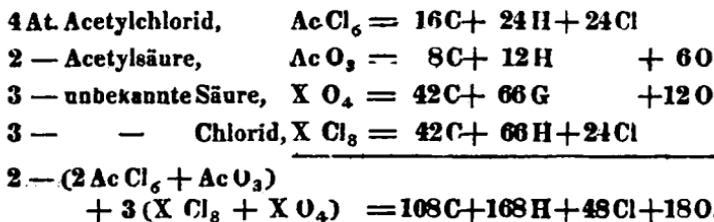


76 *Knapp, zur Bildungsgeschichte des Brechweinsteins.*



Der neue saure Körper gehört zu den Oxychloriden, welche bei der Vereinigung mit Basen das Chlorid nicht fah- ren lassen.

9. *Acetate de méthylène chloruré.* Sonderbarerweise ist es Malaguti's Aufmerksamkeit entgangen, daß dies in Ei- genschaften, Zusammensetzung und Zersetzungsprodukten identisch ist mit Nr. 5, was auch a priori vorauszusehen war.

Malaguti erhielt aus seinem Ether chloropyromucique ein krystallisirtes Kalisalz, dessen Säure Chlor enthielt, und schliefst daraus, daß die Säure nicht, wie ich vermuthete, Pyruvsäure (Brenztraubensäure) sey. Gleichwohl kann sie $\text{C}_6 \text{ H}_6 \text{ O}_3 + 4 \text{ C Cl}_2$ seyn, indem ihr das Kohlenchlorür andere Eigenschaften ertheilt, als die freie Pyruvsäure hat.

Wir haben also hier auf einmal Bekanntschaft gemacht mit nicht weniger als 7 Oxychloriden von organischen Radikalen und mit dem Oxyulfuretum des Acetyls, oder wenigstens mit ei- nem derselben, denn wahrscheinlich verbinden sich Acetyl- säure und Acetylsulfid noch in anderen Verhältnissen.

Zur Bildungsgeschichte des Brechweinsteins;
von Dr. Fr. Knapp.

Die Bildung des Brechweinsteins durch Zusammenkochen von Antimonoxyd und Weinstein in Wasser auf die bekannte Weise, bedarf noch ihrer Erklärung, die bisher, so lange

das zweite dabei auftretende Produkt keiner Untersuchung unterworfen wurde, unerledigt geblieben ist. Man findet nämlich in der Mutterlauge der Brechweinsteinkrystalle ein höchstlösliches, gummiartiges Salz von unbekannter Zusammensetzung, ohne deren Kenntnifs man sich unmöglich Rechenschaft von dem Vorgange in seinem ganzen Zusammenhange geben kann, welchen zu verfolgen der Zweck nachstehender Versuche ist*).

Berzelius erwähnt jenes Salzes p. 709 im 5. Bande seines Lehrbuchs, mit der Bemerkung, dafs dasselbe „mehr *Antimonoxyd* gegen *Kali* und Weinsäure enthalte, als der krystallisirte Theil“ und man in Bezug auf seine Bildung, so wie die Ursache und Umstände, von welchen die Quantität abhängig ist, in der es sich vorfindet, im Dunkeln sey.

An einer andern Stelle seines Werkes (Band 3, p. 135) ist dagegen bei Gelegenheit einer Discussion über die isomerischen Modificationen des Antimonoxydes die Vermuthung ausgesprochen, als beruhe die Verschiedenheit des Brechweinsteins und des in Frage stehenden Salzes auf diesen Verhältnissen.

Liebig, in dem „*Wörterbuch etc.*“ p. 430 behauptete mit Recht, die Verbindung in der Mutterlauge könne ebensowohl der Isomerie der Weinsäure ihren Ursprung verdanken, sei aber wahrscheinlich nichts anders, als das, dem Brechweinstein entsprechende neutrale Salz = $\bar{T} KO + \bar{T}_3 Sb_2 O_3$.

Die Wahrheit hat sich für die letzte Ansicht entschieden, wie die nachstehende Untersuchung zeigen wird.

*) Durch Verhältnisse unterbrochen, war es dem Verf. bis jetzt unmöglich dieselben bis zu demjenigen Umfange auszudehnen, den das vorgesteckte Ziel erheischt; aufs neue mit diesem Gegenstand beschäftigt, wird er nicht zögernd die in dem vorliegenden vorhandenen Lücken baldigst auszufüllen.

Der Brechweinstein, dessen Mutterlauge zuerst derselben unterworfen wurde, war aus reinem Antimonoxyd dargestellt, das man sich durch Auflösen von Antimon in Schwefelsäure und Zersetzen des Salzes durch Wasser und kohlen-saures Kali verschafft hatte. Nach wiederholtem Abdampfen der Mutterlauge schießt kein Brechweinstein mehr an, und man erhält zuletzt, nach vollständiger Entfernung des Wassers, was übrigens mit Hartnäckigkeit zurückgehalten wird, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ der erhaltenen Krystalle eines amorphen, durchsichtigen, gelblich braungefärbten Salzes, welches in dünnen Schichten einem Firnisse, in größeren Stücken dem arabischem Gummi täuschend ähnlich sieht. Die wässrige Auflösung reagirt stark sauer. Wegen seiner großen Neigung Wasser anzuziehen, mit welchem es zu einem dicken Syrupe zerfließt, gelingt es nur sehr schwierig diesen Körper trocken zu erhalten.

Vermischt man eine Auflösung davon mit Weingeist, so entsteht ein reichlicher, weißer, körniger Niederschlag; der Weingeist nimmt Farbe und Reaction der Flüssigkeit an. Getrocknet bildet der Niederschlag ein weißes Pulver, von viel geringerer Löslichkeit als das gummiartige Salz, welches man mit Leichtigkeit in Gestalt von deutlichen Achtflächern krystallisirt erhält, aus Antimon, Kali und Weinsäure besteht, und nichts anders ist als Brechweinstein.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferte der Niederschlag

I.	II.	nach der Berechnung
14,10	— 14,05	Kohlenstoff 14,6
ferner 14,50	Kali	14,2 Kali

Der Weingeist enthält kein Antimon und Kali mehr und liefert beim Abdampfen nichts als Weinsäure.

Das Salz in der Mutterlauge ist also ein Brechweinstein mit mehr Weinsäure als der gewöhnliche. In der That, wenn man eine Auflösung dieser Säure mit Brechweinstein kocht, so löst sich eine ungleich größere Menge davon auf, als

dem Volum der Flüssigkeit entspricht, und man erhält, wenn man den Ueberschufs desselben auskrystallisiren läßt und abdampft, ein dem vorigen vollkommen ähnliches farbloses gummiartiges Salz, mit dem Unterschiede, daß man dieses ziemlich leicht krystallisirt erhält, während dies bei jenem, wegen zufälliger Verunreinigungen, entweder gar nicht, oder erst nach monatlängem Stehen erfolgt. Die aus einer langsam abgekühlten, bis zur Syrupsconsistenz abgedampften Auflösung angeschossenen, farblosen Krystalle, zeigen unter schiefen Winkeln zu einander geneigte Axen, und gehören demnach Gestalten eines, von dem des Brechweinsteins verschiedenen Krystallsystems an. Langsam in einer engen Glasröhre erhitzt, geben sie Wasser ab, werden porzellanartig weiß, und schmelzen weiterhin zu einem durchsichtigen Firnifs. Einige Zeit der Luft ausgesetzt verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und fangen an zu verwittern, ein Zustand, der erst nach 2—3 Stunden eintritt, so daß es gelingt, sie unversehrt lufttrocken zu erhalten.

2,142 Gr. trockner durchsichtiger Krystalle, gaben bei 100° im luftverdünnten Raum 0,191 Gr. Wasser ab.

0,912 gaben ferner unter gleichen Umständen 0,087 Was-

ser oder im ersten Versuch	8,92	} Prozent <i>Krystallwasser</i> .
„ zweiten „	9,53	
„ Mittel	9,225	

Verkohlt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Auflösung mit Salzsäure neutralisirt und abgedampft gaben :

I. 0,6035 Gr. von seinem Krystallwasser befreites Salz
0,1030 Chlorkalium.

II. 0,455 Gr. von seinem Krystallwasser befreites Salz
0,072 Gr. Chlorkalium oder

I. 9,39	} Prozent <i>Kali</i> .
II. 9,60	

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten :

80 Knapp, zur Bildungsgeschichte des Brechweinsteins.

I. 0,777 Gr. trocknes Salz 0,175 Gr. Wasser u. 0,575 Gr. Kohlens.
 II. 0,833 „ „ „ 0,1475 „ „ „ 0,629 „ „

	Wasserstoff	Kohlenstoff	
Entsprechend I.	2,241	— 20,462	}
II.	1,964	— 20,879	
			Prozent.

Aus einer Auflösung von 0,584 Gr. trocknen Salzes in Wasser mit Salzsäure angesäuert, fällt metallisches Eisen 0,149 Antimon, entsprechend 32,1 Antimonoxyd.

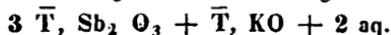
Aus der Berechnung der angeführten Daten ergibt sich, wenn man erwägt, daß das Kali bei Gegenwart von Antimon keine Kohlensäure zurückhält, folgende Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden
16 C	= 1222,992 — 20,2127	— 20,460 — 20,880
20 H	= 124,796 — 2,0625	— 2,241 — 1,904
22 O	= 2200,000 — 36,3599	— 35,809 — „
KO	= 589,916 — 9,7427	— 9,390 — 9,600
Sb ₂ O ₃	= 1912,904 — 31,6150	— 32,100 — „
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	
	6050,608 — 99,9928	— 100,000.

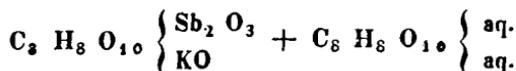
oder

4 T	= 3322,828	— 54,916
2 H ₂ O	= 224,958	— 3,718
KO	= 589,916	— 9,750
Sb ₂ O ₃	= 1912,904	— 31,615
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	
	6050,606	— 99,999.

Die Formel vorliegender Verbindung ist demnach:



Nimmt man die Weinsäure als C₈ H₈ O₁₀ und als doppelbasisch an, so würde sie seyn:



wenn nicht der Widerspruch der Vereinigung eines basisch weinsauren Salzes mit weinsaurem Wasser zu einem Doppelsalze in diesem Falle dagegen wäre. Wie dem auch sey, durch

Weingeist zerfällt die Verbindung in Brechweinstein und Weinsäure.

Die Krystalle enthalten 5 Atome Krystallwasser, was 9,29 pCt. gleich kommt; im Mittel hatte man aber gefunden 9,225. Das Atomgewicht derselben ist demnach = 6613,01.

Unter gewissen Umständen zeigt das synthetisch gebildete gummiartige Salz eine Zersetzbarkeit, deren Produkte den Schlüssel zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens verschiedener Mutterlaugen zu enthalten scheinen. Es zeigte sich nemlich, daß mehrere Proben, die der Verf. der Zuvorkommenheit des Herrn Hofapotheker Weitzel in Darmstadt verdankt, beim Abdampfen dem gummiartigen Salze zwar ähnliche, aber doch wesentlich davon verschiedene, leicht krystallisirbare Verbindungen hinterließen.

Wenn man nemlich eine Auflösung, die man am besten aus 9 Th. Brechweinstein und 4 Th. Weinsäure zusammensetzt, und auf die angegebene Art von dem kleinen Theil ungebundenen Brechweinsteins befreit, bis zur Consistenz des holländischen Syrups abdampft, also etwas weiter, als zum Anschiesen des neutralen Brechweinsteins erforderlich ist, und dann schnell in ein andres Gefäß gießt um sie rasch zu erkalten, so erstarrt sie sogleich zu einer zähen Masse. Diese ist anfangs durchsichtig, venetianischem Terpentın ähnlich, wird aber nach einiger Zeit opalisirend, schillerud; es entstehen einzelne, zerstreute weiße Punkte, die schnell wachsen, besonders wenn man mit einem Glasstabe umrührt, sich vereinigen, bis sich das Ganze in eine blendend weiße Masse umändert. Es hat sich ein weißer Niederschlag ausgeschieden, der in dem gummiartigen neutralen Brechweinstein vertheilt liegt, etwa wie Bleiweiß in einem Leinölnirnisse. Der erstere läßt sich leicht abschlämmen und auf einem Filter aussüßen, wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, wenn man das Gemenge darin aufweicht. Durch Umkrystallisi-

82 Knapp, zur Bildungsgeschichte des Brechweinsteins.

ren erhält man ihn rein in Gestalt von kleinen perlmutterglänzenden Flittern und Blättchen, die weder an der Luft noch im Vacuum oder in der Wärme Wasser verlieren.

0,6745 Gr. gaben	0,2169 Chlorkalium	}	entsprechend	20,06	} Kali für 100	
0,4280 „ „	0,1360 „ „			20,25		
				20,15 im Mittel.		

Aus einer Auflösung von 0,672 in Wasser mit Salzsäure angesäuert, schlug metallisches Eisen 0,098 Gr. Antimon nieder, entsprechend 17,197 Antimonoxyd.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

		für 100	
		Wasser	Kohlens.
1,002 Gr. Salz	— 0,1965 Wasser u. 0,709 Gr. Kohlens.	oder 2,175	— 19,560
0,731 „ „	— 0,1630 „ „ 0,5445 „ „	„ 2,173	— 20,599
1,006 „ „	— 0,2040 „ „ 0,7390 „ „	„ 2,240	— 20,213
		2,299 — 20,123 im Mittel.	

Es verhalten sich nun 20,15 Kali : 17,197 Antimonoxyd, wie 4 KO : 1,052 Sb₂ O₃, oder es sind auf 4 Atome Kali 1 Atom Antimonoxyd vorhanden, woraus sich ergibt, daß bei der Verbrennung 1 At. Kali von dem Antimonoxyd gebunden wird, die andern 3 Atome aber (entsprechend 15,111 pCt. Kali) einen verhältnismäßigen Antheil Kohlensäure = 7,070 pCt. (welcher seiner Seits 1,95 Kohlenstoff enthält) bei der Verbrennung zurückhalten werden. Diese 1,95 pCt. Kohlenst. müssen aber zu dem, auf dem Wege des Experimentes gefundenen Kohlenstoff hinzuaddirt werden, um den wahren procentigen Gehalt = 22,08 im Mittel der 3 Versuche zu erhalten.

Weil sich ferner der vom Kali zurückgehaltene Antheil Kohlenstoff zu dem bei der Verbrennung gefundenen oder 1,95 : 20,123 sehr nahe verhält, wie 3 C : 29 C, so müssen im Ganzen 29 + 3 = 32 C vorhanden seyn.

Von diesen Gesichtspunkten aus berechnet sich nun folgende Zusammensetzung:

Knapp, zur Bildungsgeschichte des Brechweinsteins. 83

	berechnet		gefunden		
32 C	= 2446	— 21,730	— 21,510	— 22,549	— 12,163
38 H	= 237	— 2,107	— 2,175	— 2,473	— 2,249
43 O	= 4300	— 38,200	— 39,057	— „	— „
4 KO	= 2359	— 20,960	— 20,060	— 20,250	— „
Sb ₂ O ₃	= 1913	— 17,000	— 17,197	— „	— „
	11255		— 99,997 — 100,000		

oder

8 T̄	= 6645,656	— 59,04
4 KO	= 2359,664	— 20,96
Sb ₂ O ₃	= 1912,904	— 17,00
3 H ₂ O	= 337,437	— 3,00
	11255,661 — 100,00	

woraus sich die empirische Formel 8 C₄ H₄ O₅ + 4 KO + Sb₂ O₃ + 3 aq. ergibt; über die Art, wie man die Anordnung der Bestandtheile rationell auszudrücken habe, müssen weitere Versuche entscheiden; folgende Thatsachen müssen aber als Stützen der gefundenen Zusammensetzung erörtert werden.

Wenn man die Hälfte einer Auflösung von neutralem Brechweinstein mit kohlensaurem Kali sorgfältig neutralisirt, von dem niedergefallenen Antimonoxyd abfiltrirt und mit der andern unveränderten Hälfte vermengt, so sondert sich nach einigen Augenblicken eine große Menge dieses Salzes in Flittern ab. Es ist nemlich:

1 Atom neutraler Brechweinstein = 4 T̄ + Sb₂ O₃ + KO + 2H₂ O

Hierzu 2 At. Kali, weniger 1 At.

Wasser und 1 At. Antimonoxyd = — Sb₂ O₃ + 2KO — H₂ O

giebt = 4 T̄ + 3KO + H₂ O

mit einem andern Atom neutralen

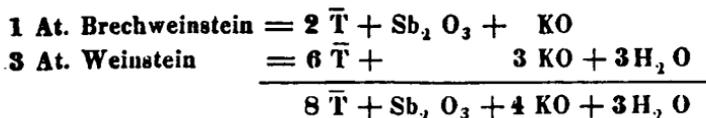
Brechweinsteins 4 T̄ + Sb₂ O₃ + KO + 2H₂ O

8 T̄ + Sb₂ O₃ + 4KO + 3H₂ O

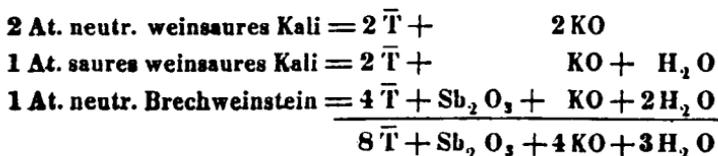
84 *Knapp, sur Bildungsgeschichte des Brechweinsteins.*

Die hinzugefügten 2 Atome Kali haben also die Stelle von 1 At. Antimonoxyd und ein At. Wasser eingenommen.

Durch Erhitzen einer Auflösung von reinem Weinstein mit Brechweinstein in Wasser, im Verhältnifs von 3 At. des ersteren auf 1 At. des letzteren, erhält man beim Erkalten das fragliche Salz ebenfalls, denn:



Eben so wird es gebildet, wenn man eine Auflösung von Weinstein zur Hälfte mit Kali neutralisirt, mit der andern Hälfte vermischt und eine Auflösung von neutralem Brechweinstein hinzuträufelt:



Gleiche Resultate erhält man, wenn man anstatt Kali Ammoniak anwendet; die dadurch hervorgerufenen Ammoniak-Verbindungen sind dem Ansehen nach nicht von den Kaliverbindungen zu unterscheiden.

Alkohol löst das Salz nicht, sondern schlägt es aus Wasser nieder.

Fügt man zu einer Auflösung davon tropfenweise kohlen-saures Kali hinzu, so lange noch ein Aufbrausen entsteht, so erhält man ein neues höchst lösliches Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer, aus sternförmig, zu wavellartigen Warzen gruppirten Nadeln bestehenden Masse geseht. Schöner krystallisirt kann man es erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung davon mit Alkohol übergossen, einige Zeit der Ruhe überläßt. Unter den angeführten Proben von Mutterlauge befand sich eine, welche ganz und gar aus diesem

Salze bestehend, beim Abdampfen eine große Menge davon lieferte. Fügt man einige Tropfen Schwefelsäure zu diesem neuen Salze, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von Krystallfittern, die das obige Salz ($8 \bar{T} + \text{Sb}_2 \text{O}_3 + 4 \text{KO} + 3 \text{H}_2 \text{O}$) sind. Offenbar ist das neue Salz aus letzterem entstanden, indem das Wasser theilweise oder ganz von Kali vertreten wurde.

Nach dem angeführten unterliegt es kaum einem Zweifel, daß die verschiedenen Mutterlaugen ihre Entstehung der Bildung von Doppelsalzen aus den vorhandenen weinsauren Salzen verdanken, wie die weiteren Versuche zeigen werden.

Schließlich möge hier noch angeführt werden, daß man das gummiartige Salz in der Mutterlauge, (den neutralen Brechweinstein) (welches man immer erhält, wenn man Brechweinstein aus reinen Materialien darstellt) auf eine leichte Weise in diesen verwandeln kann, wenn man es mit Antimonoxyd kocht, bis es nichts mehr davon auflöst. Man erhält Brechweinstein und eine neue Mutterlauge, welche mit kohlensaurem Kali gesättigt, eine neue Quantität Brechweinstein ohne weiteren Rückstand liefert.

Der Milchsaft des Giftlattichs chemisch untersucht;

von Dr. G. Friedr. Walz *).

Der Milchsaft des *Giftlattichs* (*Lactuca virosa* L.) ist in eigenen Gängen der Pflanze enthalten, die unmittelbar unter

*) Auszug aus der vom Verf. mitgetheilten Schrift: „Der Milchsaft des Giftlattichs chemisch untersucht.“ Inaugural-Abhandlung der philosophischen Facultät in Heidelberg vorgelegt, von Gg. Friedr. Walz, Dr. philos. Heidelberg 1839.