

XII. Ueber die Mellithsäure.

Von

O. L. Erdmann und **R. F. Marchand.**

(Vorgetragen in der K. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu
Leipzig, den 12. Febr. 1848.)

Die Zusammensetzung der Mellithsäure ist zuerst von Liebig und Wöhler *) ermittelt worden. Sie fanden für dieselbe die Formel $C_4 O_3$. Für sich oder mit Kupferoxyd geglüht, lieferte das honigsteinsäure Silberoxyd, nachdem das Gemenge vorher unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet worden war, keine Spur Wasser, wodurch die Abwesenheit des Wasserstoffs bewiesen wurde.

Mit diesem Resultate stehen spätere Versuche von Pelouze und Liebig **) in Widerspruch, nach welchen das im luftleeren Raume getrocknete Silbersalz bei 100° ein Aeq. Wasser enthält, das erst bei 180° entweicht, während das Salz die Farbe von Chlorsilber annimmt, welches dem Lichte ausgesetzt gewesen ist. Die Zusammensetzung des bei 180° getrockneten geschwärzten Silbersalzes bestätigte übrigens die früheren Resultate, es gab die Formel $C_4 O_4 Ag$, während die Honigsteinsäure in ihren bei 100° getrockneten Salzen nach P. und L. als eine Verbindung von $C_4 O_4 H$ angesehen werden muss, deren Wasserstoffgehalt beim Erhitzen des Silbersalzes mit dem Sauerstoffe des Oxydes Wasser bildet.

Die Ungewissheit, welche hiernach über die wahre Zusammensetzung der Mellithsäure herrschte, haben wir durch einige neue Versuche zu entfernen uns bemüht.

Bei Bereitung der Mellithsäure und ihrer unlöslichen Salze aus dem nach dem bekannten Verfahren dargestellten mellithsauren

*) Pogg. Ann. XVIII, 161.

**) Ann. d. Pharm. XIX, 252.

Journ. f. prakt. Chemie. XLIII. 3.

Ammoniak stiessen wir auf eine unerwartete Schwierigkeit. Es fand sich nämlich, dass die durch Fällung des Ammoniaksalzes mit löslichen Kupfer-, Blei-, Silber-, Baryt- und Kalksalzen erhaltenen Niederschläge, wie auch das Verfahren bei der Fällung abgeändert werden mochte, stets Ammoniak enthielten. Versucht man aus einem solchen Salze, z. B. aus dem Blei- oder Kupfersalze, durch Schwefelwasserstoff die Mellithsäure abzuscheiden, so erhält man statt der reinen Säure ein saures Ammoniaksalz derselben.

Um eine reine Säure zu erhalten, haben wir das Ammoniaksalz durch Kochen mit überschüssigem Baryt zersetzt, das Barytsalz mit Schwefelsäure digerirt und die erhaltene Säure durch Umkrystallisiren mit Wasser von der Schwefelsäure befreit. Zur Darstellung der unlöslichen Salze wurden die neutralen Lösungen der Basen mit freier Säure gefällt. Die reine, von Ammoniak völlig freie Säure erhält man auch, wenn das zuerst niedergefallene ammoniakhaltige Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die saure Flüssigkeit wieder mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, ausgewaschen und wiederum das Bleisalz, welches noch etwas Ammoniak enthält, durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Wiederholt man diess noch einmal, so ist die abgeschiedene Mellithsäure völlig frei von Ammoniak.

Mellithsaures Silberoxyd.

Das Salz hält ziemlich hartnäckig eine kleine Menge von Ammoniak und Wasser zurück, welche letztere aber offenbar nur hygroskopisch ist. Unter dem Mikroskop erscheint das krystallinisch glänzende, schuppige Pulver in Form von farblosen, durchsichtigen quadratischen Tafeln, gewöhnlich mit den Abstumpfungen der Ecken. Das Salz verpufft schwach bei der Erhitzung, ohne jedoch im geringsten Elektrizität zu entwickeln, wie diess bei dem oxalsauren Silber in so hohem Maasse der Fall ist.

3,748 Grm. luftrocknes Salz verloren bei 100° 0,003 Grm.

Wasser, auf 165° erhitzt gaben sie noch 0,003 Grm. ab.

2,459 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 2,100

Grm. Chlorsilber und 0,025 durch das Filter reducirtes

Silber = 1,7248 Silberoxyd = 70,14 p. C.

1,256 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome:

0,018 Wasser = 1,43 p. C. Aq = 0,13 p. C. H,

0,662 Kohlensäure = 14,37 p. C. C.

2,446 Grm., bei 100° im Vacuum getrocknet, verloren, bis 140° erhitzt, nicht an Gewicht. Verbrannt lieferten sie:

0,0235 Grm. Wasser = 0,96 p. C. Aq = 0,10 p. C. H,

1,306 Grm. C̄ = 14,55 p. C. C.

2,065 Grm., im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gaben:

0,0253 Wasser = 1,2 p. C. Aq = 0,10 p. C. H,

1,109 Kohlensäure = 14,54 p. C. C.

Enthielte das Salz 1 Aeq. Wasser, so würde es 5,20 p. C. Wasser haben liefern müssen, während nicht über 1 p. C., also nur $\frac{1}{5}$ der erforderlichen Menge erhalten worden ist. Das Silbersalz, welches hier untersucht worden, war durch Fällung des salpetersauren Salzes durch mellithsaures Ammoniak dargestellt. Ausser der kleinen Menge Wasser hängt ihm eine sehr geringe Menge Ammoniak an, welche wenigstens zum Theil die Wasserbildung bei der Verbrennung verursachte. Fällt man das essigsäure oder salpetersäure Silberoxyd durch freie Mellithsäure, so erhält man ein Salz, welches ganz frei von fremden Beimengungen ist, aber doch etwas Wasser zurückhält.

1,651 Grm. des bei 130° 8 Stunden im Vacuum getrockneten, aus dem salpetersauren Silberoxyd und freier Säure dargestellten Salzes gaben:

0,012 Grm. Wasser,

0,880 Kohlensäure, oder 0,7 $\frac{9}{10}$ Wasser und 14,53 $\frac{9}{10}$ Kohle.

Nimmt man die gefundenen Wassermengen als mechanisch dem Salze anhängend an und zieht dieselben von der verbrannten Menge ab, so erhält man folgende Zusammensetzung des Silbersalzes:

	I.	II.	III.	IV.
C	14,40	14,70	14,68	14,65
O	14,45			
AgO	71,15			
	100,00.			

Hiernach ist das mellithsaure Silberoxyd wasserfrei und die Mellithsäure muss ihre alte Formel C₄ O₃ behalten. Enthielte

die Säure 1 Aeq. Wasserstoff, so hätten 0,61% Wasserstoff in dem Salze enthalten sein müssen.

Bis 180° erhitzt, erleidet das reine mellithsaure Silberoxyd keine Veränderung, das ammoniakhaltige dagegen wird dabei durch partielle Reduction des Silberoxydes, unter Wasserbildung, geschwärzt. Wir glauben, dass sich aus diesem Umstande das von Pelouze und Liebig erhaltene Resultat hinreichend erklären lässt. Die Schwierigkeit, welche es macht, dieses Salz ohne Zersetzung völlig vom Wasser zu befreien, lässt die Methode, das Aequivalent des Silbers oder des Kohlenstoffs aus solchen Verbindungen zu bestimmen, als eine im Allgemeinen nicht ganz scharfe erscheinen. Es würde wenigstens unmöglich sein, das Aequivalent dieser beiden Stoffe aus dem mellithsauren Silberoxyd zu bestimmen.

Mellithsaurer Bleioxyd.

Das Salz wurde durch Fällung von essigsauerm Bleioxyd mit reiner Mellithsäure dargestellt. Es hält sehr fest eine kleine Menge Wasser zurück.

1,0925 Grm., bei 180° getrocknet, wobei es keine sichtbare Veränderung erleidet, gaben beim Verbrennen:

0,733 Grm. Rückstand, worin 0,380 Grm. metallisches Blei.

Im Ganzen also 0,762 Grm. Bleioxyd = 69,74 p. C.

1,136 Grm. gaben ferner, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,027 Wasser = 2,3 p. C. Aq = 0,26 p. C. H,

0,607 Kohlensäure = 14,57 p. C. Kohlenstoff.

Mit Vernachlässigung des gefundenen, offenbar unwesentlichen Wassergehaltes erhält man hieraus:

	Berechnet.	Gefunden.
Pb O	69,92	69,74
C ₄	15,04	14,57
O ₃	15,04	15,43.

Die Berechnung nach der Formel \bar{M} , Pb O, H O würde fordern:

Pb O 66,18 und

H O 5,81.

Ein bei 100° getrocknetes Salz gab 67,5 Bleioxyd und 4,5 Wasser, was hinreichend beweist, dass die Entwässerung nicht

erst durch die beim Trocknen angewendete hohe Temperatur bedingt war.

Mellithsaures Natron.

Dieses Salz kann mit verschiedenen Wassermengen krystallisirt erhalten werden. Aus kalt gesättigten Lösungen schießt es beim Verdunsten der Flüssigkeit in grossen, aber stark gestreiften und sehr unregelmässigen Krystallen an, welche nach Herrn Prof. Naumann dem monoklinoëdrischen oder triklinoëdrischen, vielleicht auch dem diklinoëdrischen Systeme angehören, deren genauere Bestimmung aber nicht möglich war. Sie zeichnen sich durch einen schwachen Perlmutterglanz vor den übrigen untersuchten Salzen aus.

2,060 Grm., bei 160° getrocknet, verloren 0,801 Grm. oder 38,88 p. C.

1,253 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,829 Grm. kohlen-saures Natron = 38,68 p. C. Natron.

Das getrocknete Salz ist demnach wesentlich wasserfrei:

$$\begin{array}{r} \bar{M} = 600,0 = 60,78 \\ \text{Na O} = 387,2 = 39,22 \\ \hline 987,2 \quad 100,00. \end{array}$$

Der Wassergehalt entspricht nahe 6 Aequivalenten:

$$\begin{array}{r} \bar{M} \text{ Na} = 987,2 \quad 59,39 \\ 6 \text{ Aq} = 675,0 \quad 40,61 \\ \hline 1662,2 \quad 100,00. \end{array}$$

Aus einer warmen concentrirten Lösung schossen breite dünne Nadeln mit geringerem Wassergehalte an.

1,551 Grm. verloren bei 100° 0,352 Wasser = 22,6 p. C.,

bei 180° im Ganzen 0,509 Wasser = 32,81 p. C.

Das Salz enthält demnach 4 Aeq. Wasser:

$$\begin{array}{r} \bar{M} \text{ Na} = 987,2 \quad 68,69 \\ 4 \text{ Aq} = 450,0 \quad 31,31. \end{array}$$

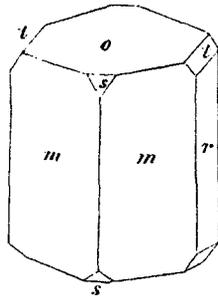
Der bei 100° stattfindende Wasserverlust entspricht nahe 3 Aeq. = 23,4 p. C.

Neutrales mellithsaures Kali.

Die Krystalle sind der Verwitterung sehr unterworfen. Eine vom Herrn Professor Naumann gütigst ausgeführte Messung

gab folgende Resultate, die jedoch, da die Flächen nicht hinreichend spiegelnd waren, nur approximativ sind.

Krystallsystem rhombisch (1- und 1axig).



$$\begin{array}{ll}
 m : m = \infty P = 114^\circ & o = o P \\
 s : o & = 151^\circ \quad m = \infty P \\
 t : o & = 160^\circ \quad r = \infty \check{P} \infty \\
 m : r & = 123^\circ \quad t = \check{P} \infty \\
 & s = \bar{P} \infty.
 \end{array}$$

Hieraus ergibt sich, dass das Salz mit dem von G. Rose (Pogg. Ann. Bd. VII, 336) beschriebenen und Tab. IV, Fig. 4 abgebildeten Ammoniaksalze der Mellithsäure isomorph ist.

1,4735 Grm. des oberflächlich bereits etwas verwitterten Salzes verloren bei 170° 0,2965 Wasser = 20,1%.

1,162 Grm. trocknes Salz gaben beim Glühen 0,844 kohlen-saures Kali = 0,5753 = 49,51% Kali.

Das getrocknete Salz ist demnach wasserfrei und das kry-stallisirte enthält 3 Aeq. Wasser.

In 100 Th. Gefunden.										
M̄ = 600,0	50,46	—								
K̄ = 588,9	49,54	49,51								
1188,9		100,00.								
<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td style="text-align: right;">M̄ K̄ = 1188,9</td> <td style="text-align: right;">77,9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">3 Aq = 337,5</td> <td style="text-align: right;">22,1</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: right; border-top: 1px solid black;">1526,4</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: right;">100,0.</td> </tr> </tbody> </table>			M̄ K̄ = 1188,9	77,9	3 Aq = 337,5	22,1	1526,4		100,0.	
M̄ K̄ = 1188,9	77,9									
3 Aq = 337,5	22,1									
1526,4										
100,0.										

Saures mellithsaures Kali.

Fügt man zu der concentrirten Lösung des neutralen Kalisalzes freie Mellithsäure hinzu, so schlägt sich ein feines Krystallpulver nieder, welches, wieder aufgelöst, beim Erkalten in

kleinen, perlmutterglänzenden breiten Krystallen sich wieder ausscheidet; es ist diess ein anderthalbsaures Salz.

1,006 Grm. des krystallisirten Salzes heftig gegläht, gaben, nachdem das geschmolzene kohlen saure Kali längere Zeit in einer Atmosphäre von kohlen saurem Ammoniak erhitzt worden war, 0,450 Grm. kohlen saures Kali, oder $30,49 \frac{9}{100}$ KO.

0,874 Grm. desselben Salzes gaben, mit Kupferoxyd gemengt und verbrannt, 0,2155 Grm. Wasser und 0,661 Grm. Kohlen säure. Die Kohlen säurebestimmung ist zu hoch, da aus dem gebildeten kohlen sauren Kali etwas Kohlen säure leicht ausgetrieben wird.

Die Zusammensetzung $2 \text{ KO}, 3 \bar{\text{M}} + 9 \text{ Aq}$ entspricht der Analyse:

2 KO =	1177,8	29,51	30,49
3 $\bar{\text{M}}$ =	1800,0	45,08	—
9 Aq =	1012,5	25,37	24,65

Neutrales mellithsaures Ammoniak.

Das untersuchte Salz ist die unter Wasserverlust verwitternde, mit dem vorher beschriebenen neutralen Kalisalze isomorphe Modification.

1,050 Grm. gaben 1,052 Platin = 0,18144 Ammoniak = 17,22 p. C. = 14,47 Stickstoff.

0,833 Grm. gaben 0,810 Platin = 0,1397 Ammoniak = 16,77 p. C. = 13,81 Stickstoff.

0,661 Grm. gaben 0,422 Wasser = 7,09 p. C. H, und 0,587 $\bar{\text{C}}$ = 24,12 p. C. C.

0,723 Grm. gaben 0,465 Grm. Wasser und 0,657 $\bar{\text{C}}$, oder 7,14 p. C. H und 24,64 p. C. C.

2,351 Grm. gaben bei 100° 0,567 Grm. = 24,1 p. C. Wasser, mit Spuren von Ammoniak.

Die ganze Menge des Krystallwassers kann durch Erhitzung nicht ausgetrieben werden, indem dabei steigende Mengen von Ammoniak entweichen.

0,946 Grm. gaben 1,577 Grm. bei 100° getrocknetes Silbersalz = 48,79 Säure.

Diese Berechnung ist indess zu hoch, da das Silbersalz Ammoniak und mit diesem etwas Wasser zurückhielt.

Aus diesen Daten ergibt sich die Formel:



wie folgende Vergleichen zeigen:

	Berechnet.		Gefunden.
4 C =	300,0	23,76	24,12
N =	175,0	13,86	14,14
7 H =	87,5	6,93	7,09
7 O =	700,0	55,45	54,65
	<u>1262,5</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

	Berechnet.	Gefunden.
\bar{M}	47,52	48,79
3 H O	26,73	24,1
NH ₄ O	25,74	26,08.

Wird das Salz in wenig Wasser gelöst und concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzugegossen, so fällt es feinpulverig zu Boden; nach und nach vereinigt sich diess zu wohlausgebildeten Krystallen. Man konnte vermuthen, dass das niedergefallene Salz eine andere Zusammensetzung habe; es wurde schnell abgepresst und zwischen Fliesspapier sehr schnell getrocknet.

0,731 Grm. des Salzes gaben 0,457 Grm. Wasser und 0,650 Grm. Kohlensäure oder 6,94 $\frac{0}{0}$ H und 24,25 $\frac{0}{0}$ C.

0,815 Grm. gaben 0,765 Grm. Platin oder 0,13195 Grm. Ammoniak = 16,18 $\frac{0}{0}$ oder 24,76 $\frac{0}{0}$ Ammoniumoxyd.

Das Salz war also unverändert niedergeschlagen worden.

Zuweilen erhält sich dieses Salz sehr lange unverändert, zuweilen verwittert es ohne bemerkbare äussere Ursache. Wöhler sah bereits, dass einzelne Krystalle nur partiell matt und undurchsichtig werden, während die andere Hälfte sich unverändert erhält. Es schien fast, als ob diese Umwandlung nur eine mechanische sei, indessen zeigte die Analyse der matt gewordenen Krystalle, dass sie in der That Wasser verloren hatten, und zwar ziemlich genau 1 Aeq.

1,054 Grm. der porcellanartigen Krystalle gaben bei der Verbrennung 0,593 Grm. Wasser und 0,994 Grm. Kohlensäure, oder 6,25 $\frac{0}{0}$ H und 25,74 $\frac{0}{0}$ C.

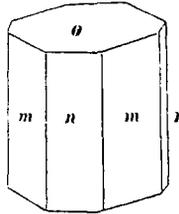
Darnach besteht dieses Salz aus:



\bar{M}	=	600	52,17	(26,08 C
\bar{A}_m	=	325	28,26	26,08 O
2 Aq	=	225	19,57	6,52 = 6 H
		<u>1150</u>	<u>100,00.</u>	

Dreifach-mellithsaures Ammoniak.

Wir haben oben angeführt, dass das durch Fällung von neutralem mellithsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhaltene mellithsaure Kupferoxyd ammoniakhaltig ist. Ein gut ausgewaschenes Kupfersalz dieser Art wurde durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die erhaltene saure Flüssigkeit abgedampft. Es krystallisirte daraus ein saures Ammoniak Salz, dessen Form Herr Prof. Naumann zu bestimmen die Güte hatte. Die Messung ist wegen Unvollkommenheit der Krystalle nur approximativ. Die Krystallform rhombisch.



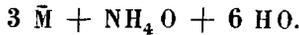
$$\begin{array}{ll}
 m : m = 122^\circ = \infty P & o = o P \\
 m : o = 90^\circ & m = \infty P \\
 & r = \infty \bar{P} \infty \\
 & n = \infty \bar{P} \infty.
 \end{array}$$

Das Salz wurde im lufttrocknen Zustande analysirt.

0,680 Grm. gaben 0,799 Kohlensäure = 32,03 p. C. Kohlenstoff,
 0,293 Wasser = 4,78 p. C. Wasserstoff.

1,631 Grm. gaben 1,855 Platinsalmiak (bei 150° getrocknet)
 = 6,3 p. C. Stickstoff.

Hieraus ergibt sich die Formel: $C_{12}H_{10}NO_{16}$, welche giebt:



	In 100 Th.	
	Berechnet.	Gefunden.
12 C	32,1	32,03
10 H	4,5	4,78
N	6,25	6,3
16 O	57,1	56,9.

Es ist dieses Salz, welches, nach Wöhler's Versuchen,

bei der Umwandlung der Euchronsäure mit Wasser von 200° sich bilden muss *).

Mellithsaures Kupferoxyd.

Fällt man ein neutrales Kupfersalz mit mellithsaurem Kali, so schlägt sich ein kalihaltiges Kupfersalz nieder, welchem durch Waschen das Kali höchst schwierig vollständig entzogen werden kann.

Wird essigsäures Kupferoxyd mit kalter, freier Honigsteinsäure vermischt, so bildet, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit, sich eine dicke Gallerte von sehr hellblauer Farbe, welche so steif ist, dass das Gefäß umgewendet werden kann, ohne dass etwas herausfließt. Essigsäure wird ausgeschieden. Wird die Gallerte abgepresst, so erscheint sie ganz weiss; beim Trocknen wird sie blau und krystallinisch. Ueberlässt man die steife Gallerte sich selbst, so sondern sich bei gewöhnlicher Temperatur kleine Krystallpünctchen aus, welche sich vergrößern und endlich zu kleinen, doch schon messbaren Krystallen werden, welche endlich in der sich auspressenden Flüssigkeit zu Boden fallen. Diese schönen, durchsichtigen, dunkelblauen Krystalle schliessen etwas Mutterlauge ein, von der sie sich schwer befreien lassen.

0,666 Grm. des Salzes gaben 0,2147 Grm. Aq und 0,5143 Grm.

CO_2 , oder 32,39 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ Aq und 21,06 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ C oder 42,12 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ M.

Im Schiffchen blieben 0,170 Grm. CuO oder 25,51 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$.

Diess leitet zu der Zusammensetzung: 2 CuO, 3 M + 12 Aq.

Diese giebt:

2 CuO =	993,2	23,97
3 M =	1800,0	43,44
12 Aq =	1350,0	32,59
	4143,2	100,00.

Wird das essigsäure Kupferoxyd kochend mit Mellithsäure gefällt, so schlägt es sich flockig nieder. Beim Auswaschen wird es krystallinisch, während ihm Säure entzogen wird. Das zurückbleibende Salz ist neutral. Lufttrocken gaben

0,878 Grm. beim Verbrennen 0,255 Grm. Wasser und 0,6255

Grm. C, oder 29,04 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ Aq und 19,42 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ C oder 38,84 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$ M.

*) D. J. XXIII, 227.

0,628 Grm. gaben 0,204 Grm. Kupferoxyd oder $32,48 \frac{0}{0}$ Cu O.

Diess giebt die Zusammensetzung: $\text{Cu O, } \bar{\text{M}} + 4 \text{ Aq.}$

Cu O =	496,6	32,12
$\bar{\text{M}}$ =	600,0	38,79
4 Aq =	450,0	29,09
	1546,6	100,00.

Ammoniakhaltiges mellithsaures Kupferoxyd.

Es schien nicht uninteressant, die Zusammensetzung des Kupfersalzes kennen zu lernen, mit welchem das oben beschriebene dreifach-saure Ammoniak Salz dargestellt worden war.

Es bestand aus schön himmelblauen mikroskopischen Krystallen.

3,859 Grm., bei 120° getrocknet, wurden grünlich-blau und verloren langsam 1,056 Wasser mit Spuren von Ammoniak = 27,3 p. C.

1,371 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,438 Kupferoxyd = 31,9 p. C.

2,7555 Grm. *ungetrocknete* = 2,0031 getrocknete Substanz wurden mit Baryt gekocht, das Ammoniak in Salzsäure geleitet. Es wurden erhalten 0,320 Chlorammonium = 0,10175 Ammoniak = 5,08 p. C. Amm. im getrockneten Salze.

1,360 Grm., ungetrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,533 Wasser =	$39,20 \frac{0}{0}$,
0,974 Kohlensäure =	$19,53 \frac{0}{0}$ Kohlenstoff = $39,06 \frac{0}{0}$
Mellithsäure ($\text{C}_4 \text{O}_3$).	

Hieraus scheinen sich folgende Formeln ableiten zu lassen:

Getrocknetes Salz: $3 \text{ Cu O} + \text{NH}_3 + 4 \bar{\text{M}} + 4 \text{ H O.}$

	Berechnet.	Gefunden.
3 Cu =	1489,8	32,72
NH ₃ =	212,5	4,66
4 HO =	450	9,88
4 $\bar{\text{M}}$ =	2400	52,78.

Wasserhaltiges Salz: $3(\text{CuO} + \bar{\text{M}} + \text{HO}) + \text{NH}_4\text{O} + \bar{\text{M}} + 15\text{HO}$.

Berechnet.		Gefunden.
3 Cu	23,87	23,2
NH ₃	3,40	
4 HO	7,21	
15 HO	27,04	
4 $\bar{\text{M}}$	38,47	
} = 39,66		} = 39,2 p. C.
		27,3
		39,06.

Hiernach würde neben dem dreifach-mellithsauren Ammoniak 1 Aeq. Säure aus dem Salze bei der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff frei werden. Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Kupfersalz niedergefallen ist, enthält noch Mellithsäure aufgelöst. Fügt man zu derselben Ammoniak hinzu, so schlägt sich ein hellgrünes, basisches Salz nieder, welches etwas Ammoniak und, wenn schwefelsaures Kupferoxyd angewendet war, auch Schwefelsäure enthält, welche beide nicht durch Auswaschen entfernt werden können.

0,990 des lufttrocknen Salzes gaben bei der Verbrennung 0,209 Grm. Wasser und 0,307 Grm. Kohlensäure und hinterliessen 0,5355 Grm. Kupferoxyd, oder

$8,45\%$ C, $2,34\%$ H, $54,09\%$ CuO.

2,637 Grm. gaben nur 0,072 Grm. Salmiak, oder

$0,86\%$ Ammoniak = $1,32\%$ Ammoniumoxyd.

2,9543 Grm. gaben 0,7805 Grm. schwefelsaure Baryterde, enthielten also $9,05\%$ Schwefelsäure.

Daraus folgt die Zusammensetzung:

CuO	54,09
$\bar{\text{M}}$	16,90
NH ₄ O	1,32
SO ₃	9,05
HO	19,26
	100,62.

Betrachtet man die Schwefelsäure und das Ammoniak als unwesentlich zur Zusammensetzung und rechnet auf die Schwefelsäure zwei Aequivalente Kupferoxyd, so würde die wesentliche Zusammensetzung des basischen Salzes durch 3CuO , $3\bar{\text{M}} + 18\text{Aq}$ dargestellt werden. Ist die Schwefelsäure in chemischer Ver-

bindung darin enthalten, so würde das Salz sich darstellen als bestehend aus:



Wahrscheinlich ist die Verbindung nur ein Gemenge.

Mellithsaurer Kalk und Baryt.

Die Salze der Mellithsäure mit Baryt und Kalk haben wir nur oberflächlich untersucht. Auch sie sind sehr schwer zu trocknen, beide scheinen aber wasserfrei bestehen zu können.

Mellithsaurer Kalk, durch Fällung von mellithsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium erhalten, zeigte sich ammoniakhaltig. Die Menge des Ammoniaks war indessen offenbar unwesentlich, denn 2,105 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nur 0,008 Salmiak = 0,0025 Ammoniak.

3,678 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben, bei 130° getrocknet, nur sehr langsam 1,214 Wasser = 33,0 p. C.

0,805 Grm. getrocknetes Salz gaben, mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzt, 0,681 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,2804 Kalk oder 34,83 $\frac{p}{c}$.

Nach der Formel $\text{Ca}\bar{\text{M}}$ müssten 36,84, nach der des wasserhaltigen Salzes $\text{Ca}\bar{\text{M}} + \text{Aq}$ aber 32,94 p. C. Kalk erhalten werden.

0,947 getrocknetes Barytsalz, mit geringem Ammoniakgehalt, gaben 0,852 schwefelsauren Baryt = 59,1 p. C. Baryt.

Das wasserfreie Salz sollte 61,4, das wasserhaltige mit 1 Aeq. Wasser 57,3 p. C. Baryt liefern.

Aethermellithsäure.

Freie Mellithsäure, der noch etwas Schwefelsäure anhing, wurde anhaltend mit absolutem Alkohol gekocht, so dass der verdampfende Alkohol in den Kolben zurückfliessen konnte. Die Flüssigkeit wurde mit Baryt gesättigt, wobei schwefelsaurer und mellithsaurer Baryt sich abschieden, sodann einige Tage der Luft ausgesetzt, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, und dann abfiltrirt. Das Filtrat, im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet, hinterliess ein amorphes gummiartiges Barytsalz, das sich klar in Wasser löste. Auf der Oberfläche des Wassers zeigt das Salz eine drehende Bewegung, wie man sie u. A. bei

dem buttersauren Baryt wahrnimmt. Die Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Wird das Salz auf 100° erhitzt, so erleidet es eine partielle Zersetzung; es hinterlässt nach dem Auflösen in Wasser kohlen-sauren Baryt, der sich in verdünnter Salzsäure vollständig löste, zum Beweise, dass das Salz keine Aetherschwefelsäure enthält. Auch die Löthrohrprobe zeigte die Abwesenheit jeder Spur von Schwefelsäure.

Das Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure so lange getrocknet, als es noch an Gewicht abnahm.

1,660 Grm. gaben, mit Schwefelsäure und dann nochmals mit Salpetersäure geglüht, 0,924 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,607 oder 36,57 p. C. Baryt, woraus sich das Atomgewicht der Säure zu 1661,6 berechnet.

Das Atomgewicht der Aethermellithsäure nach der Formel $2 \bar{M} + C_4 H_5 O$ ist = 1662,5.

Bei der Verbrennung des Salzes zeigte sich eine unerwartete Schwierigkeit. Es hinterlässt beim Verbrennen an offener Luft mit dem kohlen-sauren Baryt eine unverbrennliche Kohle. Auch mit Kupferoxyd gemengt, selbst im Sauerstoffstrome, kann es nicht leicht vollständig verbrannt werden.

0,855 Grm. gaben, mit Kupferoxyd gemengt und im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,199 Wasser = 2,58 p. C. H,

0,767 Kohlensäure = 24,46 p. C. C.

Rechnet man zu der gefundenen Kohlensäure die Kohlensäure, welche 36,57 Baryt zurückhalten, so erhält man im Ganzen 27,26 p. C. Kohlenstoff, was für die Zusammensetzung des äthermellithsauren Baryts nach der Formel $2 \bar{M} + C_4 H_5 O + Ba$ durchaus nicht hinreichend ist.

Es wurde deshalb bei einer zweiten Verbrennung die Substanz nicht mit Kupferoxyd gemengt, sondern in ein gewogenes Glasschiffchen gebracht und dieses mittelst eines Platindrahts in die Röhre hinter das Kupferoxyd eingeschoben, so dass es das Oxyd nicht berührte. Bei diesem Versuche wurde nur auf den Kohlenstoff Rücksicht genommen, der Wasserstoff aber vernachlässigt.

0,622 Grm. gaben 0,394 \bar{C} = 17,27 $\frac{0}{0}$ C.

Im Schiffchen blieb ein schwarzer Rückstand, welcher sich

bei der stärksten Hitze der Lampe im Sauerstoffstrome nicht veränderte.

Dieser Rückstand wog 0,375 Grm. = 60,29 p. C. Ausser Kohle und kohlen saurem Baryt musste er Aetzbaryt enthalten, denn das Gewicht desselben vergrösserte sich beim Aussetzen an die Luft. Mit Wasser befeuchtet, reagirte er alkalisch, zum weitem Beweise, dass er neben kohlen saurem auch Aetzbaryt enthalten musste. Er wurde mit kohlen saurem Ammoniak befeuchtet und darauf scharf getrocknet. Er wog jetzt 0,385 Grm. = 61,8 p. C.

Die Kohlenstoffmenge im Salze lässt sich nach vorstehenden Daten leicht, wenigstens sehr annähernd, berechnen. 36,57 Baryt, welche im Salze gefunden worden, entsprechen 47,1 C̄ B̄a.

Die erste Wägung, bei welcher ein ätzbarythaltiger kohlen saurer Baryt gewogen wurde, gab 60,3 p. C. Rückstand. Zieht man hiervon 47,1 des kohlen sauren Baryts ab, so erhält man 13,2 unverbrannte Kohle. Hierzu 17,27 Kohlenstoff, bei der Verbrennung als Kohlensäure erhalten, und 2,8 Kohlenstoff, welche bei dem Baryt als Kohlensäure zurückbleiben, gerechnet, erhält man 33,27 p. C. Kohlenstoff. Diese Menge muss etwas zu niedrig sein.

Geht man von der Zahl aus, welche das Gewicht des vollkommen mit Kohlensäure gesättigten Rückstandes ausdrückt, wobei das Resultat etwas zu hoch ausfallen muss, so erhält man:

$$\begin{array}{r}
 61,8 \\
 - 47,1 \\
 \hline
 14,7 \text{ C.} \\
 \text{Dazu } 17,27 \\
 \text{und } 2,8 \\
 \hline
 34,77.
 \end{array}$$

Zwischen 33,27 und 34,77 p. C. Kohlenstoff muss die richtige Zahl liegen. Nimmt man das Mittel aus beiden = 34,02, so wird man sich jedenfalls nicht weit von der Wahrheit entfernen. Diese Zahl entspricht ziemlich genau der Formel des äthermellithsauren Baryts.

	Berechnet.	Gefunden.
12 C = 900,0	34,34	34,02
7 O = 700,0	26,72	26,83
5 H = 62,5	2,38	2,58
Ba = 958,0	36,56	36,57
	<hr/> 2620,5	<hr/> 100,00
	100,00	100,00.

Das neutrale mellithsaure Aethyloxyd haben wir zwar auch dargestellt, aber bis jetzt noch nicht in so reinem Zustande erhalten, um die Analyse anstellen zu können.

Wir verdanken die Gelegenheit, einige Untersuchungen über die Mellithsäure anzustellen, namentlich der Liberalität des Königl. Preuss. Oberbergamtes zu Halle und des Herrn Salinen-Directors v. Kummer zu Artern, welche uns eine bedeutende, mehrere Pfunde betragende Menge Honigstein zur Verfügung gestellt haben. Die Ueberlassung dieses kostbaren Materiales, für welche wir uns zu dem innigsten Danke verpflichtet fühlen, hat uns in den Stand gesetzt, auch einige genauere Untersuchungen über mehrere Zersetzungsproducte der Mellithsäure anzustellen, deren Resultate wir in einer spätern Abhandlung mittheilen werden.

XIII.

Untersuchungen über die Samen von *Peganum Harmala*.

Von

J. Fritzsche.

(Zweite Fortsetzung.)*

(Aus dem *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

II. Verwandlungen der *Harmala-Alkaloïde*.

A. Hydrocyanharmalin.

Die Reihe der zahlreichen Verwandlungsproducte, welche aus den beiden im Vorhergehenden ausführlich beschriebenen

*) Vergl. dieses Journ. Bd. XLII, S. 291.