XXXVIII.

Ueber das Retèn.

Von

J. Fritzsche.

Mit dem Namen Retèn schlage ich vor den Kohlenwasserstoff zu benennen, welcher vor einigen Jahren von C. Knauss in den Destillationsproducten eines Theers von Nadelhölzern entdeckt, und im Jahre 1858 fast gleichzeitig von Prof. Fehling*) und von mir**) beschrieben worden ist. Die verschiedenen Resultate, welche sowohl Fehling und ich bei der Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs, als auch Knauss***) und ich bei der Untersuchung der Verbindung desselben mit Pikrinsäure erhalten hatten, machten eine nochmalige Untersuchung dieses Körpers nothwendig, sie jetzt aber selbst vorzunehmen wurde ich durch den Umstand veranlasst, dass ich den neuen Körper auch in der Natur fertig gebildet antraf. In Folge meiner Bemühungen, mir für meine Untersuchungen der festen Kohlenwasserstoffe auch von den in der Natur vorkommenden derartigen Substanzen Proben zu verschaffen, gelangte ich durch die gütige Vermittelung des Herrn Prof. E. Schmid in Jena in den Besitz einer vom Herrn Apotheker Dr. Schmidt in Wunsiedel gesammelten Menge des Fichtenholzes, welches schon vor mehr als 20 Jahren von Herrn Fikentscher in Redwitz in einem trocknen Torflager in der Nähe des Fichtelgebirges aufgefunden worden war, und zwischen dessen Jahresringen dünne Schichten eines zu verschiedenen Zeiten von Trommsdorff, †) Bromeist††) und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, p. 388.

**) Bull. phys.-math. XVII, p. 68; dies. Journ. LXXXV, p. 281.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, p. 392. Anmerkung.

†) Ann. d. Pharm. von Liebig, Trommsdorff u. Merk XXI. p. 126.

††) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, p. 304.

Journ. f. prakt. Chemie. LXXXII. 6.

Clark *) beschriebenen Kohlenwasserstoffs vorkommen. Bei der Untersuchung dieser Schichten gelang es mir nun zwar nicht, wie ich gehofft hatte, eine Verbindung des von Bromeis mit dem Namen *Fichtelit* belegten Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure hervorzubringen, so dass ich die Hoffnung, auf diesem Wege die trotz Clark's neuesten Untersuchungen noch immer zweifelhafte Formel für den *Fichtelit* festzustellen, aufgeben musste; allein ich fand in jenen Schichten neben dem *Fichtelit* noch in sehr geringer Menge einen anderen, mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung eingehenden Körper, welcher sich in der Folge als identisch mit dem von Knauss entdeckten Kohlenwasserstoffe erwies, und unstreitig auch derselbe ist, welchen Trommsdorff beschrieben und analysirt hat. Beide Körper lassen sich auf dem Holze in ihrem natürlichen Zustande schon dem äusseren Ansehen nach von einander unterscheiden; das Retén fand ich nur gleichsam als dünnen Anflug auf dem Holze in der Form kleiner, fettglänzender Schüppchen, welche sich beim Abnehmen mit der Spitze eines Messers weich anfühlen, während der *Fichtelit* compacte, harte und spröde krystallinische Rinden von oft zollanger Ausdehnung und bis zu einer Linie Dicke bildete, deren Glanz dem des Reténs bedeutend nachsteht. Ein anderes Unterscheidungsmerkmal besteht darin, dass das Retén, wenn man eine kleine Menge davon auf einer Glasplatte in einem Tropfen Aether auflöst, sich beim Verdampfen desselben sogleich wieder in fester Form ausscheidet, während unter gleichen Umständen der *Fichtelit*, wie schon Bromeis angiebt, in halbflüssigem, zähen Zustande zurückbleibt, aus welchem er in vollkommener Ruhe erst nach einiger Zeit in den krystallinischen übergeht. Löst man endlich ungefähr gleiche Mengen von Retén und Pikrinsäure auf einer Glasplatte in einem Tropfen Aether auf, so scheidet sich beim Verdampfen eine tiefgelbe Verbindung der beiden Körper in mikroskopischen Nadeln aus, während man mit reinem *Fichtelit* unter gleichen Um-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, p. 236.

ständen nur Krystalle von Pikrinsäure ohne Spuren einer Verbindung der beiden Körper erhält.

Das Retèn findet sich aber in dem genannten Holze nicht bloss in den *Fichtelit* führenden Schichten, sondern das ganze Holz ist davon mehr oder weniger durchdrungen, und auf folgende Weise ist es mir gelungen, aus dem mir zu Gebote stehenden Materiale eine zur Untersuchung hinreichende Menge reinen Reténs zu gewinnen. Nach gehöriger Zerkleinerung wurde das Holz mit starkem Alkohol ausgekocht, dieser grösstentheils wieder abdestillirt und die rückständige trübe, rothbraune Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Dabei schied sich ein weicher harzartiger, nur wenig bräunlich gefärbter, und ein harter rothbrauner, extractartiger Körper*) ab, zu deren Trennung ich die trockne Masse mit Schwefelkohlenstoff übergoss, welcher den harzigen Körper löste, den anderen aber ungelöst liess; nachdem letzterer auf einem Filter vollständig mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen worden war, wurde der Schwefelkohlenstoff von der Lösung abdestillirt und als Rückstand ein halbflüssiges harzartiges Product ohne Spuren von krystallinischer Structur erhalten. Als nun dieses in einer kleinen Menge Benzin gelöst und die Lösung kochend mit Pikrinsäure gesättigt worden war, schieden sich nach dem Erkalten gelbe Krystallnadeln aus, deren Menge sich allmählich vermehrte, so dass endlich die Flüssigkeit fast ganz mit ihnen erfüllt war. Der Krystallblei wurde auf ein Filter gebracht, und als von diesem nichts mehr abfloss, zwischen Papier gepresst, auf welchem eine gelbe, krystallinische Masse zurückblieb; diese nun in kochendem Alkohol gelöst, dem noch ein Ueberschuss von Pikrinsäure zugesetzt worden war, gab beim Erkalten eine reichliche Krystallisation eines tiefgelben, nadelförmigen Körpers, welcher schon in seinem äusseren Ansehen die grösste Aehnlich-

*) Von diesem Körper, den ich vielleicht später einmal weiter untersuchen werde, will ich hier nur vorläufig anführen, dass er die Eigenschaften einer Säure besitzt, in Wasser fast unlöslich, in Kali und Natron aber leicht löslich ist und aus dieser Auflösung durch Säuren in hellbraunen gelatinösen Flocken gefällt wird.

keit mit der Pikrinsäureverbindung des Knauss'schen Kohlenwasserstoffs zeigte, und bei genauerer Untersuchung, wie es die weiter unten mitzutheilenden analytischen Resultate darthun werden, sich als vollkommen identisch mit ihr erwies.

Das Vorkommen des Reténs in der Natur ist aber nicht auf das Torflager am Fichtelgebirge allein beschränkt, sondern es findet sich auch in einem Braunkohlenlager bei Uznach im Canton St. Gallen. Schon beim Lesen der Abhandlung von E. Kraus*) über den *Scheererit* von Uznach wurde ich unwillkürlich zu der Annahme geführt, dass die Substanz, welche Kraus dort sowohl als fettglänzende Blättchen auf dem fast unveränderten Holze von Kieferstämmen fand, als auch aus diesem Holze durch Ausziehen mittelst Alkohols gewann, nichts anderes als Retèn gewesen sein könne, ich erhielt aber auch eine directe Bestätigung des Vorkommens des Reténs in jenem Braunkohlenlager. Bei einem Besuche in Bonn war ich nämlich durch die Güte des Herrn Prof. Landolt in den Besitz einer kleinen Menge einer mit dem Namen Scheererit bezeichneten Substanz von mir unbekanntem Fundorte gelangt, welche ich zwar nicht der Analyse unterwerfen konnte, aber in ihren Eigenschaften als wenigstens grösstentheils aus Retèn bestehend erkannte, und jetzt erhalte ich auf meine Anfrage wegen des Fundortes eine bestimmte Antwort, dass die Substanz von Uznach herstamme. Das Vorkommen dieser Substanz stellt sich demnach bei Uznach ganz als dasselbe heraus, wie am Fichtelgebirge, und so wie dort kommen auch hier zwei Substanzen in dem Holze vor; ob die zweite von Uznach, welche von Stromeyer Scheererit genannt, und so viel ich weiss nur von Macaire-Prinsep**) untersucht worden ist, identisch mit Fichtelit sei, lässt sich zwar mit völliger Sicherheit erst durch eine Wiederholung der Untersuchung dieser Substanz entscheiden, allein ich stehe

*) Pogg. Ann. XLIII, 1833. p. 141.

**) *Bibl. univ. de Genève XIV année T. XL. Sciences et arts. p. 68.*
— Pogg. Ann. XV, p. 294.

nicht an, beide Körper schon nach den gegenwärtigen Daten für identisch zu erklären, und bin überzeugt, dass sich Macaire-Prinsep's Angaben über die Zusammensetzung*) als unrichtig ergeben, die über die Temperatur aber, bei welcher dieser Körper vollkommen überdestilliren soll, dahin berichtigen werden, dass mit dem Destilliren nicht ein Sieden, sondern bloss ein Verflüchtigen gemeint ist, welches ich auch beim Fichtelit in derselben Weise beobachtet habe. Der Scheererit von Uznach hat dasselbe Schicksal gehabt, wie der Fichtelit vom Fichtelgebirge, denn gleich wie bei letzterem einerseits Trommsdorff und andererseits Bromeis und Clark, so erhielten bei jenem Macaire-Prinsep einerseits und Kraus andererseits bei der Elementaranalyse ganz verschiedene Resultate, aus denen man folgern musste, dass in beiden Fällen verschiedene Körper zu den Analysen verwendet worden seien. Die von Trommsdorff und Kraus untersuchten Körper sind schon 1843 von Schrötter**) für identisch erklärt worden, und jetzt kann als mit Bestimmtheit ausgemittelt betrachtet werden, dass beide ihrer Hauptmasse nach Retèn waren; die von Macaire-Prinsep, Bromeis und Clark untersuchten Körper sind nun meiner Meinung zufolge unter sich ebenfalls identisch, vom Retèn aber ist der ihnen gemeinschaftliche Kohlenwasserstoff wesentlich verschieden und gehört sogar einer ganz anderen Abtheilung der Kohlenwasserstoffe an, welche weder mit Pikrinsäure noch mit Schwefelsäure Verbindungen einzugehen vermag.

Endlich kommt das Retèn auch noch in fossilen Fichtestämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark vor, denn das in ihnen vor ungefähr 20 Jahren von Steenstrup entdeckte und in deutschen Zeitschriften

*) Wie wenig Vertrauen Macaire-Prinsep's Analyse des Scheererit verdient, geht aus seinen in der derselben Abhandlung p. 72 für die Zusammensetzung des Naphtalins gegebenen Zahlen hervor.

**) Pogg. Ann. LIX, p. 54.

von Prof. Forchhammer beschriebene Phylloretin,*) von welchem ich eine Probe der gütigen Mittheilung des letztgenannten Gelehrten verdanke, stehe ich nicht an, für identisch mit Retèn zu erklären; mit diesem stimmt es sowohl in der Mehrzahl seiner physikalischen Eigenschaften, als auch namentlich in dem Verhalten gegen Pikrinsäure überein, welche damit eine von der charakteristischen Retènverbindung nicht zu unterscheidende Verbindung eingeht. Die in den Angaben über den Schmelzpunkt der beiden Körper, so wie auch über ihre Zusammensetzung existirenden Differenzen werden sich gewiss zum Vortheile meiner Ansicht aufklären, wenn man einmal grössere Mengen der natürlichen Substanz zur Untersuchung haben wird.

Nach dieser Erörterung über die Verhältnisse des Vorkommens des natürlichen Retèns will ich nun zuerst über die Gründe Rechenschaft ablegen, welche mich bei der Wahl des Namens für dasselbe geleitet haben. Alles spricht nämlich dafür, dass das Retèn ein Zersetzungsproduct des Harzes sei. Erstens findet sich das natürliche Retèn nur im Holze von Nadelhölzern; das Holz vom Fichtelgebirge ist vom Prof. Unger**) bei der mikroskopischen Untersuchung mit Bestimmtheit als das von *Pinus sylvestris* erkannt worden, und von dem Scheererit führt Kraus an, dass er sich ausschliesslich in Kieferstämmen und namentlich an den Stellen finde, welche auch bei den jetzigen Nadelhölzern am harzreichsten sind, wesshalb sich der Gedanke aufdränge, dass derselbe aus dem Harze entstanden sei. Zweitens ist das künstliche Retèn aus dem Theer der Rothfichte gewonnen, welche den Angaben von Knauss***) zufolge im Archangelschen Gouvernement ausschliesslich zur Theerbereitung dient, nachdem vorher ihr Harzgehalt durch im Verlaufe von mehreren Jahren fortschreitendes Abschälen der Rinde vermehrt worden ist. Diess führte Knauss, wie er mir brieflich unter dem 20.

*) Dies. Journ. XX, p. 459. Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, p. 39.

**) Pogg. Ann. LIX, p. 55 Anmerkung.

***) Bulletin de l'Acad. des sciences de St. Pétersbourg. I, p. 124.

Nov. 1858 mittheilte, zu der Meinung, dass sein Kohlenwasserstoff wohl als ein Zersetzungsproduct des Harzes betrachtet werden müsse und er fügt hinzu: „Bestätigung dieser Hypothese wäre, wenn es gelänge, aus dem Colophonium den Kohlenwasserstoff darzustellen, ein Versuch, welchen auszuführen ich mir schon lange vorgenommen habe.“ Diese Hypothese scheint mir jedoch nach Feststellung der angeführten Thatsachen keiner weiteren Bestätigung zu bedürfen,*) und indem ich daher als bewiesen betrachte, dass aus dem Harze der Nadelhölzer sowohl bei langsamer Vermoderung des davon durchdrungenen Holzes, als auch unter gewissen Umständen bei der Einwirkung höherer Temperatur unter anderen Producten auch der hier in Rede stehende Kohlenwasserstoff entsteht, so scheint mir die Ableitung des Namens Retèn von der griechischen Bezeichnung für Harz hinreichend gerechtfertigt. Die Endsilbe èn scheint mir am geeignet-

*) Nichts desto weniger habe ich die Darstellung des Retèn direct aus dem Colophon versucht, in der Hoffnung, dabei vielleicht auch zu ermitteln, ob nicht das Retèn identisch sei mit dem von Pelletier und Walter in den Destillationsproducten des Harzes entdeckten Metanaphtalin (*Ann. de Chim. et de Phys.* LXVII, p. 296), dessen Namen Dumas in Rétisterène umgeändert hat (*Compt. rend. hebdom. T. VI, p. 465*). Dabei bin ich aber zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieser Gegenstand ein besonderes Studium erfordert, denn als ich Colophon in einer kleinen Glasretorte destillirte und die Dämpfe durch einen auf einer Länge von 2 Fuss rothglühenden Flintenlauf streichen liess, erhielt ich ausser flüssigen Producten und Naphtalin noch mehr als einen festen, mit Pikrinsäure sich verbindenden Körper; ob einer von diesen Retèn sei, konnte ich noch nicht ausmitteln, denke aber diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. In Bezug auf das Rétisterèn kann ich nicht umhin zu bemerken, dass es in mehreren seiner Eigenschaften mit dem Retèn übereinstimmt; verschieden von letzterem ist es der Beschreibung zufolge durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt, sein Verhalten gegen Schwefelsäure und seinen geringeren Wasserstoffgehalt. Alle diese Verschiedenheiten könnte man aber durch die Annahme erklären, das untersuchte Rétisterèn sei unreines, noch mit einem anderen Kohlenwasserstoffe gemengtes Retèn gewesen, eine Annahme, für welche ich meine vielfachen Erfahrungen über die Schwierigkeit der Trennung der festen Kohlenwasserstoffe von einander als Stütze anführen kann; nur neue Untersuchungen können darüber Aufschluss geben.

sten zur Bezeichnung für Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen sowohl, als auch im Besonderen für diejenigen, welchen das Retèn sich anschliesst, weshalb ich auch vorschlage, für das Benzin und Naphtalin die schon früher dafür gebrauchten Namen Benzen und Naphtalen*) wieder einzuführen.

Welche ist nun aber die wahre Zusammensetzung des Retèns? Da Fehling bei seinen Analysen im Mittel 0,51 p.C. Kohlenstoff weniger, und 0,76 p.C. Wasserstoff mehr als ich erhalten hatte, was für den Wasserstoff ungefähr 10 p.C. der ganzen Menge nach der von mir aufgestellten Formel beträgt, so waren neue Analysen unerlässlich; solche sind nun in meinem Laboratorio durch Herrn J. Olivier mit einem Reste von demselben Präparate ausgeführt worden, welches zu den früheren Analysen gedient hatte, und folgendes sind die Resultate derselben.

I. 0,344 Grm. Retèn gaben 1,130 Grm. Kohlensäure = 92,27 p.C. Kohlenstoff, und 0,2355 Grm. Wasser = 7,83 p.C. Wasserstoff.

II. 0,4745 Grm. Retèn gaben 1,611 Grm. Kohlensäure — 92,59 p.C. Kohlenstoff, und 0,329 Grm. Wasser = 7,70 p.C. Wasserstoff.

Das Mittel aus diesen Analysen beträgt 92,46 p.C. Kohlenstoff und 7,73 p.C. Wasserstoff, Zahlen, durch welche meine früheren Resultate (92,19 Kohlenstoff und 7,60 Wasserstoff) bestätigt werden.

Eine weitere Bestätigung haben diese Zahlen durch die Analysen des aus dem Holze vom Fichtelgebirge ausgezogenen Retèns und seiner Verbindung mit Pikrinsäure geliefert, welche ebenfalls von Herrn Olivier ausgeführt worden sind und folgende Resultate gegeben haben.

III. 0,478 Grm. der auf die obenangegebene Weise aus dem genannten Holze erhaltenen und umkrystallisirten Pikrinsäureverbindung gaben 1,099 Grm. Kohlensäure =

*) Benzen führt Gerhardt (*Traité de Chim. org. III, p. 2*) als synonym mit Benzin an, und Naphtalen brauchte schon 1838 Dumas in seinem Berichte über Pelletier's und Walter's eben citirte Arbeit.

62,70 p.C. Kohlenstoff, und 0,206 Grm. Wasser = 4,79 p.C. Wasserstoff.

IV. 0,461 Grm. derselben Verbindung gaben 1,0495 Grm. Kohlensäure = 62,08 p.C. Kohlenstoff, und 0,194 Grm. Wasser = 4,67 p.C. Wasserstoff.

V. 0,353 Grm. des aus der Pikrinsäureverbindung abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben 1,1945 Grm. Kohlensäure = 92,29 p.C. Kohlenstoff, und 0,2495 Grm. Wasser = 7,85 p.C. Wasserstoff.

Das Mittel aus III. und IV. = 62,40 p.C. Kohlenstoff und 4,73 p.C. Wasserstoff stimmt aber mit dem Mittel aus meinen früheren Analysen (62,67 Kohlenstoff und 4,55 Wasserstoff) hinreichend überein, um ausser der Bestätigung meiner früheren Zahlen auch zugleich die Identität der beiden Pikrinsäureverbindungen ausser allen Zweifel zu setzen, und eben so beweist die Analyse V. auch die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe, deren physikalische und chemische Eigenschaften vollkommen dieselben sind.

Wie nahe nun aber auch die hier mitgetheilten neuen Resultate mit meinen früheren übereinstimmen, so hielt ich es doch für unerlässlich, zur definitiven Feststellung der Formel des Retens noch einen anderen Anhaltspunkt zu suchen, und als solcher schien mir am geeignetsten eine Sulfosäure, deren Existenz ich schon durch das in meiner Abhandlung angegebene Verhalten des Retens gegen Schwefelsäure constatirt hatte. Auch Knauss hatte sich seitdem von der Existenz einer solchen Säure überzeugt, und mir in dem obenerwähnten Briefe die Resultate seiner Untersuchungen darüber mitgetheilt; da jedoch diese Resultate unter einander nicht hinreichend übereinstimmten, so unterblieb ihre Veröffentlichung. Jetzt habe ich im Einverständnisse mit ihm, nachdem er bei seiner Anwesenheit in St. Petersburg im verflossenen Sommer mich mit neuem Materiale zu versehen die Güte gehabt hatte, die in Folgendem mitzutheilenden Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Reten ausgeführt.

Trägt man Retèn in Schwefelsäurehydrat ein, so sieht man bald eine Auflösung beginnen, welche sich durch eine Bräunung der Säure zu erkennen giebt, und lässt man die beiden Substanzen bei der gewöhnlichen Temperatur hinreichend lange mit einander in Berührung, so löst sich das Retèn in sehr bedeutender Menge auf. Die Schwefelsäure nimmt dabei allmählich eine dunkelbraune Farbe an und es tritt ein starker Geruch nach schwefliger Säure auf, allein diess ist nur die Folge einer geringen secundären Zersetzung, welche man grossentheils vermeiden kann, wenn man eine etwas schwächere Säure, als das sogenannte erste Hydrat, anwendet. In 250 Grm. einer solchen Säure, deren spec. Gew. auszumitteln ich leider unterlassen hatte, trug ich zuerst 5 Grm. Retèn ein, und liess das Gemenge in einem gut verschlossenen Gefässe unter zeitweiligem Umrühren stehen, bis alles aufgelöst war, worauf ich von Neuem ebensoviel Retèn zusetzte. Nachdem auf diese Weise 30 Grm. Retèn eingetragen worden waren, begann mit dem Auflösen der letzten Mengen auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Ausscheidung sehr feiner mikroskopischer, zu kugelförmigen Körnern vereiniger Nadeln, und als nun die Flüssigkeit der vollkommenen Ruhe überlassen wurde, erfüllte sie sich im Verlaufe einiger Tage fast vollständig mit dieser krystallinischen Ausscheidung, welche die rückständige Mutterlauge gleichsam wie ein Schwamm aufgesogen enthielt. Diese beim Umrühren breiartig werdende Masse wurde auf Ziegelsteine ausgebreitet, welche unter Glocken mit Schwefelsäure so lange liegen blieben, bis alle Mutterlauge möglichst aufgesogen, und eine beinahe trockene Masse zurückgeblieben war. Bei einem gewogenen Versuche wurden von 20 Grm. des Krystallbreies 6 Grm. krystallinischen Rückstandes erhalten, und da sich bald ergab, dass dieser eine Doppelsäure sei, so wurde diese Menge zur Ausmittelung der darin erhaltenen Menge freier Schwefelsäure benutzt, worauf ich später wieder zurückkommen werde. Das so erhaltene krystallinische Product wurde nun theils mit kohlen-saurem, theils mit Aetzbaryt gesättigt, und aus den vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten

Flüssigkeiten beim Abdampfen ein in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Barytsalz erhalten, welches, nachdem es nochmals aus Wasser umkrystallisirt worden war, zur Analyse angewendet wurde.

- I. Das lufttrockne Salz wurde bei $+175^{\circ}$ C. getrocknet, dabei verloren aber verschiedene, von verschiedenen Krystallisationen herrührende Portionen verschiedene Mengen Wasser, welche zwischen 20 p.C. und 12,69 p.C. schwankten. Bei einem mit besonderer Sorgfalt in einem Kugelrohre ausgeführten Versuche verloren 0,581 Grm. lufttrocknen Salzes bei obiger Temperatur im Luftstrome 0,084 Grm. oder 14,46 p.C. Wasser, und als über das so getrocknete Salz bei der gewöhnlichen Temperatur so lange ein Strom feuchter Luft geleitet wurde, als es noch an Gewicht zunahm, wog es wieder 0,581 Grm. und hatte also alles abgegebene Wasser wieder angezogen.
- II. 0,543 Grm. des bei $+175^{\circ}$ C. getrockneten Salzes wurden mit einem grossen Ueberschusse von Kupferoxyd in einem besonders langen Rohre auf die von mir früher ausführlich angegebene Weise verbrannt, und dabei 0,812 Grm. Kohlensäure = 40,78 p.C. Kohlenstoff, und 0,150 Grm. Wasser = 3,07 p.C. Wasserstoff erhalten.
- III. 0,530 Grm. des bei $+175^{\circ}$ C. getrockneten Salzes wurden mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Natrons und überchlorsauren Kalis innig gemengt, und portionenweise in einen über einer Weingeistlampe mässig erhitzten Platintiegel mit gut schliessendem Deckel eingetragen, wobei das Gemenge sich zuerst allmählich bräunte, und dann ohne zu spritzen verglimmte; nach vollendetem Eintragen wurde der Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen seines Inhaltes erhitzt, die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure in Wasser gelöst, und der dabei ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Baryt auf einem Filter gesammelt. Sein Gewicht betrug 0,233 Grm., welche 25,85 p.C. Baryum entsprechen. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Chlor-

baryum versetzt, und dadurch noch 0,235 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten; beide Mengen des schwefelsauren Baryts, welche den ganzen Schwefelgehalt des angewendeten Barytsalzes enthalten, betrugen also 0,468 Grm., und diese Menge entspricht 30,34 p.C. SO_3 , oder 12,16 p.C. Schwefel.

Die bei diesen Analysen erhaltenen Zahlen stimmen, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, sehr genau mit den nach der Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{Ba}_2\text{S}_4\text{O}_{12}$ berechneten überein.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{36}	2700,00	40,81	40,78
H_{16}	200,00	3,02	3,07
Ba_2	1713,54	25,90	25,85
S_4	803,00	12,14	12,16
O_{12}	1200,00	18,13	
	6616,54	100,00	

Das Retèn bildet also bei der Behandlung mit Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur eine Säure, welche vollkommen der Disulfonaphtalensäure entspricht, und also mit dem Namen *Disulforetensäure* zu bezeichnen ist. Aus der Zusammensetzung des Baryumsalzes dieser Säure ergibt sich nun aber, dass dem Retèn nicht die von mir früher aufgestellte Formel $\text{C}_{38}\text{H}_{18}$ zukommt, welche im Baryumsalze 42,12 p.C. Kohlenstoff (also $1\frac{1}{3}$ p.C. mehr als die Analyse gegeben hat) verlangt, sondern dass die Zusammensetzung des Retèns durch die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{16}$ auszudrücken ist. Auch mit dieser neuen Formel sind meine analytischen Resultate so hinreichend im Einklange, dass sie keiner Wiederholung bedürfen, ja das Gesamtmittel aus allen Analysen des Kohlenwasserstoffs stimmt, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, sogar zufällig bis in die zweite Decimalstelle mit der Berechnung überein. Bei dem hohen Atomgewichte der Substanz beträgt aber auch der Unterschied von 2 Atomen Kohlenstoff in der procentischen Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs nur 0,372 p.C. Kohlenstoff weniger, und ebensoviel Wasserstoff mehr; der Wasserstoff namentlich aber war in meinen Analysen etwas zu hoch ausgefallen, und stimmt daher jetzt zur neuen Formel besser. Am wenig-

sten genau ist die directe Bestimmung des Kohlenwasserstoffs und der Pikrinsäure in ihrer Verbindung ausgefallen, allein diese Analysen haben mir stets nur annähernde Resultate gegeben, und die besser stimmende der Benzèn haltenden Verbindung muss als eine Ausnahme betrachtet werden.

Retèn. Formel $C_{36}H_{18}$.

		Berechnet.	Gefunden.		
			Altes Mittel.	Neues Mittel.	Gesammtmittel.
C_{36}	2700,00	92,308	92,19	92,41	92,30
H_{18}	225,00	7,692	7,60	7,78	7,69
	2925,00	100,00	99,79	100,19	99,99

Retèn und Pikrinsäure.

		Berechnet.	Gefunden.		
			Altes Mittel.	Neues Mittel.	Gesammtm.
$C_{36} + \frac{1}{3}$	3600,00	62,201	62,67	62,40	62,54
$H_{18} + \frac{1}{3}$	262,50	4,535	4,55	4,73	4,64
N_3	525,18	9,074			
O_{14}	1400,00	24,190			
	5787,68	100,000			

Berechnet. 1858 gefunden.

1 At. Retèn	2925,00	50,54	51,38
1 At. Pikrinsäure.	2862,68	49,46	48,62
	5787,68	100,00	100,00

Retèn, Pikrinsäure und Benzèn.

		Berechnet.	1858 gefunden.
1 At. Retèn	2925,00	43,25	43,75
1 At. Pikrinsäure	2862,68	42,33	42,35
1 At. Benzèn	975,00	14,42	 14,47
	6762,68	100,00	

Das Retèn ist also ein polymeres Benzèn, und zwar enthält sein Molekül drei Moleküle des letzteren; demnach aber kann es als ein viertes Glied der Reihe betrachtet werden, zu welcher, wie ich früher*) angeführt habe, das Benzèn, das Naphtalèn und der Körper $C_{23}H_{10}$ sich grup-

*) Bull. phys-math. XVI, p. 150.

piren lassen, und in welcher das Retèn durch die Formel $3C_4H_4 + 3C_8H_2$ zu bezeichnen wäre.

Da es nicht in meinem Plane lag, die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Retèn vollständig zu studiren, sondern nur mit Hilfe derselben die Formel für diesen Körper endgiltig festzustellen, so habe ich es unterlassen, sowohl die übrigen Salze der Disulforetensäure darzustellen als auch die Bedingungen für die Bildung der Monosulforetensäure auszumitteln, deren Existenz alle Wahrscheinlichkeit für sich hat. Ich habe jedoch im Verlaufe meiner Beschäftigung mit dieser Einwirkung noch mehrere Resultate erhalten, welche ich der Mittheilung werth halte, und deren Aufzählung ich hier folgen lasse, nachdem ich vorher eine kurze Uebersicht der bereits obenerwähnten von Knauss über denselben Gegenstand angestellten Untersuchungen gegeben haben werde

Knauss trug Retèn in ein Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure ein, und als es sich schwierig zu lösen anfang, erwärmte er gelinde bis zur völligen Auflösung. Aus der verdünnten, mit kohlen-sau-rem Blei gesättigten Lösung wurde beim Eindampfen ein Bleisalz erhalten, welches beim Erkalten der concentrirten Lösung zu einer Gallerte gestand, und nach dem Pressen zwischen Papier und Trocknen bei 100^0 C. bei der Analyse zu der Formel $C_{12}H_6PbS_2O_6$ führte.*) Bei einem zweiten, dahin abgeänderten Versuche, dass der Schwefelsäure mehr Retèn zugesetzt wurde, als sie zu lösen vermochte, schied sich beim Verdünnen ausser scheinbar unverändertem Retèn ein weisses Pulver aus, welches für eine Sulfoverbindung gehalten aber nicht weiter untersucht wurde. Die mit kohlen-sau-rem Blei gesättigte Flüssigkeit

*) Abgeleitet aus erhaltenen 26,92 p.C. Kohlenstoff, 2,30 p.C. Wasserstoff und 42,82 p.C. Bleioxyd.

gab drei, durch verschiedene Löslichkeit in Wasser sich wesentlich unterscheidende Salze: 1) ein nur in kochendem Wasser lösliches, und beim Abdampfen der Lösung sich in weissen Flocken ohne besondere erkennbare Form ausscheidendes Salz, dessen Analyse zur Formel $C_{30}H_{15}PbS_2O_6$ führte; *) 2) ein in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem aber leicht lösliches, und daraus beim Erkalten reichlich in weissen Flocken sich ausscheidendes Salz, für welches die Analyse die Formel $C_{18}H_9PbS_2O_6$ ergab; **) und 3) ein mit dem bei dem ersten Versuche erhaltenen vollkommen identisches Salz.

Der Mittheilung dieser, für eine weitere Verfolgung dieser Untersuchung jedenfalls wichtigen Resultate glaube ich die Bemerkung hinzufügen zu müssen, dass sie vielleicht schon durch die directe Schwefelbestimmung, welche bei keinem der Salze ausgeführt worden zu sein scheint, ihre Deutung finden werden. Besonders hervorheben aber muss ich die Uebereinstimmung, welche das zweite der obigen drei Salze bis auf einen grösseren Wasserstoffgehalt mit dem Bleisalze der Disulforetensäure darbietet. Dieser grössere Wasserstoffgehalt findet sich aber auch in Fehling's Elementaranalysen des Reténs, wo ich seine Richtigkeit entschieden in Abrede stellen muss, und eben so kann ich nicht anders, als auch in den Wasserstoffbestimmungen der Bleisalze von Knauss eine Fehlerquelle anzunehmen, durch welche sie zu hoch ausgefallen sind, denn dass die Säure in dem zweiten der drei Bleisalze Disulforetensäure ist, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Ueber das Baryumsalz der Disulforetensäure habe ich noch folgendes anzuführen. Die verschiedenen unter I. erwähnten Resultate, welche ich bei verschiedenen Bestimmungen seines Gehaltes an Krystallwasser erhielt,

*) Abgeleitet aus erhaltenen 46,80 p.C. Kohlenstoff, 4,47 p.C. Wasserstoff und 29,82 p.C. Bleioxyd.

**) Abgeleitet aus erhaltenen 35,93 p.C. Kohlenstoff, 3,17 p.C. Wasserstoff und 37,43 p.C. Bleioxyd.

machen es nicht unwahrscheinlich, dass es Salze mit verschiedenem Wassergehalte gebe, was jedoch weiteren Untersuchungen auszumitteln vorbehalten bleiben muss; aus dem dort ausführlich angegebenen Versuche aber scheint mir hervorzugehen, dass es ein Salz mit 10 Atomen Krystallwasser giebt, denn ein solches würde 14,53 p.C. Wasser enthalten, während das meinige 14,46 p.C. nicht nur beim Erhitzen verlor, sondern auch nach dem Erkalten wieder anzog.

		Berechnet.	Gefunden.
1 At. Baryumsalz	6616,54	85,47	85,54
10 At. Wasser	1125,00	14,53	14,46
	7741,54	100,00	100,00

Bei der trocknen Destillation giebt das Baryumsalz eine nicht unbedeutende Menge eines in der Wärme flüssigen, beim Erkalten aber festwerdenden und mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung eingehenden Destillationsproductes; ob diess Retén ist, wie man aus der Aehnlichkeit der beiden Pikrinsäureverbindungen schliessen könnte, muss noch näher ausgemittelt werden.

Die aus dem Baryumsalze durch Schwefelsäure abgeschiedene freie Disulforetensäure wird beim Abdampfen in gelinder Wärme syrupartig, und erstarrt nach dem Erkalten allmählich zu einer wachstartig zähen Masse, in welcher man unter dem Mikroskope eine krystallinische, aus verworrenen Nadeln gebildete Structur erkennt. Diese Masse löste sich leicht in Alkohol und liess dabei eine kleine Menge eines weissen pulverförmigen, unlöslichen Rückstandes, welcher nichts anderes als schwefelsaurer Baryt sein konnte. Die alkoholische syrupartige Lösung setzte beim freiwilligen Verdampfen die Säure anfangs in viel grösseren Nadeln ab, als die wässrige, erstarrte aber eben so wie diese. Bei der trocknen Destillation bläht sich diese Masse sehr auf, entwickelt schweflige Säure und giebt ein beim Erkalten erstarrendes Destillationsproduct, welches sich dem beim Baryumsalze erwähnten sehr ähnlich verhält, und wie dieses einer weiteren Untersuchung bedarf.

Mit der Schwefelsäure geht die Disulforetensäure, wie ich schon angeführt habe, eine Verbindung ein, welche sich aus der Auflösung des Retèns in Schwefelsäure auf die oben erwähnte Weise ausscheidet, sobald sie hinreichend gesättigt ist. Für die Darstellung dieser Verbindung ist es zweckmässig, eine nicht ganz concentrirte Säure anzuwenden, und ich erhielt sie in grosser, jedoch das oben angegebene Verhältniss nicht erreichender Menge, als ich in 50 Grm. einer aus 100 Th. erstem Hydrat und 4,5 Th. Wasser bereiteter Säure 6 Grm. Retèn auflöste, wobei ich zur Beschleunigung der Auflösung bis $+ 50^{\circ}$ C. erwärmen konnte, ohne dass dabei schweflige Säure in erheblicher Menge sich bildete. Dass die auf diese Weise erhaltene krystallinische Masse in der That Schwefelsäure chemisch gebunden enthält, dafür liefert folgende Berechnung des obenangeführten Versuches den Beweis. 20 Grm. der durch Auflösen von 30 Grm. Retèn in 250 Grm. Schwefelsäure erhaltenen breiartigen Krystallmasse gaben durch Einsaugen der Mutterlauge durch einen Ziegelstein 6 Grm. ziemlich trocknen krystallinischen Rückstandes, demzufolge enthielt aber die ganze Menge 84 Grm. der krystallinischen Verbindung. Da nun 30 Grm. Retèn nur ungefähr 42,2 Grm. Disulforetensäure geben können, so musste wenigstens ebensoviel freie Schwefelsäure sich mit ihr verbunden haben. Um diese Zahl einigermaassen zu controliren, wurden obige 6 Grm. der krystallinischen Verbindung mit einem Ueberschusse von kohlen saurem Baryt behandelt, und aus dem erhaltenen Niederschlage der Ueberschuss davon durch Chlorwasserstoffsäure wieder ausgezogen, wodurch 8,290 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten wurden, welche einem Gehalte von 58,13 p.C. Schwefelsäurehydrat entsprechen. Diese Menge beträgt für jene 84 Grm. der Doppelsäure 48,8 Grm. und es konnten also nur noch 35,2 Grm. Disulforetensäure darin enthalten sein, so dass die an den 42,2 Grm. der letzteren noch fehlenden 7 Grm. (oder 16,6 p.C. der ganzen Menge) in der von dem Ziegelsteine aufgesogenen Mutterlauge zurückgeblieben sein mussten. Diese Mutterlauge enthält auch in der That noch einen reichlichen Gehalt an Disulforetensäure, denn

beim Anziehen von Wasser aus der Luft trübt sie sich, und es scheiden sich aus ihr, wie man durch das Mikroskop erkennt, ölartige Tropfen aus, welche sich erst beim Zusatze von mehr Wasser wieder auflösen. Versucht man aus diesen Daten eine Formel zu construiren, so könnte die folgende einige Wahrscheinlichkeit für sich haben:

wie diess aus der nachstehenden Vergleichung der Berechnung mit den gefundenen Zahlen gefolgert werden kann:

		In 100 Th.		oder
		berechnet.	gefunden.	gefunden.
1 At. Disulforetensäure	4928,00	44,555	41,87	44,555
10 At. Schwefelsäurehydrat	6132,60	55,445	58,13	61,858
		11060,50	100,000	100,00
				106,413

Dieser Formel zufolge hätte das untersuchte Präparat noch 6,4 p.C. als Mutterlauge anhängende Schwefelsäure enthalten, und da für eine Formel mit 8 At. Schwefelsäurehydrat sich 19,68 p.C. eines solchen Ueberschusses ergeben hätten, so scheint mir diese letztere weniger Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Ob ausser dem Hydratwasser der Schwefelsäure noch Wasser in die Zusammensetzung der hier beschriebenen Doppelsäure eingehe, muss ich dahingestellt sein lassen, glaube aber, dass nur die Disulforetensäure vielleicht als Hydrat darin enthalten sein könnte, was der Zukunft auszumitteln vorbehalten bleiben muss. Es existirt aber eine Verbindung der Doppelsäure mit Wasser, welche jedoch wahrscheinlich weniger Schwefelsäure enthält. Löst man nämlich jene Doppelsäure in sehr wenig Wasser auf, und überlässt einen Tropfen der erhaltenen Lösung der freiwilligen Verdampfung, so sieht man unter dem Mikroskope darin bald prismatische Krystalle entstehen, mit welchen sich die ganze Flüssigkeit erfüllt, ohne jedoch ganz zu erstarren. Die Doppelsäure ist ferner sehr hygroskopisch, und 1 Grm. davon hatte im Verlaufe von 2 Tagen 0,754 Grm. an Gewicht zugenommen; bei längerem Stehen fand ich nach einem sehr heissen

Tage das Gewicht der ganzen Masse nur noch 1,640 Grm., am andern Morgen aber schon wieder 1,714 Grm. betragend. Eine solche wasserhaltige Verbindung erhielt ich wahrscheinlich, als ich auf folgende Weise verfuhr. In 250 Grm. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. wurden allmählich 30 Grm. Retén eingetragen; als sich aber nach vollständiger Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur noch keine Ausscheidung der Doppelsäure einstellen wollte, wurden noch 7,5 Grm. Retén zugesetzt. Nachdem auch diese Menge aufgelöst war, begann zwar die gewünschte Ausscheidung, allein in viel geringerer Menge, als bei der weniger concentrirten Säure. Diese Verschiedenheit des Verhaltens dem geringeren Wassergehalte der Säure zuschreibend, setzte ich einem Theile der sehr dickflüssigen Auflösung allmählich Wasser hinzu, wobei sich anfangs unter Erwärmen eine dickflüssige Masse von theerartigem Ansehen abschied, von welcher die noch immer starke Schwefelsäure abgegossen werden konnte, und welche vielleicht die reine Disulforetensäure ist. Beim Zusatze von mehr Wasser löste sich alles wieder, durch eine dem Gewichte der Auflösung gleiche Menge Wasser aber erhielt ich eine Flüssigkeit, welche in der Wärme eine vollkommene Auflösung bildete, beim Erkalten aber ein krystallinisches Product absetzte; dieses konnte nun durch gewöhnliches Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt, werden, ohne dass das Papier merklich angegriffen wurde, und es ist diess Präparat, über dessen Zusammensetzung ich keine Versuche angestellt habe, jedenfalls ein von dem obenbeschriebenen verschiedenes.

Um zu versuchen, ob nicht die von dem zuletzt erwähnten Präparate abfiltrirte Mutterlauge vielleicht bei höherer Temperatur noch auf neues Retén einwirke, erhitze ich 5 Grm. von letzterem mit 100 Grm. der Mutterlauge; als aber selbst beim Kochpunkte keine Einwirkung ersichtlich war, fing ich an der Flüssigkeit Schwefelsäurehydrat zuzusetzen und weiter zu erhitzen. Lange aber schwamm das geschmolzene Retén unangegriffen auf der Flüssigkeit, und erst als ich 200 Grm. Schwefelsäurehydrat zugesetzt hatte, fand bei einer Temperatur von + 170 bis

180° C. eine Einwirkung eigenthümlicher Art statt. Es bildete sich nämlich in der schwarzgrünen Flüssigkeit eine theerartige Masse von derselben Farbe, welche auf der Oberfläche schwamm und sich an die Wände des Gefässes, so wie an das zum Umrühren gebrauchte Thermometer ansetzte, und deren Menge sich mit dem allmählichen Verschwinden des Retèns ansichtlich vermehrte. Als kein Retèn mehr zu bemerken war, wurde die Operation unterbrochen; nach dem Erkalten war die ausgeschiedene Masse ziemlich fest geworden, so dass die saure Flüssigkeit davon abgosses werden konnte. Sie stellte eine schwarzgrüne, etwas brüchige, aber zugleich zähe, gleichsam harzige Masse dar, welche sich beim Uebergiessen mit Wasser durch Ausscheiden einer kleinen Menge eines weissen Körpers mit einem weissen Ueberzuge bedeckte, allmählich aber unter Zurücklassung dieses Körpers grösstentheils löste. Beim Filtriren der Auflösung verstopfte dieser Körper sehr bald die Poren des Papiers, und die Filtration ging ungemein langsam vor sich; voraussetzend, dass der das Durchgehen der Flüssigkeit hindernde Körper in Aether löslich sei, versetzte ich die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse davon und schüttelte sie stark durch. Zwar löste sich dadurch der aufgeschlammte Körper nicht in dem Aether auf, allein er sammelte sich grösstentheils in der in der wässrigen Flüssigkeit stehenden Aetherschicht und an der Grenze derselben an, und nachdem die unterstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgezogen worden war, ging sie nun ziemlich gut durch das Filter. Aus dem klaren Filtrate schied sich beim Sättigen mit Ammoniak ein Niederschlag aus, welcher in der Flüssigkeit suspendirt blieb, und beim Bewegen derselben das eigenthümliche Flimmern des aufgeschlammten Thons in sehr hohem Grade zeigte, also jedenfalls eine krystallinische Structur besass, obgleich eine solche unter dem Mikroskope selbst bei starker Vergrösserung nicht deutlich erkannt werden konnte; auch erschien dieser Niederschlag nicht momentan beim Zusetzen des Ammoniaks, sondern erst einige Augenblicke nach demselben, was ebenfalls für seine Ausscheidung in krystallinischem Zustande spricht. Auf einem Filter ge-

sammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, hat dieser Körper folgende Eigenschaften:

In Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff ist er fast unlöslich, und dadurch ist ein leichtes Mittel gegeben, ihn von etwa noch beigemengtem, unveränderten Retèn zu trennen, so dass man die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether und ihr Filtriren vor dem Fällern mit Ammoniak unterlassen kann.

In Alkohol ist er schon bei der gewöhnlichen Temperatur nicht unbedeutend löslich, sehr viel leichter löslich aber ist er darin bei der Siedhitze, und aus dieser Lösung schiesst er beim Erkalten in dünnen mikroskopischen Blättern an, welche entweder gruppenartig vereinigt als sandiges, sehr leichtes Pulver erscheinen, oder auch als zusammenhängende Krusten auftreten.

In Wasser ist der neue Körper bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, in der Siedhitze bedeutend mehr; nach dem Erkalten findet zuweilen aus einer solchen Auflösung gar keine Ausscheidung statt, concentrirt man aber eine solche Lösung durch Abdampfen, oder kocht man Wasser anhaltend mit einem Ueberschuss der Substanz, so setzt sie sich nach dem Erkalten, wobei die Lösung zuerst opalisirt, allmählich in höchst dünnen, aber ziemlich grossen Blättern ab, so dass man sich des Wassers auch zum Umkrystallisiren bedienen kann. Zuweilen erhielt ich sie dabei auch in nadelförmigen Krystallen, welche aber bei der Betrachtung unter dem Mikroskope sich als aus vielen Individuen zusammengesetzt ergaben und wahrscheinlich durch An- und Uebereinanderlagerung von Blättern entstanden waren.

In verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und selbst Salpetersäure löst sich der neue Körper beim Kochen reichlich auf, und in diesen Lösungen bilden sich beim Erkalten Ausscheidungen von flockiger oder selbst gelatinöser Beschaffenheit, über deren Natur ich im Unklaren geblieben bin, welche aber wenigstens theilweise aus unveränderter Substanz bestehen; beim Versetzen der heissen Lösungen mit Ammoniak scheidet sich der neue Körper unverändert in feinen Blättern wieder aus. Beim

Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aber erhält man eine Verbindung der beiden Substanzen, welche sich in der heissen Flüssigkeit als geschmolzene, öltartige Masse auf dem Boden des Gefässes ansammelt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt; aus der heissfiltrirten Lösung setzen sich sehr feine, mikroskopische Krystallnadeln ab, welche wahrscheinlich dieselbe Verbindung sind. Dass man es in der That mit einer Verbindung zu thun hat, geht unzweifelhaft aus dem Verhalten der erstarrten Tropfen gegen Wasser hervor; beim Zusammenbringen damit zersetzen sie sich nämlich augenblicklich, jedenfalls durch Entziehung der Säure, denn sie verändern dabei, wie man durch das Mikroskop ganz deutlich erkennt, auf eine auffallende Weise ihre Structur und schwellen zu einem bedeutend grösseren Volumen an.

Von den organischen Säuren habe ich nur das Verhalten der Oxalsäure und Pikrinsäure näher untersucht, und mit beiden krystallinische Verbindungen von viel grösserer Beständigkeit als die obenerwähnte erhalten.

Eine wässrige, kalt gesättigte Auflösung von Oxalsäure mit einem Ueberschusse des neuen Körpers gekocht und heiss filtrirt, trübt sich beim Abkühlen und setzt zuerst einen Theil des Aufgelösten in unverändertem Zustande ab; filtrirt man aber nochmals, ehe die Flüssigkeit vollkommen erkaltet ist, so erhält man eine klare Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit ein weisses Pulver absetzt, welches man unter dem Mikroskope als aus krystallinischen Körnern bestehend erkennt. Mit Wasser kann man diese Verbindung, scheinbar ohne dass sie zersetzt wird, auswaschen, und sie scheint mir sehr geeignet zur Ausmittelung des Atomgewichtes des neuen Körpers, wozu ich sie leider wegen Mangel an Substanz nicht benutzen konnte.

Eine wässrige Auflösung von Pikrinsäure löst beim Erhitzen eine beträchtliche Menge des neuen Körpers auf, und beim Erkalten gesteht sie gallertartig; als ich eine solche gallertartige Masse auf ein Filter brachte, ging fast nichts davon durch, und nur durch Aufstreichen auf vielfach zusammengelegtes Fliesspapier konnte ich die Flüs-

sigkeit einigermaassen von dem darin suspendirten Körper trennen, welcher beim Trocknen als eine das Papier bekleidende und ihm stellenweise ziemlich fest anhaftende blattartige Masse von dunkelorange gelber Farbe zurückblieb. Bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel kann man diese Verbindung in mikroskopischen nadelförmigen, tiefgelben Krystallen erhalten, und einen etwaigen Ueberschuss von Pikrinsäure mit Benzin ausziehen, worin die Verbindung wenigstens ungemein schwer löslich ist. Eine mit einer so dargestellten Verbindung angestellte Analyse hat mir sowohl für den Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch für den Schwefelgehalt Zahlen gegeben, welche der später mitzutheilenden Analyse der reinen Substanz und der daraus abgeleiteten Formel ziemlich entsprechen; da ich aber von der Reinheit der Verbindung nicht hinreichend überzeugt war, unterlasse ich die Mittheilung ihrer Resultate.

Ueber das Verhalten des neuen Körpers gegen Wasser und verdünnte Säuren habe ich noch zu erwähnen, dass er sich mit ersterem nur schwer benetzt, in letzteren aber sich leicht zertheilt und damit beim Kochen etwas seifenartig schäumt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt energisch auf den neuen Körper ein; beim Uebergiessen damit färbt er sich anfangs roth und geht in einen halbflüssigen Zustand über, dann aber löst er sich, wenn die Schwefelsäure in hinreichender Menge vorhanden ist, darin vollkommen zu einer rothen Flüssigkeit auf. Beim Anziehen von Wasser aus der Luft trübt sich diese Auflösung durch Ausscheidung eines flockigen Körpers, setzt man jedoch gleich etwas mehr Wasser hinzu, so bildet sich unter Erwärmen eine klare Auflösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallnadeln in grosser Menge abscheiden. Beim Sättigen mit Ammoniak giebt diese Lösung keinen Niederschlag, und beim Abdampfen scheidet sich neben schwefelsaurem Ammoniak noch ein anderes Ammoniaksalz in mikroskopischen körnigen Krystallgruppen von geringerer Löslichkeit als jenes aus; der Körper hat also eine Metamorphose erlitten und ist wahrscheinlich in eine Sulfo-

säure übergegangen, welche jedoch nicht mit der *Disulforetensäure* identisch ist.

Wässriges Ammoniak löst den neuen Körper beim Kochen in ziemlich bedeutender Menge auf, und aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten sehr feine mikroskopische, haarförmige Krystalle aus, welche fächer- oder besenartig verbunden und dabei mehr oder weniger gekrümmt oder sogar lockenartig aufgerollt sind. In wässriger Lösung von Aetzkali fand ich den Körper nur sehr wenig löslich, weiter aber habe ich die Einwirkung des Aetzkali auf ihn noch nicht studirt.

Beim Erhitzen schmilzt der neue Körper erst bei anfangender Zersetzung, wobei er sich schwärzt, einen kohligen Rückstand lässt und ein festes Destillationsproduct giebt, welches die leichte Löslichkeit in Aether und die Fähigkeit, mit Pikrinsäure eine gelbe krystallinische Verbindung eingehen zu können, mit dem *Retèn* gemein hat.

Bei der geringen Menge von Substanz, welche mir zu Gebote stand, konnte ich nur eine Elementaranalyse und eine Schwefelbestimmung des neuen Körpers ausführen, beide aber sind als vollkommen gelungen zu betrachten.

I. 0,393 Grm. der aus Alkohol krystallisirten und bei + 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,932 Grm. Kohlensäure = 65,23 p.C. Kohlenstoff, und 0,215 Grm. Wasser = 6,0785 p.C. Wasserstoff.

II. 0,188 Grm. Substanz von derselben Bereitung gaben ferner 0,133 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 9,74 p.C. Schwefel entsprechen.

Diese Zahlen führen aber zu der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{36}	2700,00	65,03	65,23 I.
H_{20}	250,00	6,02	6,08 I.
S_2	401,50	9,67	9,74 II.
O_8	800,00	19,28	
	4151,50	100,00	

Demzufolge ist der neue Körper ein Sulfoid und enthält die Elemente von 1 At. *Monosulforetensäure* und von 2 At. Wasser. Dass er aber nicht als ein solches Säure-

hydrat betrachtet werden kann, geht klar aus seinen Eigenschaften hervor, welche vielmehr denen einer Base entsprechen. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure ist mit der Formel sehr gut im Einklange, wenn man annimmt, dass sie dem Körper 2 At. Wasser entzieht und ihn in *Monosulforetensäure* umwandelt.

Bei der noch zu mangelhaften Kenntniss dieses Körpers halte ich es noch für zu früh, ihn mit einem Namen zu belegen; sollte ich so glücklich sein, noch einmal neues *Reten* zu erhalten, so werde ich eine weitere Verfolgung der bereits erhaltenen Resultate nicht unterlassen.

XXXIX.

Titrimethode zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Von

Dr. Robert Handtke,

Assistent am acad. Laboratorium in Tharand.

So leicht und sicher die qualitative Bestimmung der Gerbsäuren ist, so schwierig und unsicher ist zur Zeit noch die quantitative Bestimmung derselben.

Unter den bekannten Methoden zu diesem Zwecke ist besonders die, in neuerer Zeit von Dr. Fleck mitgetheilte, als zweckmässig zu erwähnen, welche sich auf die Fällung der Gerbsäuren durch essigsaures Kupferoxyd gründet.

Bevor mir jedoch die genannte Methode bekannt wurde, bemühte ich mich ebenfalls, ein Verfahren zu ermitteln, um mit möglichster Genauigkeit und Schnelligkeit, namentlich für technische und physiologische Zwecke, die Menge der Gerbsäure in den Gerbmateriellen zu ermitteln, wozu mir die Zusendung mehrerer Sorten Eichen-