I.

Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë.

Von

G. J. Mulder.

(*Scheikund. Onderzoek. deel. IV. p. 456.*)

(Im Auszuge.)

Chrysamminsäure ist ein Endprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë. War die Einwirkung zu kurz, so erhält man die Säure durch braune Substanzen gefärbt, hat sie dagegen zu lange gedauert, so verschwindet diese Säure und macht der sogenannten Chrysolepinsäure Platz. Vor der letzteren kann die Chrysamminsäure durch Abwaschen mit Wasser, wodurch die Chrysolepinsäure ungelöst zurückbleibt und von den zwei braunen Säuren, die sich ebenfalls im Wasser lösen, durch wiederholtes Abspülen mit Wasser befreit werden. Rein lässt sich die Chrysamminsäure aber nur darstellen, indem man dieselbe aus dem Kalisalz durch Salpetersäure abscheidet, wodurch Sand und andere in der Aloë enthaltene Körper, so wie Aloëfärbung, Aloëresinsäure und Chrysolepinsäure entfernt werden. Die Bereitung des Kalisalzes ist eine Hauptsache, um die Säure rein zu erhalten, man muss sich wohl hüten, einen Ueberschuss von Kali anzuwenden, da die rothe Färbung der Lösung verhindert, die Gegenwart von freiem Alkali durch Reagenspapier zu entdecken; um dieses Salz darzustellen, mengt man in einem Mörtel Chrysamminsäure mit einer Auflösung von kohlen-säurem Kali, wodurch die Säure unter Kohlensäureentwicklung gallertartig wird; das chrysamminsäure Kali wird auf ein Filter gebracht

und mit Wasser einige Zeit lang ausgewaschen, bis alles kohlen-saure Kali entfernt ist; die auf dem Filter gebliebene gallert-artige Masse wird durch Kochen in einer grossen Menge Wasser gelöst und filtrirt, beim Erkalten der Lösung setzt sich das Salz in goldgrünen Blättchen mit dem schönsten Farbenspiel ab; schied sich das Salz aus einer kalten Lösung ab, so ist es amorph und von rother Farbe. Noch einfacher lässt sich das essigsäure Kali zur Darstellung des Kalisalzes anwenden, man kocht zu diesem Zwecke die Chrysamminsäure mit dem essig-sauren Kali und filtrirt noch heiss; beim Erkalten setzt sich das Salz krystallinisch ab; ich glaube diese Methode hauptsächlich darum empfehlen zu müssen, weil durch die vorhandene Essig-säure das Alkali verhindert wird, zersetzend auf die Chrysammin-säure einzuwirken.

Die Eigenschaften reiner Chrysamminsäure sind folgende: sie ist pulverförmig, meistens amorph, zuweilen auch und vor-züglich, wenn sie sich langsam aus einer salpetersauren Lösung absetzte krystallinisch, von gelber, manchmal ins Grüne sich ziehender Farbe, manchmal auch hellgelb; ist die Farbe mehr orange-gelb, so enthält die Säure Aloëtinsäure oder Aloëresinsäure. Im Wasser löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig und ertheilt demselben eine hellrothe Farbe, bei der Siedehitze löst sie sich in grösserer Menge und färbt das Wasser purpur-roth. In Salpetersäure ist sie wenig löslich und widersteht sehr lange der Einwirkung von kochender Salpetersäure, nach längerer Zeit wird sie jedoch hierdurch in Nitropikrinsäure verwandelt. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Siedehitze behandelt, erleidet sie keine Veränderung, durch concentrirte Schwefelsäure verändert sie sich auf eine Art, die weiter unten näher behandelt werden wird. Aetzendes oder kohlen-saures Kali, Kalk- und Barythydrat zersetzen sie beim Kochen und ändern die Purpurfarbe in Schwarzbraun um. Mit Ammoniumsulfhydrat gemengt wird sie schön violett gefärbt, beim Erwärmen geht diese Färbung in eine indigblaue über. Ammoniak bildet mit der Chrysamminsäure keine Salze, sondern wirkt zersetzend auf dieselbe ein; mit chloresurem Kali und Salzsäure erwärmt, scheint sie sich nicht zu verändern. Beim Erwärmen schmilzt die Chrysamminsäure und giebt gelbe Dämpfe. Bei stärkerer Hitze zersetzt sie sich, verbreitet einen Geruch nach Ameisensäure,

salpetriger Säure und Cyanwasserstoffsäure und hinterlässt eine grosse Menge Kohle.

Die Chrysamminsäure ist in vielen Salzlösungen weit löslicher, als im Wasser und zersetzt alle Salze mit schwachen Säuren, wie z. B. die essigsauren Salze, zuweilen auch einige mit starken Säuren, wie z. B. Chlorbaryum, schwefelsaures Natron u. s. w. Die Chrysamminsäure ist demnach eine der stärksten organischen Säuren und steht in dieser Beziehung mit der Oxalsäure auf gleicher Linie.

Die von Schunk angegebene Zusammensetzung der Chrysamminsäure: $C_{15}HN_2O_{12} + HO$ hat sich nicht bestätigt, sie wird vielmehr durch die Formel:

ausgedrückt.

Chrysamminsäure Salze. Die Salze, welche die Chrysamminsäure mit den unorganischen Basen bildet, sind alle gefärbt und die meisten in Wasser wenig löslich:

Chrysamminsäures Kali, $C_{14}HN_2O_{11} + KO + 3HO$; die Darstellungsart und die Eigenschaften dieses Salzes sind schon angegeben worden. Beim Erhitzen verpufft es und verbreitet denselben Geruch, wie die Säure. Concentrirte Säuren scheiden daraus die Chrysamminsäure ab, durch schwache Säuren wird es nicht zersetzt.

Chrysamminsäures Natron, $C_{14}HN_2O_{11} + NaO + 3HO$; wenn man Chrysamminsäure mit essigsaurem Natron zusammenbringt, so verwandelt sich die Säure sogleich in eine rothe Gallerte, die mit Wasser ausgewaschen und darauf in siedendem Wasser gelöst wird, beim schnellen Erkalten der Lösung setzt sich das Natronsalz als rothes Pulver, das auch die grüngelbe Farbe des Kalisalzes annimmt, ab, während es bei langsamerem Erkalten krystallinisch erhalten wird. In Wasser ist es nicht löslicher als das Kalisalz, dem es überhaupt in vieler Beziehung gleicht.

Chrysamminsäurer Baryt, $C_{14}HN_2O_{11} + BaO + 5HO$; eine heisse Lösung von krystallisirtem chrysamminsäurem Kali wurde tropfenweise zu einer Chlorbaryumlösung gesetzt und das entstandene Salz gewaschen; es ist von rother Farbe und in Wasser unlöslich, so dass das Washwasser nicht die geringste Färbung annimmt.

Das Kalksalz, $C_{14}H_{11}N_2O_{11} + CaO + 6H_2O$, durch doppelte Zersetzung einer Lösung von chrysamminsaurem Kali und Chlorcalcium, oder durch Digestion von Chrysamminsäure mit essigsaurem Kalk erhalten, ist von schön rother Farbe. — **Das Strontiansalz**, durch salpetersauren Strontian und Chrysamminsäure oder chrysamminsaures Kali erhalten ist von hellerer Farbe und im Wasser löslicher, als das Barytsalz. — **Das Talkersalz**, $C_{14}H_{11}N_2O_{11} + MgO + 6H_2O$, aus Chrysamminsäure und essigsaurer Talkerde erhalten, ist im Wasser löslich und von hellrother Farbe. — **Das Zinksalz** ist purpurroth und sehr wenig löslich, das **Eisenoxydulsalz** dunkelviolet und im Wasser ziemlich löslich, das **Eisenoxysalz** von derselben Farbe, aber nicht löslich; das **Kadmiumsalz**, durch Zersetzung von chrysamminsaurem Kali und salpetersaurem Kadmiumoxyd erhalten, von dunkelpurpurrother Farbe und löst sich sehr leicht im Wasser. **Das Zinnoxydulsalz**; wird Zinnchlorür mit einer Lösung von Chrysamminsäure gemengt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit violett und dann indigblau, die Färbung ist dieselbe, welche Chrysamminsäure unter dem Einflusse von Ammoniumsulfhydrat annimmt; es scheint daher unmöglich zu sein, ein Zinnoxydulsalz der Chrysamminsäure zu erzeugen. Durch Erwärmen wird die Flüssigkeit schneller gefärbt und es entsteht eine schöne blaue Farbe, aus welcher in der Färberei Vortheil gezogen werden könnte. — **Das Manganoxydulsalz**, $C_{14}H_{11}N_2O_{11} + MnO + 5H_2O$, aus essigsaurem Manganoxydul und Chrysamminsäure erhalten, ist von schön rother Farbe. — **Das Kupfersalz**, $C_{14}H_{11}N_2O_{11} + CuO + 4H_2O$ wurde auf zweierlei Art dargestellt, zuerst durch Giessen von schwefelsaurem Kupferoxyd in eine warme Lösung von chrysamminsaurem Kali, wodurch das Salz als dunkelrothes Pulver niedergeschlagen wird, das ausgewaschen werden kann; war das Kalisalz nicht frei von Aloëinsäure und Aloëresinsäure, so ist die ablaufende Flüssigkeit violett gefärbt, während sie ausserdem von hellrother Farbe ist; die zweite Art der Darstellung besteht darin, dass man Chrysamminsäure mit essigsaurem Kupferoxyd zusammenbringt und das Gemenge bei 80° digerirt. Das **Bleioxysalz** stellte ich auf dieselbe Weise, wie das Barytsalz dar, indem ich eine warme Lösung von chrysamminsaurem Kali tropfenweise zu neutralem essigsaurem Bleioxyd setzte; obgleich beide angewendete

Salze neutral waren, zeigte sich doch das erhaltene Salz als ein basisches mit 2 Aequiv. Bleioxyd. Eine andere Art, Bleisalz darzustellen, besteht darin, Chrysamminsäure mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bei einer Temperatur von 80° einige Zeit lang zu digeriren; sobald die Chrysamminsäure mit dem Bleioxyd in Berührung kommt, geht ihre gelbe Farbe in eine rothe über; die Digestion muss einige Zeit fortgesetzt werden, um sicher zu sein, dass alle Chrysamminsäure in das Bleisalz übergegangen ist; die gelatinöse Masse ist von dunkelrother Farbe und wird beim Erwärmen hellroth und körnig, die Zusammensetzung dieses letzteren neutralen Bleisalzes ist: $C_{14}HN_2O_{11} + PbO + 5HIO$. — Das *Kobaltoxydsalz* ist von gelbbrauner, das *Nickeloxydul-* und *Quecksilberoxydsalz* von purpurrother Farbe. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid bringt in einer Lösung von chrysamminsaurem Kali weder Niederschlag, noch Färbung hervor. — Das *Silberoxydsalz* ist von dunkelvioletter Farbe und wurde durch *neutrales* salpetersaures Silberoxyd mit Chrysamminsäure oder chrysamminsaurem Kali dargestellt; es ist im Wasser fast unlöslich. — Das *Goldoxydsalz* ist gelbbraun, beim Erwärmen ohne Färbung löslich. — Das *Platinsalz* ist gelb und fast unlöslich im Wasser.

Die detonirenden Eigenschaften der chrysamminsauren Salze, gaben Veranlassung, darin NO_5 anzunehmen; zieht man Salpetersäure von ihrer Formel ab, so hat man:

Es entsteht nun die Frage, wie diese letztere Gruppe zusammengesetzt ist, das Verhalten des Ammoniaks gegen Chrysamminsäure kann darüber einiges Licht verbreiten.

Chrysamminsäure und Ammoniak. Wenn man Chrysamminsäure mit Ammoniak erwärmt, so bildet sich eine Flüssigkeit, aus der Salpetersäure keine Chrysamminsäure niederschlägt, dieselbe aber purpurroth färbt; erst nach längerem Kochen kann wieder Chrysamminsäure nachgewiesen werden. Aus der verdampften ammoniakalischen Lösung erhält man durch doppelte Zersetzung mit Baryt- und Bleisalzen Verbindungen, die keine chrysamminsauren Salze sind.

Leitet man über Chrysamminsäure trocknes Ammoniakgas

bei 100°, so entwickelt sich Wasser und die gelbe Farbe der Säure geht in eine violette über.

Der Vorgang bei der Reaction ist folgender:

Chrysamminsäurehydrat.

Die erwähnte Verbindung, welche als die Amidverbindung der Chrysamminsäure zu betrachten ist, ist eine dunkelviolette amorphe Masse. In Wasser, vorzüglich aber in Alkohol und Aether ist sie mit schön violetter Farbe löslich; aus der siedenden wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in goldgrünen Blättchen aus. Concentrirte Salpetersäure wandelt diese Amidverbindung, die ich mit dem Namen *Chrysamid* bezeichnen will, wieder in Chrysamminsäure um. Kalilauge ändert die violette Lösung von Chrysamid in eine hellbraune um, und das Chrysamid wird zersetzt. Diese Umwandlung ist dieselbe, welche die Chrysamminsäure unter der Einwirkung des Kalis erleidet. Die Chrysamminsäure wandelt sich in eine schmutzig braune Substanz um; die Einwirkung des Kalis auf das Chrysamid lässt sich demnach so erklären, dass das Chrysamid in Ammoniak und chrysamminsaures Kali zerfällt, und dass letztere Verbindung durch das Kali vollständig zersetzt wird. Baryt und Kalk verhalten sich in der Wärme eben so wie das Kali. Concentrirte Schwefelsäure löst Chrysamid zu einer hellgelben Flüssigkeit auf; Wasser zu dieser Lösung gesetzt wandelt die Farbe derselben in eine schön violette um, und es fällt der grösste Theil der ursprünglichen Substanz, der Farbe nach zu urtheilen, unverändert nieder. Bei geringerem Wasserzusatz und Erwärmen wird die Flüssigkeit entfärbt und Chrysamminsäure als grüngelbes Pulver niedergeschlagen. Verdünnte Schwefelsäure (1 zu 5) wandelt Chrysamid ebenfalls in Chrysamminsäure um. In allen diesen Fällen wird ein Aequivalent Wasser aufgenommen und Chrysamminsäure und Ammoniak gebildet. Starke Chlorwasserstoffsäure verändert Chrysamid bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen bildet sich Salmiak und Chrysamminsäure.

Wenn man Chrysamminsäure mit Wasser anrührt und überschüssiges Ammoniak zusetzt, so bildet sich kein chrysamminsaures Ammoniak, sondern ebenfalls die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_{11}$.

Chrysamid lässt sich also auf trockenem und auf nassem Wege darstellen. Das Chrysamid geht mit Basen Verbindungen ein. Eine wässrige Lösung von Chrysamid giebt mit einer wässrigen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen flockigen, violetten Niederschlag; die Flüssigkeit wird vollkommen entfärbt und der Niederschlag in Wasser durchaus unlöslich. Eine weingeistige Lösung von Chrysamid giebt mit einer ebenfalls weingeistigen Lösung von Bleizucker keinen Niederschlag. Das aus der wässrigen Lösung niedergeschlagene Bleisalz löst sich in Alkohol auf.

In Bezug auf die Constitution der Chrysaminsäure und des Chrysamids ist zu bemerken, dass man beide als gepaarte Verbindungen und zwar die erste als eine Verbindung der Sauerstoffsäure $C_{12}H_2N_2O_9$ mit Oxalsäure, und die zweite als eine Verbindung derselben Säure mit Oxamid betrachten kann, denn:

Dass in der Chrysaminsäure die Salpetersäure fertig gebildet enthalten ist, geht aus den explosiven Eigenschaften vieler chrysaminsaurer Salze deutlich hervor. In dem Chrysamid ist die Salpetersäure unverändert geblieben. Ziehen wir von der Formel, die nach der Reduction der Oxalsäure oder des Oxamids übrig bleibt, die der Salpetersäure ab, also

so können wir mit vollem Rechten der *Chrysaminsäure* die Formel

und dem *Chrysamid* die Formel

geben.

Grüne Chrysaminsäure. Mit diesem Namen belege ich das oben erwähnte grasgrüne Pulver. Bei kürzerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Chrysamid ist es mehr von olivengrüner, bei längerer Einwirkung von dunkelgrüner Farbe. Im Wasser ist es kaum löslich, färbt dasselbe aber roth. Durch Kali

wird es augenblicklich in chrysamminsäures Kali umgewandelt. Bei der Analyse gab dieser Körper folgende Resultate:

I. 0,807 Grm. bei 120° in einem Strom trockner Luft getrocknet, gaben 1,179 CO_2 und 0,083 HO.

II. 0,565 Grm. geben 0,824 CO_2 und 0,060 HO.

III. 0,766 Grm. gaben 1,131 CO_2 und 0,060 HO.

IV. 0,616 Grm. gaben 72,4 Kubikcentimeter Stickstoff bei 19,5 und 763 Millimeter Barometerstand.

	I.	II.	III.	IV.	Aequiv.	Theorie.
C	39,90	39,96	40,31	—	14	40,1
H	1,14	1,18	0,87	—	2	0,9
N	—	—	—	13,59	2	13,3
O	—	—	—	—	12	43,7.

Diese Analysen waren mit Substanzen von den verschiedensten Bereitungsweisen angestellt worden; die Resultate zeigen, dass diese Substanz dieselbe Zusammensetzung wie das Chrysamminsäurehydrat hat. In der That konnte ich auch keinen erheblichen Unterschied zwischen diesem grünen Pulver und der gelben Chrysamminsäure ausfindig machen. Kocht man das grüne Pulver mit Chlorbaryum, so erhält man chrysamminsäuren Baryt; mit Ammoniak übergossen, erhält man Chrysamid.

Chrysolepinsäure (Nitropikrinsäure).

Die zu der folgenden Untersuchung dienende Chrysolepinsäure wurde nach Schunk's Vorschrift dargestellt. In der Untersuchung über die Styphninsäure (die Oxypikrinsäure Erdmann's) gaben Böttger und Will (Ann. d. Chemie u. Pharm. LVIII, 274.) an, dass man aus der Aloë keine Nitropikrinsäure erhalten könne. Schunk beschreibt die Chrysolepinsäure als so nahe verwandt mit der Nitropikrinsäure, dass man wohl geneigt sein könnte, beide für identisch zu halten. Meine Untersuchungen in Bezug auf das Verhalten der Salze und die Zusammensetzung der Säure bestätigen, dass die Chrysolepinsäure nichts anderes als Nitropikrinsäure ist, und dass daher der erstere Name aus der Wissenschaft gestrichen werden kann.

Bei 100° getrocknete Säure gab mir folgende Resultate:

0,6824 Grm. Substanz gaben 0,8007 CO_2 und 0,0883 HO.

0,6288 Grm. Substanz gaben 96 Kubikcentim. Stickstoff bei $16,5^{\circ}$ C. und 766 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.	Aequiv.	Theorie nach der Nitro- pikrinsäure berechnet.
C	31,4	12	31,5
H	1,4	3	1,3
N	18,0	3	18,3
O	49,3	14	48,9

Aloëtinsäure.

(Scheikund. Onderzoek. V. Deel. p. 173.)

Die Aloëtinsäure wurde dargestellt, indem Aloë mit acht Theilen starker Salpetersäure erwärmt wurde. Als sich Stickoxyd zu entwickeln anfang wurde die Mischung vom Feuer entfernt und erst nach beendigter Gasentwicklung wieder auf das Feuer gebracht und abgedampft, bis sich ein gelbes Pulver ausschied. Nach völligem Erkalten wurde Wasser hinzugesetzt, wodurch sich eine grosse Menge des gelben Pulvers ausschied.

Letzteres wurde mit Wasser ausgewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt. Die Chrysaminsäure ist in dem Alkohol minder löslich als die Aloëtinsäure und bleibt zum grössten Theile ungelöst zurück. Das Filtrat wird verdampft; das, was sich nun abscheidet, ist Aloëtinsäure, die noch mit etwas Chrysaminsäure verunreinigt sein kann. Die so erhaltene Aloëtinsäure erscheint als gelbes, krystallinisches Pulver, das durch nochmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird; sie bildet dann ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, von bitterem Geschmack, das sich nur wenig in kaltem Wasser, in grösserer Menge in siedendem, ziemlich leicht in Alkohol löst. Die Lösung reagirt stark sauer. Sie kommt mit der Chrysaminsäure in vielen Stücken überein, sie ist aber in Wasser und Alkohol weit löslicher und im reinen Zustande niemals gelb oder grünlichgelb, sondern stets orangefarben. Mit Kali und Natron bildet sie ziemlich leicht lösliche Salze und kann auf diese Weise von der Chrysaminsäure unterschieden und getrennt werden. Mit Baryt und Bleioxyd giebt die Aloëtinsäure unlösliche Salze. In Ammoniak löst sie sich mit schön violetter Farbe auf; sie unterscheidet sich dadurch wiederum von der Chrysaminsäure. Die Wirkung von Ammoniakgas auf Aloëtinsäure ist eigenthümlicher Art, ich werde auf dieselbe sogleich wieder zurückkommen.

In Bezug auf die Zusammensetzung der Aloëtinsäure ist zu bemerken, dass dieselbe ein Aequivalent Wasserstoff mehr und ein Aequivalent Sauerstoff weniger als die Chrysamminsäure enthält. Daraus erklärt sich, dass diese Säure unter dem Einflusse von starker Salpetersäure in Chrysamminsäure verwandelt, und dass umgekehrt erstere aus der letzteren entstehen kann.

Herr Vlaanderen erhielt bei der Analyse der Aloëtinsäure folgende Resultate:

I. 0,2817 Grm. gaben 0,430 CO_2 und 0,038 HO.

II. 0,3263 Grm. gaben 0,497 CO_2 und 0,0493 HO.

III. 0,348 Grm. gaben 0,530 CO_2 und 0,043 HO.

Ferner:

I. 0,3423 Grm. gaben 41,5 Kubikcentimeter N bei 11° und 755 Mm. Barometerstand.

II. 0,347 Grm. gaben 42,4 Kubikcentimeter N bei 11° und 755 Mm. Barometerstand.

III. 0,414 Grm. gaben 38,25 Kubikcentimeter N bei 11,5° und 762 Mm. Barometerstand.

	I.	II.	III.	Aequiv.		Theorie.
C	41,6	41,5	41,5	14	1051,68	41,4
H	1,5	1,7	1,4	3	37,44	1,5
N	14,4	14,5	14,5	2	350,00	13,8
O	42,5	42,3	42,6	11	1100,00	43,3
					<u>2539,12</u>	

Schunk folgerte aus seinen Resultaten (Annal. d. Chem. und Pharm. Febr. 1848. S. 235) die Formel: $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{13}$.

Aloëtinsaurer Baryt. Aloëtinsäure wird in Wasser zertheilt und mit überschüssigem essigsaurem Baryt digerirt. Der überschüssige essigsaure Baryt wird auf einem Filter ausgewaschen und das braunrothe, beinahe unlösliche Barytsalz durch Auswaschen gereinigt. Das bei 120° getrocknete Salz gab folgende Resultate:

I. 0,378 Grm. gaben 0,158 $\text{BaS} = 27,4\frac{9}{10}\text{ BaO}$.

II. 0,757 Grm. gaben 0,316 $\text{BaS} = 27,2\frac{2}{5}\text{ BaO}$.

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_{10} + \text{BaO}$ verlangt 28,3 p. C. Baryt.

I. a. 0,423 Grm. Barytsalz, 0,307 Säure entsprechend, geben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,480 CO_2 und 0,046 HO.

II. b. 0,601 Grm. Barytsalz 0,4363 Aloëtinsäure entsprechend, geben 0,676 CO₂ und 0,053 HO.

I. 0,339 Grm. = 0,2462 Grm. Säure gaben 28 Kubikcentim. Stickstoff bei 11° C. und 757 Millimeter Barometerstand.

II. 0,442 Grm. = 0,3212 Grm. Säure gaben 37,75 Kubikcentim. Stickstoff bei 10,25° und 731 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.			Theorie.
C	42,7	42,5	14	1051,68	43,3
H	1,7	1,3	2	24,96	1,0
N	13,5	13,6	2	350,00	14,4
O	42,1	42,6	10	1000,00	41,3
				<hr/> 2426,64.	

Aloëtinsaures Bleioxyd wurde durch Auflösen des Barytsalzes in vielem Wasser, Fällen mit essigsauerm Bleioxyd und Auswaschen des aloëtinsauren Bleioxydes dargestellt. Es erschien als dunkelrothes, unlösliches Pulver, das dem chrysamminsäuren Bleioxyd sehr ähnlich war.

0,580 Grm. gaben 0,430 PbS = 54,5% PbO.

Die Formel C₁₄H₂N₂O₁₀ + 2PbO verlangt 53,5 p. C. PbO.

Aus Vorstehendem folgt, dass die Zusammensetzung der Aloëtinsäure

ist, und dass sich dieselbe von der der Chrysamminsäure

nur durch + H—O unterscheidet. Siedende Salpetersäure entzieht H, giebt O ab und wandelt die Aloëtinsäure in Chrysamminsäure um.

A l o ë t i n a m i d.

Schon oben habe ich bemerkt, dass Ammoniak die Aloëtinsäure mit schön violetter Farbe auflöst. Die Aloëtinsäure bildet eben so wie die Chrysamminsäure eine Amidverbindung, die aber nicht wie bei der letzteren Säure durch Darüberleiten von Ammoniakgas über Aloëtinsäure erzeugt werden kann. Denn leitet man Ammoniakgas bei 100°, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei einigen Graden unter 0° über Aloëtinsäure, so findet stets Entzündung unter Entwicklung einer grossen Menge von Gas und Zurücklassung einer schwarzen Substanz statt, welche letztere in Wasser, Alkohol, Ammoniak und Kali unlöslich ist.

12 Mulder: Ueber die Produkte der Einwirkung

Eine Explosion findet nicht statt, wenn Chrysamminsäure mit Ammoniakgas in Berührung kommt. Leitet man aber sehr verdünntes Ammoniakgas über Aloëtinsäure, so färbt sich dieselbe sogleich dunkelviolet, nimmt Ammoniakgas auf und giebt Wasser von sich. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,260 Grm. gaben 0,373 CO₂ und 0,0595 HO.

0,287 Grm. gaben 48 Kubikcentimeter N bei 20° und 763 Millimeter.

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	39,16	14	1051,68	39,8
H	2,54	5	62,40	2,4
N	20,58	3	525,00	19,9
O	37,72	10	1000,00	37,9
			<hr/> 2639,08.	

oder

Dieser Körper ist das Aloëtinamid; er unterscheidet sich von dem Chrysamid durch grössere Löslichkeit in Wasser, weit dunklere Farbe und bezüglich der Zusammensetzung durch + H - O.

Das Aloëtinamid wird von Salpetersäure augenblicklich in Aloëtinsäure und Ammoniak zerlegt. Wird die rothe Lösung mit Kali übersättigt, so wird die schöne violette Farbe der ursprünglichen Stoffe nicht wieder hergestellt, aber rothes aloëtin-saures Kali gebildet.

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird das Aloëtinamid in Salmiak und Aloëtinsäure zerlegt; die auf diese Weise erhaltene Aloëtinsäure ist grün.

Hydro - Aloëtinsäure.

Unter diesen Namen begreife ich ein Zersetzungsproduct der Chrysammin- und Aloëtinsäure, das als Farbstoff angewendet werden kann. Die beste Darstellungsart dieser Substanz ist die, Chrysamminsäure mit Wasser und Zinnchlorür im Ueberschuss zu kochen. Es entsteht ein schwarz-dunkelviolettes Pulver, das in allen Flüssigkeiten unlöslich ist. Das ausgewaschene und bei 120° getrocknete Zinnsalz hat folgende Zusammensetzung:

0,795 Grm. gaben 0,414 SnO₂.

0,601 Grm. gaben 0,312 SnO₂.

0,667 Grm. gaben 0,472 CO₂ und 0,066 HO.

0,934 Grm. gaben 49 Kubikcentimeter Stickstoff bei 6° und 765,2 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	19,3	14	1051,68	19,5
H	1,1	4	50,00	0,9
N	6,4	2	350,00	6,6
O	21,2	11	1100,00	20,6
SnO ₂	52,1	51,9	3	2805,90
			5357,58.	

Die organische Substanz in Verbindung mit SnO₂ unterscheidet sich von der wasserfreien Aloëtinsäure durch H und HO. Ihre Entstehung aus der Chrysamminsäure lässt sich auf folgende Weise erklären:

Diese Formel dieser Verbindung stimmt mit der der Aloëtinsäure nicht überein. Uebergiesst man die dunkelviolette Zinnoxidverbindung mit Kalilauge, so geht die Farbe derselben in eine schön blaue über. Es findet dabei Ammoniakentwicklung statt. Ein Hydrür der Aloëtinsäure ist diese Verbindung in keinem Falle.

Die Hydroaloëtinsäure giebt beim Behandeln mit Kali Ammoniak, wir könnten derselben wohl die Formel geben C₁₄H₂NO₁₁ + NH₂. Erwärmt man das Zinnsalz mit starker Salpetersäure, so wird Zinnoxid ausgeschieden und die Lösung wird unter Entwicklung von nitrösen Dämpfen roth; zuerst bildet sich Aloëtinsäure und durch längere Zeit fortgesetztes Kochen Chrysamminsäure; diese Umwandlung besteht in einer Oxydation von H und H₂.

C₁₄H₄N₂O₁₁ wasserfreie Hydroaloëtinsäure

C₁₄H₃N₂O₁₁ Aloëtinsäurehydrat

C₁₄HN₂O₁₁ wasserfreie Chrysamminsäure.

Uebergiesst man das Zinnsalz der Hydroaloëtinsäure mit starker Salpetersäure, so entwickeln sich nitröse Dämpfe; fügt man dann überschüssiges Kali hinzu, so löst sich das mit Zinnoxid gemengte gelbe Pulver auf, und die Lösung verhält sich wie aloëtinsaures Kali. Kocht man aber mit Salpetersäure und setzt dann Kali im Ueberschusse zu, so entsteht kein leicht lösliches Kalisalz.

Chrysammid.

Schunck hat für das Chrysammid (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1848. 236) eine Zusammensetzung gefunden, die sich als die des Chrysammids mit etwas Ammoniak verbunden betrachten lässt. Schon früher habe ich angeführt, dass sich das Chrysammid mit Basen, z. B. mit Bleioxyd verbindet. Eine solche Verbindung besteht auch zwischen Chrysammid und NH_4O . Bei 100° wird NH_3 , HO ausgetrieben. Es scheint, als ob bei Schunck etwas NH_4O mit dem Chrysammid verbunden geblieben wäre.

Was Schunck Amido-Chrysamminsäure nennt, war ein Gemenge von Chrysammid mit grüner Chrysamminsäure.

Auf die Frage, ob eine chemische Verbindung zwischen Chrysammid und Chrysamminsäure besteht, ist die Antwort nicht zweifelhaft, denn:

Aloëresinsäure.

Unter diesem Namen hat Schunck in seiner ersten Abhandlung eine Verbindung beschrieben, die er durch Behandlung der Aloë mit Salpetersäure erhielt und welche in Wasser ziemlich lösliche Salze bildet. In seiner letzten Abhandlung zeigte er, dass das durch die Einwirkung von Aetzkali auf Chrysamminsäure erhaltene Produkt mit dem obigen identisch ist, und erhielt für das Barytsalz folgende Zusammensetzung:

		Theorie.	Versuch.
C	12	28,47	28,03
H	4	1,58	1,82
N	2	11,22	—
O	9	28,46	—
BaO	—	30,27	30,80.

Keines von diesen Resultaten hat sich bestätigt gefunden, und diese zwei Körper sind durchaus von einander unterschieden. Für die Substanz, welche Schunck unmittelbar aus der Aloë erhält, behalte ich den Namen *Aloëresinsäure* bei, die andere bezeichne ich mit dem Namen *Chrysatrisäure*. Die Flüssigkeit, von welcher die Aloëresinsäure abfiltrirt worden ist, enthält die Aloëresinsäure, ausserdem Salpetersäure, Oxalsäure u. s. w. Dieselbe wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt und der Niederschlag abfiltrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit

wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein brauner, gallertartiger Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist von verschiedenem Bleigehalte, doch ist die organische Verbindung stets dieselbe, wenn die zur Bereitung der Aloëtinsäure gegebene Vorschrift genau befolgt wird. Wenn dieses Bleisalz in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird, so erhält man die Aloëresinsäure als braune, amorphe Masse. Das Bleisalz von verschiedenen Bereitungsweisen herrührend, wurde von Herrn Vlaanderen untersucht. Die Resultate der Analyse gaben in 100 Theilen folgende Zahlen:

				Aequiv.	Theorie.
C	42,7	42,8	42,3	1051,68	42,7
H	2,2	1,9	2,4	37,44	1,5
N	7,4	7,4	7,4	175,00	7,1
O	47,7	47,9	47,9	1200,00	48,7
				<hr/> 2464,12.	

Die Menge des Bleioxydes betrug im Durchschnitte 61,8 p. C. Die Formel $C_{14}H_3NO_{12}$ erheischt für 3 Aequivalente Bleioxyd 63. p. C.

Vergleichen wir die Zusammensetzung der Chrysamminsäure, Aloëtinsäure und Aloëresinsäure, so finden wir, dass:

Ziehen wir von der Aloëresinsäure HO ab, so haben wir:

oder

und

Der Zusammenhang dieser Säuren unter einander und der Neigung derselben, in einander übergehen zu können, wenn sie oxydirenden und reducirenden Stoffen ausgesetzt werden, wird durch das vorstehende Schema erklärlich.

Die Aloëresinsäure liefert mit Kali, Natron, Kalk, Baryt,

braune, nicht krystallisirbare, lösliche Salze, während sie mit Blei-, Kupfer-, und Silberoxyd bräunliche unlösliche liefert.

Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird die Aloëresinsäure, unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen zuerst in Aloëtinsäure, und durch fortgesetzte Einwirkung in Chysamminsäure umgewandelt.

Die Aloëresinsäure ist demnach das erste Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë, und verdient deshalb besonders beachtet zu werden.

Behandelt man Aloë kurze Zeit mit Salpetersäure, so erhält man nur Aloëresinsäure; durch längeres Behandeln erhält man Aloëtinsäure und das Endprodukt beider ist allein Chysamminsäure. Je brauner die Chysamminsäure ist, desto mehr ist ihr Aloëresinsäure beigemengt; ist sie aber orangefarben, so ist sie mit Aloëtinsäure verunreinigt. Diejenige Säure, die Boutin (*Compt. Rendus* 1840. X, 452) unter dem Namen Polychromsäure beschrieb, war Chysamminsäure, die mit Aloëtin- und Aloëresinsäure gemengt war.

C h r y s a t i n s ä u r e .

Die Chrysatinsäure ist ein Zersetzungsproduct der Chysamminsäure, das der Aloëresinsäure in äusserem Ansehn und vielen Eigenschaften gleicht, sich aber durch andere und namentlich durch die Zusammensetzung von dieser Säure unterscheidet. Sie hat das Aussehn einer humusartigen Substanz. Folgende Bereitungsweise giebt eine Bleiverbindung der Chrysatinsäure mit constantem Bleigehalte. In überschüssige mässig concentrirte Kalilauge wird Chysamminsäure gebracht und das Gemenge bis zum Sieden erhitzt. Nach vollständiger Lösung ist eine braune Flüssigkeit entstanden, die mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit überschüssiger Essigsäure erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entstand ein reichlicher brauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen bei 130° getrocknet wurde. Er bestand aus chrysatinsaurem Bleioxyd. Die Analyse gab Resultate, die im Folgenden zusammengestellt sind:

I. 0,5285 Grm. gaben 0,421 Grm. PbO , $\text{SO}_3 = 58,64$ p. C. PbO .

II. 1,162 Grm. gaben 0,928 Grm. PbO , SO_3 = 58,78 p. C. PbO .

			Aequiv.		Theorie.
C	46,22	46,15	24	1802,88	46,2
H	1,89	1,89	6	74,88	1,9
N	13,01	13,69	3	525,00	13,5
O	38,88	38,27	15	1500,00	38,4
				<u>3902,76.</u>	

Die Formel:

$\text{C}_{24}\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_{15} + 4\text{PbO}$ erfordert 58,8 p. C. Bleioxyd.

Die Bildung der Chrysatrinsäure lässt sich durch folgendes Schema erklären:

Die Chrysatrinsäure ist in Wasser und verdünnten Säuren löslich, sie bildet lösliche Kali-, Natron-, Kalk- und Barytsalze, unlösliche Silber- und Bleisalze.

Durch Salpetersäure wird sie nicht wieder in Chrysamminsäure verwandelt; sie lässt sich dadurch also von der Aloëtrinsäure unterscheiden.

Die genannte Chrysatrinsäure kann über die Constitution der Chrysamminsäure einiges Licht verbreiten. Oben gab ich an, dass sich das Chrysamid wie eine gepaarte Oxamidverbindung verhalte und dass in der Chrysamminsäure Oxalsäure enthalten sei, denn:

Ziehen wir von letzterer Formel Salpetersäure ab:

so haben wir die Formel, die die Nitropikrinsäure minus NO_3 und NO_4 giebt, denn:

$$\begin{array}{r} \text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_{13} \text{ Nitropikrinsäure} \\ \text{N}_2\text{O}_9 \\ \hline \text{C}_{12}\text{H}_2\text{N O}_4. \end{array}$$

Dieselbe Formel finden wir auch in der Chrysatriinsäure wieder, denn:

$$\begin{array}{r} \text{C}_{24}\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_{15} \\ \text{N O}_5 \\ \hline \text{C}_{24}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10} \\ \text{H}_2 \quad \text{O}_2 \\ \hline \text{C}_{24}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8 \\ \hline \text{C}_{24}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8 \\ \hline \text{2} \end{array} = \text{C}_{24}\text{H}_2\text{NO}_4$$

Die Chrysatriinsäure ist aus der Chrysamminsäure durch Aufnahme von 3HO und Ausscheiden von NO_5 und C_4HO_7 entstanden. Diese C_4HO_7 sind gleich $2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$.

Es liegt darin ein neuer Beweis dafür, dass in der Chrysamminsäure die Oxalsäure mit Salpetersäure gepaart vorkommt.

Indigsäure ist auf diese Weise betrachtet:

$$\begin{array}{r} \text{C}_{14}\text{H}_4\text{NO}_9 \\ \text{H}_2 \quad \text{O}_3 \\ \hline \text{C}_{14}\text{H}_2\text{NO}_7 \\ \text{C}_2 \quad \text{O}_3 \\ \hline \text{C}_{12}\text{H}_2\text{NO}_4 \end{array}$$

und die Oxypikrinsäure:

$$\begin{array}{r} \text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_{15} \\ \text{N}_2\text{O}_{10} \\ \hline \text{C}_{12}\text{H}_2\text{N O}_4 + \text{O}. \end{array}$$

Was die Constitution der Chrysatriinsäure anlangt, so steht sie mit der Nitropikrinsäure in folgendem Zusammenhange:

Nehmen wir in dem Anilin den Paarling C_{12}H_3 an, so ist der Paarling der Pikrinreihe C_{12}H ; demzufolge haben wir:

C h r y i o d i n.

Mit diesem Namen bezeichne ich eine violette Substanz, die man durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chrysamminsäure erhält. Wenn man Chrysamminsäure mit dem ersten Hydrat der Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt, so tritt nach einiger Zeit eine so heftige Reaction ein, dass die Masse unter starker Gasentwicklung häufig übersteigt. Das sich entwickelnde Gas ist Untersalpetersäure. Nach beendigter Reaction ist die Chrysamminsäure in eine in Wasser unlösliche, dunkelviolette Substanz umgewandelt. Dieselbe wird mit Wasser verdünnt, auf ein Filtrum gebracht und von der Schwefelsäure durch Waschen befreit. Sie erscheint dann als gallertartiger violetter Körper. Bei der Reaction wird ein Theil der Chrysamminsäure durch die concentrirte Schwefelsäure zersetzt. Denn wenn man die Säure in einer Retorte einwirken lässt, deren Hals mit einer Gasentwicklungsröhre verbunden ist, die unter Quecksilber führt, so erhält man ein Gasgemenge von schwefeliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Das Chryiodin gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,600 Grm. gaben 1,229 CO_2 und 0,105 HO.

0,286 Grm. gaben 0,585 CO_2 und 0,0478 HO.

0,500 Grm. gaben 28 Kubikcentimeter N bei 20,25° und 768 Millimeter Barometerstand.

II. 0,599 Grm. gaben 1,209 CO_2 und 0,102 HO.

0,541 Grm. gaben 27,5 Kubikcentimeter bei 7,25° und 759,6 Millimeter Barometerstand.

	I.		II. Aequiv.		Theorie.	
C	55,9	55,9	55,1	56	4206,72	55,1
H	1,9	1,9	1,9	8	99,84	1,3
N	—	6,5	6,2	3	525,00	6,9
O	—	35,7	36,8	28	2800,00	36,7
					<hr/> 7631,56.	

Die Umwandlung der Chrysamminsäure in Chryiodin geht wahrscheinlich auf folgende Weise vor sich:

Durch Ammoniak wird das Chryiodin in zwei indigblaue Körper zersetzt, von denen der eine in Ammoniak lösliche eine Amidverbindung ist; der andere in Ammoniak unlösliche ist eine Ammoniakverbindung. Aus folgenden Resultaten geht hervor, dass das Chryiodin die Zusammensetzung einer gepaarten Verbindung hat:

Das Chryiodin giebt mit concentrirter Salpetersäure erwärmt reichliche nitröse Dämpfe und eine rothe Lösung, die mit Kali übersättigt kein chrysamminsaures Kali giebt. Mit verdünnter Kalilösung behandelt, löst sich das Chryiodin auf; die Lösung ist von schön violetter, nicht blauer Farbe. Durch Salzsäure wird das Chryiodin aus dieser Lösung als violette Gallerte gefällt. Diese Substanz schliesst sich in keiner Beziehung an die Chrysamminsäure oder eine andere der davon abgeleiteten Substanzen an.

Chryiod-Amid.

Uebergiesst man Chryiodin mit flüssigem Ammoniak, so wird dasselbe augenblicklich blau, und es löst sich ein Theil auf. Wäscht man den anderen, unlöslichen Theil, der gallertartig ist, mit verdünntem Ammoniak und Wasser aus, so bleibt ein dunkelblauer Körper zurück, der bei 120° getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab:

0,942 Grm. gaben 1,810 CO₂ und 0,238 HO.

0,670 Grm. gaben 82,5 Kubikcentimeter N bei 17,5° und 745 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	52,45	28	2103,36	52,4
H	2,81	8	99,84	2,5
N	14,03	3	525,00	13,0
O	30,72	13	1300,00	32,1
			4028,20.	

Die Bildung des Chryid-Amids lässt sich auf folgende Weise erklären:

Chryid-Ammoniumoxyd.

Wenn der von dem Chryiodin in Ammoniak gelöste Theil zur Trockne verdunstet wird, so erhält man ebenfalls eine indigblaue, aber in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Bei 120° getrocknet, gab dieselbe:

0,484 Grm. gaben 0,889 CO₂ und 0,137 HO.

0,621 Grm. gaben 81,5 Kubikcentimeter N bei 3,5° und 771,2 Millimeter Barometerstand.

	Versuch.	Aequiv.		Theorie.
C	50,1	28	2103,36	49,8
H	3,2	10	124,80	2,9
N	16,4	4	700,00	16,5
O	30,3	13	1300,00	30,8
			<u>4228,16.</u>	

Gehen wir aus von

so sehen wir, dass eine der beiden Gruppen, in welche das Chryiodin durch Ammoniak geschieden wird, nämlich die Verbindung C₂₈H₄N₂O₁₃, sich mit dem Ammoniak verbindet zu

Die Verbindung löst sich leicht in Kali unter Ammoniakentwicklung, verliert dabei die blaue Farbe und wird violett. Salzsäure fällt die Substanz aus der Lösung.

Chrysindin-Ammoniumoxyd.

Wenn man Chrysaminsäure mit Ammoniak erwärmt und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet, so wird dieselbe zuerst violett, dann indigblau. Ein Theil bleibt ungelöst. Letzterer wird durch ein Filter abgeschieden, ausgewaschen und getrocknet. Es ist nicht möglich, die Verbindung

22 Mulder: Ueber die Produkte der Einwirkung etc.

frei von Schwefel zu erhalten, obgleich derselbe ihr nicht wesentlich anzugehören scheint. Die bei 130° getrocknete Substanz gab folgende Resultate:

0,523 Grm. gaben 0,872 CO₂ und 0,114 HO.

0,824 Grm. gaben 136,3 Kubikcentimeter N bei 14° und 744,2 Millimeter Barometerstand.

1,175 Grm. gaben 0,372 BaO, SO₃.

	Versuch.		Aequiv.	Theorie.
C	45,4	47,5	28	48,0
H	2,4	2,5	8	2,3
N	19,2	20,1	5	20,0
O	28,6	29,9	13	29,7
S	4,4	—	—	—

Ist die Verbindung schwefelfrei, so ist ihre Entstehung auf folgende Weise zu erklären. Wasserfreie Chrysaminsäure = C₁₄H₂N₂O₁₁. Wird hierzu SH gebracht, so entsteht Aloëtinsäure C₁₄H₂N₂O₁₀ + SO. Diese giebt mit Ammoniak Aloëtinamid =

Letztere Formel verdoppelt C₂₈H₈N₆O₁₈

davon abgezogen

giebt Chrysindin-Ammoniak C₂₈H₈N₅O₁₃.

Chrysindamid.

Wenn man Chrysaminsäure in Ammoniak löst, durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas leitet, bis zum Sieden erhitzt und filtrirt, so erhält man nach dem Abdampfen einen blauen Rückstand, der das erste Produkt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chrysamid ist. Es bildet sich nämlich hierbei erst Chrysamid durch Austausch von HO und NH₃. Die entstandene Verbindung giebt beim Behandeln mit Kali Ammoniak aus. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz, die indess ebenfalls nicht ganz frei von Schwefel war, gab folgende Resultate:

0,683 Grm. gaben 0,070 BaO, SO₃.

0,7525 gaben 108 Kubikcentimeter N bei 11° und 764 Millimeter Barometerstand.

0,6197 gaben 0,9675 CO₂ und 0,146 HO.

	Versuch.		Aequiv.	Theorie.
C	42,83	43,4	28	43,0
H	2,63	2,7	9	2,4
N	17,30	17,5	5	17,9
O	35,84	36,4	9	36,8
S	1,40	—	—	—

Der Schwefel ist als zufällig vorhanden zu betrachten. Diese Verbindung ist auf folgende Weise entstanden:

Wird durch die Lösung der Chrysamminsäure in Ammoniak überschüssige schweflige Säure geleitet, so erhält man eine braune Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag erzeugt. Wenn man Chrysamminsäure in lauwarmem Wasser zertheilt, durch die Flüssigkeit überschüssige schweflige Säure leitet und dann Ammoniak zusetzt, so wird die Flüssigkeit ebenfalls deutlich braun. Wird die schweflige Säure nicht im Ueberschuss angewendet, so wird die Flüssigkeit violett und ganz hell. Mit Salzsäure vermischt und erwärmt, entwickelt sich schweflige Säure und es entsteht ein brauner, gallertartiger Niederschlag.

Diese und einige andere Reactionen verdienen jedoch eine nähere Untersuchung.

II.

Ueber die Oxydation der Harnsäure vermittelst Kaliumeisencyanid.

A. Schlieper theilt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVII, 215) hierüber Folgendes mit. In einer lauwarmen Lösung von Harnsäure in etwas mehr wässrigem Kali, als zur Bildung von neutralem harnsaurem Natron erforderlich war, wurde nach und nach gepulvertes Kaliumeisencyanid eingetragen, das sich in dem Verhältnisse, als es sich löste, in Kaliumeisencyanür umwandelt. Schon nach dem ersten Eintragen schieden sich röthliche Flocken aus, zu denen bald die ganze Masse breiartig gestand, bei der Untersuchung erwies sich, dass dieselben aus saurem, harnsaurem Kali bestanden. Es wurde abwechselnd Kali und Kali-