Ueber saure Salze und den Schmelzpunct der Camphersäure;

von

Dr. R. Kemper.

Anschliessend an die Mittheilungen über die neutralen Salze der Camphersäure im 110. Bande dieser Zeitschrift, erlaube ich mir jetzt einige Notizen über die sauren Salze dieser Säure zu bringen und bemerke, dass in dem mittlerweile erschienenen Limpricht'schen Lehrbuche der organ. Chemie Untersuchungen Gille's angeführt sind (die Originalarbeit ist mir leider unbekannt geblieben), die zum Theil mit meinen Beobachtungen übereinstimmen.

Nur bei den Baryum- und Calcium-Verbindungen wurden saure Salze erhalten, für welche sich Formeln aufstellen liessen; die des letztgenannten Metalls wurden zum Theil zufällig erhalten und zeigen wenig Charakteristisches. Durch Auflösen von neutralem Salze und der zur Bildung der sauren Verbindung erforderlichen Menge Säure ist es mir nicht gelungen, saure Salze von Kalium, Natrium, Lithium und Magnium darzustellen; wurden verdünnte Lösungen genommen, so schied sich reine Camphersäure aus, während bei Verwendung concentrirterer Flüssigkeiten beim Magnium- und Lithiumsalze Säure erhalten wurde, welche beim Verbrennen einen geringen Rückstand hinterliess. Wenngleich auch bei dieser letzteren durch Umkrystallisiren reine Säure gewonnen wurde, während neutrales Salz in der Mutterlauge blieb, so war doch die lithiumhaltige Säure in der Form so verschieden von der reinen, dass ich Analysen mit derselben anstellte. Sie bildete etwa nadelknopfgrosse, harte Kugeln, welche aus kleinen säulenförmigen Krystallen zusammengesetzt waren; 0,238 Grm. derselben gaben $0,0025 \text{ LiSO}_4 = 0,125 \text{ Proc. Li}$; Krystalle einer späteren Darstellung

enthielten 0,214 Proc. Li. Die Formel *) $C^{20}H^{15}LiO^8 + C^{20}H^{16}O^8$ verlangt 1,57 Proc. Li; es sind mithin diese kugelförmigen Abscheidungen nur als ein Gemenge von Camphersäure mit neutralem Salze zu betrachten.

Calciumverbindungen. Es wurden drei verschiedene Salze erhalten:

- 1) Das wasserfreie saure Salz, bei welchem jedoch das Resultat der Analyse nicht völlig mit dem berechneten übereinstimmt.
- 2) Das saure Salz, mit 7 Aeq. Wasser krystallisirt.
- 3) Eine Verbindung von gleichen Aequivalenten neutralem und saurem Salze, von der ich es jedoch unentschieden lassen möchte, ob dieselbe als Gemenge oder als chemische Verbindung anzusehen sei.

Das wasserfreie saure Salz bildete sich beim Kochen von neutralem Salze mit der entsprechenden Menge Camphersäure und Wasser; beim langsamen Verdampfen schieden sich zunächst einige Krystalle von Camphersäure ab, die getrennt wurden. Die Flüssigkeit wurde darauf zur Trockne verdampft, das Salz mit so viel Wasser übergossen, dass nur die Hälfte gelöst wurde, der Rückstand dann ebenfalls gelöst und beide Portionen getrennt krystallisiren gelassen und analysirt. Es wurden leicht lösliche, ziemliche grosse, säulenförmige Krystalle erhalten, welche bei 120° kein Wasser verloren. 0,304 Grm. der zuerst gelösten Salzmenge gaben 0,080 kohlensaures Calcium = 10,52 Proc. Calcium; 0,216 Grm. des zuletzt gelösten Antheils 0,055 kohlensaures Calcium = 10,58 Proc. Calcium. Die zuerst und die zuletzt gelöste Salzmenge gab demnach Krystalle von gleicher Zusammensetzung. Die Formel $C^{20}H^{15}CaO^8$ verlangt nur 9,13 Proc. Calcium.

Das wasserhaltige saure Salz wurde zufällig gewonnen, als Camphersäurelösung mit frisch gefälltem kohlen-

*) Da in der früheren Abhandlung $C=6$, $O=8$ angenommen wurde, so ist diese Schreibweise auch jetzt beibehalten worden.

sauren Calcium längere Zeit gekocht *), das Filtrat zur Trockne verdampft, die Salzmasse wieder gelöst und langsam verdunstet wurde. Das Salz schied sich in deutlich krystallinischen Krusten aus, welche in 17 Th. kalten Wassers löslich waren. 0,3715 Grm. verloren bei 120° 0,086 Wasser und lieferten 0,067 kohlen-saures Calcium, entsprechend 23,15 Proc. Wasser und 7,21 Proc. Calcium. Die Formel $C^{20}H^{15}CaO^8 + 7HO$ verlangt: 22.34 Procent Wasser und 7,09 Proc. Calcium.

Wurde eine Lösung des letzteren Salzes mit frisch gefälltem kohlen-sauren Calcium so lange gekocht, bis anscheinend keine Einwirkung mehr statt fand, so wurden nach Verdunsten des Filtrats krystallinische Krusten erhalten, welche in etwa 15 Th. kalten Wassers löslich waren; die Zusammensetzung derselben kann durch die Formel $C^{20}H^{14}Ca^2O^8 + C^{20}H^{15}CaO^8 + 8HO$ ausgedrückt werden.

1. 0,3020 Grm. verloren 0,0425 Wasser und gaben 0,0835 kohlen-saures Calcium.

Wenngleich die zu dieser Analyse benutzte Substanz durch Wiederauflösen gereinigt war, so wurde doch der Rest des Salzes abermals in Wasser gelöst und nur die sich bei sehr allmählichem Verdunsten zuerst abscheidenden kleinen säulenförmigen Krystalle gesammelt und untersucht; von diesen lieferten

2. 0,3750 Grm. — 0,048 Wasser und 0,1050 kohlen-saures Calcium.

Obige Formel erfordert 13,61 Proc. Wasser und 11,34 Proc. Calcium.

Gefunden wurden.....	1.	13,89	Proc. Wasser
	und	11,06	„ Calcium
	2.	12,80	„ Wasser
	und	11,20	„ Calcium.

Es erscheint demnach wahrscheinlich, dass die un-

*) Wie schon früher erwähnt, ist eine vollständige Neutralisation auf diese Weise schwer zu erzielen.

tersuchte Substanz eine Verbindung gleicher Aequivalente neutralen und sauren Salzes ist; doch möchte ich dieses nicht mit Bestimmtheit aussprechen.

Baryumsalz. Beim Kochen einer Camphersäurelösung mit überschüssigem kohlensauren Baryum bildet sich, wie ich bereits früher angab *), neben neutralem Salze eine schwerlösliche Verbindung, welche auf 2 Aeq. Säure nur 1 Aeq. Metall enthält. Dieselbe Verbindung bildete sich, als zur Darstellung des einfach sauren Salzes neutrales Salz in zwei Hälften getheilt, aus der einen die Säure abgeschieden und nach dem Auswaschen in dem unzersetzten Theile gelöst wurde; in der Mutterlauge fand sich neutrales Salz.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte und durch Wiederauflösen gereinigte Salz krystallisirt in kleinen, büschelförmig vereinigten (rhombischen?) Säulen, die in etwa 50 Th. kochenden und 120 Th. kalten Wassers löslich sind.

1. 0,333 Grm. verloren 0,013 Wasser und lieferten 0,079 schwefelsaures Baryum.

2. 0,314 Grm. verloren 0,012 Wasser und lieferten 0,076 schwefelsaures Baryum.

Beide Analysen stimmen gut mit der Formel $C^{20}H^{15}BaO^8 + C^{20}H^{16}O^8 + 2HO$ überein.

Berechnet: Wasser 3,71 Proc. Baryum 14,11 Proc.

Gefunden: 1. " 3,90 " " 13,94 "

2. " 3,82 " " 14,23 "

Es gelang nicht, irgend eine andere Verbindung von Camphersäure und Baryum darzustellen, namentlich nicht $C^{20}H^{15}BaO^8$; eben so wenig lieferten Versuche, Salze mit zwei verschiedenen Metallen darzustellen, das gewünschte Resultat.

Beim Erhitzen der sauren camphersauren Salze sublimirt zunächst ein Theil der Säure; später treten dieselben Producte auf wie beim Erhitzen der neutralen Salze.

*) a. a. O. pag. 109.

Vor einiger Zeit bemerkte mir Herr Dr. Kraut in Hannover, dass der Schmelzpunkt der Camphersäure wahrscheinlich höher liege, als derselbe von Brandes (62,5⁰) angegeben sei. Dies veranlasste mich, sowohl mit einer mir mitgegebenen Probe, als auch mit der von mir dargestellten Säure Versuche anzustellen.

Wurde die Säure am Quecksilbergefässe eines Thermometers befestigt und dieses im Luftbade erwärmt, so schmolz dieselbe, als das Thermometer 165 — 166⁰ C. zeigte.

In dünnwandige Glaskügelchen eingeschlossen, blieb die Säure in kochendem Wasser unverändert; als die Glaskügelchen darauf in einem Becherglase mit Vitriolöl erhitzt wurden, fand das Schmelzen bei 168⁰ statt, während der Erstarrungspunkt bei 155 — 150⁰ beobachtet wurde. Die angegebenen Temperaturgrade sind die bei den Versuchen beobachteten, ohne dass eine Correction statt gefunden hätte.

Beim Erwärmen von Camphersäure (welche sich in einem offenen Platintiegel befand) im Luftbade zeigte sich dieselbe bei 160⁰ noch vollständig unverändert; anscheinend auch noch bei 168⁰, während bei 172⁰ ein Zusammenbacken derselben und die Verflüchtigung weisser Dämpfe wahrgenommen wurde.

Zur Darstellung von *Tartarus stibiatus*;

von
Demselben.

Die älteren Vorschriften zur Darstellung des Brechweinsteins lassen zu 3 Th. Antimonoxyd 4 Th. Weinstein, die neueren, auch die der Hannov. Pharmakopöe, zu 4 Th. Antimonoxyd 5 Th. Weinstein verwenden; da nun 1 Aeq. Antimonoxyd (144,3) 1 Aeq. Weinstein (188,2) zur Bildung von Brechweinstein erfordert, so berechnen sich auf 4 Th. Antimonoxyd 5,2 Th. Weinstein. Bei chemisch