieb ein grosser Theil der *Magnesia* ungelöst, und es scheint mir demnach nicht unwahrscheinlich, dass man mit Hilfe der Nitrophensäure oder anderer schwacher Säuren die *Magnesia alba* in zwei Verbindungen zerlegen könne.

Zinksalz. Die Lösungen der Salze der Nitrophensäure bringen zwar in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zink einen gelben Niederschlag hervor, allein bald findet eine Ausscheidung freier Säure in Krystallen statt, und desshalb ist diese Methode nicht geeignet zur Darstellung des Salzes. Als ich aus salpetersaurem Zink durch Natron frischgefälltes und gut ausgewaschenes Zinkoxydhydrat mit überschüssiger Nitrophensäure kochte, erhielt ich eine gelbe Lösung und einen citronengelben, pulverförmigen Niederschlag. Die Lösung trübte sich beim Erkalten durch Ausscheidung freier Säure in kleinen Tropfen, welche später in Krystallnadeln sich umwandelten, und beim Verdampfen der Flüssigkeit verflüchtigte die Säure sich vollständig; der pulverförmige Niederschlag enthielt zwar etwas Nitrophensäure und verdankte ihr wahrscheinlich seine Farbe, allein er hinterliess beim Glühen mehr als 95 p. C. Zinkoxyd, und war also nicht das gewünschte Salz. Als ich einer Lösung von Zinkoxydhydrat in concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit einen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Nitrophensäure in Aetzammoniak hinzusetzte, so schieden sich aus dieser Flüssigkeit beim allmählichen Verdunsten des Ammoniaks krystallinische Krusten ab; in diesen waren durch die Loupe zweierlei Krystallisationen zu erkennen, durchsichtige orangegelbe Prismen, und undurchsichtige kugelförmige Bildungen von hellerer Farbe, da es mir aber nicht gelang, eine dieser beiden Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten, so habe ich auch keine Analyse davon angestellt.

Kupfersalz. Lösungen nitrophensaurer Salze bringen in einer Lösung von essigsaurem Kupfer einen gelben Niederschlag hervor, allein auch hier findet, wie beim Zinksalze, bald eine Ausscheidung krystallinischer Säure statt; durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak entsteht aber in dieser Flüssigkeit ein bleibender, gallertartiger Niederschlag von orangegelber Farbe. Erhitzt man ferner Kupferoxydhydrat durch Fällen von essigsaurem Kupfer mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak bereitet, mit Nitrophensäure und Wasser, so erhält man ebenfalls einen orangegelben, flockigen Niederschlag; dieser löste sich in Aetzammoniak zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei allmählichem Verdunsten des Ammoniaks ein krystallinisches Produkt von dunkelschwarzgrüner Farbe absetzte, das ich aber noch weniger zur Untersuchung geeignet fand, als die auf ähnliche Weise erhaltene Zinkverbindung.

Bleisalz. In einer Lösung von salpetersaurem Blei bringen Lösungen nitrophensaurer Salze einen orangefarbenen Niederschlag hervor; dieser zerfällt aber bei einem Ueberschusse des Bleisalzes fast augenblicklich in Krystallnadeln von Nitrophensäure und mikroskopische Krystalle von basisch-salpetersaurem Blei, und nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des nitrophensauren Salzes erhält man einen beständig orangerother Niederschlag, ohne dass freie Säure sich abscheidet. In Lösungen von essigsaurem Blei, sowohl neutralem als basischem, entstehen stets bleibende orangerothe, flockige Niederschläge, welche keine Spur einer krystallinischen Struktur zeigen, und beim Erhitzen in der Flüssigkeit zu einem scharlachrothen, öartigen, beim Erkalten wieder festwerdenden Körper schmelzen.

Silbersalz. Lösungen nitrophensaurer Salze geben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen tieforangerother Niederschlag, welcher bei concentrirteren Lösungen dem unbewaffneten Auge allerdings einigermaßen gelatinartig erscheint, wie Hofmann ihn beschreibt, allein bei der Betrachtung durch das Mikroskop jederzeit eine krystallinische Struktur zeigt, und gewöhnlich zuerst aus Nadeln besteht. Als ich eine 7 p. C. krystallisirtes salpe-

tersaures Silber enthaltende Lösung mit einem gleichen Volumen einer, eine äquivalente Menge nitrophensaures Ammoniak enthaltenden, durch Auflösen der Säure in der kleinstmöglichen Menge Aetzammoniak dargestellten Flüssigkeit mischte, gestand diese Mischung fast vollkommen zu einem Brei von mikroskopischen Krystallnadeln. Diese zeigten aber keine grosse Beständigkeit, denn nachdem sie ungefähr eine Stunde lang mit der Mutterlauge in Berührung gewesen waren, hatten sie sich vollständig in ein aus gut ausgebildeten, viel kürzeren und dickeren, aber immer noch mikroskopischen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver umgewandelt, welches zu Boden gesunken war, einen viel geringeren Raum einnahm als vorher die Nadeln, und auch heller von Farbe erschien. Flüssigkeiten, welche nur ungefähr $1\frac{1}{2}$ p. C. der Salze enthielten, gaben nicht augenblicklich einen Niederschlag, sondern erst nach einer Weile bildeten sich darin in reichlicher Menge lange, haarförmige Nadeln, welche sich beim Stehen gleichfalls in das eben beschriebene Krystallpulver umwandelten; beim Mischen dieser Flüssigkeiten fand aber im ersten Augenblicke durch Ausscheidung von freier Nitrophensäure eine Trübung statt, und später bildeten sich mit den Nadeln des Silbersalzes Nadeln der Säure, welche jedoch während der Umwandlung der Krystalle des Silbersalzes wieder verschwanden. Als ich dieser verdünnten, von dem Krystallpulver abfiltrirten Mutterlauge noch halb so viel Silbersalz und Lösung der Nitrophensäure zusetzte, als sie früher enthalten hatte, wobei ihr Volumen um 20 p. C. vermehrt wurde, so entstand ebenfalls Trübung und Ausscheidung von beiderlei Nadeln, aber die des Silbersalzes metamorphosirten sich, ohne dass die der Säure verschwanden. Bei Anwendung einer mehr Ammoniak enthaltenden Lösung der Nitrophensäure zu diesen Fällungen erhielt ich keine Ausscheidung von freier Säure mehr, und das nadelförmige Silbersalz schied sich bei gleicher Verdünnung der Lösungen viel langsamer in viel grössern, flachen Nadeln aus, welche auch in viel grössere Prismen sich umwandelten. Dabei konnte ich einmal, als die Umwandlung nicht vollständig erfolgt

war, aus den rückständigen Resten dieser Nadeln auf die Art und Weise schliessen, wie diese Umwandlung vor sich gegangen war. Die flachen Nadeln erscheinen, wie mir eine 300malige Vergrösserung deutlich zeigte, zuerst nur auf ihrer Oberfläche wie angefressen, später aber sind sie gleichsam leiterartig durchbrochen; die beiden Seitenränder bilden nämlich noch vollkommen zusammenhängende Leisten, werden aber nur durch Querbalken von höchst unregelmässiger Form und verschiedenartiger Gestaltung zusammengehalten, zwischen denen an den Leisten ihnen ähnliche und durch Zerfressen aus ihnen entstandene Hervorragungen zackenartig in die Mitte hineinragen. Noch später sind auch die Querbalken zerfressen und die beiden ausgezackten Seitenleisten von einander getrennt, wobei die Zacken zuweilen von geraden Linien begränzt sind; es findet also bei dem Uebergange der einen Form in die andere jedenfalls eine allmähliche Auflösung und Wiederausscheidung an einem anderen Orte statt, es mag aber auch die Umwandlung die in der Auflösung begriffenen Nadeln gleichsam überraschen können, so dass ihre Reste an ihrer ursprünglichen Stelle mit Beibehaltung ihrer äusseren Form sich umwandeln, und was die grössere Beständigkeit der Seitenleisten betrifft, so sind vielleicht die Nadeln hohl, und also diese Leisten dicker.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Silber sah ich die Nadeln nur sehr langsam und nur zum kleinen Theile in Prismen sich umwandeln, welche dann oft an den Nadeln festsassen, und eben so fand ich, dass schon ein Zusatz von nur 3 p. C. Salpeter nicht nur die Bildung der Nadeln, sondern auch ihre Metamorphose verlangsamt.

Bei Anwendung des Kaliumsalzes oder anderer Metallsalze zu diesen Fällungen beobachtete ich niemals eine Ausscheidung freier Säure, allein es entstehen dabei anfangs ebenfalls Nadeln des Silbersalzes, deren Umwandlung in verdünnten Lösungen in ähnlicher Weise, aber vielleicht langsamer, vor sich geht wie beim Ammoniumsalze; aus 6 p. C. haltigen Lösungen erhielt ich aber einen Nieder-

schlag von kurzen, sehr feinen Nadeln, welche sich lange Zeit vollkommen unverändert in der Flüssigkeit erhielten. Als ich dieser in der Meinung, dass vielleicht die Gegenwart von Ammoniumsalzen die Umwandlung hervorrufen werde, einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hinzusetzte, war ich erstaunt, augenblicklich eine vollständige Zersetzung des Silbersalzes und Umwandlung desselben in Nitrophensäurenadeln eintreten zu sehen; schwefelsaures Ammoniak bringt dieselbe Wirkung hervor, und sowohl die oben angeführten Umwandlungsreste als auch grössere Krystalle werden allmählich in Agglomerate von Säurekrystallen entweder in ihrer ganzen Masse oder doch wenigstens auf ihrer Oberfläche umgewandelt.

Aus meinen sehr zahlreichen Versuchen über alle diese Verhältnisse hat sich als Resultat für die Darstellung des Silbersalzes folgende Vorschrift als sicher zum Ziele führend ergeben. Man löse einen Theil Nitrophensäure in einem kleinen Ueberschusse von Aetzammoniak und setze dieser so viel Wasser hinzu, dass sie 100 Theile beträgt; ferner löse man 2 Theile krystallisirtes salpetersaures Silber in 100 Theilen Wasser und mische diese beiden Lösungen zusammen. Im ersten Augenblicke entsteht, wenn man nicht zu wenig Ammoniak genommen hat, weder Trübung noch Niederschlag, bald aber schiessen lange Nadeln von tiefrother Farbe an, welche fast die ganze Flüssigkeit erfüllen; allmählich treten nun zwischen diesen Nadeln orangefarbene Prismen auf, der Niederschlag senkt sich langsam zu Boden und nach einiger Zeit ist er gänzlich in eine dünne am Boden liegende Schicht körniger Krystalle umgewandelt, welche sich leicht auswaschen lassen und ein vollkommen reines Präparat sind. Es ist um so wichtiger, unmittelbar ein solches zu erhalten, als das Salz beim Umkrystallisiren theilweise zersetzt wird, denn beim Kochen mit Wasser schwärzt sich die Flüssigkeit, indem freie Säure auftritt und ein schwarzer Silberniederschlag sich abscheidet, wodurch ein bedeutender Verlust entsteht. Diese Zersetzung dauert theilweise auch noch in der kochendheiss filtrirten Lösung fort, welche klar und orangeroth durch's Filter geht, während

des Erkalten aber deutlich dunkler wird, wesshalb auch die durch Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle selten rein roth, sondern gewöhnlich etwas schwärzlich gefärbt sind. Dergleichen schmutzige Krystalle erhielt ich sogar aus den obenangegebenen Lösungen, wenn ich sie vor dem Zusammenmischen nur bis $+ 50^{\circ}$ C. erwärmte.

Durch die Analyse konnte ich keine Verschiedenheit zwischen den beiden Modifikationen dieses Salzes nachweisen; keine derselben verlor beim Erhitzen Wasser. Bei der Silberbestimmung erhielt ich von 0,580 Grm. prismatischen Salzes 0,335 Grm. Chlorsilber, welche 0,252174 Grm. oder 43,48 p. C. Silber entsprechen. Bei der Verbrennung*) gaben 1,695 Grm. desselben Salzes 0,254 Grm. Wasser, welche 0,028222 Grm. oder 1,66 p. C. entsprechen, und Kohlensäure: 1,785 Grm. im Kaliapparate, und 0,012 im Kalirohre, also zusammen 1,797 Grm., welche 0,4900958 Grm. oder 28,91 p. C. Kohlenstoff entsprechen. Bei so hinreichend mit der Berechnung übereinstimmenden Zahlen habe ich auch hier die Stickstoffbestimmung als überflüssig unterlassen.

		In 100 Theilen	
		Berechnet.	Gefunden.
C ₁₂	900,00	29,27	28,91
H ₄	50,00	1,63	1,66
N	175,06	5,69	
O ₆	600,00	19,51	
Ag	1349,66	43,90	43,48
	3074,72	100,00	

Beim freiwilligen Verdampfen einer Lösung dieses Salzes erhielt ich einmal einige messbare Krystalle, deren bereits im Februar 1855 ausgeführte Messungen Hr. v. Kokscharow zugleich mit denen der Säure und des Baryumsalzes später mittheilen wird.

Aethylsalz. Den Aether der Nitrophensäure habe ich dargestellt, indem ich das Silbersalz durch Jodäthyl zersetzte, das Gemenge mit Aether auszog und diesen verdampfen liess, wodurch eine braune, ölarartige Flüssigkeit erhalten wurde. Diese unterwarf ich der Destillation, wo-

*) 1854 ausgeführt.

bei der Aether als weingelbe Flüssigkeit unzersetzt übergang, und nur einen geringen kohligen Rückstand liess. Er ist fast geruchlos, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge wird er nur sehr schwierig zersetzt.

LVI.

Notizen.

1) *Ueber die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung durch verschiedene Substanzen.*

Die widersprechenden Angaben Rigaud's, Städeler's und Krause's einerseits und Bödeker's andererseits über die Quantitäten Kupferoxyd, welche aus einer Fehling'schen Kupferlösung durch Traubenzucker und Milchsucker reducirt werden, hat Dr. H. Schiff (Ann. der Chem. u. Pharm. CIV, 330) einer neuen Prüfung unterworfen.

Er fand, dass eine Milchsuckerlösung, welche 0,005 Grm. in 1 C. C. enthielt, auf je 10 C. C. im Durchschnitt 7,04 C. C. Fehling'sche Lösung zur Reduction bedurfte. Daraus ergibt sich in Uebereinstimmung mit der Annahme Rigaud's, Städeler's und Krause's, dass 10 Th. Milchsucker gleichwerthig sind mit 7 Th. Traubenzucker, nicht wie Bödeker fand, mit 7,5 Th.

Gleichfalls übereinstimmend mit den erstgenannten Experimentatoren fand der Verf., dass die Fehling'sche Lösung durch verdünnte Weinsäure reducirt wird, gleichgültig ob diese frisch bereitet war oder nicht. Endlich trat auch Reduction ein durch Essigsäure, Oxalsäure und sämtliche sogenannte aromatische Säuren, dagegen nicht durch Speichel, Blutserum, Galle und Magenschleimhaut.

Die Angabe Bödeker's, dass die Fehling'sche Lösung auch durch Leucin reducirt werde, konnte der Verf. nicht bestätigen, wenigstens nicht mit einem nach Zollikofer's Verfahren dargestellten Präparat, und der Verf. lässt es dahin gestellt, woran dies gelegen.