gesetzt, werde aber das Resultat derselben in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Die nicht basischen Bestandtheile des Knochenöls. Mit der Untersuchung dieses Theiles der bei der Destillation des Knochenöls gewonnenen Producte habe ich mich bis jetzt noch nicht ausführlicher beschäftigt. Ich fand indessen, daß der flüchtigste Theil des Oeles, wenn er nach Abscheidung der Basen wiederholt rectificirt wird, einen weniger unangenehmen Geruch annimmt und zuletzt eine Substanz liefert, die bei der Behandlung mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium, die Reaction des Anilins giebt, was auf die Gegenwart von Benzin in dem Oele hindeutet. Es wird daher wahrscheinlich, daß diese Reihe homologer Kohlenwasserstoffe einen Bestandtheil des Oeles ausmache; allein können sie das Oel nicht bilden, da ich fand, daß bei längerem Kochen desselben mit Kali eine Ammoniakentwicklung, und wenn man die kalihaltige Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, ein Geruch nach Buttersäure oder irgend einer andern fetten Säure auftritt. Es läßt sich hieraus der Schluß ziehen, daß das Oel auch die Nitrile dieser Säuren enthalten müsse.

Ueber einige Salze und Zersetzungsproducte der Komensäure;

von *Henry How.*

Assistenten am Laboratorium des Dr. Anderson in Edinburgh.

(Aus Edinb. Phil. Trans., Vol. XX, part 2 mitgetheilt.)

Unsere Kenntniss der organischen Säuren hat mit der Kenntniss anderer Theile der organischen Chemie in den letzten Jahren kaum gleichen Schritt halten können. Die Entwicklung

eines jeden ihrer verschiedenen Zweige war gewissermaßen eine periodische, indem jeder die Forscher, die sich mit ihm beschäftigten, so sehr in Anspruch nahm, daß alle anderen zur Zeit ausgeschlossen wurden, bis wieder neue Versuche die Aufmerksamkeit auf dieselben lenkten.

In der neueren Zeit war die Untersuchung der natürlichen und künstlichen organischen Basen fast das ausschließliche Feld der Forschung, obgleich einige Arbeiten auch unsere Kenntnisse über diejenige Klasse der organischen Säuren, welche unter der allgemeinen Formel $C_n H_n O_4$ begriffen werden, bedeutend erweitert haben. Mit Ausnahme dieser einen Abtheilung bleibt die Geschichte der organischen Säuren sehr unvollkommen, und in vielen Fällen haben wir nur einen dürftigen Blick über wenige ihrer Salze. In hohem Grade findet sich diese Mangelhaftigkeit bei den mehrbasischen Säuren, und es schien mir daher zweckmäßig, durch die Untersuchung der *Komensäure*, welche den Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung bildet, zur genaueren Erforschung dieser wichtigen Klasse von Körpern beizutragen.

Obgleich die Komensäure keineswegs zu den am wenigsten untersuchten Säuren ihrer Art gehört, so finden sich doch einige Lücken in ihrer Geschichte, welche die Untersuchung wünschenswerth machten. Ich richtete meine Aufmerksamkeit auf diejenigen Salze derselben, welche bis jetzt noch nicht beschrieben oder nur unvollkommen untersucht sind, und zwar weniger deshalb, weil diese ein besonderes Interesse darboten, als weil ich dadurch Vergleichungspunkte für Säuren, welche im Laufe der Untersuchung erhalten werden konnten, zu gewinnen hoffte. Ich machte meine Versuche in dem Laboratorium des Dr. T. Anderson.

Die Komensäure wurde von Robiquet *) entdeckt, welcher

*) Diese Annalen V, 95 ff.

bei dem Kochen der Meconsäure mit Wasser eine Zerlegung derselben beobachtete, indem Kohlensäure wegging und eine Substanz erhalten wurde, welche er, um ihre Isomerie mit dem ursprünglichen Körper anzudeuten, Parameconsäure nannte. Liebig *) schlug, mit Bezugnahme auf eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der neuen Substanz, welcher er nach einer Analyse der Säure selbst und eines Silbersalzes derselben die Formel $C_{12} H_4 O_{10}$ beilegte, einstweilen den Namen Meta-meconsäure für dieselbe vor. In einer späteren Abhandlung **) zeigte er ihre zweibasische Natur und erörterte, indem er sie jetzt Komensäure nannte, ihre Beziehungen zur Meconsäure und der Pyromeconsäure, einem Product der trocknen Destillation der beiden erstgenannten Körper. Zuletzt behandelte Stenhouse ***) diesen Gegenstand, und ich werde Gelegenheit haben, auf einige Details seiner Arbeit einzugehen.

Zur Darstellung der Komensäure bediente ich mich der von Gregory modificirten Methode Robiquet's, welche darin besteht, daß man rohen meconsauren Kalk (oder noch besser das aus diesem Körper durch Behandlung mit kochendem Wasser und Salzsäure erhaltene saure Salz) mit soviel einer ziemlich concentrirten Salzsäure kocht, als zu seiner Lösung hinreichend ist. Zur Reinigung der Säure, welche sich in der Form von sehr dunkel gefärbten harten krystallinischen Körnern absetzt, empfiehlt Stenhouse die Auflösung derselben in einem geringen Ueberschuß von kaustischem Kali oder Natron und Umkrystallisiren des aus der kochenden Lösung sich absetzenden Salzes. Ich zog es hierbei vor, statt des Kalis oder Natrons Ammoniak anzuwenden, da das Ammoniaksalz bei Beobachtung

*) Diese Annalen VII, 237.

**) Ebendasselbst XXVI, 148.

***) Ebendas. XLIX, 18.

gewisser Vorsichtsmafsregeln ebenso leicht farblos erhalten werden kann, wie das Kalisalz, und aufserdem in kaltem Wasser viel weniger löslich ist, als das Natronsalz; zugleich eignen sich die Mutterlaugen sehr gut zur Untersuchung der Einwirkung verschiedener chemischen Agentien auf die Säure. Ich verfuhr in der Weise, dafs ich die dunkel gefärbten Körner unter allmähigem Zusetzen von kaustischem Ammoniak so lange in Wasser kochte, bis alles gelöst war, und die Flüssigkeit dann sogleich filtrirte. Man mufs einen Ueberschufs von Ammoniak und zu langes Kochen vermeiden, weil sonst eine merkwürdige Zersetzung eintritt, die mit der reichlichen Bildung einer färbenden Materie verbunden ist, auf welche ich später zurückkommen werde.

Das auf diesem Wege dargestellte Ammoniaksalz setzt sich, wenn man die Lösung ruhig stehen läfst, aus der schwarzen Flüssigkeit in gelben harten Krystallen ab; wird sie umgeschüttelt, so erhält man das Salz in der Form von weichen seidenartigen Prismen und es läfst sich dann weniger leicht durch Waschen von der gefärbten Mutterlauge befreien. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man das Salz in schönen strahlenförmigen vierseitigen Prismen von blendend weifser Farbe.

Aus den Lösungen dieses Salzes, welche, selbst wenn sie ganz rein sind, einen schwachen Stich in's Strohgelbe haben, fällt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure die Komensäure in der Form eines schweren, weifsen, krystallinischen Pulvers nieder, welches an den Wänden des Gefäfses anhängt. Löst man dasselbe in siedendem Wasser, worin es nicht sehr löslich ist, auf, so setzt es sich aus der gesättigten Lösung in der Gestalt von beinahe farblosen Körnern und Krusten ab; beim Erkalten bilden sich dann Gruppen von kurzen prismatischen, oder manchmal blättrigen Krystallen, die immer eine charakteristische schwach gelblichrothe Färbung besitzen.

Die allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komensäure sind bereits von Andern so gut beschrieben, daß eine besondere Auführung derselben hier nicht mehr nöthig ist, und ich gehe daher sogleich zu der genaueren Beschreibung der von mir untersuchten Salze über.

Doppelt-komensaures Ammoniak. Dieses Salz wurde bereits von Stenhouse dargestellt und analysirt; er erhielt es, indem er die Säure in einem geringen Ueberschuß von Ammoniak löste und die Lösung dann im leeren Raume über Schwefelsäure concentrirte. Er beschreibt es als zum Theil amorph, zum Theil krystallinisch, und fand, daß es, bei 100° getrocknet, zwei Aequivalente Wasser verlor. Stellt man es auf die oben angegebene Weise dar, so erscheint es in der Form von quadratischen prismatischen Krystallen von weißer Farbe, die sehr starken Glanz besitzen und in Masse einen schönen Anblick gewähren. In siedendem Wasser ist es leicht, in Alkohol schwach löslich. Es reagirt stark sauer und schlägt sich selbst aus einer Lösung der Säure in einem Ueberschuß von heißem kaustischem Ammoniak nieder, wenn das Kochen nicht fortgesetzt wird. Das Salz hat die Formel

worin meine Analysen mit denen von Stenhouse übereinstimmen; setzt man indessen einer kalt gesättigten alkalischen Lösung der Komensäure in Ammoniak starken Alkohol zu, so erhält man ein Salz, welches ein Atom Wasser mehr enthält, in der Form von strahlenförmigen Prismen.

5,193 Grs. des an der Luft getrockneten Salzes verloren ei 100° C. 0,713 Grs. Wasser.

Hiernach enthalten 100 Theile des Salzes 13,73 Theile Wasser; die Formel .

verlangt 13,50.

Das doppelt-komensaure Ammoniak erträgt trocken eine

Temperatur von 177°, ohne eine Zersetzung oder Gewichtsverlust zu erleiden. Erhitzt man es in einer geschlossenen Röhre auf 199°, so wird es schwarz und schmilzt, wobei eine saure Substanz gebildet wird, deren genauere Beschreibung ich weiter unten geben werde.

Doppelt-komensaures Kali. Mit einem geringen Ueberschuß von kaustischem Kali gekocht, löst sich die Komensäure leicht und beim Erkalten der Lösung setzt sich ein Salz ab, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann aus seiner Lösung in siedendem Wasser umkrystallisirt, in Gruppen von kurzen, quadratischen, prismatischen Nadeln erscheint. Es ist nicht leicht, dieselben vollkommen farblos zu erhalten. Sie reagiren stark sauer und bestehen aus wasserfreiem, doppelt-komensaurem Kali. Das Kali wurde durch Glühen mit einigen Tropfen starker Schwefelsäure bestimmt.

6,250 Grs. des lufttrocknen Salzes gaben 8,497 Grs. Kohlensäure und 0,987 Grs. Wasser.

5,291 Grs. gaben 2,335 Grs. schwefelsaures Kali.

Die Zusammensetzung wäre demnach :

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	37,07	37,07
H ₃	3	1,54	1,75
O ₆	72	37,09	—
KO	47,2	24,30	23,88
	194,2	100,00	

entsprechend der Formel : KO, HO, C₁₂ H₂ O₆.

Doppelt-komensaures Natron. Kocht man Komensäure in einer ziemlich starken Auflösung von kaustischem Natron, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten Krystalle bildet, die theils in warzenförmigen Massen, theils als durchsichtige Prismen von der Länge eines halben Zolls erscheinen. Wenn man diese Krystalle, nachdem man sie zuerst mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen hat, in siedendem Wasser löst, so er-

hält man beim Erkalten der Lösung, selbst nach mehreren Stunden, keine Krystallisation; erst nachdem man die Flüssigkeit bis auf zwei Drittheile ihres Volums abgedampft hat, erscheinen Gruppen von warzenförmigen Krystallen, die sich vergrößert als vierseitige Prismen darstellen. Man sieht hieraus, daß dieses Salz bei weitem löslicher ist, als das Kali- und Ammoniaksalz, und daß es sich daher nicht mit Vortheil zur Darstellung der Komensäure eignet. Das Salz reagirt sauer und ist wasserfrei. Das Natron wurde für die Analyse durch einfaches Glühen als kohlen-saures Natron bestimmt.

6,020 Grs. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 1,753 Grs. kohlen-saures Natron.

Der hieraus gefundene Gehalt an Natron beträgt 17,09 pC.; die Formel :

verlangt 17,41 pC.

Die neutralen Salze der Komensäure mit den fixen Alkalien oder mit Ammoniak, lassen sich, wie aus den bis hierher angegebenen Versuchen hervorgeht, in trockenem Zustande nicht darstellen; mit den alkalischen Erden lassen sich diese Salze indessen erhalten, wie in dem folgenden gezeigt werden wird.

Verbindungen des Kalks mit Komensäure. Wenn man feingepulverte Komensäure in Wasser mit einem Ueberschuß von kohlen-saurem Kalk vermischt, so wird der letztere in der Kälte unter Aufbrausen zersetzt. Wird die Flüssigkeit dann eine Zeit lang gekocht und nach dem Abfiltriren stehen gelassen, so zeigen sich nur wenige rhombische Krystalle; der größte Theil der Säure bleibt an Kalk gebunden und mit dem Ueberschuß des kohlen-sauren Kalkes vermischt, auf dem Filter zurück. Die Krystalle, die in sehr geringer Menge gebildet wurden, gehörten ohne Zweifel dem sauren Salze an, welches ich leichter auf folgendem Wege erhielt.

Doppelt-komensaurer Kalk. Setzt man eine kalt gesättigte wässerige Lösung von doppelt-komensauerm Ammoniak zu einer Lösung von Chlorcalcium, so sieht man bald, wie sich glänzende Krystalle abzusetzen anfangen, die allmählig an Menge zunehmen. Sie bestehen aus, wenn auch kleinen, doch vollkommen ausgebildeten durchsichtigen Rhomben; sie lösen sich leicht in siedendem Wasser und setzen sich beim Erkalten in größeren Dimensionen wieder ab. Zur Analyse wurde das Salz bei 121° getrocknet, da das Krystallwasser bei 100° nicht, oder doch erst nach sehr langer Zeit, vollständig ausgetrieben werden konnte. Da sich das Salz beim Glühen für sich stark aufblähte, so wurde der Kalk durch Glühen mit einigen Tropfen Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk bestimmt.

4,512 Grs. gaben 6,755 Grs. Kohlensäure und 0,788 Grs. Wasser.

6,475 Grs. gaben 2,520 Grs. schwefelsauren Kalk.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	40,14	40,83
H ₂	3	1,71	1,94
O ₈	72	41,15	—
CaO	28	16,00	16,02
	175	100,00.	

Dieser Analyse des bei 121° getrockneten Salzes entspricht die Formel :

Zur Bestimmung des Krystallwassers dienten folgende Versuche :

- I. 7,177 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 121° 1,893 Grs. Wasser.
- II. 8,757 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 121° 2,270 Grs. Wasser.

Dies macht in 100 Theilen :

I.	II.	Mittel
26,37	25,92	26,15

und das Salz enthielte demnach sieben Aequivalente Krystallwasser, entsprechend der Formel :

die beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 26,47 pC. Wasser verlangt.

Neutraler komensaurer Kalk. Man erhält dieses Salz in krystallinischen Körnern, wenn man eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes, der man einen Ueberschuß von Ammoniak zugesetzt hat, mit einer Chlorcalciumlösung zusammenbringt. Je nach dem Grade der Verdünnung der angewandten Flüssigkeiten enthalten die hierbei gewonnenen Salze verschiedene Mengen von Krystallwasser, und unterscheiden sich im Aussehen. Alle sind im Wasser unlöslich. Die Substanz wurde sorgfältig ausgewaschen und analysirt. Der Kalk wurde, da das getrocknete Salz beim Glühen in einer Wolke wegging, als schwefelsaurer Kalk bestimmt.

9,670 Grs. des bei 121° getrockneten Salzes gaben 6,270 Grs. schwefelsauren Kalk.

6,015 Grs. derselben Substanz gaben 7,545 Grs. Kohlensäure und 1,280 Grs. Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	33,96	34,20
H ₄	4	1,88	2,36
O ₁₀	80	27,75	—
2 CaO	56	26,41	26,59
	212	100,00.	

Die Formel des bei 121° getrockneten Salzes ist demnach:

indem bei dieser Temperatur noch zwei Aequivalente Wasser zurückbleiben.

Wie schon erwähnt, enthalten die bei verschiedenen Concentrationsgraden der angewandten Lösungen sich bildenden Salze verschiedene Mengen von Krystallwasser. Dasjenige,

74 *How, über einige Salze und Zersetzungsproducte*

dessen Analyse im getrockneten Zustande gegeben wurde, trat in Gruppen von sehr kleinen Prismen auf. Die Flüssigkeit war mäßig verdünnt gewesen, und die Krystalle verloren beim Trocknen 5 Atome Wasser. Die Formel :

verlangt beim Trocknen einen Wasserverlust von 17,50 pC., der Versuch ergab 18,20 pC.

11,785 Grs. des Salzes verloren bei 121° 2,145 Grs. Wasser.

Bediente man sich sehr verdünnter Lösungen, so erhielt man ein Salz in der Form von gut ausgebildeten, kleinen, glänzenden Krystallen, welche, bei 121° getrocknet, 31,27 pC. Wasser verloren. Dieser Gehalt stimmt mit der Formel :

welche 31,82 pC. verlangt. Der Kalkgehalt, der nach dem Trocknen 26,35 pC. betrug, entspricht ganz dem in der oben gegebenen Analyse erhaltenen Resultate.

Alle diese neutralen Salze werden durch einfaches Kochen mit Wasser in basische Verbindungen umgewandelt.

Verbindungen des Baryts mit Komensäure. Der kohlen-saure Baryt wird schon in der Kälte zum Theil von der Komen-säure zersetzt; beim Erhitzen mit einem Ueberschuß der Säure in Wasser ist die Zersetzung vollkommen und man erhält sauren komensauren Baryt. Kocht man hingegen die Säure mit einem Ueberschuß von kohlen-saurem Baryt in Wasser, so entsteht zwar ebenfalls Aufbrausen, allein man erhält die Komensäure in unlöslicher Form an den Baryt gebunden, es entsteht das neu-trale Salz. Ich erhielt das saure sowohl, wie das neutrale Salz leicht durch doppelte Zersetzung.

Doppelt-komensaurer Baryt. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung von doppelt-komensaurem Ammoniak giebt, mit einer Lösung von Chlorbarium zusammengebracht, sogleich einen kry-stallinischen Niederschlag. Bei verdünnteren Lösungen bildet

sich das Salz langsamer in der Form von gut ausgebildeten, durchsichtigen Rhomben. Es ist in siedendem Wasser leicht löslich und reagirt stark sauer. Es verliert sein Krystallwasser, obwohl sehr langsam, bei 100°; das getrocknete Salz schmilzt beim Glühen.

5,878 Grs. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 6,874 Grs. Kohlensäure und 0,905 Grs. Wasser.

5,797 Grs. gaben beim Glühen 2,525 Grs. kohlsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	32,19	31,89
H ₂	3	1,34	1,71
O ₈	72	32,21	—
BaO	76,64	34,26	33,81
	223,64	100,00.	

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

In den Krystallen scheinen, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht, zwei Aequivalente des Salzes mit dreizehn Aequivalenten Wasser verbunden zu seyn :

- I. 14,815 Grs. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 3,105 Grs. Wasser.
- II. 10,721 Grs. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 2,228 Grs. Wasser.

Dieses macht in 100 Theilen :

I.	II.	Mittel
20,95	20,78	20,86.

Die folgende Formel verlangt 20,73 pC. :

Neutraler komensaurer Baryt. Eine alkalische ammoniakalische Lösung von Komensäure bildet mit Chlorbarium augenblicklich einen Niederschlag von kleinen strahlenförmigen Krystallen. Bei verdünnten Lösungen erscheinen diese Krystalle

nicht sogleich, allein schon nach sehr kurzer Zeit fangen sie an sich zu bilden und ihre Menge wächst, bis die ganze Flüssigkeit damit angefüllt ist. Sie bieten einen schönen Anblick dar, indem sie in einzelnen Gruppen vertheilt sind, deren seidenartige Nadeln strahlenförmig von einem Mittelpunkte ausgehen. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Nadeln als quadratische prismatische Krystalle.

Dieses Salz ist in siedendem Wasser nicht löslich und verliert sein Krystallwasser bei 100° nicht. Wenn es bei 121° getrocknet ist, so verhält es sich beim Glühen fast wie ein Pyrophor, indem es in einer hellen feurigen Wolke weggeht. Die Basis wurde aus diesem Grunde bei der Analyse durch Glühen mit etwas Schwefelsäure als schwefelsaures Salz bestimmt.

5,418 Grs. des bei 121° getrockneten Salzes gaben 4,584 Grs. Kohlensäure und 0,721 Grs. Wasser.

5,556 Grs. gaben 4,194 Grs. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	23,27	23,07
H ₄	4	1,29	1,47
O ₁₀	80	25,89	—
2 BaO	153,28	49,55	49,54
	309,28	100,00.	

Nach dieser Analyse scheint das Salz, ebenso wie das entsprechende Kalksalz, zwei Aequivalente Wasser zurückzuhalten, und seine Formel wäre demnach :

Die Krystalle enthalten acht Aequivalente Krystallwasser.

I. 14,380 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 121° 2,775 Grs. Wasser.

II. 11,665 Grs. verloren 2,180 Grs. Wasser.

Dieses macht in 100 Theilen :

I.	II.	Mittel
19,29	18,77	19,03.

Die folgende Formel verlangt 18,88 pC. Krystallwasser :

Wenn man das krystallisirte Salz in Wasser kocht, so verwandelt es sich in eine basische Verbindung, welche bei 121° kein Krystallwasser verliert. Eine Portion, welche bei dieser Temperatur getrocknet wurde, gab bei der Analyse 54,5 pC. Baryt, eine bedeutend gröfsere Menge dieser Basis, als sie einem vollkommen wasserfreien, gewöhnlichen neutralen Salze entsprechen würde.

Verbindungen der Magnesia mit Komensäure. Saure komensaure Magnesia. Dieses Salz ist viel löslicher, als die correspondirenden Salze des Kalks und Baryts; wenn man concentrirte kalte Lösungen von doppelt-komensaurem Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia unter einander mischt, so krystallisirt es nach einiger Zeit in gut ausgebildeten kleinen Rhomben aus der Flüssigkeit. Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man diese Krystalle beim Verdunsten oder bei sehr langsamem Abdampfen in beträchtlicher Gröfse, und dieselben gleichen, wenn sie die den Salzen der Komensäure so leicht anhängende gelbe Farbe besitzen, regelmäfsig ausgebildeten Krystallen von Ferrocyankalium. Sie lösen sich leicht in heifsem Wasser und reagiren stark sauer. Für die Analyse wurde die Magnesia durch Glühen mit Schwefelsäure als schwefelsaures Salz bestimmt.

7,426 Grs. des bei 116° getrockneten Salzes gaben 10,517 Grs. Kohlensäure und 1,988 Grs. Wasser.

5,613 Grs. gaben, bei 116° getrocknet, 1,863 Grs. schwefelsaure Magnesia.

	berechnet		gefunden
C ₁₁	72	38,77	38,62
H ₅	5	2,69	2,97
O ₁₁	88	47,41	—
MgO	20,67	11,13	11,10
	185,67	100,00.	

Hiernach scheint das bei 116° getrocknete Salz zwei

78 *How, über einige Salze und Zersetzungsproducte*

Atome Wasser zurückzuhalten, und seine Zusammensetzung würde also durch die Formel :

ausgedrückt werden müssen. Die Krystalle enthalten außerdem sechs Atome Krystallwasser.

16,794 Grs. des lufttrockenen Salzes verloren bei 116° 3,709 Grs. Wasser.

100 Theile des Salzes enthielten also 22,08 Wasser; 22,53 pC. berechnen sich nach der Formel :

Neutrale komensaure Magnesia. Wenn man einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia eine alkalische ammoniakalische Lösung von Komensäure zusetzt, so erhält man, besonders beim Umrühren der Flüssigkeit, einen Niederschlag in der Form von harten krystallinischen Körnern, welcher den Wänden und dem Boden des Gefäßes fest anhängt. Unter dem Mikroscope gesehen, bestehen diese Körner aus Gruppen von kurzen prismatischen Nadeln. Sie sind in siedendem Wasser nicht löslich. Wenn man sie längere Zeit einer Temperatur von 100° aussetzt, so verlieren sie ihr Krystallwasser, und in diesem Zustande analysirt, gaben sie folgende Resultate :

5,680 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 7,305 Grs. Kohlensäure und 1,387 Grs. Wasser.

5,422 Grs. gaben 3,115 Grs. schwefelsaure Magnesia.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	34,89	35,07
H ₂	5	2,42	2,53
O ₁₁	88	42,66	—
2 MgO	41,34	20,03	19,53
	206,34	100,00.	

Hieraus ergibt sich für das bei 100° getrocknete Salz die Formel :

Ich suchte durch Anwendung einer höheren Temperatur ein Salz darzustellen, dessen Wassergehalt dem der neutralen Kalk- und Barytsalze bei derselben Temperatur entspräche, allein Erhitzen auf 121° ergab während vier Tagen eine fortwährende Gewichtsabnahme des Salzes; der jedesmal bei den Wägungen gefundene Gewichtsverlust war dann sehr gering. Der Gehalt des Salzes an Magnesia betrug 21,3 pC., ein halbes Procent mehr, als ein Salz von der gesuchten Constitution verlangte. — Die Zusammensetzung der auf die angegebene Weise gefällten krystallisirten neutralen komensauren Magnesia wird durch die Formel :

ausgedrückt, indem das Salz bei 100° acht Atome Wasser verliert.

15,103 Grs. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 4,003 Grs. Wasser.

Dieses macht auf 100 Theile einen Verlust von 26,50; während der aus der Formel berechnete 25,86 beträgt.

Die *Strontiansalze* der Komensäure gleichen dem Ansehen nach denen des Baryts, allein sie sind leichter löslich, als diese.

Mit *Kupferoxyd* bildet die Säure kein saures Salz, während das Salz mit zwei Aequivalenten Basis durch Zusatz der Säure selbst, so wie ihres sauren Ammoniaksalzes, zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten wird. Dieses Salz, so wie noch einige andere, ist von Stenhouse untersucht und in seiner bereits erwähnten Abhandlung beschrieben worden.

Zersetzungsproducte der Komensäure durch Oxydation. Die Verwandlung der Komensäure, durch Behandlung mit Salpetersäure, in Kohlensäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure, gehört unter die ersten hierüber bekannt gewordenen Erfahrungen. Sie tritt bei Anwendung von sehr verdünnter Säure ein. Nimmt man ziemlich starke Salpetersäure, so geht der Proceß sehr schnell und gewaltsam vor sich, und hat man ihn einmal

durch mäßiges Erwärmen eingeleitet, so ist er, auch wenn man aufhört zu erwärmen, in wenigen Minuten vollendet.

Stenhouse giebt an dem bereits erwähnten Orte an, daß, wenn man Komensäure mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einige Stunden lang einer Temperatur von 66° aussetzt, gelbe Krystalle gebildet werden, die Eisenoxydul an eine Säure gebunden enthalten, welche nicht Komensäure ist. Mir gelang es bei Wiederholung dieses Versuchs nicht, ein ähnliches Resultat zu erhalten, möglicher Weise, weil die Umstände nicht genau dieselben waren. Ich halte es indessen wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Komensäure beim Kochen mit schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt wird, für möglich, daß diese Krystalle aus oxalsaurem Eisenoxydul bestanden.

Ich beobachtete, als ich eine Quantität Komensäure auf diese Art behandelte, eine starke Kohlensäureentwicklung unter Aufbrausen und die Flüssigkeit enthielt viel Eisenoxydul und Oxalsäure. Die letztere wurde nach der Entfernung der Schwefelsäure und des Eisenoxyduls durch die geeigneten Mittel in der Form ihres Kalksalzes rein dargestellt und analysirt.

Durch Behandlung mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff gelang es mir nicht, verändernd auf die Komensäure einzuwirken.

Einwirkung des Chlors auf Komensäure. Chlorkomensäure. Wenn man pulverisirte Komensäure in Wasser suspendirt und einen Strom von feuchtem Chlorgas hindurch leitet, so wird ein Theil der Säure gelöst und aus der klaren Flüssigkeit setzen sich nach einiger Zeit lange, glänzende und farblose prismatische Nadeln einer neuen Säure, der *Chlorkomensäure*, ab. Man erreicht dasselbe, wenn man eine Lösung des Ammoniaksalzes anwendet, und da man wegen der größeren Löslichkeit dieser Verbindung auf einfacherem Wege zu Resultaten gelangen konnte, so gebrauchte ich dieselbe vorzugsweise bei meinen Versuchen. Behandelt man eine alkalische ammoniakalische Lösung der

Komensäure mit Chlor, so wird anfangs das saure Ammoniak-
salz gefällt; nimmt man dagegen eine kalte, gesättigte, ge-
färbte Lösung des letzteren Salzes, so verschwindet, nachdem
das Gas eine Zeit lang hindurchgegangen ist, entweder die
Farbe vollständig, oder die Flüssigkeit zeigt blofs die für die
wässerige Auflösung des Chlors charakteristische, schwach gelb-
lichgrüne Färbung, ohne dafs sogleich ein Niederschlag einträte.
Nach Verlauf mehrerer Stunden setzen sich Gruppen von langen
farblosen prismatischen Nadeln ab, deren Menge auf Zusatz von
Salzsäure zunimmt. Die Mutterlauge nimmt bei langsamem Ab-
dampfen allmählig eine bräunliche Färbung an, die zuletzt in
ein sehr dunkles Braun übergeht, und es wird dabei eine neue
Quantität Chlorkomensäure in einzelnen und gruppirten nadel-
förmigen glänzenden Krystallen von brauner, fast schwarzer
Farbe abgeschieden. In dieser zweiten Mutterlauge findet man
neben dem Farbstoff Oxalsäure. Die zuerst erhaltenen farblosen
Krystalle wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen, und aus
siedendem Wasser, worin sie sehr leicht löslich sind, aufs Neue
krystallisiren gelassen, wobei sie eine schwach gelbliche Färbung
annahmen und sich als kurze, dicke, vierseitige Prismen dar-
stellten. Ihre Analyse ergab folgende Resultate :

5,240 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 7,210 Grs. Kohlen-
säure und 0,847 Grs. Wasser.

3,877 Grs. gaben, nach dem Glühen mit Kalk, 2,940 Grs.
Chlorsilber.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	37,79	37,53
H ₃	3	1,57	1,79
O ₁₀	80	42,01	—
Cl	35,5	18,63	18,77
	<hr/> 190,5 100,00.		

Hiernach wäre diese Substanz eine aus der Komensäure
durch Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch ein

Aequivalent Chlor entstandene Säure, wie die folgende Gleichung zeigt :

Sie krystallisirt mit drei Aequivalenten Krystallwasser, die bei 100° weggehen :

10,528 Grs. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 1,313 Grs. Wasser, was auf 100 Theile der Verbindung 12,47 Theile Wasser ausmacht. Der aus der folgenden Formel berechnete Wassergehalt beträgt 12,41 pC.

Diese Säure löst sich, wie schon erwähnt, leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser, allein sie besitzt in beiden Fällen eine größere Löslichkeit als die Komensäure, aus der sie entstanden ist. In erwärmtem Alkohol löst sie sich sehr leicht. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie dieselbe tiefrothe Färbung, wie die Meconsäure und die Komensäure. Bringt man ein Stück gekörntes Zink in ihre wässrige Lösung, so entsteht eine langsame Wasserstoffentwicklung, und man findet Salzsäure und Zinkoxyd in der Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird sie unter Bildung von Salzsäure, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure und Oxalsäure schnell zersetzt. Der trocknen Destillation unterworfen, schmilzt sie und schwärzt sich unter Entwicklung einer grossen Menge Salzsäure, und es erscheint zu Ende des Processes eine kleine Quantität eines krystallinischen Sublimates. Die Menge des letzteren war zu gering, um eine genaue Untersuchung damit vorzunehmen; ich vermuthe indessen, daß es aus Pyrokomensäure bestand, und schreibe die Gegenwart von Chlor, von dem ich Spuren entdeckte, der Unmöglichkeit zu, die geringe Menge Substanz, die ich zur Verfügung hatte, vollkommen zu reinigen.

Die Chlorkomensäure ist, wie die Komensäure, zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Ich wählte zur Analyse

und zur Bestimmung des Sättigungsvermögens der Säure die Silbersalze.

Doppelt-chlorkomensaures Silberoxyd. Eine warme wässrige Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag in der Form von federigen Krystallen. Werden diese Krystalle durch Auswaschen mit kaltem Wasser, worin sie nur schwach löslich sind, von dem Ueberschufs der salpetersauren Silberlösung befreit, so lassen sie sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren, und man erhält sie beim Erkalten in der Form von glänzenden, kurzen prismatischen Nadeln. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz, bei Abwesenheit freier Salpetersäure, gar nicht oder nur in sehr geringem Mafse zersetzt. Für die Bestimmung des Silbers war die gewöhnliche Methode der Verbrennung des Salzes und Wägen des rückständigen Silbers nicht anwendbar, da ein Theil des Chlors der Säure beim Glühen in Verbindung mit dem Metalle zurückbleibt; das Silber wurde daher nach Fällung mit Salzsäure als Chlorsilber gewogen.

5,157 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 2,490 Grs. Chlorsilber.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	24,19	—
H ₂	2	0,67	—
O ₂	72	24,19	—
Cl	35,5	11,94	—
AgO	116,1	39,01	39,03
	<hr/> 297,6 100,00.		

Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist hiernach :

Das krystallisirte Salz scheint eine Verbindung von zwei Aequivalenten des getrockneten mit drei Atomen Wasser zu seyn; die folgenden Bestimmungen wurden mit Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen gemacht.

84 *How, über einige Salze und Zersetzungsproducte*

I. 5,674 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,230 Grs. Wasser.

II. 5,428 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,253 Grs. Wasser.

Dieses macht in 100 Theilen :

I.	II.	Mittel
4,22	4,66	4,44 ,

und das Mittel stimmt hinreichend genau mit dem aus der Formel

berechneten Wassergehalte, 4,33 pC., überein.

Neutrales chlorkomensaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz, wenn man eine Auflösung der Säure in einem geringen Ueberschufs von Ammoniak mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, in der Form eines gelben, flockigen, amorphen Niederschlags. Es ist in siedendem Wasser nicht löslich; beim Trocknen nimmt es die Consistenz und Klebrigkeit von Thon an und sieht auch genau so aus.

Die Analyse dieses Salzes war mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, da dasselbe, aus dem bei dem sauren Salze schon angeführten Grunde, nicht verbrannt werden konnte und da es ausserdem in Wasser nicht löslich ist. Beim Kochen mit Salzsäure bleibt ein Theil unzersetzt. Bei dem Versuche, das Salz mit Hülfe von Salpetersäure zu lösen und das Silber mit Salzsäure zu fällen, muß man vor der Bildung von Cyansilber auf seiner Hut seyn, da diese bei beiden Silbersalzen leicht eintritt, wenn diese, selbst mit verdünnter Salpetersäure, der Wärme ausgesetzt werden. Das Resultat, welches ich bei vorsichtiger Benutzung dieser Methode erhielt, war, wenn auch nicht vollkommen scharf, doch hinreichend, um über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel zu lassen.

7,760 Grs. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 5,457 Grs. Chlorsilber.

Der hieraus berechnete Procentgehalt des Salzes an Silber beträgt 56,85 pC., während die Formel

57,37 pC. verlangt.

Die übrigen Salze der Chlorkomensäure sind, wie sich schon voraussetzen liefs, denen der Komensäure vollkommen analog; sie sind im Allgemeinen leichter löslich, als die Salze der Komensäure. Es gelang mir nicht, neutrale Salze mit den Alkalien darzustellen.

Die sauren Salze der Chlorkomensäure mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisiren leicht. Eine Lösung des Ammoniaksalzes bildet mit Lösungen von Chlorcalcium und Chlorbarium strahlenförmige Gruppen von Nadeln, die, je nach dem Grade der Concentration der Flüssigkeiten, langsamer oder schneller zum Vorschein kommen; mit schwefelsaurer Magnesia erhält man nach Verlauf einiger Zeit wenige Krystalle; mit schwefelsaurem Kupferoxyd bildet sich sogleich ein krystallinisches Salz. Die neutralen Salze dieser Basen scheinen im Allgemeinen unlösliche amorphe Substanzen zu seyn.

Einwirkung des Broms auf Komensäure. Bromkomensäure. Das Verhalten der Komensäure mit Brom ist, wie zu erwarten stand, ihrem Verhalten unter der Einwirkung von Chlor genau analog. Sie löst sich leicht in einer wässerigen Bromlösung und bildet damit, wenn das Brom nicht in zu grossem Ueberschufs vorhanden ist, eine farblose Flüssigkeit. Innerhalb weniger Stunden setzt sich die neue Säure in schönen, vierseitigen, prismatischen Krystallen ab, die oft ziemlich lang sind und die wegen ihres starken Brechungsvermögens einen schönen Anblick gewähren.

Man erhält diese Säure auch, wenn man einer Lösung von saurem komensaurem Ammoniak Bromwasser zusetzt, allein ich fand es zweckdienlicher, die Komensäure selbst anzuwenden.

Ich muß hier einen Fall erwähnen, in welchem bei Anwendung des Ammoniaksalzes mit einem beträchtlichen Ueberschufs von Brom die Bildung der neuen Säure selbst nach vielen Stunden nicht eintreten wollte; die Lösung blieb farblos. Als auf Zusatz von mehr Brom noch keine Krystalle erschienen, wurde die Flüssigkeit abgedampft, allein auch da zeigten sich noch keine Spuren der Bromkomensäure. Die Krystallisation trat erst ein, nachdem die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volum gebracht war. Beim Abgießen der Flüssigkeit, die jetzt fast schwarz geworden war, fanden sich, neben einer geringen Menge gruppirter Krystalle von Bromkomensäure, einige durchsichtige Krystalle von beträchtlicher Gröfse. Diese Krystalle wurden beim Waschen mit einigen Tropfen Wasser vollkommen farblos und bestanden aus Oxalsäure. Man findet diese Säure immer in den Mutterlaugen, aus welchen Chlor- und Bromkomensäure durch Abdampfen ausgeschieden wurden, und sie entsteht vermuthlich aus einer secundären Zersetzung.

Die durch die Einwirkung des Bromwassers auf Comensäure gebildeten Krystalle wurden gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Ihre Analyse gab folgende Resultate :

6,001 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 6,767 Grs. Kohlen-
säure und 0,806 Grs. Wasser.

4,330 Grs. gaben nach dem Glühen mit Kalk 3,475 Grs.
Bromsilber.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	30,63	30,75
H ₃	3	1,27	1,49
O ₁₀	80	34,06	—
Br	80	34,04	34,15
	<hr/> 235 100,00.		

Die Säure ist hiernach vollkommen analog der Chlorkomensäure zusammengesetzt, indem ein Aequivalent des Wasserstoffs der Komensäure durch ein Aequivalent Brom vertreten wird.

Krystallisirt enthält sie, wie die Chlorkomensäure, drei Atome Wasser.

11,14 Grs. der lufttrocknen Säure verloren bei 100° 1,15 Grs. Wasser. Dieses macht auf 100 Theile 10,32 Theile Wasser; der Procentgehalt, welcher der Formel

entspricht, beträgt 10,30.

Das allgemeine Verhalten dieser Säure gleicht so genau dem der Chlorkomensäure, dafs wenige Worte zur Beschreibung desselben hinreichen. Die Bromkomensäure löst sich nicht ganz so leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, als jene; aus Alkohol krystallisirt sie in schönen rhombischen Krystallen; durch Zink wird sie zersetzt. Mit Salpetersäure bildet sie Bromwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Das saure Ammoniaksalz der Bromkomensäure krystallisirt in schönen langen Nadeln; ihre sauren Salze mit Kali und Natron krystallisiren gleichfalls, allein neutrale Salze konnte ich mit den Alkalien nicht erhalten. Ihre sauren Salze mit den alkalischen Erden sind sehr leicht löslich; die neutralen sind unlöslich und amorph.

Das saure Silbersalz wurde durch Zusatz einer erwärmten wässerigen Lösung von Bromkomensäure zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd dargestellt; es fiel in Gestalt eines flockigen Niederschlags zu Boden, der mit kaltem Wasser wohl- ausgewaschen und dann in siedendem gelöst wurde. Beim Erkalten dieser Lösung setzte sich das Silbersalz in glänzenden, kurzen, prismatischen Krystallen ab. Das Silber wurde durch Auflösung des Salzes in siedendem Wasser und Zusatz von Salzsäure bestimmt.

6,435 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 2,678 Grs. Chlorsilber.

Hieraus ergibt sich ein Procentgehalt von 33,64 Silberoxyd. Die Formel

verlangt 33,93 pC. Silberoxyd.

Ein neutrales Silbersalz wurde bei Zusatz einer Auflösung der Säure in einem geringen Ueberschuß von Ammoniak zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in der Form eines gelben, amorphen Niederschlags erhalten. Dasselbe zeigte beim Trocknen dieselbe thonartige Beschaffenheit, wie das entsprechende Salz der Chlorkomensäure. Da über die Zusammensetzung dieses Salzes kein Zweifel obwalten konnte, so hielt ich es nicht für nöthig, eine Analyse desselben zu machen.

Jod scheint, nach einigen deshalb angestellten Versuchen, keine Zersetzung der Komensäure bewirken zu können.

Saures komensaures Aethyloxyd. Aetherkomensäure. In Betracht der zweibasischen Natur der Komensäure, und durch das Mißlingen des Versuchs von Stenhouse *), einen neutralen Aether dieser Säure darzustellen, wurde ich veranlaßt, die Darstellung einer sauren, der Aetherschwefelsäure, Aetherweinsäure und den übrigen ähnlich constituirten Säuren analogen Verbindung der Komensäure mit Aether zu versuchen. Meine Bemühungen, durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol und Komensäure eine solche Verbindung hervorzurufen, hatten keinen günstigen Erfolg, allein derselbe war glücklicher bei einer geringen Modification der gewöhnlich zur Darstellung der Aether organischer Säuren angewandten Methode. Fein gepulverte Komensäure wurde in absolutem Alkohol, worin sie an sich unlöslich ist, suspendirt, und ein Strom von trockner Salzsäure hindurch geleitet. Nach einiger Zeit war alle oder der größte Theil der Säure aufgelöst, wobei die letzten Reste

*) Diese Annalen XLIX, 24.

sehr langsam verschwanden. Die klare Lösung gab, selbst nachdem sie viele Stunden gestanden hatte, keinen Niederschlag, und ebensowenig wurde durch Zusatz von Wasser ein solcher hervorgerufen; aber nachdem dieselbe bei einer etwas niedrigeren Temperatur als 100° zur Trockne abgedampft war, blieb ein krystallinischer Rückstand, welcher augenscheinlich keine Komensäure war. Dieser wurde derselben Temperatur ausgesetzt erhalten, bis er aufgehört hatte nach Salzsäure zu riechen. Dann wurde er in Wasser unter dem Siedepuncte gelöst; die Lösung setzte beim Erkalten gut ausgebildete, quadratische prismatische Nadeln von beträchtlicher Gröfse ab. Ein Theil derselben gab, im leeren Raume getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 5,625 Grs. gaben 10,740 Grs. Kohlensäure und 2,280 Grs. Wasser.
 II. 4,110 Grs. gaben 7,865 Grs. Kohlensäure und 1,715 Grs. Wasser.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₆	96	52,17	52,07	52,18
H ₈	8	4,34	4,50	4,63
C ₁₀	80	43,49	—	—
	184	100,00.		

Man sieht hieraus, dafs diese Substanz die Zusammensetzung eines sauren Aethers, oder einer wahren Aethersäure hat, welche durch die Formel

ausgedrückt wird, und im Folgenden wird gezeigt werden, dafs das Atom Wasser durch Basen vertreten werden kann. Die Säure krystallisirt, wie die correspondirende Verbindung der Weinsäure, ohne Krystallwasser.

Die Aetherkomensäure ist in heifsem Wasser leicht löslich und kann auch kurze Zeit damit gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden; wenn man sie indessen lange auf dieser Temperatur erhält, so wird wieder Komensäure gebildet. In

Alkohol löst sie sich mit grosser Leichtigkeit. Trocken erhitzt fängt sie bei 100° an sich zu verflüchtigen; bei 135° schmilzt sie und bildet eine durchsichtige bräunliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen gefurchten Masse erstarrt. Wenn man sie auf ihrem Schmelzpunkt erhält, so sublimirt sie unzersetzt in glänzenden langen, flachen Prismen von grosser Schönheit. Zu der oben mitgetheilten Analyse II wurde solche sublimirte Substanz verwandt. Gegen Lackmuspapier reagirt sie stark sauer; ihre wässerige Lösung bringt Eiweiss zum Coaguliren und giebt mit Eisenoxysalzen eine tiefrothe Farbe.

Obgleich diese Säure für sich so beständig ist, so zersetzt sie sich doch in Berührung mit fixen Basen ausserordentlich rasch, so dafs es mir nicht gelang, eines ihrer Salze in trockenem Zustande zu erhalten. Alle Salze, deren Darstellung ich versuchte, gaben bei der Analyse Resultate, welche mit der Zusammensetzung der Salze der Komensäure genau übereinstimmten, und auch in ihrem allgemeinen Verhalten waren sie mit jenen identisch, obgleich ich sorgfältig jede Anwendung von Wärme vermied.

Ich erhielt ein Ammoniaksalz, indem ich durch eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol trocknes Ammoniakgas leitete. Hierbei bildet sich bald ein Niederschlag in der Form von kleinen seidenartigen Büscheln von gelber Farbe. Beim Trocknen behalten diese ihr seidenartiges Aussehen, allein in einer trocknen Atmosphäre fangen sie bald an Ammoniak zu verlieren. Eine Portion dieser Substanz, die eine Nacht gestanden hatte, wurde in den leeren Raum über Schwefelsäure gebracht; sie verlor ein halbes Procent weniger an Gewicht, als dem Ammoniakgehalt eines Salzes von der Zusammensetzung :

würde entsprochen haben. Da der Rückstand aus reiner Aetherkomensäure bestand, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs dieses Salz wirklich ätherkomensaures Ammoniak ist.

Die übrigen Salze der Aetherkomensäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind sehr leicht löslich. Das Silbersalz ist gelatinös und zersetzt sich selbst in der Dunkelheit sehr rasch.

Zersetzung des komensauren Ammoniaks. Komenaminsäure.
Ich habe bereits oben in dieser Abhandlung erwähnt, daß das doppelt-komensaure Ammoniak Zersetzung erleide, wenn man es in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von 199° aussetzt. Die Röhre enthält dann eine schwarze verkohlte Masse, welche in siedendem Wasser zum Theil gelöst werden kann. Die filtrirte Lösung gab mit Salzsäure einen weissen, schuppigen Niederschlag, der sich beim Erkalten absetzte. Ich versuchte es nicht, auf diesem Wege mehr von dieser Substanz zu gewinnen, da ich dieselbe für Komenaminsäure hielt, welche ich durch eine geeigneter Methode in hinreichender Menge darstellen konnte.

Wenn man eine Lösung von komensaurem Ammoniak, die einen Ueberschufs von Ammoniak enthält, kocht, so färbt sie sich bald und man erhält in kurzer Zeit eine schwarzrothe Flüssigkeit. Führt man nun fort zu kochen, bis das Ammoniak ganz oder zum größten Theile ausgetrieben ist, und läßt dann die Flüssigkeit erkalten, so fällt ein graues Sediment auf den Boden des Gefäßes. Dieser Niederschlag zeigt, wenn er auf den Filter gebracht wird, eine höchst eigenthümliche, thonartige, zähe Beschaffenheit; er ist das durch anhängenden Farbstoff sehr unreinigte Ammoniaksalz der Komenaminsäure. Er löst sich, obgleich schwach, in siedendem Wasser, und wenn man Salzsäure in gerade zu seiner Zersetzung hinreichender Menge hinzufügt, so erhält man einen Niederschlag von Komenaminsäure in dunkel bronzefarbigem Schuppen, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig absetzen. Man muß hierbei einen Ueberschufs von Salzsäure vermeiden, da sich die neue Säure sehr leicht darin löst. Die dunkeln Krystalle werden leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und noch leichter

durch Thierkohle von ihrer Färbung befreit, jedoch muß die letztere zu diesem Zwecke vollkommen eisenfrei seyn, da die kleinste Menge Eisen den Lösungen der Säure eine Purpurfarbe mittheilt.

Die reine Komenaminsäure erscheint in der Form von farblosen Tafeln. Die Analyse ergab folgende Resultate :

- I. 5,540 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 9,345 Grs. Kohlensäure und 1,685 Grs. Wasser.
- II. 5,585 Grs. gaben 9,487 Grs. Kohlensäure und 1,715 Grs. Wasser.
- 6,505 Grs. gaben 9,500 Grs. Ammoniumplatinchlorid.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₂	72	46,45	46,00	46,32
H ₅	5	3,22	3,37	3,41
O ₈	64	41,30	—	—
N	14	9,03	9,17	—
	<hr/> 155 100,00.			

Es ist klar, daß diese Substanz eine Aminsäure ist, ganz analog der Oxaminsäure, und daß ihre Constitution durch die Formel des sauren komensauren Ammoniaks weniger zwei Atomen Wasser = HO, NH₂ C₁₂ H₂ O, *) ausgedrückt wird. Sie krystallisirt mit vier Aequivalenten Wasser :

- I. 10,250 Grs. der lufttrocknen Säure verloren bei 100° 1,955 Grs. Wasser.
- II. 7,810 Grs. der lufttrocknen Säure verloren bei 100° 1,450 Grs. Wasser.

Hundert Theile der krystallisirten Säure enthalten demnach :

*) Ich erhielt denselben Körper aus dem meconsauren Ammoniak; das Nähere hierüber werde ich in einer späteren Abhandlung, über einige Abkömmlinge der Meconsäure, mittheilen.

I.	II.	Mittel
19,07	18,56	18,81

Theile Wasser. Die Formel

verlangt 18,84 pC.

Die auf die angegebene Weise dargestellte Komenaminsäure erscheint in glänzenden, in kaltem Wasser sehr schwach löslichen Schuppen. Die Krystalle verlieren in einer trocknen Atmosphäre ihren Glanz und effloresciren. Die Säure löst sich in kochendem Weingeist, allein nur sehr schwach in absolutem Alkohol. Sie reagirt stark sauer und löst sich leicht in einem Ueberschuß von Alkali; auch in starken Mineralsäuren löst sie sich sehr leicht. Wenn man ihren Lösungen in den Mineralsäuren soviel Ammoniak zusetzt, daß das Lösungsmittel nicht ganz vollständig neutralisirt wird, so fällt ein körniger, aus dem Ammoniaksalz bestehender Niederschlag zu Boden. Ihre wässerige Lösung ertheilt Eisenoxydsalzen eine prachtvolle, tiefe, reine Purpurfarbe, welche durch Zusatz weniger Tropfen einer Mineralsäure zerstört wird, aber bei Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser wieder zum Vorschein kommt. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird sie unter Ammoniakentwicklung und der Bildung von Komensäure zersetzt.

Die Komenaminsäure bildet mit gewissen Mengen von Ammoniak, Kali und Natron leicht krystallisirbare Salze, die sauer reagiren. Eine Lösung der Säure in wenig Wasser bleibt, beim Uebersättigen mit einem Alkali, vollkommen gelöst; nimmt man Ammoniak und verdampft man die Flüssigkeit bei 100° zur Trockne, so bleibt das sauer reagirende Salz zurück.

Wenn man die Säure mit den kohlen sauren Erden in Wasser erhitzt, so löst sie dieselben unter Aufbrausen; hat man einen Ueberschuß der Säure genommen, so erhält man ein krystallinisches Salz von saurer Reaction; ist das kohlen saure Salz im

Ueberschuß vorhanden, so bleibt fast die ganze Menge der Säure in der Form einer basischen Verbindung ungelöst.

Eine Lösung des krystallinischen Ammoniaksalzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser theilweise zersetzt. Macht man die Lösung des Ammoniaksalzes alkalisch, so erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, flockigen Niederschlag, der fast augenblicklich, indem er immer dunklere Schattirungen annimmt, in einen schweren, schwarzen, amorphen Niederschlag übergeht. Dieselben Lösungen geben mit essigsaurem Bleioxyd schwere, unlösliche Fällungen; die saure Lösung giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grauen Niederschlag.

Ich untersuchte einige Salze der Komenaminsäure genauer und analysirte sie.

Komenaminsaures Ammoniak. Die Komenaminsäure löst sich leicht in Ammoniak, wenn man das letztere im Ueberschuß zusetzt, und aus dieser Lösung wird bei längerem Stehen kein Salz abgeschieden. Setzt man aber zu einer kochenden wässrigen Lösung der Säure soviel Ammoniak, daß die saure Reaction derselben nicht ganz verschwindet, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit das Ammoniaksalz in kleinen Körnern aus, die unter dem Mikroskop strahlenförmig von einem Mittelpunkte ausgehende Nadelbündel zeigen. Sie lösen sich schon in siedendem Wasser, allein beim Erkalten der Flüssigkeit kommen sie nicht immer schnell wieder zum Vorschein. Wenn ihre Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht wird, so zeigt dieselbe das Phänomen der epipolischen Dispersion *) sehr schön. Sie sind wasserfrei; die Analyse gab folgende Resultate:

5,623 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 8,570 Grm. Kohlensäure und 2,446 Grs. Wasser.

4,945 Grs. gaben 12,715 Grs. Ammoniumplatinchlorid.

*) Farbenspiel im reflectirten Lichte.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	41,86	41,56
H ₈	8	4,64	4,83
O ₈	64	37,23	—
N ₂	28	16,27	16,14
	<hr/> 172 100,00.		

Aus dieser Analyse ergibt sich die Formel

Komenaminsaurer Baryt. Ich erhielt das von mir analysirte Salz durch Zusatz einer Lösung des Ammoniaksalzes zu einer Auflösung von Chlorbarium. Ich bekam einen Niederschlag in strahligen Gruppen, welche beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die Form einzelner Prismen annahmen. Das Salz hatte eine saure Reaction.

4,565 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 5,055 Grs. Kohlensäure und 1,105 Grs. Wasser.

4,425 Grs. gaben, mit Schwefelsäure geglüht, 2,190 Grs. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	29,92	30,20
H ₈	6	2,82	2,68
O ₈	72	30,62	—
N	14	5,81	—
BaO	76,64	31,83	32,02
	<hr/> 240,64 100,00.		

Die aus dieser Analyse abgeleitete Formel ist, wenn man die Verbindung als das neutrale Salz einer einbasischen Säure betrachtet :

Wenn man komenaminsauren Baryt in einer alkalischen Lösung des Ammoniaksalzes durch Chlorbarium niederschlägt, so erhält man ihn als ein schweres weißes Pulver, welches sich

in siedendem Wasser nicht löst. Die Analyse ergab folgende Resultate :

6,023 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 5,065 Grs. Kohlensäure und 0,989 Grs. Wasser.

5,247 Grs. gaben 4,020 Grs. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C ₁₂	72	23,35	22,93
H ₅	5	1,62	1,80
O ₈	64	20,77	—
N	14	4,54	—
2 BaO	153,28	49,72	50,29
	308,28	100,00.	

Es geht aus dieser Analyse hervor, dafs man dieses Salz, um es mit dem vorigen in Uebereinstimmung zu bringen, als eine basische Verbindung betrachten mufs, in welcher das eine der beiden bei 100° zurückbleibenden Aequivalente Wasser durch ein Aeq. Baryt vertreten ist, und wir hätten daher die Formel

Aus Wasser niedergeschlagen, enthält es ein weiteres Aequivalent Wasser.

11,720 Grs. verloren, lufttrocken, bei 100° 0,362 Grs. Wasser, und es sind hiernach in 100 Theilen 3,08 Theile Wasser. Die Formel

verlangt 2,83 pC. Wasser.

Die Kalksalze sind den beschriebenen im Aeußeren sehr ähnlich, und es scheint, als wenn diese Säure mit allen Basen zweierlei Salze bildete: eine in Rücksicht auf ihre Entstehungsweise höchst merkwürdige Thatsache. Wenn man der Analogie nach urtheilt, so müßte diese Säure ihrer Natur nach einbasisch seyn. Es ist mir im Augenblicke nicht möglich, über ihre Constitution und ihre Zersetzungsproducte weitere Mittheilungen zu machen; ich erwähne nur, dafs in ihrem Ver-

halten unter gewissen Umständen Erscheinungen sich zeigen, welche mir interessant genug erscheinen, um zu einer näheren Untersuchung aufzufordern. — Ich gebe zum Schlufs eine Uebersicht der in dieser Abhandlung aufgeführten Verbindungen :

Salze der Komensäure.

Aus der Komensäure abgeleitete Säuren.

Bromkomensäure, bei 100° getr.	2 HO, C ₁₂	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Br} \end{array} \right\} \text{O}_8.$
„ das saure Silbersalz, bei 100° getr.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgO}, \text{HO}, \text{C}_{12} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Br} \end{array} \right\} \text{O}_8.$
Aetherkomensäure, krystallisirt	HO, C ₄ H ₅ O, C ₁₂ H ₂ O ₈ .	
„ Ammoniaksalz	NH ₄ O, C ₄ H ₅ O, C ₁₂ H ₂ O ₈ .	
Komenaminsäure, krystallisirt,	HO, C ₁₂ H ₄ NO ₇ + 4 HO.	
„ bei 100° getr.,	HO, C ₁₂ H ₄ NO ₇ .	
„ Ammoniaksalz,	NH ₄ O, C ₁₂ H ₄ NO ₇ .	
„ Barytsalz, mit saurer Reaction, bei 100° getr.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BaO}, \text{C}_{12} \text{H}_4 \text{NO}_7 + 2 \text{HO}. \end{array} \right\}$	
„ Barytsalz, mit neutr. Reaction, bei 100° getr.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BaO}, \text{C}_{12} \text{H}_4 \text{NO}_7 + \text{BaO}, \text{HO}. \end{array} \right\}$	

**Prüfung des Braunsteins und Chlorkalks auf deren
Gehalt an Mangansuperoxyd und wirksames Chlor;
von Dr. L. Müller.**

Bei wenig in der Technik Anwendung findenden Substanzen sind so viel Prüfungsmethoden vorhanden, wie für den Braunstein, und doch wird der Techniker gerade bei dessen Untersuchung den Mangel einer solchen Methode empfinden, die mit leichter Ausführbarkeit einen hinreichenden Grad von Genauigkeit verbindet. Verf. dieses glaubt durch Aufstellung folgender Prüfungsmethode diesem Mangel abgeholfen zu haben. Es gründet sich dieselbe auf die Eigenschaft des Zinnchlorürs, eine Menge von Körpern zu reduciren, Oxyde in Oxydule, Chloride in Chlorüre und namentlich auch das Eisenchlorid in Eisenchlorür