Es ist zu bemerken, daß das Ammoniak nicht direct bestimmt worden ist. Der Versuch, dasselbe durch kaustische Kalilauge abzuscheiden, war unausführbar wegen des Schäumens der Masse. W.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die fetten Säuren; von C. Bromeis.

In der vor Kurzem über diesen Gegenstand in diesen Annalen *) mitgetheilten Abhandlung, habe ich mir noch einige weitere Untersuchungen, besonders über die künstliche Bildung der Bernsteinsäure, wie über die Zusammensetzung der Azoleinsäure, als auch über die Art der Bildung dieser, wie der früher abgehandelten Körper aus der Oelsäure und Stearinsäure, vorbehalten. Ist mir auch, durch Mangel an Zeit, nur ein Theil dieser Fragen genügend zu lösen geglückt, so will ich doch nicht unterlassen, die noch über diesen Gegenstand angestellten Versuche und Beobachtungen in Folgendem kurz mitzutheilen:

Um die Identität der künstlich aus der Stearinsäure mittelst Salpetersäure dargestellten Säure, mit der in der Natur fertig gebildeten Bernsteinsäure darzuthun, stellte ich mir eine größere Quantität dieser Säure aus der Stearinsäure, auf dem früher beschriebenen Weg dar. Die so erhaltene Säure zeigte zwar wieder ganz dieselbe Zusammensetzung wie die der Bernsteinsäure, aber doch eine ganz von dieser abweichende Form; ich stellte deshalb mit reiner Bernsteinsäure vergleichende Reactionen an, die auch im Ganzen bei beiden übereinkamen, doch bei der künstlich erhaltenen

*) *Annal. der Chemie und Pharm.* Bd. XXXV. S. 66.

Säure weniger scharf waren. Diefs ließ mich vermuthen, daß diese Säure noch durch eine andere, etwa Korksäure, verunreinigt sey, und ihr zugleich die Eigenschaft raube, in ihrer gewöhnlichen Form in großen regelmäßigen Krystallen anzuschleßen. Diefs bestätigte sich auf das Vollkommenste, indem ich einer warmen Auflösung reiner Bernsteinsäure einige Prozente Korksäure zusetzte und ruhig krystallisiren ließ. Die Bernsteinsäure krystallisirte jetzt nicht mehr in großen tafelförmigen Krystallen, sondern in kleinen runden festen Körnern, ganz so, wie ich sie stets aus der früher erwähnten salpetersauren Mutterlange erhielt. Durch weitere Versuche ergab sich, daß diese letzten Spuren von Korksäure nicht durch Umkrystallisiren in Wasser oder in Alkohol, Aether, Salzsäure und Salpetersäure von der Bernsteinsäure zu trennen waren.

Dieses veranlaßte die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Korksäure und Bernsteinsäure noch näher zu untersuchen, wobei sich zwar zeigte, daß die freie Korksäure das essigsaure Bleioxyd fällt, welches die freie Bernsteinsäure nicht thut; ähnlich verhält sich das korksäure und bernsteinsäure Natron gegen schwefelsaures Kupferoxyd, indem das korksäure Kupferoxyd fast unlöslich, das bernsteinsäure Kupferoxyd nur schwer löslich ist, und wie ihr Bleisalz sich erst nach einiger Zeit als ein krystallinisches Pulver ausscheidet. Da aber diese korksäuren Salze nicht ganz unlöslich und die bernsteinsäuren schwer löslich sind, so war eine Trennung der beiden Säuren mit Hülfe dieser Salze auch nur unvollkommen.

Endlich ergab sich doch, daß die Bernsteinsäure von den letzten Antheilen Korksäure sich sehr leicht durch Sublimation trennen läßt, indem, wie sich bei der Destillation dieser beiden Säuren zeigte, die Korksäure sich nicht, wie man bisher angenommen, unzersetzt sublimiren läßt,

sondern größtentheils eine wesentliche Zersetzung erleidet, wobei viel Kohlenwasserstoff entweicht und eine Menge freier Kohle in der Retorte zurückbleibt. Die Bernsteinsäure dagegen sublimirt hierbei vollkommen unzersetzt und früher und leichter, als die Korksäure.

Man erhält daher diese künstliche Bernsteinsäure am einfachsten auf die Weise, daß man die rohe salpetersaure Lauge bei mäßiger Wärme so weit als möglich abdunstet, dann mit Wasser von 20 bis 30° C. übergießt, gut umrührt und längere Zeit stehen läßt. Hierbei setzt sich eine große Menge eines noch unvollständig zersetzten, in der Salpetersäure löslichen Oels ab. Diese klare, sehr saure und concentrirte Lösung dampft man wieder ein und übergießt sie von neuem mit viel lauwarmem Wasser, wobei noch eine kleine Menge des erwähnten Oels sich abscheidet. Die Lösung, welche nun fast ganz frei von Salpetersäure ist, dampft man wieder bei gelinder Wärme bis zum anfangenden Krystallisiren ein. Nach dem Erkalten erhält man eine fast feste, aus einzelnen Körnern bestehende weiße Masse, die man durch gelindes Pressen zwischen Löschpapier von der letzten Menge Mutterlauge befreit und hierauf scharf austrocknet. Diese Masse bringt man dann in eine gewöhnliche Bouteille, oder besser in einen Kolben mit langem Hals, welchen man im Sandbade gelinde erhitzt. Die Bernsteinsäure sublimirt hierbei, wie schon erwähnt, zuerst und setzt sich in dem obern Theil des Gefäßes in feinen durchsichtigen federförmigen Krystallen an. Durch nochmaliges Sublimiren dieser so erhaltenen Säure, erhält man sie von solcher Klarheit und absoluter Reinheit, wie sie auf keinem andern Wege zu erhalten ist; indem die aus Bernstein bereitete Säure stets noch durch geringe Mengen eines eigenthümlichen Oels verunreinigt ist.

2 C Diese so dargestellte Säure krystallisirt, in Wasser auf-

gelöst, nicht mehr in runden Körnern, sondern in großen regelmäßigen tafelförmigen Krystallen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,3520 Gr. der nur ein Mal in Wasser umkrystallisirten und sublimirten Säure 0,5347 Kohlensäure und 0,1703 Wasser; dies entspricht in 100 Theilen:

		berechnet.	gefunden.
4 At. Kohlenstoff . .	305,74	— 41,10	— 41,98
6 „ Wasserstoff . .	37,44	— 4,98	— 5,37
4 „ Sauerstoff . .	400,00	— 53,92	— 52,65
	743,18	— 100,00	— 100,00.

Aus diesen Zahlen, wie namentlich aus den früher angeführten Analysen der freien Säure, wie ihrer Verbindungen mit der vollkommensten Uebereinstimmung in ihrem chemischen, wie physikalischen Verhalten, ergibt sich auf das Unzweifelhafteste die Identität dieser künstlich dargestellten Säure, mit der in der Natur fertig gebildeten Bernsteinsäure.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der Bernsteinsäure mit der der Stearinsäure, aus welcher sie entstanden, oder der Korksäure, mit der sie gleichzeitig aus ersterer gebildet ist, so erscheint es nicht unmöglich, daß die Bernsteinsäure aus der Korksäure bei ihrem Entstehungsmoment durch die heftige Oxydation der Salpetersäure entstanden sey, indem die Korksäure nur 5 At. Sauerstoff aufzunehmen braucht, um sich in Bernsteinsäure zu verwandeln, wovon 2 At. in der Korksäure 2 Aequivalente Wasserstoff in Wasser verwandeln und 3 At. Sauerstoff in die Zusammensetzung der neuen Verbindung eingehen würden

1 At. Korksäure, $C_8 H_{12} O_3$, plus 5 At. Sauerstoff ist gleich 2 At. Bernsteinsäure, minus 2 At. Wasser.

Spricht auch hierfür noch der Versuch, daß wenn man

Korksäure mit Aetkali und Wasser zusammen erhitzt, Wasserstoffgas entweicht, so widerspricht doch eine frühere und wiederholte Beobachtung über die gänzlich Unzersetzbarkeit der Korksäure durch concentrirte wie verdünnte Salpetersäure. Es ist also wahrscheinlicher, daß Korksäure und Bernsteinsäure gleichzeitig neben einander aus der Stearinsäure oder Margarinsäure gebildet werden. Versucht man, sich hierfür ein Bild zu schaffen, so findet man:

2 At. Margarinsäure	=	68 C	132 H	+ 6 O
7 „ Korksäure	=	56 C	84 H	21 O
3 „ Bernsteinsäure	=	12 C	12 H	9 O
		68 C	96 H	30 O
		— 36 H + 24 O.		

Es bedürfte hierzu also der Aufnahme von 42 At. Sauerstoff, indem 24 At. in die Zusammensetzung der Margarinsäure eingehen und 18 At. 36 At. Wasserstoff in Wasser verwandeln müßten.

Somit wäre es denn gelungen, auch die Bernsteinsäure zu der Reihe organischer Körper zählen zu dürfen, für welche es geglückt ist; zu ihrer Bildung ähnliche Bedingungen herbeizuführen, wie sie die Natur ihnen bei ihrer Bildung dargeboten hat, d. h., sie künstlich darzustellen.

Hiernach ist es auch nicht unwahrscheinlich, daß der Bernstein selbst ein Produkt der Oxydation, d. h., ein Produkt der Verbrennung oder Verwesung entweder harziger Oele oder anderer vegetabilischen Fette sey. Vielleicht verdankt die, ihrer Zusammensetzung nach, der Bernsteinsäure so nahe stehende Honigsteinsäure und der Honigstein selbst einer analogen Bildung ihre Existenz, wofür noch sein Vorkommen in den Kohlengruben von Artern spricht.

Terpentinsäure.

Um zu sehen, ob nicht dem Bernstein noch näher verwandte Körper als die Fette, durch Oxydation noch leichter in Bernsteinsäure zu verwandeln seyen, behandelte ich Colophon und Terpentinöl längere Zeit mit kochender Salpetersäure. Hierbei trat, ganz wie bei den Fetten, eine lebhaft e Einwirkung ein, welche bei dem Terpentinöl so heftig war, daß, obgleich vom Feuer entfernt, die Mischung von Terpentinöl und Salpetersäure aus dem Kolben herausschleudert wurde. Viel ruhiger und langsamer war die Einwirkung der Säure auf das Colophonium. Nach mehreren Tagen verschwand dieses, wie auch das Terpentinöl vollkommen, und es entstand eine klare Lösung, die beim Zusatz von viel Wasser sich trübte und eine Menge gelöst gewesenes, aber unvollständig zersetztes Harz niederschlug. Nach dem Abdampfen der klaren Lösung und Wiederauflösen in kaltem Wasser, blieb wieder eine geringe Menge Harz ungelöst. Diese fast salpetersäurefreie und wasserhelle Lösung besitzt einen scharf sauren, hintennach intensiv bittern Geschmack. Abgedampft bildet sie einen gelblichen Syrup, der zuletzt zu einer bräunlichen spröden Masse eintrocknet.

Ueberläßt man die so erhaltene und zu einem dünnen Syrup eingedampfte Lösung des Terpentinöls in der Kälte sich selbst, so findet man sie nach einigen Wochen ganz mit kleinen regelmäßigen Krystallen angefüllt, die man leicht durch Abfiltriren, Abspülen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen auf Löschpapier rein erhält. Die Krystalle sind ziemlich regelmäßig, ihre Seitenflächen zeigen einen außerordentlichen Glanz, unter der Loupe erscheinen sie meist als vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche. In der Hitze ist diese Substanz ziemlich schwer schmelzbar, raucht etwas, ohne zu sublimiren, und zersetzt sich unter geringem Aufblähen. Wesentlicher unterscheidet sie sich noch von den bisher

228 Bromels, über die Einwirkung der Salpetersäure

hier betrachteten, wie von vielen andern organischen Säuren dadurch, daß sie den Bleiessig, wie die Auflösung ihres neutralen Ammoniaksalzes die Auflösungen von Chlorcalcium, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd nicht fällt.

0,2207 der bei 100° getrockneten Säure gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4676 Kohlensäure und 0,1460 Wasser. Dies entspricht in 100 Theilen:

			berechnet.		gefunden.
14 At. Kohlenstoff	1070,00	—	53,66	—	53,95
20 „ Wasserstoff	124,79	—	6,22	—	6,76
8 „ Sauerstoff	600,00	—	40,12	—	39,29
	1994,88	—	100,00	—	100,00.

Das Silbersalz dieser Säure erhält man sehr leicht durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit einem geringen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd, weiteres Eindampfen und langsames Erkalten der neutralen Lösung, in schönen seidenglänzenden, büschelförmigen Krystallen. Es ist in warmem Wasser viel löslicher, als in kaltem, auch verträgt es eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Langsam erhitzt, bläht es sich weder auf, noch schmilzt es, sondern hinterläßt das metallische Silber genau in der Gestalt des angewandten Salzes.

0,1680 des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,0696 Silber. Dies entspricht in 100 Theilen:

Silberoxyd	44,22
wasserfreie Säure	55,78
	<hr/> 100,00.

Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung der Terpentinsäure die Formel: $C_{14} H_{18} O$, + aq., wonach die procentische Zusammensetzung der hypothetisch - wasserfreien Säure folgende ist:

14 At. Kohlenstoff		1670,09	—	56,85
18 „ Wasserstoff		112,31	—	2,97
7 „ Sauerstoff		700,00	--	87,18
		1882,40	—	160,00.

Nimmt man nun an, daß bei der heftigen Oxydation des Terpentinsöls, neben der großen Menge des Stickstoffoxyds, eine geringe Menge Kohlensäure entweicht, so kann man die Bildung der Terpentinssäure aus dem Terpentinsöl sich durch folgende einfache Oxydation vorstellen:

Leider habe ich wegen Mangel an Material keine weiteren Versuche über die Natur und Zusammensetzung dieser neuen Säure anstellen können.

Um zu erfahren, ob sich die Harze und flüchtigen Öle bei der Einwirkung der Salpetersäure durch ihr Verhalten mehr den fetten Ölen oder mehr den siccativen Ölen und andern organischen Körpern, als: Zucker, Holz u. s. w. anschließen, prüfte ich die erhaltene Lösung des Terpentinsöls, wie des Colophoniums auf Oxalsäure, wovon sich doch merkwürdiger Weise keine Spur gebildet hatte.

Asoleinsäure.

Behandelt man Oelsäure, Margarinsäure oder Stearinsäure mit Salpetersäure, so enthält das so umgewandelte Fett noch eine eigenthümliche Säure, die auch schon Laurent bei seiner Untersuchung über die Einwirkung der

300 *Bromeis, über die Einwirkung der Salpetersäure*

Salpetersäure auf Oelsäure erkannt und Azoleinsäure genannt hat.

Früher ist schon ausführlich mitgetheilt, wie man aus den oben genannten Fetten die Azoleinsäure an Aethyloxyd gebunden erhält, weshalb ich mich begnüge, nur noch das analytische Resultat dieses Aethers, welches von dem Laurent'schen etwas abweicht, anzuführen.

Aus roher Oelsäure.

I. 0,2144 des nur durch Schütteln mit Wasser gereinigten und nicht getrockneten Aethers gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5344 Kohlensäure und 0,2320 Wasser.

II. 0,2260 des über geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten und destillirten Aethers gaben 0,5625 Kohlensäure und 0,2360 Wasser.

Aus ganz reiner Oelsäure.

III. 0,3278 des über Chlorcalcium getrockneten Aethers lieferten 0,8182 Kohlensäure und 0,3363 Wasser.

Aus Stearinsäure.

IV. 0,2918 über Chlorcalcium getrockneter Aether gab 0,7242 Kohlensäure und 0,2870 Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das azoleinsaure Aethyloxyd folgende procentische Zusammensetzung:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	68,92	—	68,82	—	69,01	—	68,62
Wasserstoff	12,02	—	11,32	—	11,66	—	10,93
Sauerstoff	19,06	—	19,86	—	19,33	—	20,45
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Ogleich ich zur Darstellung dieses Aethers ziemlich große Quantitäten der durch Salpetersäure veränderten fetten Säuren angewendet hatte, so war doch die erhaltene Menge Aether so gering, daß ich die Säure nicht wirklich daraus darstellen konnte.

Betrachtet man nun, der Analogie mit den übrigen aus den Fetten durch Salpetersäure entstandenen Säuren wegen, die wasserfreie Azoleinsäure als eine einbasische Säure mit 3 At. Sauerstoff, so ist nach den angeführten Analysen des Aethers die Zusammensetzung der hypothetisch wasserfreien Säure $C_{14} H_{24} O_3$ (während Laurent hierfür folgende Formel angibt: $C_{13} H_{24} O_3$). Hiernach ist die procentische Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure, „ wie ihres Aethers, folgende:

14 At. Kohlenstoff	1070,09	—	65,09
28 „ Wasserstoff	174,71	—	10,63
4 „ Sauerstoff	400,00	—	24,28
<hr/>			
1 At. wasserhaltige Säure =	1644,80	—	100,00.
18 At. Kohlenstoff	1375,83	—	68,75
36 „ Wasserstoff	224,63	—	11,23
4 „ Sauerstoff	400,00	—	20,02
<hr/>			
1 At. Azoleinäther =	2000,46	—	100,00.

Diese Zusammensetzung der Azoleinsäure ist noch dadurch interessant, daß man sie hiernach betrachten kann, als ein Glied einer Reihe von Oxydationsstufen eines Radikals, welches in der Oenanthsäure auftritt.

Es ist nämlich die Zusammensetzung

Bezeichnet man nun in der Zusammensetzung der Oenanthsäure $C_{14} H_{24}$ mit R , so ist:

Laurent glaubte auch bei seiner Untersuchung wirklich Oenanthsäure gefunden zu haben. Doch die nach seiner

302 Bromeis, über die Einwirkung der Salpetersäure

Methode dargestellte und für Oenanthsäureäther gehaltene Verbindung hat, wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, nur ein Gemenge von azoleinsaurem Aethyloxyd mit Schwefeläther seyn können, welches in seinen physikalischen Eigenschaften, besonders durch den Geruch einige Aehnlichkeit mit dem Oenanthäther besitzt.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der Oelsäure und Stearinsäure mit diesen, durch Einwirkung der Salpetersäure aus ihnen entstandenen Körpern, so findet man, daß dabei ein der gewöhnlichen Oxydation, Verwesung oder Verbrennung analoger Proceß vorgegangen ist, indem das leicht oxydable Element der Verbindung, der Wasserstoff, größtentheils verschwunden und in einigen Fällen grad einfach, in andern aber ein- und zweifach durch Sauerstoff ersetzt ist. Versucht man nun auch die Zusammensetzung der hier beschriebenen Körper aus der von Vauquelin und Redtenbacher aufgestellten Zusammensetzung der Oelsäure, Stearinsäure und Margarinsäure abzuleiten, so erhält man nachfolgende Schemata, welche dazu dienen können, die Art ihrer Bildung aus den eben genannten Körpern zu versinnlichen.

2 At. Oelsäure	=	C ₅₆	H ₁₁₂	O ₈
3 At. Korksäure	=	C ₂₄	H ₄₈	O ₉
3 „ Pimelinsäure	=	C ₂₁	H ₄₀	O ₉
3 „ Lipinsäure	=	C ₁₄	H ₂₈	O ₁₂
1 „ Adipinsäure	=	C ₁₄	H ₂₈	O ₇
1 „ Azoleinsäure	=	C ₁₄	H ₂₈	O ₃
		C ₁₁₈	H ₂₃₆	O ₄₀
		— H ₂₈ + O ₃₂ .		

Hierbei wären also 46 At. Sauerstoff aufgenommen, wovon 14 sich mit 28 At. Wasserstoff zu Wasser verbunden

haben und 32 At. Sauerstoff in die Zusammensetzung der Oelsäure eingegangen sind.

Ébenso gelingt es, sämmtliche aus den Fetten mittelst Salpetersäure dargestellten Körper der Zusammensetzung nach, aus dem Radikal der Stearinsäure oder Margarinsäure oder der Stearinsäure selbst abzuleiten.

1 At. Stearinsäure	=	C ₆₈	H ₁₃₂	O ₅
1 At. Korksäure	=	C ₅	H ₁₂	O ₃
2 „ Bernsteinsäure	=	C ₅	H ₈	O ₄
2 „ Pimelinsäure	=	C ₁₄	H ₂₀	O ₆
2 „ Adipinsäure	=	C ₁₈	H ₃₆	O ₁₆
2 „ Lipinsäure	=	C ₁₀	H ₁₂	O ₉
		C ₆₈	H ₁₃₂	O ₂₇
		— H ₄₄ + O ₃₂		

Diese Zersetzung wäre also in der Art vor sich vorgegangen, daß 44 At. Wasserstoff durch 22 At. Sauerstoff in Wasser verwandelt wurden und 32 At. Sauerstoff in die Zusammensetzung der Stearinsäure eingingen, im Ganzen also 54 At. Sauerstoff nöthig gewesen sind. Man muß, wie sich von selbst versteht, dieser Entwicklung keinen höhern Werth beilegen, als sie verdient, da die relativen Quantitäten der Produkte nicht bestimmbar sind.

Diese Aufnahme von Sauerstoff ist doch nicht so sehr groß; auch stimmt sie mit dem Verbrauch der angewandten Salpetersäure überein. Denn erwägt man, daß das Atomgewicht der Fette, das der Salpetersäure um's vielfache übersteigt und 1 At. Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgibt, so findet man, daß kaum drei Theile concentrirter Salpetersäure nöthig sind um einen Theil Stearinsäure auf obige Weise zu oxydiren.

Ist auch bei Untersuchung sämmtlicher hier, wie in der früher mitgetheilten Abhandlung beschriebenen Körper, die

größte Sorgfalt angewandt, und kein Versuch verschont geblieben, der über die Art der Bildung dieser Körper auseinander, oder über deren Zusammensetzung hätte einigen Aufschluß geben können, so ist es auf der andern Seite gewiß ebenso schwierig, einen so complicirten Proceß so zu verfolgen, daß nicht einzelne Erscheinungen, ja selbst die Bildung eines Körpers neben so vielen nah verwandten der Beobachtung entgehen könnte.

Hierin liegt aber fast die Unmöglichkeit, die Art der Bildung so vieler in ihren chemischen wie physikalischen Eigenschaften so nah verwandter Körper aus einem andern, mit so äußerst hohem Atomgewicht, mit positiver Gewisheit auszusprechen.

Doch die einfache Entwicklung ihrer Entstehung und mannigfaltigen Metamorphosen, in der Uebereinstimmung mit den zahlreichen analytischen Resultaten gibt für die Richtigkeit der Zusammensetzung die mächtigste Stütze, welche hoffen läßt, daß die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung der hier untersuchten Körper ist.

Ueber den Fichtelit;

(eine neue Art Bergtalg.)

von *Demselben*.

Durch die Güte des Herrn Fikentscher aus Redwitz erhielt ich bei der diesjährigen Naturforscherversammlung zu Erlangen ein fossiles Harz zur Untersuchung, welches derselbe in einem trockenen Torflager in der Nähe des Fichtelgebirgs, zwischen der Structur nach noch ganz unveränderten Fichtenstämmen (woher sein Name) in reichli-