Durch diese Versuche haben wir die wahre Constitution des Kakodyls ausser Zweifel gesetzt und gezeigt, dass durch Reaction desselben auf die Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen des Methyls und Aethyls die entsprechenden Verbindungen der neuen Radicale entstehen, welche eine Reihe von Salzen bilden, mit deren genauerer Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

XXXVII.

Ueber eine neue phosphorhaltige organische Säure.

Von

J. Fritzsche.

(*Bullet. de St. Pétersbourg No. 300.*)

Bei Versuchen, welche ich bereits vor einer Reihe von Jahren im Auftrage der Regierung zu dem Zwecke anstellte, die Abscheidung eines reinen Weingeistes aus dem zur Strassenbeleuchtung zu verwendenden Gemische desselben mit Terpentinöl durch eine Beimischung möglichst zu erschweren, hatte ich auch eine Lösung von Phosphor in dem in England einen Handelsartikel bildenden Steinkohlenöle bereitet. In dieser, der Vergangenheit anheimgefallenen Lösung bemerkte ich, als sie mir nach Monaten wieder zu Gesicht kam, eine bedeutende Menge einer gallertartigen Ausscheidung, welche flockenartig einen grossen Theil der Flüssigkeit erfüllte, und auf der Oberfläche derselben eine zusammenhängende, am Glase fest-sitzende und für die darunter befindliche Flüssigkeit undurchdringliche Schicht bildete. Diese Ausscheidung erkannte ich bald als hauptsächlich aus einer eigenthümlichen, durch die Einwirkung des Sauerstoffes auf die Phosphorlösung entstehenden Säure bestehend; als ich aber mit ihrer genaueren Untersuchung mich zu beschäftigen begann,

stiess ich auf so viele Schwierigkeiten, dass ich die Untersuchung liegen liess, und obgleich ich seitdem sie zu wiederholten Malen wieder aufgenommen habe, so ist sie doch bis jetzt noch zu keinem Abschlusse gekommen. Wenn ich nun jetzt die Resultate dieser unvollendeten Arbeit veröffentliche, so geschieht dies einerseits aus Besorgniss, es nicht so bald in abgeschlossener Form thun zu können, andererseits aber in der Hoffnung, dass die mitzutheilenden Beobachtungen zahlreiche interessante Facta enthalten.

Das Steinkohlenöl, so wie es in England im Handel als farblose, wasserhelle Flüssigkeit vorkommt, löst Phosphor in bedeutender Menge auf, und zwar in der Wärme sehr viel mehr, als bei der gewöhnlichen Temperatur; lässt man daher eine in der Wärme gesättigte Lösung, welche bis 10 p. C. Phosphor enthalten kann, erkalten, so scheidet sich ein grosser Theil des aufgelöst gewesenen Phosphors aus, und es bleiben nur ungefähr 1 bis höchstens 2 p. C. in Auflösung. Diese Auflösung ist entweder klar und hell, und erhält sich dann auch in Berührung mit der atmosphärischen Luft eine Zeit lang so; oder sie ist, wie es gewöhnlich der Fall ist, gleich anfangs opalisirend, und dann beginnt in ihr beim Zutritte der atmosphärischen Luft unter Bedingungen, welche ich weiter unten anführen werde, sehr bald eine Ausscheidung gelblicher, gallertartiger Flocken und die Bildung eines am Glase festsitzenden Ringes derselben gallertartigen Substanz an den gemeinschaftlichen Berührungspunkten der Flüssigkeit mit den Wänden des Glases und der atmosphärischen Luft. Besonders rasch schreitet diese Ausscheidung fort, wenn man die Flüssigkeit in einem nicht ganz damit angefüllten Kolben fortwährend heiss erhält und zuweilen umschüttelt; überlässt man sie dagegen bei gewöhnlicher Temperatur der vollkommenen Ruhe, so geht die Ausscheidung viel langsamer vor sich, und es bildet sich hauptsächlich nur der obenerwähnte Ring, welcher sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit nach deren Mitte zu weiter ausdehnt, indem er zugleich nach unten an Dicke zunimmt, und sich endlich, namentlich wenn die Schicht der Flüssigkeit einige

Zolle hoch ist, zu einer vollständigen Decke über die Flüssigkeit schliesst. Gleichzeitig zieht dabei der ausgeschiedene Körper aus der Luft Feuchtigkeit an, und erhält dadurch eine mehr gelbe Farbe und zähe Beschaffenheit; in Folge davon bildet er eine zusammenhängende Haut, welche einen hinreichenden Widerstand leistet, um die Flüssigkeit beim Umkehren des Gefässes am Durchbrechen derselben zu verhindern, zugleich aber auch der weiteren Bildung der Substanz dadurch grösstentheils eine Grenze setzt, dass sie den Zutritt der atmosphärischen Luft zu der Phosphorlösung aufhebt. Es ist nämlich der Sauerstoff der atmosphärischen Luft, welcher die Bildung bedingt, wovon man sich leicht überzeugen kann, sowohl wenn man vergleichsweise eine und dieselbe Phosphorlösung mit Ausschluss oder beim Zutritt von Sauerstoff stehen lässt, als auch durch die in letzterem Falle stattfindende Absorption. Zehn Unzen einer Phosphorlösung, welche in einem (mit einer Glasplatte bedeckten) Cylinder von 3 Zoll Durchmesser unter eine durch Wasser gesperrte, ungefähr einen Viertel Kubikfuss atmosphärischer Luft enthaltende Glocke gebracht worden waren, absorbirten in ungefähr einer Woche unter fortdauernder Bildung der neuen Substanz fast allen Sauerstoff.

Obgleich nun aber die Gegenwart von Sauerstoff ein nothwendiges Erforderniss zu der in Rede stehenden Bildung ist, so findet doch der merkwürdige Umstand statt, dass, um sie hervorzurufen, der Zutritt des Sauerstoffs ein beschränkter sein muss, und dass sie gerade unter solchen Bedingungen so gut wie gar nicht stattfindet, welche andere Oxydationsprocesse beschleunigen, d. h. bei möglichst freiem Zutritte von atmosphärischer Luft. Dies geht auf das deutlichste aus nachstehenden Versuchen hervor.

Von drei cylindrischen 2 Zoll weiten und $1\frac{1}{2}$ Zoll hohen Glassgefässen mit flachem Boden und mattgeschliffenen Rändern, deren jedes eine gleiche, ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht einer und derselben Lösung von Phosphor in dem leichtflüchtigsten Steinkohlenöle enthielt, wurden zwei neben einander, das erste mit einer dicken polirten Glasplatte bedeckt, und das zweite offenstehend,

auf eine mattgeschliffene Glasplatte gestellt und mit einer grossen Glasglocke mit mattgeschliffenem Rande bedeckt; das dritte wurde ganz unbedeckt neben die Glocke gestellt. In dem ersten dieser Gefässe begann schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung des flockigen Körpers, und ging regelmässig in obenerwähnter Weise weiter fort; im zweiten blieb die Phosphorlösung Tage lang vollkommen klar, und es fanden sich nach langem Stehen kaum Spuren des neuen Körpers am Boden und den Wänden des Gefässes; im dritten endlich blieb die Phosphorlösung ebenfalls vollkommen klar, und nachdem ein Theil des Steinkohlenöles allmählich verdampft war, schied sich Phosphor in schön ausgebildeten, farblosen, glänzenden und durchsichtigen Krystallen aus. Diese Krystalle, welche sich bis zur völligen Verdampfung des Oeles vermehrten und theilweise bis über die Grösse eines Stecknadelkopfes vergrösserten, behielten alle angeführten Eigenschaften auch dann noch bei, als sie schon aus der Flüssigkeit herausragten, und erst nachdem alles Oel verdampft war, verloren sie dieselben durch die Einwirkung des Lichtes, während gleichzeitig die gewöhnliche Oxydation begann. In einem kleinen offenstehenden Medicinglase hatten sich auf diese Weise aus einer weit geringeren Menge Phosphorlösung noch grössere Phosphorkrystalle gebildet.

Eine Phosphorlösung, welche bei längerem Stehen in einem unbedeckten Cylinder unter einer, hinreichenden Luftzutritt gestattenden Glocke klar geblieben war, und nur an Wände und Boden des Gefässes eine kleine Menge zäher Substanz abgesetzt hatte, wurde in zwei gleiche Cylinder mit mattgeschliffenen Rändern vertheilt, einer derselben mit einer polirten Glasplatte bedeckt, der andere oben offen gelassen und beide neben einander unter eine Glocke gestellt. Nach 12 Stunden schon zeigte sich in dem bedeckten Cylinder eine bedeutende flockige Ausscheidung, während an den Wänden des offenen sich nur eine, wie die vergleichende Untersuchung ergab, verhältnissmässig höchst geringe Menge einer zähen Ausscheidung vorfand.

Zu den Bedingungen der Bildung der neuen Säure

auch in verdeckten Gefässen gehört jedoch noch die, dass die Lösung nicht zu wenig Phosphor enthalte, und eine Folge davon ist, dass man nie allen Phosphor durch diese Bildung aus dem Steinkohlenöle entfernen kann, und auch bei noch so vollkommenem Gange derselben endlich ein Zeitpunkt eintritt, wo sie aufhört, obgleich noch Phosphor in der Lösung ist. Destillirt man eine solche Lösung, so geht zwar immer mit dem Steinkohlenöle etwas Phosphor über, allein der Rückstand in der Retorte wird dabei concentrirter und erlangt dadurch wieder die Fähigkeit zur Bildung neuer Mengen der neuen Substanz. Versuche, welche ich angestellt habe, die Grenze des Phosphorgehalts in dieser Hinsicht auszumitteln, haben zu keinem bestimmten Resultate geführt.

Auch über die Frage, ob ein Wassergehalt des Steinkohlenöls auf die Bildung der Säure von Einfluss sei, habe ich Versuche angestellt, bei welchen ich fand, dass ein geringer Gehalt von Wasser, welcher bei der Destillation sich leicht durch einen Anflug im Retortenhalse zu erkennen giebt, keinen bemerkbaren Unterschied hervorbringt im Verhalten der mit einem solchen Oele bereiteten Phosphorlösung im Vergleiche mit einer Lösung, zu welcher das Oel sorgfältig durch Aetzkalk entwässert und auch der Phosphor auf alle mögliche Weise von anhängendem Wasser befreit worden war. Wurde dagegen zur Phosphorlösung ein Steinkohlenöl angewendet, welches durch Schütteln mit Wasser gesättigt worden war, so begann die Ausscheidung später und schien auch weniger energisch fortzuschreiten.

Aus den angegebenen Thatsachen sowohl als auch überhaupt aus meinen Erfahrungen stellt sich nun folgendes Verfahren als zweckmässig zur Bereitung der neuen Säure heraus. Man löst mit Hülfe von Wärme einen Theil gut abgetrockneten Phosphors in 90 bis 100 Theilen möglichst wenig Wasser enthaltenden Steinkohlenöls, giesst die ziemlich erkaltete Lösung in flache Glasschalen aus, welche man mit Glasplatten bedeckt, und überlässt sie nun so lange der Ruhe, bis die anfangs flockige, voluminöse Ausscheidung sich durch Anziehen von Feuchtigkeit zu

einer durchsichtigen, gelben, halbflüssigen Masse zusammengezogen hat. Auf diese Weise erhielt ich von zwei Drachmen Phosphor, welche in 24 Unzen Steinkohlenöl gelöst worden waren, elf Drachmen eines halbflüssigen Produktes.

Das Zusammenziehen der flockigen Masse kann man dadurch beschleunigen, dass man die Flüssigkeit abgiesst, sobald sie sich oberhalb der Ausscheidung geklärt hat, noch mehr aber durch Zusetzen einiger Tropfen Wasser und starkes Umrühren, wodurch selbst in ganz breiartig gewordenen Flüssigkeiten die Abscheidung der Säure als syrupartige Masse in wenigen Augenblicken erfolgt.

Das so gebildete rohe Produkt hat man nun zuerst von der Phosphorlösung zu trennen, was einfach durch Abgiessen derselben und Abspülen mit Steinkohlenöl zu erreichen ist, wenn nicht in ihr, was häufig der Fall ist, noch von der Phosphorlösung innig durchdrungene Stellen sich befinden, welche dem Schutze der sie umgebenden Hülle ihre Erhaltung verdanken; in diesem Falle muss man diese Stellen bloslegen und durch etwas Wasser auch aus ihnen die Phosphorlösung austreiben.

Uebergiesst man nun die so erhaltene halbflüssige Masse mit Wasser, und rührt sie damit stark durch, so bildet sich eine Art Emulsion, indem ein Theil sich auflöst, ein anderer Theil aber nur mechanisch aufgeschwemmt wird. Je vollständiger dabei vorher die Masse von anhängendem Steinkohlenöle befreit worden war, desto weniger milchig wird die wässrige Lösung. Diese geht beim Filtriren milchig durch das Papier, bei längerem Stehen aber klärt sie sich gewöhnlich vollkommen, indem sie Tropfen von zäher Beschaffenheit absetzt. Beim Erhitzen verbreitet die milchige Lösung einen starken lauchartigen Geruch, und beim Abdampfen trübt sich gewöhnlich selbst die klargewordene Lösung wiederum; es scheiden sich dann allmählich Tropfen von zäher Beschaffenheit aus, welche bei weiterer Concentration sich endlich wieder lösen, und man erhält als Rückstand eine syrupartige, gleichartige Flüssigkeit. Diese riecht nun nicht mehr lauchartig, sondern eigenthümlich aromatisch, bleibt beim

Verdünnen mit Wasser bis zu einer gewissen Grenze klar, wird aber durch noch mehr Wasser wieder opalisirend.

Die milchige Lösung reagirt und schmeckt sauer; sie enthält Phosphorsäure und zwar zuweilen nur Spuren, zuweilen aber erhebliche Mengen, was man an der Bildung eines krystallinischen Niederschlags beim Uebersättigen mit Ammoniak und Versetzen mit einer Magnesia-lösung erkennt.

Behandelt man die von dem ersten Waschen mit Wasser rückständige halbflüssige Masse zum zweiten Male damit, so geht nun davon bei weitem weniger in Auflösung über, und in Folge davon sowohl, als auch des fast gänzlich fehlenden Gehaltes an Phosphorsäure wegen, verhält sich diese zweite Flüssigkeit in mancher Beziehung anders als die erste. Sie reagirt jedoch ebenfalls sauer, und verdankt diese Reaction vorzugsweise ihrem Gehalte an der neuen Säure, aus welcher das ungelöst gebliebene zum grössten Theile besteht. Letzteres bildet nun eine mehr oder weniger intensiv gelbe, undurchsichtige terpentinarartige Masse, welche specifisch schwerer als Wasser ist, und sich darin nur wenig löst. In Weingeist ist sie leicht löslich, lässt aber dabei gewöhnlich eine kleine Menge eines gelben Körpers ungelöst, welcher im Ansehen viel Aehnlichkeit mit frischgefälltem Schwefelarsenik hat, und nach dem Auswaschen mit Weingeist beim Trocknen entweder seine pulverförmige Beschaffenheit und citronengelbe Farbe beibehält, oder auch zu orangefarbenen harten Stücken zusammenbackt. Dieser gelbe Körper ist zwar, wie aus dem oben angeführten hervorgeht, im Weingeist unlöslich, allein wenn man ihn mit der alkoholischen Lösung der Säure übergossen der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, so verschwindet er nach einiger Zeit. Ueber die hierbei gebildeten Produkte vermag ich keine Mittheilungen zu machen, so wie ich auch über die Zusammensetzung des gelben Körpers überhaupt nur angeben kann, dass er sehr viel Phosphor enthält, welcher beim Erhitzen als solcher entweicht, gleichzeitig mit anderen, sehr stark lauchartig riechenden, flüchtigen Produkten, während ein kohligter Rückstand bleibt, aus welchem Wasser Phosphorsäure aus-

zieht. Zu seiner Analyse habe ich weder hinreichend grosse Quantitäten dieses Körpers erhalten, noch auch war ich von seiner Reinheit überzeugt, denn als eine scheinbar von fremden Beimengungen ganz freie Menge eine Zeit lang an der Luft in ein Filter eingewickelt gelegen hatte, fand ich dieses an den Stellen, wo es mit dem schön schwefelgelb gefärbten Körper in Berührung gewesen war, ganz von Phosphorsäure angefeuchtet, was mich einen Gehalt von freiem Phosphor in der Substanz vermuthen lässt.

Gegen Alkalien verhält sich der gelbe Körper gewissermaassen wie eine Säure, denn beim Auflösen der gelben halbflüssigen Masse in wässrigen Lösungen von Alkalien, sowohl ätzenden als doppelt-kohlensauen, geht auch er mit in Auflösung über. Wendet man dabei nur wenig Wasser an, und setzt dann der Auflösung zuerst Alkohol und dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, so bleibt die harzartige Säure in Auflösung, der gelbe Körper aber scheidet sich in Flocken ab. Sammelt man diese auf einem Filter und behandelt sie noch feucht mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, so lösen sie sich darin wiederum auf und werden durch Säuren abermals gefällt; in gleicher Weise verhalten sie sich gegen Aetzammoniak und zum Theil auch gegen Aetzkali, allein im Allgemeinen fand ich das Verhalten dieses gelben Körpers nicht immer gleich und namentlich ist es verschieden, je nachdem er frisch gefällt oder getrocknet ist. In trockenem Zustande fand ich ihn kaum noch in Alkalien löslich, sie ändern aber seine Farbe augenblicklich in eine schmutziggelbe um, welche durch Säuren wiederum in die gelbe zurückgeführt wird; in Aetzkalilösung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Gasentwicklung ein, welche beim Erhitzen bedeutender wurde und von dem Auftreten desselben penetranten lauchartigen Geruches begleitet war, dessen ich schon bei der trocknen Destillation des in Rede stehenden Körpers erwähnt habe.

In der von dem gelben Körper abfiltrirten weingeistigen Lösung der neuen Säure fand ich stets noch einen Gehalt an Phosphorsäure, wie sorgfältig ich auch das rohe

Produkt mit Wasser abgewaschen hatte. Man erkennt diesen, wenn man in die alkoholische Lösung Ammoniakgas bis zur Uebersättigung einleitet, an der Ausscheidung krystallinischen phosphorsauren Ammoniaks, und dieses Mittels habe ich mich daher auch zur Reinigung der neuen Säure von Phosphorsäure bedient. Die mit Ammoniakgas übersättigte alkoholische Lösung wurde, nachdem sie 24 Stunden lang der Ruhe überlassen worden war, von dem gebildeten Niederschlage und den an den Wänden des Gefäßes entstandenen Krystallen von phosphorsaurem Ammoniak durch Filtration getrennt, bei gelinder Wärme verdampft, und der im Wasserbade getrocknete zähe Rückstand mit möglichst wasserfreiem Weingeist übergossen. Darin löste sich die gelbe, durchsichtige Masse langsam auf, liess aber dabei einen Rückstand, welcher sich als phosphorsaures Ammoniak erwies; die Lösung reagirte sauer und es hatte also die alkalische Flüssigkeit beim Abdampfen nicht bloß das überschüssige Ammoniak, sondern auch einen Theil des mit der Säure verbunden gewesenen abgegeben, weshalb auch der Rückstand mit Wasser keine klare, sondern eine milchige Lösung gab.

Leitet man Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung der nicht vorher mit Wasser behandelten rohen Säure, so scheidet sich ausser dem krystallinischen phosphorsauren Salze noch eine Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups aus. Säuren fällen aus dieser Flüssigkeit einen harzartigen Körper, welcher in reinem Wasser löslich ist, aus dieser Lösung aber sowohl durch Säuren als durch neutrale Salze, z. B. Salmiak, wieder gefällt wird. Dieser Körper ist es wahrscheinlich, welcher nebst Phosphorsäure den Hauptbestandtheil des obenerwähnten wässrigen Auszuges des rohen Produktes des Oxydationsprocesses der Phosphorlösung bildet, und es scheint sich derselbe hinreichend von der das Hauptprodukt dieses Processes bildenden Säure zu unterscheiden, um ihn als einen von letzterer verschiedenen Körper betrachten zu können.

Weingeistige Kalilösung bringt in der alkoholischen Lösung des rohen Produkts ganz ähnliche Erscheinungen hervor, wie Ammoniakgas.

Aus kohlelsauren Alkalien treibt auch die mit Wasser sorgfältig ausgewaschene rohe Säure die Kohlensäure unter starkem Schäumen aus, wenn man sie mit wässrigen Lösungen derselben übergiesst, die auf diese Weise erhaltenen Lösungen haben einen starken, lauchartigen Geruch, und geben bei der Destillation ein ebenso riechendes Destillat. Am stärksten tritt dieser Geruch beim Auflösen der rohen Säure in Aetzammoniak hervor, er kann aber sowohl aus dieser so wie aus den alkalischen Auflösungen im Allgemeinen durch hinreichendes Erhitzen vollkommen entfernt werden, und es behalten dann diese Auflösungen nur einen schwach aromatischen Geruch, welcher der neuen Säure eigenthümlich zu sein scheint. Säuren fallen aus diesen Lösungen die neue Säure, und zwar im ersten Augenblicke als ölarartige Tropfen, welche der Flüssigkeit ein milchartiges Ansehen geben, bald aber zu harzartigen Klumpen zusammenbacken und sich an die Wände des Gefässes ansetzen, während die Flüssigkeit sich allmählich klärt.

Für die Darstellung der neuen Säure in möglichst reinem Zustande lässt sich nun aus dem angeführten folgenden Verfahren ableiten. Man zieht das rohe Oxydationsprodukt mit Wasser aus, löst den Rückstand in starkem Weingeist, und filtrirt behufs der Abscheidung des dabei ungelöst gebliebenen gelben Körpers. In die klare weingeistige Lösung leitet man Ammoniakgas, bis sie stark darnach riecht, und überlässt sie dann 24 Stunden lang der Ruhe, worauf man sie durch Abgiessen und Filtriren von ausgeschiedenem Festen und Flüssigen trennt und nun zur Abscheidung des Weingeistes der Destillation unterwirft. Den Rückstand löst man, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Ammoniak, in Wasser, versetzt die klare Lösung mit Salzsäure, so lange als diese noch eine milchige Trübung hervorbringt, und beschleunigt das Zusammenbacken der ausgeschiedenen harzartigen Säure durch starkes Umrühren der Flüssigkeit, worauf man letztere durch Abgiessen und nachheriges Auswaschen der an den Wänden des Gefässes anhaftenden Säure mit Wasser möglichst vollständig entfernt. Um auch die letzten, mechanisch der Säure eingemengten Antheile dieser Flüssigkeit zu entfernen, löst

man die Säure in möglichst wenig Weingeist und fällt diese Lösung durch Wasser, wobei sich die Säure wiederum als bräunliche, undurchsichtige, terpentinartige Masse abscheidet. Diese trennt man möglichst von der wässrigen Flüssigkeit und erhitzt sie nachher im Wasserbade, wobei sie durch Verdampfen des mechanisch beigemengten Wassers allmählich sich klärt, und endlich ein durchsichtiges braunes, bei der Temperatur des kochenden Wassers dickflüssiges, bei der gewöhnlichen Temperatur aber zähes klebriges Harz darstellt.

Die so bereitete Säure bildet mit den Basen Salze, es hat mir aber auf keine Weise gelingen wollen, irgend eines derselben in krystallinischer Form zu erhalten. Mehrere Metallsalze habe ich in der Absicht dargestellt, durch ihre Analyse die Zusammensetzung der Säure auszumitteln, allein ich habe von verschiedenen Bereitungen nie übereinstimmende, sondern sogar bedeutend abweichende Resultate erhalten. Das Cadmiumsalz z. B. gab mir von drei verschiedenen Bereitungen folgende Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	32,30	33,72	38,05
Wasserstoff	4,95	5,14	5,78

Diese Zahlen stimmen jedoch in sofern wenigstens unter einander überein, als das gegenseitige Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in allen nahezu dasselbe ist, und man könnte deshalb vermuthen, dass die zu den Analysen verwendeten Salze Gemenge von neutralem und saurem Salze in verschiedenen Verhältnissen gewesen seien, was auch um so leichter möglich wäre, als das Cadmiumsalz in der That aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung gefällt worden war. Allein wäre dies der Grund der verschiedenen Resultate der Analysen gewesen, so hätte mit der Menge des Kohlenstoffs auch die des Phosphors steigen müssen, und dies war nicht der Fall, denn bei II. und III. erhielt ich fast gleiche Mengen Phosphor*), und zwar nahezu 15 p. C. Es müssen also

*) Der Phosphorgehalt wurde auf folgende Weise bestimmt. Das Salz wurde mit Aetzammoniak übergossen, in welchem es sich voll-

hier andere Gründe für die angeführten Verschiedenheiten in den Analysen vorhanden sein, und so lange diese nicht ermittelt sind, möchte es zu gewagt sein, eine Formel*) für die neue Säure aufstellen zu wollen, welche vielleicht aus einem Gemenge mehrerer Säuren bestehen, oder wenigstens in ein solches zerfallen könnte. Wie dem nun auch sei, so viel wenigstens geht aus meinen Analysen hervor, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff in der neuen Säure ein anderes ist, als in den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenöls, und zwar dass der Wasserstoffgehalt nahezu doppelt so gross ist. Da nun die Bildung der Säuren auch dann vor sich geht, wenn die Phosphorlösung ganz wasserfrei ist, so müssen dabei auch kohlenstoffreichere Produkte entstehen, darüber aber wird man erst dann Aufschluss erhalten, wenn man die Zusammensetzung des festen gelben, und des flüchtigen lauchartig riechenden Körpers kennen lernen wird.

Was nun die Salze der neuen Säure im Allgemeinen betrifft, so sind die mit alkalischer Basis sehr leicht löslich, und trocknen beim Abdampfen zu gummiartigen Massen ein. Die Lösungen derselben geben mit den Erd- und Metallsalzen flockige Niederschläge, welche in Wasser un-

kommen auflöst, und aus dieser Lösung das Cadmium durch Schwefelammonium gefällt. Die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einer Platinschale zur Syrupsdicke verdampft, dann eine hinreichende Menge Salpeter in Pulverform hinzugesetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wurde in derselben Schale verbrannt, und so lange erhitzt, bis sie eine vollkommen farblose Salzmasse bildete; diese wurde im Wasser gelöst, mit einem Ueberschusse von Salpetersäure zur Austreibung der salpetrigen Säure erhitzt und nun nach vorherigem Uebersättigen mit Ammoniak die Phosphorsäure durch ein Magnesiumsalz gefällt. Salpetersäure wirkt zwar energisch auf die neue Säure ein, allein der Phosphorgehalt derselben wird auch durch anhaltende Behandlung damit nur theilweise in Phosphorsäure übergeführt.

*) Um wenigstens eine ungefähre Idee von der möglichen Zusammensetzung der Säure zu geben, will ich nur anführen, dass einige meiner Analysen des Cadmiumsalzes mit den Formeln

nahe übereinstimmen.

löslich oder wenigstens höchst schwer löslich sind. Quecksilberchlorid wird bei der gewöhnlichen Temperatur nicht gefällt, beim Erhitzen jedoch und auch bei längerem Stehen ohne Erhitzen bildet sich ein Niederschlag. Salpetersaures Silber wird bei der gewöhnlichen Temperatur in weissen Flocken gefällt, welche jedoch beim Stehen an der Luft sich bald bräunen, und beim Erhitzen mit der Flüssigkeit eine dunkel rothbraune Farbe annehmen. Je nachdem man zu dieser letzten Reaction verdünntere oder concentrirtere Lösungen anwendet, und kürzere oder längere Zeit kocht, erhält man Niederschläge von verschiedener Beschaffenheit und Farbe, und zwar zuweilen ein schweres Pulver, welches auf dem Filter einen goldgrünen Glanz zeigt und beim Trocknen zu festen Stücken zusammenbackt, welche auf dem glasigen Bruche dieselbe Farbe besitzen. Vorläufige analytische Versuche, welche ich mit verschiedenen solchen Niederschlägen angestellt habe, gaben mir so verschiedene Resultate, dass ich keine Hoffnung sah, durch diese Verbindung die Frage über die Zusammensetzung der Säure zu lösen, und ich wurde durch dieses Verhalten in meiner Vermuthung bestätigt, dass die Säure sehr leicht Verwandlungen zu erleiden im Stande sei. Dies scheint mir unter andern auch daraus hervorzugehen, dass die auf die oben angegebene Weise gereinigte Säure eine braune Farbe besitzt, während das rohe Produkt ursprünglich farblos ist und seine gelbe Farbe nur der Beimengung eines durch Alkohol abscheidbaren Körpers verdankt. Einmal erhielt ich auch ein Kalisalz als farblose gummiartige Masse, welche mit Wasser und Alkohol farblose Auflösungen bildete und auch bei wiederholtem Abdampfen im Wasserbade sich nicht bräunte, allein dieses unterschied sich ausser der Farbe auch dadurch von dem braunen Salze, dass es den lauchartigen Geruch des rohen Produkts beibehalten hatte und in Silbersalzen nicht zuerst einen weissen, sondern sogleich einen bräunlichen Niederschlag hervorbrachte.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die neue Säure gegen Chromsäure. Vermischt man die Lösung eines ihrer Alkalisalze mit einer Lösung von doppelt-chrom-

saurem Kali, so entsteht anfangs kein Niederschlag, überlässt man aber das Gemisch der Ruhe, so setzt sich nach und nach ein pulverförmiger Körper von hellgrüner Farbe daraus ab. Sehr bald erfolgt diese Ausscheidung, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und einige Zeit darin erhält, namentlich wenn man ihr etwas freie Säure zusetzt. Beim Kochen entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch und es scheidet sich ein copiöser Niederschlag aus, welcher eine mehr oder weniger grüne Farbe besitzt und sich gewöhnlich in Ammoniak zu einer tiefgrünen Flüssigkeit vollkommen auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung einen gallertartigen Körper, dessen Farbe gewöhnlich weniger grün ist, als das zum Auflösen verwendete Produkt, und es bleibt dann die Flüssigkeit mehr oder weniger grün gefärbt. Der gallertartige Körper zieht sich beim Trocknen zu harten Stücken zusammen, wenn die Lösung kalt gefällt worden war; beim Fällen in der Siedhitze wird zuweilen auch ein pulverförmiges Produkt erhalten. Beim Verdampfen trocknet die ammoniakalische Lösung zu einer tiefgrünen, firnissartigen Masse ein, welche keine Spur von Krystallisation zeigt, und sich in Wasser nicht mehr vollständig löst, sondern nur darin aufschwillt und an dasselbe eine kleine Menge einer gelben Substanz abgiebt. Vorläufige analytische Versuche, welche ich mit diesem grünen Körper von verschiedenen Bereitungen angestellt habe, gaben mir ein Mal 46 p. C. Kohlenstoffgehalt und beim Glühen 33 p. C. Rückstand, ein anderes Mal aber 32 p. C. Kohlenstoff und beim Glühen 60 p. C. Rückstand. Auch hier also zeigte sich eine so grosse Verschiedenheit in den Resultaten, dass ich vorläufig auch für diesen Körper die Hoffnung aufgeben musste, mich seiner zur Ausmittlung der Zusammensetzung der in vieler Hinsicht interessanten Säure zu bedienen. — Indem ich hiermit meine vorläufigen Mittheilungen schliesse, und nur noch erwähne, dass vanadinsaures Kali sich dem chromsauren Kali ganz ähnlich verhält, kann ich nicht umhin, auf die Analogie hinzuweisen, welche meine Beobachtungen in mancher Hinsicht mit denen Zeise's über das Verhalten des Phosphors zum Aceton zeigen.