Natur und durch wissenschaftliche Beobachtung der Weise, wie die Natur noch gegenwärtig bildet und schafft, sich eine Basis gründen lasse, von welcher aus man logisch und also wissenschaftlich rückwärts schliessen kann, auf welche Weise die Natur, die *Unveränderliche*, ihre früheren Bildungen hervorgebracht habe!

Ueber die angebliche Erzeugung von Valeriansäure
aus Indigo und über die Säure, welche durch
Schmelzen mit Kalihydrat aus Lycopodium
entsteht;

von Dr. *James Sheridan Muspratt* aus Liverpool.

Es ist stets von grossem Interesse und von wahrem Nutzen für die Wissenschaft, Schritt für Schritt die mannichfaltigen Umsetzungen zu verfolgen, welche eine organische Materie durch die Einwirkung anderer Körper erleidet; ganz besondere Aufmerksamkeit aber erregt es jedesmal, wenn wir in einer solchen Metamorphose Verbindungen auftauchen sehen, welche wir bisher gewohnt waren, nur als unmittelbare Producte des Lebensprocesses zu betrachten.

Zu den Körpern, deren künstliche Bildung auf die bezeichnete Weise den Chemikern gelungen ist, gehört die Valeriansäure. Diese Säure, welche in den Wurzeln der *Valeriana officinalis* fertig gebildet ist und neuerdings von Winkler*) als Bestandtheil des Athamantins eines in den Wurzeln von *Athamantina Oreoselinum* enthaltenen, sehr merkwürdigen krystalli-

*) Buchner's Repertorium Bd. XXVII Seite 119.

nischen Stoffes erkannt wurde, ist vor einigen Jahren von Dumas und Stafs *) als Oxydationsproduct des Fuselöls (Amyloxydhydrat) erhalten worden, zu welchem sie in demselben Verhältnifs steht, wie die Essigsäure zum Alkohol.

Die genannten Chemiker erzeugten die Valeriansäure, indem sie Fuselöl und ein Gemenge von Kalk und Kalihydrat einer Temperatur von 170° aussetzten, so lange sich noch Wasserstoffgas entwickelte. Später zeigte Cahours **), dafs sie sich gleichfalls bildet, wenn Fuselöldämpfe bei Gegenwart von Platinschwamm mit Sauerstoff zusammentreffen, eine Angabe, welche bei Versuchen, die in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt worden sind, sich vollkommen bewahrheitet hat.

Der interessanten Untersuchung von Dumas und Stafs über die Bildung der Valeriansäure aus Kartoffelfuselöl, folgte sehr bald die Entdeckung einer neuen Darstellungsmethode dieser Säure, welche ebenfalls grosfes Aufsehen erregte.

Hr. Dumas ***) theilte nämlich der Akademie der Wissenschaften in Paris eine Note von Hrn. Ch. Gerhardt mit, nach welcher es diesem Chemiker gelungen war, durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Indigo Valeriansäure zu erzeugen.

Nach Hrn. Gerhardt's Angabe soll man Indigo in kleinen Portionen in schmelzendes Kalihydrat eintragen, in welchem es

*) Diese Annal. Bd. XXXV S. 143.

**) Diese Annal. Bd. XXXV. S. 312.

***) Compt. rend. 1841 p. 262 und diese Ann. Bd. XL S. 313.

sich mit gelber Farbe unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak- und Wasserstoffgas auflöst. Nach dem Schmelzen erhält man ein Gemenge von kohlen- und valeriansaurem Kali, aus welchem durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die Valeriansäure abgeschieden werden kann. Diese Darstellungsmethode sollte sogar in hohem Grade vorthellhaft seyn, indem Hr. Gerhardt angab, in einer Stunde beträchtliche Mengen von Valeriansäure erhalten zu haben.

Nach Gerhardt vollendet sich die Metamorphose des Indigos in Valeriansäure nach der folgenden Gleichung:

Hiernach spaltet sich der Kohlenstoff des Indigos und geht in der Form von Valeriansäure und Kohlensäure mit dem Kali in Verbindung. Die Bildung der Kohlensäure erfolgt auf Kosten des Wassers, dessen Wasserstoff theilweise zur Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak dient, theilweise bei der Reaction als Gas entweicht.

Die Umsetzung, welche sich auf eine so ungezwungene Weise in der obigen Gleichung auf dem Papier entwickelt, scheint jedoch nicht mit gleicher Leichtigkeit im Schmelztiegel vor sich zu gehen.

Schon bei der Mittheilung von Gerhardt's Darstellungsv erfahren in diesen Annalen, bemerkte Hr. Prof. Liebig, daß sich in seinem Laboratorium die neue Gewinnungsmethode der Valeriansäure aus reinem Indigoblau nicht bewährt habe.

Später hat Dr. F. L. Winkler*) einige Versuche über diesen Gegenstand mitgetheilt. Er bemerkt in seiner Abhandlung, daß die Erscheinungen, welche sich ihm bei der Einwirkung des Kalihydrates auf Indigo darboten, eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit denen hatten, welche er früher bei der Be-

*) Buchner's Repertorium Bd. XXVIII S. 70.

handlung von Lycopodium mit demselben Agens beobachtet. Er wiederholte daher seine früheren Versuche und fand diese Aehnlichkeit in jeder Hinsicht bestätigt. Nach einer umständlichen Beschreibung seines Verfahrens zur Darstellung der flüchtigen Säure aus dem Indigo, welches der oben angegebenen vollkommen gleicht, sagt Winkler: Bei der Zersetzung des Indigos entwickelte sich Ammoniak, und beim Auflösen des Rückstandes in Säure, verbreitete sich ein höchst unangenehmer, an die Indigoküpe erinnernder Geruch, von welchem auch das Destillat nicht frei war. Dieses Destillat, welches eine stark saure Reaction besaß, wurde mit Kalkhydrat neutralisirt, filtrirt, auf dem Wasserbade abgedampft und das erhaltene Kalksalz mit seinem doppelten Gewichte starker Phosphorsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure war ziemlich concentrirt und ihr Geruch hatte in der That eine täuschende Aehnlichkeit mit dem der Valeriansäure, obgleich noch ein unangenehmer Beigeruch bemerklich war. Winkler beschreibt alsdann die Darstellung der Säure aus Lycopodium und bemerkt, daß sich, wenn der Rückstand mit Schwefelsäure übersättigt wird, keine feste Substanz, wie beim Indigo, sondern eine ölartige Verbindung von gelber Farbe abscheidet, und daß die Auflösung einen viel widerlicheren Geruch besitzt, als die von Indigo erhaltene. Er erwähnt ferner, daß das Barytsalz der aus Indigo und Lycopodium erhaltenen Säuren, einen zusammenziehenden Salzgeschmack besitzt, und daß bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd sogleich *kein Niederschlag* entsteht; nach einiger Zeit zersetzt sich die Silberlösung unter Ausscheidung von Silber. Erhitzt man das Barytsalz mit salpetersaurem Silberoxyd zum Sieden, so erfolgt sogleich eine Reaction von Silber, gerade so wie beim Erhitzen von ameisensaurem Baryt mit einem Silbersalz.

Folgende sind nun die Schlüsse, welche Winkler aus seinen Versuchen zieht. Die Säuren, die durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Indigo und Lycopodium entstehen, und welche als

identisch gelten müssen, sind keine Valeriansäure, und von Ameisensäure höchst wahrscheinlich nicht verschieden. Die Thatsache, daß das Barytsalz dieser Säure bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure den eigenthümlichen Geruch von Valeriansäure liefert, bleibt jedoch immer bemerkenswerth.

Die Versuche von Winkler haben über diesen Gegenstand kein Licht verbreitet, die Streitfrage bleibt unentschieden wie zuvor. Hätte dieser intelligente Chemiker eine Analyse des Salzes angestellt, welches er erhielt, so würde ihm die wahre Natur der durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Indigo und Lycopodium erhaltenen Säuren nicht entgangen seyn. Die äußeren Eigenschaften, Geschmack und Geruch, führen nur zu leicht zu Täuschungen jeder Art; das Einzige, was in einem solchen Falle entscheiden kann, ist die Elementaranalyse.

In einigen Bemerkungen, welche Prof. Erdmann *) der Mittheilung von Winkler's Untersuchung hinzufügt, erwähnt derselbe, daß er ebenfalls den Gerhardt'schen Versuch wiederholt, aber auch nur Spuren von Valeriansäure erhalten habe. Er schließt hieraus, daß die Erzeugung der Valeriansäure aus Indigo an gewisse Bedingungen geknüpft seyn müsse, welche in Winkler's und seinen Versuchen nicht eingehalten worden seyen: und daß aus demselben Grunde auch Fritzsche bei seinem weitläufigen Untersuchungen über die Einwirkung des Kalihydrats auf Indigo, keine Valeriansäure erhalten habe. Er fügt schließlich noch die Bemerkung bei, daß Gerhardt im Augenblick mit einer ausführlichen Untersuchung des Baldrianöls beschäftigt sey und räth, jedes Urtheil über seine Entdeckung bis zum Erscheinen seiner Abhandlung zu suspendiren, in welcher er gewiss die näheren Verhältnisse angeben würde, unter dann sich die Valeriansäure aus Indigo erzeugt.

*) Erdmann's Journ. für prakt. Chemie Bd. XXVII. S. 250.

Diese Abhandlung *) ist seitdem erschienen, aber obgleich Hr. Gerhardt weitläufig bei der Bildung der Valeriansäure aus Valerol verweilt, sogar die Analyse eines Silbersalzes der auf diesem Wege erzeugten Säure mittheilt, so erfahren wir dennoch keine weiteren Details über die Bildung dieser Säure aus Indigo.

Um daher diese Frage zu endlicher Entscheidung zu bringen, foderte mich mein verehrter Lehrer, Hr. Prof. Liebig, auf, von Neuem über diesen Gegenstand einige Versuche anzustellen, namentlich aber die Säure, welche sich bildet, der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, möge es mir gestattet seyn, noch einige Bemerkungen vorzuschicken. Hr. Gerhardt hat nicht angegeben, ob er sich bei seinen Versuchen des reinen Indigoblaus oder des Indigos des Handels bedient hat, welcher, wie man weiß, noch eine große Menge von Beimengungen enthält. Seiner Gleichung nach ist aber die Valeriansäure Hauptproduct und entsteht direct aus Indigoblau.

Betrachtet man jedoch die unzweifelhaften Angaben, welche bis jetzt über die Einwirkung des Kalis aus Indigo vorliegen, etwas genauer, so muß schon aus theoretischen Gründen die Bildung von Valeriansäure in hohem Grade problematisch erscheinen.

Die Einwirkung des Kalis auf Indigo ist ein wahrer Oxydationsproceß. Je nach der Dauer dieser Einwirkung und der Concentration des Kalis, werden verschiedene Producte gebildet, indem sich eine kleine oder größere Anzahl von Kohleäquivalenten auf Kosten des Wassers oxydirt, dessen Wasserstoff theilweise entweicht, theilweise in die neuen Verbindungen eingeht. Es entsteht zuerst Anthranilsäure:

*) Diese Annal. Bd. XL. S.

welche bei weiterer Einwirkung in Kohlensäure und Anilin (Krystallin) zerfällt:

In dem entweichenden Anilin aber entzieht sich der ganze Kohlenstoff, welcher zur Bildung von Valeriansäure noch dienen konnte, der weiteren Einwirkung des Kalis.

Betrachtungen, wie die Vorstehenden, machten mir die Erzeugung der Valeriansäure aus Indigo in hohem Grade *unwahrscheinlich*.

Bei meinen Versuchen studirte ich zuerst die Einwirkung des Kalis auf reinen Indigo. Reiner Indigo (welchen ich der Güte des Hrn. Prof. Liebig verdanke) wurde in einer silbernen Schale mit Kalihydrat so lange erhitzt, bis sich beim Behandeln einer Probe mit Wasser und Säuren erwies, daß der Farbstoff vollkommen zerlegt war. Der ganze Rückstand wurde nun mit einem schwachen Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es erfolgte ein heftiges Aufbrausen von Kohlensäure, mit welcher sich ein eigenthümlicher, an frischen Kuhharn erinnernder Geruch entwickelte. — Die Flüssigkeit wurde alsdann von dem, was sich beim Säurezusatz ausgeschieden hatte (Chrysanilsäure? Anthranilsäure etc.) abfiltrirt und destillirt. Ich erhielt eine klare Flüssigkeit, welche den vorerwähnten Geruch und eine sehr saure Reaction besaß. Die Flüssigkeit wurde nun mit reinem, kohlensaurem Baryt versetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Der Rückstand war von glasigem Ansehen und von gelblicher Farbe. Er fühlte sich an wie Gummi und hinterließ auf der Zunge nach einigen Augenblicken einen sehr unangenehmen, bitteren Geschmack. Eine Probe, welche mit concentrirter Schwe-

felsäure behandelt wurde, entwickelte einen starken Geruch nach Essigsäure, welcher jedoch noch den Beigeruch enthielt, den Winkler beschrieben hat. Ich erhielt etwa 0,400 Grm. dieses Salzes aus einer Unze reinen Indigos.

Um eine hinlängliche Menge dieses Salzes zur Analyse zu erhalten, behandelte ich etwa ein halbes Pfund Indigo auf die beschriebene Weise mit Kali, zersetzte den Rückstand mit Schwefelsäure und unterwarf die filtrirte Flüssigkeit der Destillation. Das Destillat wurde alsdann mit kohlensaurem Baryt zum Sieden erhitzt und das erhaltene Barytsalz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dieses Salz destillirte ich nun, um die reine Säure zu erhalten, mit concentrirter Phosphorsäure. Die Flüssigkeit, welche überging, war in hohem Grade sauer und roch nach Essigsäure. Ich vermischte nun den größeren Theil davon mit kohlensaurem Baryt und liefs die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen. Als dann wurde sie zum Sieden erhitzt, filtrirt und auf dem Wasserbade concentrirt. Nach zwei Tagen erhielt ich aus der Lösung ein glänzend weifses Salz, welches in schiefen, rhombischen Prismen krystallisirt war. Ich prefte es sorgfältig zwischen Fließpapier, pulverte es und trocknete es alsdann während dreier Tage im Wasserbade. Ich erhielt auf diese Weise 5,84 Grm. Salz.

Wurde dieses Salz mit Alkohol und Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so war Essigäther unverkennbar wahrzunehmen. Trocken in einer Eprouvete mit arseniger Säure erhitzt, entwickelt es den furchtbaren Geruch nach Alcarsin (Kakodyloxyd). Die Auflösung des Salzes gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, körnigen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd entstand eine beträchtliche flockige Fällung, welche im ersten Augenblicke blendend weifs war, alsdann röthlich wurde und sich beim Erhitzen schwärzte.

Die übrig gebliebene Quantität Säure wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwendet. Zu dem Ende wurden zuerst einige

Tropfen Ammoniak zu der Flüssigkeit gesetzt und dann unter Vermeidung eines Ueberschusses mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit einer Mischung von Alkohol und Wasser — in dieser Mischung ist er weniger löslich — gewaschen und vor dem Lichte geschützt, auf dem Wasserbade getrocknet.

Analyse des Barytsalzes.

- I. 0,2405 Grm. Salz zum Glühen erhitzt, gaben 0,1885 Grm. kohlensauen Baryt = 0,1464 Baryt.
- II. 0,7790 Grm. Salz mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, gaben 0,7360 Grm. schwefelsauen Baryt = 0,4830 Grm. Baryt.

Die folgenden Bestimmungen III und IV, verdanke ich der Güte meines Freundes Hrn. C. F. O. Glassford.

- III. 0,5585 Grm. Salz zum Rothglühen erhitzt, gaben 0,4225 Grm. kohlensauen Baryt = 0,3436 Grm. Baryt.
- IV. 0,4425 Grm. kohlensauen Baryt gaben, nach der Behandlung mit Schwefelsäure, 0,4970 Grm. schwefelsauen Baryt = 0,3261 Grm. Baryt.
- V. 0,7699 Grm. Salz in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, gaben 0,7140 schwefelsauen Baryt = 0,4688 Grm. Baryt.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

I.	II.	III.	IV.	V.
Baryt 60,860	— 62,000	— 61,52	— 58,45	— 60,85
Säure 39,140	— 38,000	— 38,48	— 41,55	— 39,15
100,000	— 100,000	— 100,00	— 100,00	— 100,00
Mittel d. Vers. Theorie				
Baryt 60,736	—	60,016		
Säure 39,264	—	39,984		
100,000	—	100,000		

und folgende Atomgewichte für die Säure:

I.	II.	III.	IV.	V.
615,40	— 586,46	— 598,63	— 678,50	— 615,64
Mittel d. Vers. Theorie				
618,93	—	643,19		

Analyse des Silbersalzes.

0,2195 Grm. Salz hinterließen nach dem Glühen 0,1445 Grm.

Silber = 0,15519 Grm. Silberoxyd.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Versuch	—	Theorie
Silberoxyd	70,70	—	69,48
Säure	29,30	—	30,52
	100,00	—	100,00

und folgendes Atomgewicht der Säure:

Versuch	—	Theorie
601,62	—	643,19.

Verbrennung des Barytsalzes.

0,501 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem

Bleioxyd 0,341 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen die in der folgenden Zusammenstellung gegebenen Procente, wobei als Barytgehalt das Mittel der verschiedenen vorher angeführten Bestimmungen genommen wurde.

	Theorie			Versuch.
4 Aeq. Kohle	300,000	—	18,816	— 18,562
3 „ Wasserstoff	37,500	—	2,352	— 2,483
3 „ Sauerstoff	300,000	—	18,816	— 18,219
1 „ Baryt	956,880	—	60,016	— 60,736
	1594,390	—	100,000	— 100,000.

Formel: $C_4 H_3 O_3 + Ba O$.

Ich will nun einige Versuche mittheilen, welche ich bei dieser Gelegenheit mit *Lycopodium* angestellt habe *).

*) Ich fand, dafs wenn man *Lycopodium* mit Aether oder Alkohol behandelt, diese Flüssigkeiten eine gelbe Farbe annehmen und nach dem Filtriren und Abdampfen ein dunkles Oel von eckelhaftem Geruch liefern. Ich habe mich noch nicht viel damit beschäftigt.

Ich behandelte etwa 2 Unzen dieses Körpers mit Kali gerade so wie den Indigo. Bei der Zersetzung des Rückstandes mit Schwefelsäure, schied sich eine dunkelbraune, nach saurer Milch riechende Materie aus. Die Flüssigkeit wurde von diesem Körper abfiltrirt und der Destillation unterworfen. Das Destillat mischte ich wie früher mit kohlensaurem Baryt, filtrirte die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit und verdampfte sie auf dem Wasserbade. Das Barytsalz, welches auf diese Weise erhalten wurde, besaß alle Eigenschaften des aus Indigo erhaltenen, reichte jedoch nicht hin, um eine Analyse davon zu machen.

Ich nahm daher das zweite Mal eine viel größere Menge Lycopodium und erhitzte es so lange mit Kali, bis sich beim Versetzen mit einer Mineralsäure kein fester Körper mehr ausschied. Ich übersättigte nunmehr den ganzen Rückstand mit Schwefelsäure, wobei sich ein dunkelbraungelbes Oel*) ausschied von äußerst starkem Geruch nach Excrementen, welchen Geruch auch die Flüssigkeit besaß, wahrscheinlich von Spuren dieses Oeles, welche sich in der Schwefelsäure gelöst hatten. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nunmehr destillirt, sie besaß denselben Geruch und war in hohem Grade sauer. Ich stellte nun auf die schon mehrfach angegebene Weise ein Barytsalz dar und unterwarf dasselbe, mit dem schon früher erhaltenen vereint, der Destillation mit Phosphorsäure. Das Destillat war in hohem Grade sauer, es zersetzte unter Aufbrausen die löslichen Carbonate. Mit dieser concentrirten Säure stellte ich ein Baryt- und Silbersalz dar. Sie glichen den aus Indigo erhaltenen Sal-

*) Filtrirt man die ätherische Lösung dieses Körpers durch Thierkohle, so verliert sie weder Farbe noch Geruch. Er löst sich in schwacher Kalilauge und giebt beim Behandeln mit Kochsalz eine Natronseife. Er löst sich nur wenig in Mineralsäuren. Die ätherische Lösung des Oels hinterläßt nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher unter dem Mikroskope gesehen, ein krystallinisches Ansehen zeigt.

zen, allein es gelang mir nicht, sie durch Umkrystallisation von dem eigenthümlichen Geruch zu befreien. Ein halbes Pfund Lycopodium lieferte mir 5,3 Grm. Barytsalz und 3,12 Grm. Silbersalz.

Analyse des Barytsalzes.

- I. 0,4240 Grm. Salz gaben nach dem Glühen 0,3119 Grm. kohlensauen Baryt = 0,2422 Grm. Baryt.
- II. 0,4080 Grm. Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gaben 0,3600 Grm. schwefelsauen Baryt = 0,2362 Grm. Baryt.
- III. 0,3480 Grm. Salz gaben nach dem Glühen 0,258 Grm. kohlensauen Baryt = 0,2003 Grm. Baryt.
- IV. 0,732 Grm. Salz gaben, mit Schwefelsäure erhitzt, 0,6670 Grm. schwefelsauen Baryt = 0,4309 Baryt.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.	IV.
Baryt	57,122 —	57,892 —	57,56 —	58,83
Säure	42,878 —	42,108 —	42,44 —	41,17
	100,000 —	100,000 —	100,00 —	100,00.
	Mittel d. Vers.		Theorie	
	57,850 —		60,016	
	42,150 —		39,984	
	100,000 —		100,000	

und folgende Atomgewichte der Säure:

I.	II.	III.	IV.
718,25 —	695,97 —	705,59	670,15
Mittel d. Vers.		Theorie	
697,49 —		643,189.	

Analyse des Silbersalzes.

0,356 Grm. Silbersalz in Wasser gelöst und mit Chlorwasser-

stoffsäure gefällt, gaben 0,3010 Grm. Chlorsilber = 0,2435 Silberoxyd.

	Versuch	—	Theorie
Silberoxyd	68,400	—	69,390
Säure	31,600	—	30,610
	100,000	—	100,000.

Atomgewicht der Säure:

Versuch	—	Theorie
670,640	—	643,489

Verbrennung des Barytsalzes.

0,4498 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,314 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser.

Procentische Zusammensetzung:

	Theorie		Versuch
4 Aeq. Kohle	300,000	— 18,816	— 19,040
3 „ Wasserstoff	37,500	— 2,352	— 3,280
3 „ Sauerstoff	300,000	— 18,816	— 19,830
1 „ Baryt	956,880	— 60,016	— 57,850
	1594,380	— 100,000	— 100,000.

Formel : $C_4 H_3 O_3 + Ba O$.

Aus den vorstehenden Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

Die Säure, welche aus Indigo und Lycopodium durch die Einwirkung von Kalihydrat entsteht, ist nichts Anderes als Essigsäure.

Die Essigsäure, welche man bei der Behandlung von Indigo mit Kalihydrat erhält, scheint sich aus fremden Substanzen zu bilden, welche dem reinen Indigoblau beigemischt sind. Der reducirte Indigo, welcher jedoch auch noch nicht absolut rein war, gab in der That eine viel geringere Quantität Essigsäure als der Indigo des Handels.

Die Valeriansäure endlich, welche Hr. Gerhardt erhielt — denn an dem Factum kann bei einem so ausgezeichneten Chemiker nicht gezweifelt werden — muß von der Gegenwart irgend eines fremden Stoffes in dem Indigo, den er anwandte, hergeleitet werden.

Ich kann diese Notiz nicht schliessen, ohne gegen meinen Freund, Hrn. Dr. A. W. Hofmann, meinen Dank auszusprechen für die freundliche Bereitwilligkeit, mit welcher er mich jeder Zeit bei meinen Versuchen unterstützt hat.

Ueber die Reduction von Eisenoxydsalzen durch vegetabilische Substanzen; von Dr. *John Stenhouse*.

(Gelesen vor der London Chemical society am 1. April 1844.)

Im Verlaufe einiger Untersuchungen habe ich neuerdings Gelegenheit gehabt zu bemerken, daß einige der gewöhnlichsten vegetabilischen Substanzen die Eisenoxydsalze mit der größten Leichtigkeit zersetzen.

Eine Quantität gewöhnliches Wiesengras wurde in eine ziemlich verdünnte kalte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd getaucht. Nach Verlauf einer halben Stunde gab die Flüssigkeit mit Ferridcyankalium einen tiefblauen Niederschlag; ein Beweis, daß sich eine beträchtliche Menge Eisenoxydsalz gebildet hatte. Nach drei Tagen wurde die Flüssigkeit von Neuem untersucht, es fand sich, daß alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden war. Mehrere andere grüne Vegetabilien, als Zweige von Bäumen und Sträuchern, bewirkten denselben Effect, ebenso Wiesenheu, Holzspäne und Sägemehl. Torf und Holzkohle