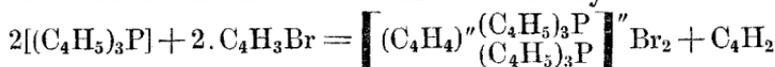


wahrscheinlicher ist, in der Form von Wasser und Aethylenoxyd, ja sogar Aldehyd. Material und Geduld begannen mir auszugehen, als ich diesen Punkt erreicht hatte, und ich muss die Entscheidung über diese Frage späteren Experimenten vorbehalten*).

Dieselbe Bemerkung bezieht sich auf die schliessliche Erklärung der Reaction zwischen Triäthylphosphin und Vinylbromid, welches, wie ich gezeigt habe, gleichfalls die Bildung von Diphosphoniumverbindungen veranlasst. Zwei Moleküle Triäthylphosphin und zwei Moleküle Vinylbromid enthalten die Elemente eines Moleküls Aethylen:



und das Experiment beweist, dass ein ziemlicher Betrag von permanentem Gas bei dieser Reaction erzeugt wird; aber es werden noch andere Producte gebildet, und es würde unnütz sein, noch länger bei der Erklärung dieser unvollendeten Beobachtungen zu verweilen.

XLVI.

Ueber Kohlenoxydkalium und die aus demselben darstellbaren Säuren.

Von

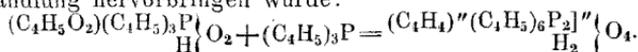
Prof. Dr. **Jos. Ud. Lerch.**

(Schluss von Bd. LXXXVII, p. 382.)

II. Bihydrocarboxylsäure.

Durch Zersetzung der von Steinöl und metallischem Kalium befreiten noch schwarz gefärbten Masse mit salz-

*) Die Verwandelbarkeit der oxäthylhaltigen Triäthylphosphoniumsalze in zweiatomige Verbindungen veranlasste mich zu dem Versuch, ob die Wirkung von Triäthylphosphin auf dieselben folgende Umwandlung hervorbringen würde:



Aber selbst bei 150° bleiben die Körper unverändert, auch tritt keine Wirkung ein bei Ersetzung des Oxydes durch Oxäthyltriäthylphosphoniumbromid,

oder schwefelsäurehaltigem Weingeist bekommt man bei Luftzutritt eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus der beim Abdampfen schwarze Krystalle der Bihydrocarboxylsäure herausfallen.

Diese Darstellung der Säure scheint einfach zu sein; sie ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten, namentlich aber Unbequemlichkeiten wegen des anwesenden Steinöls und Kaliums verbunden und ausserdem hat man sich wegen möglicher Detonationen, welche namentlich bei dieser Manipulation auftreten können, vor Beschädigung zu schützen.

Da aber diese Säure eigentlich das Material zur Darstellung der übrigen Verbindungen abgiebt, ihre Erzeugung somit eine Arbeit ist, von deren Gelingen die Ausbeute an Rohmaterial abhängt, so machte ich bezüglich ihrer Gewinnung mehrere Versuche, welche ich hier etwas ausführlicher besprechen will.

Die erste Aufgabe ist, die Masse von dem beigemengten metallischen Kalium und Steinöl zu trennen. Diess gelang am einfachsten auf folgende Weise: Die schwarze Masse wurde in ein hohes Cylinderglas gebracht und noch mit so viel Steinöl übergossen, dass sich eine etwa zwei Finger hohe Oelschicht über derselben befand. Nun wurde nach und nach die concentrirte Säure in kleinen Antheilen zugesetzt, bis die Gasentwicklung aufhörte, alles Kalium gebunden war und die Flüssigkeit eben begann, eine saure Reaction anzunehmen. Die Oelschicht schützt vor dem Luftzutritt, und aus diesem Grunde kann eine Entzündung des Kaliums und Gases nicht stattfinden, ausser wenn ein Kaliumkügelchen bis auf die Oberfläche des Steinöls geschleudert wird; man verhindert das Brennen durch Bedeckung mit einer Porcellanschale. Ist die Operation beendet, so erstarrt der Inhalt zu einem Krystallbrei. Die Oelschicht wird abgenommen, die Salzmasse mit starkem Weingeist gewaschen und dann mit salzsäurehaltigem Weingeist ausgekocht. — Statt der Säuren kann man auch concentrirte Aetzkalkilauge anwenden.

Als Resultat der einen oder anderen Darstellungsmethode erhält man endlich eine kirschrothe Lösung, aus der beim Verdunsten des Alkohols schwarze Krystalle der

Bihydrocarboxylsäure herausfallen. Diese werden zuerst mit schwachem Weingeist, dann mit Wasser gewaschen, bis sich das letztere roth zu färben beginnt. Die abgegossene Mutterlauge ist gewöhnlich nicht mehr roth, sondern mehr oder weniger braun gefärbt. Durch weiteres Abdampfen lassen sich nur noch unbedeutende Mengen schwarzer Krystalle daraus gewinnen. Sie enthält eine braune nicht krystallisirbare Substanz in Lösung, und unter Umständen auch noch andere Säuren, bei der Behandlung mit Kalilauge überdiess nicht unbedeutende Mengen von Rhodizonsäure, wesshalb die Behandlung der Substanz mit Säuren vorzuziehen ist.

Die erhaltenen Krystalle sind noch kein reines Product, ihnen hängt die vorbemerkte braune Substanz an. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist können sie gereinigt werden. Dieses Umkrystallisiren der Säure behufs ihrer Reindarstellung habe ich jedoch nur anfangs befolgt und mich später einer Methode bedient, wobei die Säure immer absolut rein erhalten wird, und welche auf der Oxydation der Trihydrocarboxylsäure beruht.

Zu diesem Behufe wird die unreine Bihydrocarboxylsäure in Weingeist gelöst, und die Lösung, wie vorn bei der Bihydrocarboxylsäure näher angegeben, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden am Filtrum gesammelt, mit Weingeist abgewaschen, gleich am Filtrum mit heissem Wasser übergossen und das Filtrat zur Krystallisation hingestellt oder bei gelinder Wärme abgedampft. — Die ungefärbte wässrige Lösung nimmt an der Luft eine röthliche Farbe an und in kurzer Zeit krystallisiren schwarze Nadeln heraus. Mit Wasser abgewaschen und in einem ammoniakfreien Raum getrocknet, stellen sie chemisch reine Bihydrocarboxylsäure dar.

Die Säure bildet rein schwarze, metallisch glänzende hemiorthotype Krystalle, welche eine grosse Neigung zur Zwillingsbildung haben. Es sind entweder lange Nadeln, welche häufig büschelförmig zusammenhängen oder dünne vier- auch sechsseitige Prismen. Mitunter krystallisiren mehrere Linien grosse Individuen, welche mit dem blossen Auge bestimmt werden können. Zerrieben bildet die Säure

ein dunkelgraues Pulver, nicht unähnlich fein gepulverter Eisenfeile. Unter dem Mikroskop betrachtet sind die dünneren Krystalle vollkommen durchsichtig, holzgelb bis bräunlich gefärbt und in gewissen Richtungen violett und pistaziengrün durchscheinend. — Im Aether ist die Säure schwer löslich; im Alkohol und Weingeist, namentlich im heissen, löst sie sich leicht auf. Die Lösungen sind roth und besitzen im gesättigten Zustande eine dunkel päonienrothe Farbe. Verdünnte Lösungen zeigen schwachen Dichroismus, indem sie bei durchfallendem Lichte roth, beim reflectirten schwach violett bis blau erscheinen. Nach dem Verdunsten des Alkohols krystallisirt die Säure wieder unverändert heraus. In Wasser ist sie ebenfalls löslich, doch etwas schwieriger als in Alkohol. Die gesättigte Lösung hat eine dunkelkirschrothe Farbe. Bei längerem Stehen an der Luft wird sie nach und nach entfärbt, beim Abdampfen bleibt die Lösung auch nicht unverändert, sondern wird allmählich braun und die Löslichkeit der Säure sowohl im Wasser als Alkohol beträchtlich gesteigert. Beim mehrmaligen Auflösen und Abdampfen scheiden sich erst dann Krystalle ab, wenn die Flüssigkeit dick geworden ist. Endlich trocknet sie zu einer chocoladebraunen, sehr hygroskopischen Masse ein, welche bei 100° C. Wasser verliert und blauschwarz wird. Diese Veränderung, welche die Säure in wässriger Lösung erfährt, konnte ich wegen Mangel an Material nicht näher studiren; ich glaube jedoch, dass sie hierbei unter Aufnahme von Wasser und gleichzeitiger Oxydation in Rhodizonsäure übergeht. — Die Lösungen der Säure reagiren sauer; der Geschmack ist schwach zusammenziehend sauer. Der Speichel wird rothgelb und die Haut braun, wie durch Jod gefärbt.

Die Säure ist luftbeständig und verändert sich im trocknen Zustande, geschützt vor Ammoniakwirkung, selbst nach Jahren nicht. Ebenso wenig verändert sie sich durch Trocknen bei 100° C. Auf Platinblech erhitzt, verliert sie den Metallglanz und ihre Farbe, wird mattgrau mit einem Stich ins Gelbe, beginnt zu erweichen und verbrennt ohne Rückstand. Im Röhrechen erwärmt, bildet sich ein kleiner Wasserbeschlag und oberhalb der Krystalle er-

scheint ein violetter Dampf, der sich als krystallinisches Sublimat ansetzt und aus unveränderter Säure besteht. Weiter erhitzt schmilzt sie theilweise, zersetzt sich und bedeckt das Rohr mit glänzendem Kohlenspiegel. Der grössere Theil der Kohle bleibt am Boden des Gefässes in der Form der Krystalle zurück. Die Säure ist also theilweise flüchtig und dürfte sich in einem Gasstrom sublimiren lassen.

Säuren, wie Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure scheinen auf die Bihydrocarboxylsäure ohne alle Einwirkung zu sein. — Durch reducirende Körper wird sie, wie bereits vorn gezeigt, in Trihydrocarboxylsäure überführt. — Oxydationsmittel, wie Chlor, Salpetersäure, wirken auf sie heftig ein, und es entsteht aus ihr, wie aus der Trihydrocarboxylsäure, die Oxycarboxylsäure genannte ungefärbte und schön krystallisirende Säure.

Zu den Verbrennungen wurden die Säuren im Vacuum getrocknet.

Die aus den erhaltenen Zahlen berechnete procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_5\text{O}_5\text{H}_4$. Es wurde jedoch schon gesagt, dass die Formel doppelt so gross und durch $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{H}_8$ auszudrücken sei; diese verlangt in 100 Th.:

| | | Berechnet. | Gefunden. | | | |
|-----------------|-----|------------|-----------|-------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| C_{10} | 120 | 41,66 | 41,56 | 41,78 | 41,14 | 41,88 |
| H_8 | 8 | 2,78 | 2,97 | 2,75 | 2,69 | 2,99 |
| O_{10} | 160 | 55,56 | | | | |
| | 288 | 100,00 | | | | |

Salze der Bihydrocarboxylsäure.

So wenig es mir gelungen ist, Salze der Trihydrocarboxylsäure darzustellen und zu untersuchen, ebensowenig gelang es mir, mit den Verbindungen der Bihydrocarboxylsäure zum Ziele zu kommen.

Ich versuchte, wie bei jener, die Darstellung verschiedener Salze, überzeugte mich aber, dass die auf gewöhnliche Weise bei Luftzutritt entstandenen Salze Verbindungen bilden, deren Zusammensetzung nicht der angewandten Säure, sondern anderen Säuren entsprechen. Diese Salze zersetzen sich also wie jene der Trihydrocarboxylsäure bald nach ihrem Entstehen und aus gleichem Grunde.

Die Bihydrocarboxylsäure giebt mit den Salzen der schweren Metalle und der alkalischen Erden durchweg gefärbte, rothe, violette oder blaue mitunter prachtvoll gefärbte, im Wasser unlösliche Niederschläge. Mit Aetzkalken zusammengebracht, bilden sich schwarze oder rothgefärbte Verbindungen, welche in Wasser löslich sind und krystallisiren. Silbersalze zersetzen sich wie bei der Trihydrocarboxylsäure. Mit Silbernitrat entstehen blaue oder violette Niederschläge; in kürzester Zeit sind sie jedoch reducirt.

Kalisalze.

Mit der Säure erhielt ich vier Kaliumverbindungen. — Wird eine weingeistige Lösung der Säure in einen Ueberschuss von gleichfalls weingeistiger Aetzkalklösung gegossen, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag von rein schwarzer Farbe. Unter dem Mikroskop betrachtet, stellt derselbe kleine dunkelblauschwarz gefärbte Nadeln dar. In diesem Zustande ist das Salz die Verbindung der Bihydrocarboxylsäure und zwar das noch unveränderte bihydrocarboxylsaure Kali; es unterscheidet sich äusserlich nicht von jenen schwarzen Nadeln, welche aus den ungefärbten Krystallen des trihydrocarboxylsauren Kali bei Luftzutritt plötzlich entstehen, und welche ich auch für dieses Salz der Bihydrocarboxylsäure halte. Das schwarze Salz wird von der Luft schnell zersetzt; in dünnen Lagen der Luft dargeboten röthet es sich fast augenblicklich. Trägt man auch Sorge, dass der Niederschlag stets mit dem Waschalkohol bedeckt bleibt, so färbt es sich nach und nach doch roth. Die Röthung erfolgt von der Oberfläche aus und wird das Waschen so lange fortgesetzt, bis der Weingeist nicht mehr alkalisch reagirt, so ist der Niederschlag vollends in ein rothes krystallinisches Pulver verwandelt.

Im Wasser ist das schwarze also noch unveränderte Salz leicht löslich. Die Lösung ist tief rothgelb gefärbt und reagirt vollkommen neutral. Bei einer gewissen Wassermenge entsteht keine vollständige Lösung des Salzes, sondern es scheidet sich hierbei ein violettes, schwer lösliches Pulver ab. Erwärmt man die kalt bereitete Lösung,

so nimmt sie eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare alkalische Reaction an. Beim raschen Abdampfen krystallisiren heraus: das nächstfolgende grüne Kalisalz, krokonsaures Kali und eine kleine Menge ungefärbter Krystalle. Wird der alkalisch reagirende Salzurückstand wieder gelöst und neuerdings abgedampft, so verschwindet die frühere alkalische Reaction und es erscheinen nun bloß Krystalle von krokonsaurem Kali, begleitet von den kleinen Mengen des ungefärbten Salzes.

Lässt man die Lösung dagegen an der Luft stehen, so wird sie gleichfalls rasch zersetzt; sie wird nach und nach blässer und erscheint endlich nur mehr blassgelb. Die Farbenänderung beginnt von der Oberfläche aus und nebenbei tritt auch eine schwache alkalische Reaction ein. Wird die erblasste Lösung abgedampft, so krystallisiren gelbe Nadeln von krokonsaurem Kali, dann erscheinen die oben bemerkten, ungefärbten Krystalle, welche sich bei der Prüfung als oxalsaures Kali erwiesen, und zuletzt bemerkt man einen kleinen braunen Rückstand.

Das schwarze Salz zerfällt also beim Stehen der wässrigen Lösung an der Luft in krokonsaures Kali. Nebenbei tritt auch oxalsaures Kali auf. Die Menge des letzteren ist jedoch sehr klein; namentlich ist sie viel zu gering, als dass bei dieser Zersetzung eine Spaltung des Salzes in krokonsaures und oxalsaures Kali angenommen werden könnte. Die gleichzeitige Bildung der Oxalsäure mit der kleinen Menge braunen Rückstandes, sowie die beobachtete alkalische Reaction sind Producte einer anderen nebenhergehenden Zersetzung.

Das aus dem schwarzen Salze durch Einwirkung der Luft roth gewordene Salz zeigt dasselbe Verhalten. Die Eigenschaften beider weichen nur in der Farbe ab.

Löst man das schwarze Salz statt in kaltem, in kochendem Wasser auf und kühlt die rothgelbe Lösung schnell ab, so scheidet sich aus derselben ein aus kleinen, glänzenden, blaugrünen Krystallen bestehendes prachtvoll grünblau schillerndes Krystallhäutchen ab. Die abgegossene Salzlauge reagirt alkalisch. Aus ihr lassen sich durch Abdampfen keine Krystalle dieses schönen Salzes mehr gewinnen,

sie setzt sich rasch in krokonsaures Kali um. Mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, wird das Salz rein und stellt ein blaugrün glänzendes Krystallmehl dar. Mit bewaffnetem Auge betrachtet, besteht es aus durchsichtigen, kermesrothen, sechsseitigen, schief rhombischen Prismen, welche das Licht grünblau und violett reflectiren.

Das Salz löst sich im Wasser weniger leicht auf als die vorigen und giebt ebenfalls eine rothgelbe Flüssigkeit. Diese Lösung lässt sich ohne Zersetzung nicht abdampfen und die Verbindung daher nicht umkrystallisiren. Die Reaction ist neutral. Bei einer gewissen Wassermenge scheidet sich ebenfalls schwerlösliches, kermesrothes Pulver ab, welches die Eigenschaften des später anzuführenden rhodizonsauren Kali hat. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich die Lösung gleichfalls unter allmählichem Erblässen. Die Zersetzung geht jedoch viel langsamer vor sich, als bei den früheren zwei Salzen und es vergehen einige Tage, ehe die beginnende Zerlegung sichtbar wird. Die Producte sind dieselben, wie bei den vorstehenden, krokonsaures Kali, nebenbei nachweisbare Mengen von oxalsaurem Kali und die braune Substanz. Die zersetzte Lösung reagirt nicht mehr neutral, aber auch nicht alkalisch, wie es bei der Zersetzung des schwarzen Salzes der Fall war, sondern wenn auch nur schwach doch deutlich sauer.

Dieses krystallisirte Kalisalz versuchte ich direct aus der ursprünglichen schwarzen Masse darzustellen und gewann es auf dieselbe Weise, wie aus dem schwarzen Kalisalz, nämlich durch Lösung der schwarzen Masse in kochendem Wasser und schnelles Abkühlen der filtrirten rothgelben Flüssigkeit. Die ausgeschiedenen Krystalle hatten dieselben Eigenschaften, wie das obere Salz und beide Salze gaben bei den Analysen gleiche Werthe.

Das krystallisirte Kalisalz entsteht also aus dem schwarzen Salze beim Lösen in Wasser unter Auftreten einer alkalischen Reaction.

Ehe mir die Constitution der vorangegangenen Salze und ihre gegenseitigen Beziehungen bekannt geworden waren, versuchte ich, in der Meinung, dass diese Salze alle die Verbindungen der muthmasslichen mehrbasischen Bi-

hydrocarboxylsäure seien, und nur durch einen verschiedenen Kaliumgehalt sich unterscheiden können, ein sogenanntes saures Salz darzustellen und versetzte zu diesem Zweck eine alkoholische Lösung der Säure tropfenweise mit Aetzkalkilauge, so dass die Säure im grossen Ueberschuss blieb. Es entstand ein kirschrother fein vertheilter Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop krystallinisch erschien. Die überstehende Flüssigkeit war von dem Säureüberschuss roth gefärbt und reagirte sauer.

Im trocknen Zustande ist das Salz roth, beim Reiben wird es käfergrün glänzend und löst sich im Wasser schwerer als die vorhergehenden Salze zu einer neutral reagirenden Lösung. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich diese wie die Lösungen der früheren Salze. Jedoch geht die Zersetzung langsam vor sich und die Flüssigkeit erlangt dann eine saure Reaction.

1) Schwarzes Kalisalz.

Von diesem und dem nächstfolgenden Salze standen mir nur geringe Mengen zu Gebote und ich musste mich daher bei beiden nur mit der Bestimmung des Kaliumgehaltes begnügen. Ich bemühte mich, dieses Salz, welches die Verbindung der Bihydrocarboxylsäure darstellt, im unveränderten Zustand zur Analyse zu bringen und fällte, wusch und trocknete dasselbe desshalb in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Raume; trotzdem war das gewogene Salz an der Oberfläche verändert und hatte einen Stich ins Rothe.

0,2936 Grm. schwarzes Salz gaben 0,190 Grm. kohlen-saures Kali, entsprechend 36,44 p.C. Kalium.

2) Schwarzes an der Luft roth gewordenenes Salz.

0,204 Grm. Salz gaben 0,166 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 36,55 p.C. Kalium.

Der Kaliumgehalt beider Salze ist fast gleich gross und unterscheidet sich nur unbedeutend von dem jenes Kaliumsalzes, welches mit der Trihydrocarboxylsäure dargestellt wurde. Dieses Ergebniss weist darauf hin, dass in der Bihydrocarboxylsäure gleichfalls, wie in der Trihydro-

carboxylsäure nur 4 Atome H durch K ersetzt sind, und dass sie wie die Trihydrocarboxylsäure eine vierbasische Säure ist. Die Formel des Kaliumsalzes der Bihydrocarboxylsäure wäre demnach $= \text{C}_{10}\text{H}_4\text{K}_4\text{O}_{10}$. Diese verlangt in 100 Theilen:

| | | Berechnet. Gefunden. | |
|--|-------|----------------------|-------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_{10}$ | 284,0 | — | — |
| K_4 | 156,8 | 35,57 | 36,44 |
| | 440,8 | | |

Diese Formel wäre also der Ausdruck für das schwarze unveränderte Salz. Da aus diesem ohne beträchtliche Aenderung des Kaliumgehaltes das rothe Salz durch Oxydation an der Luft entsteht, so kann diese offenbar nur den Wasserstoff betreffen, welcher auch die Ziffer des Kalium in der procentischen Zusammensetzung nicht wesentlich beeinflusst.

Das rothgewordene Salz muss frei von Wasserstoff sein und verlangt dann:

| | | Berechnet. Gefunden. | |
|------------------------------|-------|----------------------|-------|
| $\text{C}_{10}\text{O}_{10}$ | 280,0 | — | — |
| K_4 | 156,8 | 35,90 | 36,55 |
| | 436,8 | | |

3) Grünes krystallisiertes Kalisalz.

Den bei der Analyse gefundenen Zahlen entspricht folgende procentische Zusammensetzung und die Formel $\text{C}_{10}\text{HK}_3\text{O}_{10}$, welche fordert in 100 Theilen:

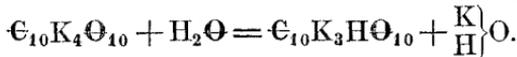
| | | Berechnet. | Gefunden. | |
|-----------------|-------|------------|-----------|-------|
| | | | a. | b. |
| C_{10} | 120,0 | 30,10 | 29,28 | 29,50 |
| H | 1,0 | 0,25 | 0,34 | 0,38 |
| K_3 | 117,6 | 29,51 | 30,60 | 30,83 |
| O_{10} | 160,0 | 40,14 | — | — |
| | 398,6 | 100,00 | | |

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht nicht einer Verbindung der Bihydrocarboxylsäure, sondern einer Säure, die aus $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_{10}$ bestehend angenommen werden muss, und welche aus der Bihydrocarboxylsäure durch Oxydation der vier radicalen Wasserstoffatome entsteht. Wir haben dieser Säure vorn schon den Namen Carboxylsäure gegeben, und das diesem Kalisalze analog zusammengesetzte Ammoniaksalz bei der Trihydrocarboxylsäure kennen gelernt. Das aus dem schwarzen Salze, dem bihydrocarb-

oxylsauren Kali, an der Luft roth gewordene Salz ist also auch eine Verbindung der Carboxylsäure und unterscheidet sich von dem blaugrünen, krystallisirten dadurch, dass alle Atome basischen Wasserstoffes der Säure durch Kalium ersetzt sind.

Die Entstehung des krystallisirten Salzes aus dem bihydrocarboxylsauren Kali beim Lösen derselben in heissem Wasser beruht auf Oxydation des Wasserstoffes unter gleichzeitigem Austreten von Kali, wesshalb diese Umsetzung auch von einer alkalischen Reaction begleitet wird, und zwar: $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{K}_4\text{O}_{10} + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{HK}_3\text{O}_{10} + \frac{\text{K}}{\text{H}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Das rothgewordene vierbasische carboxylsaure Kali setzt sich beim Umkrystallisiren gleichfalls unter Freiwerden von Kali und Auftreten einer alkalischen Reaction in das dreibasische Kalisalz um, nach der Gleichung:

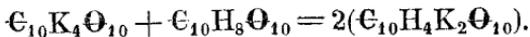


4) Rothes Kalisalz.

Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{10}$, welche verlangt:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|-----------------|-------|------------|-----------|
| C_{10} | 120,0 | 33,11 | 34,75 |
| H_4 | 4,0 | 1,10 | 1,36 |
| K_2 | 78,4 | 21,64 | 20,71 |
| O_{10} | 160,0 | 44,15 | — |
| | 362,4 | 100,00 | |

Dieses Salz, das durch theilweise Sättigung der Bihydrocarboxylsäure erhalten wurde, ist ebenfalls nicht die Verbindung dieser Säure, denn es fehlen darin 2H. Es kann auch nicht als ein Salz der Carboxylsäure betrachtet werden, ausser man wollte es entstanden und zusammengesetzt ansehen aus:



In Erwägung der Eigenschaften der Hydrocarboxylsäuren muss man vielmehr der Betrachtung Raum geben, dass die Oxydationsfähigkeit der leicht beweglichen Wasserstoffatome der Säure je nach der Natur der Base und der Menge, welche in Reaction tritt, eine verschiedene sein wird, und dass aus ihrem Molekül einmal H_2 , das an-

dere Mal H_4 oder alle H_6 austreten können. — Im Beisein von einem Ueberschuss von Aetzkali wird aller Wasserstoff oxydirt und die Säuren zerfallen endlich in Krokonsäure. In einem anderen Falle trennen sich nur H_4 und es entstehen die Verbindungen der Carboxylsäure. — Im vorliegenden Falle, bei einer nur theilweisen Sättigung mit Kali wurde nur H_2 oxydirt und das entstandene Salz ist als die Verbindung einer Säure zu betrachten von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_{10}$, nämlich der Hydrocarboxylsäure, in welcher von den vier basischen Wasserstoffatomen nur zwei durch Kalium ersetzt sind.

Leider kann ich diese aus den anderen Thatsachen sich ergebende Betrachtung nur durch die Analyse dieses einzigen Salzes, welches übrigens mit der Berechnung nicht vollkommen übereinstimmt, unterstützen.

Bleisalze.

Versetzt man die wässrige oder weingeistige Lösung der Bihydrocarboxylsäure mit Bleizucker im Ueberschuss, so entsteht ein blauer Niederschlag, bleibt dagegen die Säure im Ueberschuss, so bildet sich ein dunkelrother, der beim Waschen violett und beim Trocknen endlich auch blau wird. Beide Salze sind in Wasser unlöslich. — Die im Vacuum getrockneten Salze geben nachstehende Resultate:

1) Blaues Bleisslz.

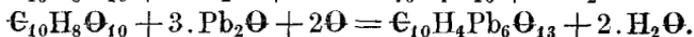
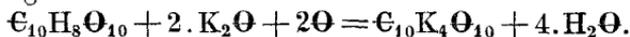
| | | Berechnet. | Gefunden. |
|----------|--------|------------|-----------|
| C_{10} | 120,0 | 11,37 | 11,50 |
| H_3 | 3,0 | 0,28 | 0,36 |
| Pb_7 | 724,5 | 68,64 | 67,57 |
| O_{13} | 208,0 | 19,71 | |
| | 1055,5 | 100,00 | |

2) Rothcs blaugewordenes Bleisalz.

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|----------|-----|------------|-----------|
| C_{10} | 120 | 12,59 | 12,25 |
| H_4 | 4 | 0,42 | 0,47 |
| Pb_6 | 621 | 65,16 | 65,94 |
| O_{13} | 208 | 21,83 | — |
| | 953 | 100,00 | |

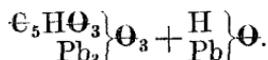
Die Salze sind also auch keine Verbindungen der Bihydrocarboxylsäure; ihre Bildung aus dieser erfolgte, wie

die der Kalisalze durch Zutritt von 2Θ nach folgenden Gleichungen:



Man sollte darnach glauben, dass die Bleisalze wie die Kalisalze Verbindungen der Carboxylsäure seien. Diess ist jedoch nicht der Fall. Bei dem Kalisalz ist der sämtliche Wasserstoff der Säure als Wasser ausgetreten, bei den Bleisalzen dagegen nur die Hälfte desselben. Die in den Bleisalzen zurückgebliebenen Elemente des Wassers nehmen an der Constitution derselben Antheil und lassen sich daher, wie ein in dieser Richtung vorgenommener Versuch lehrte, weder bei 100° C. noch bei 130° C. als Wasser trennen. Das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff kann darin auch nicht mehr dasselbe sein, wie es in den Carboxylsäuren und dem Kohlenoxydgas vorkommt, sondern es ist ein anderes geworden. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, dass die Carboxylsäure und ihre Verbindungen durch Aufnahme der Elemente des Wassers und Spaltung der Moleküle in Rhodizonsäure und deren Verbindungen übergehen. — Dieser Fall trat nun auch bei den Bleisalzen auf. Die zuerst entstandenen Verbindungen waren jedenfalls Salze der angewandten Bihydrocarboxylsäure. Durch Zutritt der 2 Moleküle Θ sind sie zuerst in Carboxylsäureverbindungen übergegangen und diese zerfielen unter Aufnahme der gebildeten $2.\text{H}_2\Theta$ in rhodizonsaure Salze.

Das rothe später blaugewordene Bleisalz muss als das neutrale $\left. \begin{matrix} \epsilon_5\text{H}\Theta_3 \\ \text{Pb}_3 \end{matrix} \right\} \Theta_3 + \text{H}_2\Theta$ und das blaue als ein basisches Salz der Rhodizonsäure betrachtet werden:



Diese Ansicht bekommt eine weitere Begründung durch die folgenden

Barytsalze.

Das Barytsalz der Bihydrocarboxylsäure ist gleichfalls wie das Kalisalz schwarz. Es entsteht, wie jenes, durch

Zusammenbringen der Lösung der Säure mit einem Ueberschuss von Barytwasser. Es kann nur bei Luftabschluss dargestellt werden und verändert sich bei Zutritt der Luft ebenso und zwar noch rascher als das Kalisalz; es wird nämlich roth, endlich gelb und in krokonsauren Baryt umgewandelt.

In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung entsteht kein schwarzer Niederschlag mehr; die entstandene Fällung ist gleich anfangs schon dunkelroth gefärbt.

Versetzt man dagegen die Lösung der Säure bloß mit Chlorbaryum, so bildet sich ein prachtvoll karminrothes Präcipitat, welches auch aus dem vorigen Salze erhalten werden kann durch Behandlung desselben mit Salzsäure.

Nach dem Trocknen haben die Salze an der Oberfläche gelbgrünen Metallglanz. — Lässt man den rothen Niederschlag auf einer Glasplatte eintrocknen, so erscheint das Glas bei auffallendem Lichte gelb metallisch glänzend, wie vergoldet; im durchfallenden Lichte dagegen prachtvoll karminroth gefärbt. — Im Beisein von Alkalien werden die Salze in Krokonsate zersetzt.

Ich habe nur die zwei letzten Salze untersucht. Das karminrothe enthält Chlorbaryum und ist ein Doppelsalz. Die Salze waren im Vacuum getrocknet.

1) Dunkelrother Niederschlag.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ba}_2\text{O}_7$, welcher folgende Werthe entsprechen:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------|-----|------------|-----------|
| C_5 | 60 | 19,17 | 19,02 |
| H_4 | 4 | 1,28 | 1,19 |
| Ba_2 | 112 | 43,77 | 44,38 |
| O_7 | 137 | 35,78 | — |
| | 313 | 100,00 | |

2) Karminrother Niederschlag, Doppelsalz.

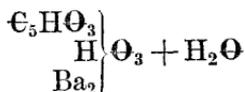
Den gefundenen Zahlen entspricht die Formel:



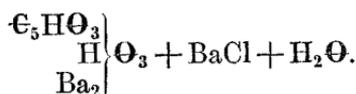
Diese verlangt in 100 Theilen.

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|-----------------|-------|------------|-----------|
| C ₅ | 60,0 | 13,79 | 13,67 |
| H ₆ | 6,0 | 1,38 | 1,28 |
| Ba ₃ | 205,5 | 47,24 | 47,45 |
| Cl | 35,5 | 8,16 | 8,81 |
| O ₈ | 128,0 | 29,43 | — |
| | 435,0 | 100,00 | |

Die berechnete Formel ist der einfachste Ausdruck der Zusammensetzung dieser zwei Salze; es ist auch ihr wahrer Ausdruck. Die Salze sind Verbindungen der Rhodizonsäure und entstanden auf dieselbe Weise aus der Bihydrocarboxylsäure, wie die vorstehenden Bleisalze, nämlich durch Zutreten von 2O und unter Aufnahme der gebildeten 2.H₂O Wasser. — Der vorerwähnte schwarze Niederschlag ist dagegen als das unveränderte Salz der Bihydrocarboxylsäure zu betrachten. Das dunkelrothe Salz ist:



und das karminrothe Doppelsalz ist eine Verbindung mit Chlorbaryum:



Will hat, wie bekannt, einige rhodizonsaure Salze untersucht, namentlich auch das Barytsalz analysirt und dieselben Resultate wie ich erhalten. Sein rhodizonsaurer Baryt hatte, im Vacuum getrocknet, dieselbe Zusammensetzung, wie das von mir untersuchte Salz und übrigens auch dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Die Resultate der Untersuchung der verschiedenen Salze geben die Belege für die Eingangs auseinandergesetzte theoretische Betrachtung über die Bildung, Veränderung und endlich Zersetzung derselben. Sie beruht auf Oxydation des Wasserstoffs der Hydrocarboxylsäuren und ist auch abhängig von der Aufnahme der Elemente des Wassers,

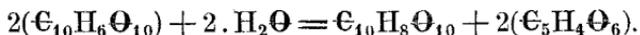
III. Hydrocarboxylsäure.

Diese Säure erhielt ich zufällig bei Gelegenheit der Darstellung der Bihydrocarboxylsäure aus einer schwarzen Masse, welche schon zum Theil verändert war. Die nach der vorn angegebenen Methode gewonnene weingeistige Lösung war in diesem Falle nicht päonien-, sondern kirschroth gefärbt. Beim Verdunsten des Weingeistes krystallisirten zuerst lange dunkelgefärbte Nadeln der Säure und dann erschienen Krystalle von Chlorkalium.

Aus Weingeist umkrystallisirt, stellt die Säure dunkelrothbraune bis schwarzbraune, lange Säulen dar. Unter dem Mikroskop erscheinen sie dunkelgranatroth gefärbt und brechen das Licht schwach grün und violett.

In Alkohol ist die Säure löslich, ihre Lösung ist kirschroth und reagirt sauer. Beim Abdampfen krystallisirt sie unverändert heraus. Durch Wasser wird sie momentan zersetzt. Bringt man auf ein Objectglas einige Krystalle der Säure, in ihre Nähe einen Tropfen Wasser und beobachtet den Vorgang durchs Mikroskop, so sieht man, sobald das Wasser die Krystalle nur berührt, alsogleich eine heftige Bewegung unter ihnen eintreten. Im nächsten Augenblick haben sie Form und Farbe verändert und sich in die holzgelben Prismen der Bihydrocarboxylsäure umgewandelt, d. h. man sieht augenblicklich Krystalle der Bihydrocarboxylsäure anschliessen. Die sie umgebende Flüssigkeit ist ungefärbt. Die Reaction ist so frappant, dass man im ersten Augenblick glauben möchte, die Berührung mit Wasser habe nur eine andere Molekularordnung der Substanz zur Folge gehabt. Wird der Versuch am Filtrum vorgenommen und die daselbst aufgesammelten Krystalle mit wenig Wasser in Berührung gebracht und dann ausgewaschen, so bleiben die schwarzen Krystalle reiner Bihydrocarboxylsäure auf diesen zurück. Das Filtrat ist ungefärbt, reagirt sauer, und beim Verdunsten krystallisiren aus demselben lange, platte, ungefärbte Prismen, welche sich auf den ersten Blick als Rhodizensäure erkennen lassen, und giebt auch mit Basen die Reactionen der vorhandenen Rhodizensäure. Die Hydrocarboxylsäure zerfällt also in

Berührung mit Wasser in Bihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure, welcher Vorgang nur nach folgender Gleichung stattfinden kann:



Von der Säure hatte ich eine so geringe Menge, dass ich damit nur die Verbrennung vornehmen, auf das Studium ihrer weiteren Eigenschaften aber, namentlich auf die Darstellung der Salze verzichten musste. Nach einem Versuch mit einer geringen Menge Säurelösung und Aetzkaliüberschuss scheint das neutrale Kalisalz roth zu sein.

0,278 Grm. der im Vacuum getrockneten Säure gaben 0,4294 Grm. Kohlensäure und 0,061 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_{10}$, wie folgt:

| | | Berechnet. Gefunden. | |
|-----------------|-----|----------------------|-------|
| C_{10} | 120 | 41,96 | 42,13 |
| H_6 | 6 | 2,10 | 2,44 |
| O_{10} | 160 | 55,94 | — |
| | 286 | 100,00 | |

IV. Carboxylsäure.

Die Carboxylsäure kenne ich nicht im freien Zustande sondern nur einige ihrer Salze. Diese bilden sich, wie wir vorn gesehen haben, aus den Verbindungen der Bi- und Trihydrocarboxylsäure durch Oxydation des Wasserstoffs, welcher als Wasser austritt. Die neutralen Salze sind daher wasserstofffrei, und in der Säure können auch nur die vier durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome vorkommen. Die Zusammensetzung der reinen Säure ergibt sich aus ihren Salzen = $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_{10}$. — Ich suchte die Säure aus dem rothen und dem krystallisirten grünen Kalisalz abzuscheiden, und da ich die eigenthümlichen Eigenschaften derselben nicht kannte und sie auch im Voraus nicht bestimmen konnte, so machte ich den Versuch mit den wässrigen Lösungen der genannten Salze, zersetzte sie durch Salzsäure und dampfte ab.

Die Lösung der Kalisalze ist bekanntlich dunkelrothgelb. Durch Zusatz der Säure verschwindet die Farbe der Lösung und sie wird vollkommen farblos. Beim Abdampfen krystallisiren dann lange, ungefärbte, rhombische Prismen heraus, welche jedoch keine Carboxylsäure, sondern

Rhodizonsäure sind. Die Säure lässt sich somit aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze nicht darstellen. Wenn sie von dem Kalium durch eine stärkere Säure abgeschieden wird, nimmt sie sogleich Wasser auf, das Molekül spaltet sich, und es entsteht aus ihr die Rhodizonsäure nach der Gleichung: $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_6)$.

Ich glaube, die Säure wird sich ohne Schwierigkeit darstellen lassen, wenn statt dem Wasser Alkohol verwendet wird. Ich konnte den Versuch nicht vornehmen, weil mir das Material nicht zu Gebote stand.

V. Rhodizonsäure.

Die Säure entsteht, wie ich soeben gezeigt, aus der Carboxylsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers und gleichzeitiger Spaltung des Moleküls. Sie krystallisirt aus der durch Salzsäure zersetzten Lösung des carboxylsauren Kalis in langen Prismen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist erhält man sie rein.

Sie unterscheidet sich schon im Aeusseren wesentlich von den früher angeführten Carboxylsäuren. Die Krystalle sind durchsichtig und vollkommen ungefärbt, hart und bilden mitunter $\frac{1}{2}$ Zoll oder darüber lange, platte, rhombische Prismen. Sie ist im Wasser und Alkohol leicht löslich und die Lösungen sind ungefärbt. Die wässrige Lösung hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich beim Erwärmen gelb zu färben und erlangt in der Kochhitze eine morgenrothe Farbe, wie sie der Lösung des sauren chromsauren Kalis zukommt. Beim Abkühlen verschwindet wieder allmählich diese Färbung und beim endlichen Erkalten erlangt die Lösung ihr farbloses Aussehen wieder. Die Farbenveränderung wiederholt sich mit derselben Lösung, so oft dieselbe erwärmt und wieder abgekühlt wird. Die weingeistige Lösung theilt diese Eigenschaft nur in geringem Grade und wird selbst beim Kochen nur etwas gelb gefärbt.

Die wässrige Lösung reagirt sauer. — Im Vacuum über Schwefelsäure bleibt die Säure unverändert. Durch Trocknen bei 100°C . verliert sie in Folge von Wasserverlust an Gewicht und die Krystalle werden schwarz. Höher erhitzt erweicht sie, bläht sich auf und zersetzt sich unter

Bildung einer kleinen Menge gelben, stark sauer reagirenden Sublimats; im Rückstand bleibt poröse Kohle, die am Platinblech vollständig verbrennt.

An der Luft wird sie bald verändert und erscheint zuerst schmutziggelb, dann braunroth. Die Haut färbt sie, ähnlich dem Jod, braun, wie die früheren Säuren. — Sie ist ein empfindliches Reagens auf Alkalien, namentlich auf Ammoniak. Die Veränderungen, welche die Säure in der Luft erleidet, rühren von dem Ammoniak derselben her. Tränkt man mit der Lösung feines Filtrirpapier, so erhält man ein sehr empfindliches Reagenspapier auf Ammoniak, welches noch dann die Anwesenheit desselben deutlich anzeigt, wenn die übrigen, auch empfindlichsten Papiere ohne Reaction bleiben. Es wird, je nach der Menge des Ammoniaks gelb, mehr oder weniger roth bis dunkelschwarzroth gefärbt.

Die Verbrennungen der Säure gaben nachstehende Resultate:

a) Bei 100° C. getrocknete schwarz gewordene Säure.

0,181 Grm. Säure gaben 0,248 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$, welche verlangt:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------|-----|------------|-----------|
| C_3 | 60 | 37,50 | 37,38 |
| H_4 | 4 | 2,50 | 2,76 |
| O_6 | 96 | 60,00 | — |
| | 160 | 100,00 | |

b) Im Vacuum getrocknete Säure.

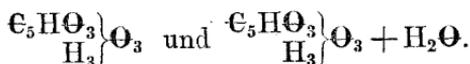
0,208 Grm. gaben 0,253 Grm. Kohlensäure und 0,060 Grm. Wasser.

Die Zahlen führen dagegen zu der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_7$, welche verlangt:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------|-----|------------|-----------|
| C_3 | 60 | 33,70 | 33,17 |
| H_6 | 6 | 3,37 | 3,21 |
| O_7 | 112 | 62,93 | — |
| | 178 | 100,00 | |

Nach den Ergebnissen der Analysen unterscheiden sich die Säuren durch einen verschiedenen Wassergehalt von

einander. Die ungefärbte enthält 1 Molekül Krystallwasser welches bei 100° C. entweicht. Durch diesen Wasserverlust wird sie schwarz. Ihre Formeln sind also:



Ich hatte nicht Material, um zu versuchen, ob bei einer höheren Temperatur noch ein Wasserverlust stattfindet und die Säure vielleicht wieder in Carboxylsäure übergehe.

Die Salze der Rhodizonsäure, namentlich ihre Zusammensetzung, kennen wir grösstentheils aus dem Vorangegangenen. Sie bilden sich aus den carboxylsauren Verbindungen durch Aufnahme der Elemente des Wassers und aus den hydro-, bihydro- und trihydrocarboxylsauren Salzen auf dieselbe Weise unter gleichzeitiger Oxydation des radicalen Wasserstoffes der Säuren und Spaltung des Moleküls. Sie entstehen aus den genannten Salzen auch überall da, wo diese mit Luft und Wasser in Berührung kommen und bilden [sich aus der ursprünglichen schwarzen Masse, dem Kaliumcarboxylkalium auf gleiche Weise.

Es ist vorn bei den Kalisalzen erwähnt worden, dass sich bei der Behandlung derselben mit Wasser in der Regel ein schwerlöslicheres kochenillrothes Pulver abscheidet. Dieses ist das Kalisalz der Rhodizonsäure. — Es wird aus der schwarzen Masse ebenfalls durch Behandlung mit Wasser erhalten und stellt jenes rothe Pulver dar, dessen Bildung zuerst von Berzelius und Gmelin beobachtet, von Heller abgeschieden und von Will bei der Untersuchung der rhodizonsauren Salze als Material verwendet wurde. — Mir gelang es nicht, dieses Kalisalz aus der schwarzen Masse in einem für die Analyse geeigneten Zustande abzuscheiden. Abgesehen davon, dass es, wie bei Will's Kalisalz, stets mehr oder weniger mechanisch beigemengte Kohle enthielt, war es niemals eine reine Kaliumverbindung, sondern enthielt immer nachweisbare Mengen von Eisen.

Reines rhodizonsaures Kali dürfte sich daher nur mittelst der Säure oder aus den Kalisalzen der Carboxylsäuren darstellen lassen. Ich hatte zu wenig Material um es be-

reiten zu können. Es zersetzt sich, namentlich in alkalischen Lösungen, ebenfalls in krokonsaures Kali, und nebenbei treten nachweisbare Mengen von oxalsaurem Kali auf.

Die Säure giebt vorzugsweise rothgefärbte Verbindungen. Das Silbersalz scheint nicht so leicht zersetzbar zu sein, wie die Silbersalze der früheren Säuren. Es ist ein dunkelrother Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint.

Aus der mir zu Gebote gestandenen Säure bereitete ich ein Bleisalz, indem ich die Lösung mit Ammoniak neutralisirte und mit Bleizucker fällte. Der dunkelrothe Niederschlag wurde ausgewaschen und im leeren Raume getrocknet, wobei er eine blaue Farbe annahm.

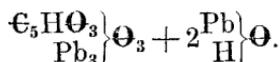
I. 0,416 Grm. Salz gaben 0,152 Grm. Bleioxyd und 0,161 Grm. Blei.

II. 0,8115 Grm. Salz gaben 0,251 Grm. Kohlensäure und 0,026 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $\text{C}_5\text{H}_3\text{Pb}_5\text{O}_8$ und verlangt in 100 Theilen:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------|-------|------------|-----------|
| C_5 | 60,0 | 8,47 | 8,44 |
| H_3 | 3,0 | 0,42 | 0,36 |
| Pb_5 | 517,5 | 73,05 | 73,01 |
| O_8 | 128,0 | 18,06 | — |
| | 708,5 | 100,00 | |

Darnach wäre das Salz ein basisches und müsste ausgedrückt werden durch:



VI. Oxy-carboxylsäure.

Wie bei den Carboxylsäuren bereits erwähnt, entsteht aus denselben durch Behandlung mit Salpetersäure eine ungefärbte schön krystallisirende Säure, welche sich übrigens auch durch Einwirkung anderer Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom etc. bildet. — Werden Krystalle von Bihydro- oder Trihydrocarboxylsäure mit Salpetersäure übergossen, so tritt eine heftige Reaction ein, es entwickelt sich unter Aufbrausen Stickoxydgas, die Krystalle verschwinden und

in kurzer Zeit erstarrt die vollkommen ungefärbte saure Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse. War die Salpetersäure verdünnt, so bilden sich erst beim Verdampfen im Vacuum Krystalle. — Behufs der Behandlung mit Chlor wird die Säure in einem Röhrchen mit Wasser übergossen und Chlorgas langsam eingeleitet. Die Säure löst sich nach und nach, ohne dass von den Krystallen aus eine Gasentwicklung stattfindet und es entsteht eine ungefärbte Flüssigkeit, aus der beim Abdampfen im Vacuum farblose Krystalle herausfallen. Ein blosses Waschen mit Wasser und Weingeist reicht hin, um die auf die eine oder die andere Weise entstandene Säure vollkommen rein zu erhalten. — Brom wirkt wie das Chlor auf die Säure ein. Werden die Krystalle mit Brom übergossen, so lösen sie sich ebenfalls ohne irgend eine bemerkenswerthe Erscheinung auf. Beim Verdampfen des Brom bilden sich Krystalle, die dem Aeusseren nach von jenen durch Chlor oder Salpetersäure entstandenen nicht zu unterscheiden sind.

Die Oxycarboxylsäure stellt ungefärbte, durchsichtige, harte Krystalle dar, welche mitunter in einer solchen Grösse anschliessen, dass sie mit blossem Auge näher bestimmt werden können. Sie bestehen aus schiefen rhombischen Prismen. — In ammoniakfreier Luft bleibt die Säure unverändert. Durch Trocknen bei 100° C. wird sie zersetzt, erlangt hierbei eine braunrothe Farbe und löst sich dann in Wasser zu einer kirschrothen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen Krystalle von Bihydrocarboxylsäure giebt. — Durch Erhitzen verknistern die Krystalle, werden dann gelb, braun, verkohlen und verbrennen ohne Rückstand. In einem Sublimirrohr bildet sich zuerst eine bedeutender Wasserbeschlag, die Krystalle verknistern, dann tritt Zersetzung unter Bildung eines kleinen Sublimates ein, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus gelben Krystallen besteht, welche sich gegen Ammoniak wie unveränderte Oxycarboxylsäure verhalten.

Im Alkohol und Aether ist die Säure nicht, im kalten Wasser sehr schwer löslich und die Lösung reagirt deshalb kaum merkbar sauer auf Lakmuspapier. In verdünnter Salpetersäure löst sie sich auf. Beim Behandeln mit

warmem Wasser wird sie gleichfalls wie bei 100° C. zersetzt. Macht man den Versuch in einem Röhrchen und übergiesst darin die Säure mit Wasser und erwärmt vorsichtig, so sieht man von den Krystallen aus einen Strom ungefärbter Gasblasen aufsteigen und die Säure sich in demselben Maasse lösen. Die Lösung ist roth, reagirt sauer und enthält Bihydrocarboxylsäure, welche beim Verdampfen mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften herauskrystallisirt. Die Umsetzung der Oxycarboxylsäure in die Säure, aus welcher sie entstanden ist, geht unter Gasentwicklung vor sich. Ich hatte zu wenig Säure, um das Gas untersuchen zu können, es kann jedoch nach der Vergleichung der Formeln beider Säuren nur Sauerstoff sein.

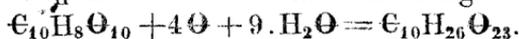
Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet. Die mit Salpetersäure bereitete Säure veränderte sich hierbei nicht, dagegen trat bei der mit Chlorgas erzeugten Säure die bemerkenswerthe Erscheinung auf, dass sie im Vacuum nach einiger Zeit eine gelbe Farbe annahm. An der Luft, schon während der kurzen Zeit des Wägens, verschwand schnell die gelbe Färbung und die Säure wurde wieder weiss. Diese Farbenänderung hatte keinen bemerkbaren Einfluss auf das absolute Gewicht der Substanz und doch kann sie nur von Wasserverlust und abermaliger Wasseraufnahme herrühren.

Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_{23}$ berechnen. Für die aus der Salpetersäure bereitete (IV.) würde die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_{25}$ besser stimmen:

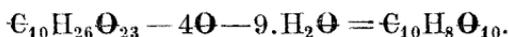
| | Berechnet. | | Gefunden. | | | |
|-----------------|------------|--------|-----------|-------|-------|-------|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| C_{10} | 120 | 23,34 | 23,19 | 23,44 | 22,91 | 23,33 |
| H_{26} | 26 | 5,06 | 5,01 | 5,17 | 5,28 | 5,55 |
| O_{23} | 368 | 71,60 | | | | |
| | 514 | 100,00 | | | | |

Die Analysen stammen von Säuren her, welche aus der Bihydrocarboxylsäure bereitet waren. Da die Oxycarboxylsäure, welche aus der Trihydrocarboxylsäure unter gleichen Erscheinungen entsteht, dieselbe Krystallform und überhaupt alle physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den analysirten Säuren gemein hat, so wäre nicht zu zweifeln, dass ihr auch dieselbe Zusammensetzung zukömmt.

Die gefundene Formel ist nur eine empirische; ich kann keine Analysen von Verbindungen anführen, welche sie bestätigen würden. Ihre Umsetzung jedoch in die Bihydrocarboxylsäure, aus der sie durch oxydirende Mittel entsteht und in welche sie beim Erwärmen unter Verlust eines ungefärbten Gases wieder zerfällt, berechtigt zu der Annahme von C_{10} in dem Molekül der Säure, und es ergibt sich ihre Bildung als Folge der Aufnahme von Wasser und Sauerstoff und ihre Zersetzung wieder durch den Verlust derselben Elemente nach der Gleichung:



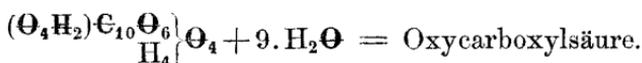
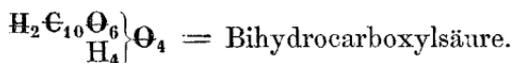
und



Es gelang mir nicht Salze der Oxycarboxylsäure darzustellen. Wie sich die Säure schon beim Erwärmen zersetzt, eben so leicht geht sie bei der Behandlung mit Basen in die Bihydrocarboxylsäure über. Mit Alkalien, welche wegen der Schwerlöslichkeit der Säure hiebei nur benützt werden können, entstehen schwarze Salze: Verbindungen der Bihydrocarboxylsäure mit allen denselben zukommenden Eigenschaften; sie werden nämlich an der Luft schnell roth und setzen sich bald in Krokodate um.

Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, die Basicität der Säure zu bestimmen. Ebenso wenig lässt sich eine Vorstellung über die Art der Anlagerung der zu ihrer Bildung aufgenommenen Atome von Sauerstoff und der Elemente des Wassers machen, um so mehr als ihre leichte Zersetzbarkeit nicht einmal den Versuch einer Bestimmung zulässt, ob das sämtliche gebundene Wasser oder nur ein Theil davon in der krystallisirten Säure als Krystallwasser vorkomme. Aus der leichten Zersetzbarkeit lässt sich nur schliessen, dass sowohl der Sauerstoff, als die Wasserelemente sehr lose gebunden sein müssen. Würde bei ihrer Zersetzung statt der Bihydrocarboxylsäure die Carboxylsäure resultiren, so könnte man sich vorstellen, dass der aufgenommene Sauerstoff zu dem Wasserstoff der Bihydrocarboxylsäure getreten sei und als Wasserstoffhyperoxyd den Platz des Wasserstoffs ersetzt habe, und das Wasser als Krystallwasser darin vorkomme, wodurch die Constitution der Bihydrocarboxylsäure nur

darin abweiche, dass der radicale Wasserstoff derselben durch Wasserstoffhyperoxyd ersetzt sei und zwar:



VII. Krokonsäure.

Die Krokonsäure ist ein Zersetzungsproduct der Carboxylsäuren und der rhodizonsauren Verbindungen. Sie entsteht einfach durch Spaltung des Moleküls der Carboxylsäure oder durch Austritt der Elemente des Wassers aus der Rhodizonsäure. Die Umwandlung der Verbindungen in Krokonate geht bei Luftzutritt und namentlich im Beisein von Alkalien rasch vor sich. Als Nebenproducte treten in der Regel geringe Mengen von Oxalsäure und einer braunen Substanz auf. Wir werden später sehen, dass sie von einer nebenhergehenden Oxydation der Krokonsäure herrühren.

Gleich im Beginn der Untersuchung über Carboxylsäuren entstand die Frage, ob das nie fehlende Zersetzungsproduct der Carboxylsäure-Verbindungen, die Krokonsäure nämlich, als Anhydrid gedacht, Wasserstoff enthalte oder nicht.

Zur Beantwortung dieser Frage stellte ich mir gleich Anfangs das krokonsaure Silber dar und führe dessen Analyse hier an. — Silbernitrat wurde mit krokonsaurem Kali gefällt. Der entstandene gelbe Niederschlag in kochendem Wasser gelöst und durch Abkühlen krystallisirt erhalten. Es stellte ein ziegelrothes glänzendes Krystallmehl dar, welches unter dem Mikroskope kleine dichroitische Krystalle zeigte, die in der Richtung der Hauptaxe violett, in der Richtung der Nebenaxen aber hyazinthroth erschienen. Sie gehören dem pyramidalen Systeme an (P.[P + ∞]).

I. 0,4763 Grm. im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0,2885 Grm. Silber.

II. 0,6713 Grm. desselben Salzes gaben 0,414 Grm. Kohlensäure und 0,005 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $\text{C}_5\text{Ag}_2\text{O}_5$ und diese verlangt in 100 Theilen:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------|-----|------------|-----------|
| C_5 | 60 | 16,85 | 16,82 |
| Ag_2 | 216 | 60,68 | 60,57 |
| O_5 | 80 | 22,47 | |
| | 356 | 100,00 | |

Nach der Analyse dieses Silbersalzes ergab sich die Antwort auf die Frage; die Krokonsäure wurde nämlich wasserstofffrei befunden.

Sie muss mit der Carboxylsäure eine gleiche procentische Zusammensetzung haben. Ihr Molekül = $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ ist jedoch halb so gross als jenes der Carboxylsäure = $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_{10}$ und die Säuren sind daher polymer.

Nachdem die Krokonsäure gleichsam $\frac{1}{2}$ Mol. der Carboxylsäure ist und 1 Mol. Carboxylsäure sich bei ihrer Umsetzung nur in Krokonsäure umwandelt, sich also in 2 Mol. Krokonsäure spaltet, und somit die erstere auch aus 2 Mol. Krokonsäure bestehend gedacht werden kann, so lag die Frage nahe, ob die eigenthümlichen Verhältnisse, welche die Carboxylsäure so ganz besonders auszeichnen, auch dem Spaltungsproduct der Krokonsäure zukommen oder nicht. Wir haben gezeigt, dass sich die Carboxylsäure hydriren und oxydiren lasse, und dass aus ihr Hydrocarboxylsäure und Oxycarboxylsäure entstehen. Die Frage war also die, ob die Krokonsäure, wie die Carboxylsäure in Hydrokrokonsäure und Oxykrokonsäure umgewandelt werden könne, und ob die Umwandlungsproducte mit jenen der Carboxylsäure analoge Eigenschaften haben. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche haben nun die aufgeworfene Frage bestätigt. Die Krokonsäure lässt sich in der That hydrogenisiren und oxydiren; die entstandenen Producte sind Säuren und haben analoge Eigenschaften mit den Hydrocarboxylsäuren und der Oxycarboxylsäure.

VIII. Hydrokrokonsäure.

L. Gmelin machte bei Gelegenheit der Bereitung der Krokonsäure die Beobachtung, dass sich die Säure aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff nicht darstellen lasse.

Er erhielt Flüssigkeiten, die sich an der Luft bräunten, beim Abdampfen Schwefel absetzten und keine Krokonsäure enthielten. Diese Beobachtung Gmelin's schien für meine obige Ansicht über die mögliche Hydrirung der Krokonsäure zu sprechen und ich suchte nun auf diesem Wege der Krokonsäure Wasserstoff einzuverleiben. Der Versuch gelang nicht, doch nur in sofern, als daraus keine reine, sondern eine schwefelhaltige Hydrokrokonsäure resultirte, welche ich später anführen will.

Ich wiederholte den Versuch und liess statt Schwefelwasserstoff Jodwasserstoff einwirken; dieser führte zum günstigen Resultate. Behandelt man krokonsaures Kali mit Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade, so löst sich das Kalisalz auf und kurz darauf sieht man die Reaction durch Ausscheidung von Jod und Bräunung der Flüssigkeit auftreten. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet und der Inhalt der Röhre dunkelbraun gefärbt, gleich einer Jodtinctur. Beim Eröffnen der Röhre entwickelt sich kein Gas. Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der Röhre in eine alkoholische Aetzkalkilösung gegossen. Es schied sich ein schmutzig rother Niederschlag ab; dieser wurde mit Weingeist gehörig ausgewaschen, dann in der geringsten nöthigen Menge heissen Wassers gelöst und die blutroth gefärbte neutrale Lösung in's Vacuum zur Krystallisation gestellt, worauf in kurzer Zeit dss Kalisalz der hydrirten Krokonsäure herauskrystallisirte. Nur die zuerst erhaltenen Krystalle waren reines hydrokrokonsaures Kali, die späteren Krystallisationen erschienen schon mit krokonsaurem Kali untermengt.

Das Kalisalz krystallisirt in kermesrothen Nadeln, welche das Licht blau und violett reflectiren, sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser leicht löslich sind; die Lösung ist vollkommen neutral und hat eine rothgelbe, im concentrirten Zustande blutrothe Farbe. Beim Stehen an der Luft tritt bald Zersetzung ein, die Farbe wird nach und nach blässer und in demselben Maasse krystallisirt krokonsaures Kali heraus. Bei vollkommener Zersetzung nimmt die Salzlauge eine schwach alkalische Reaction und bräunliche Färbung

an. Nebenbei sieht man auch kleine Mengen ungefärbter Krystalle auftreten, welche die Reaction auf Oxalsäure geben. Beim Stehen an der Luft wird also das hydrokrokonsaure Kali zersetzt. Die Producte dieser Zersetzung sind krokonsaures Kali, schwach alkalische Reaction und ein brauner Rückstand. Es treten also unter denselben Erscheinungen dieselben Producte auf, wie bei der Zersetzung der Kaliumverbindungen der Carboxylsäuren. Diess bestätigt das früher Gesagte, nämlich, dass die Oxalsäure kein Spaltungsproduct ist, sondern von einer nebenhergehenden theilweisen Oxydation der Krokonsäure herrührt.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit lässt sich das Kalisalz ohne grossen Verlust nicht umkrystallisiren.

Die besprochene Zersetzung geht im Beisein von Alkalien rascher vor sich. Erwärmt man eine Lösung des Salzes unter Zusatz von etwas Kalilauge, so verliert sie schnell ihre rothe Farbe, wird gelb und es scheiden sich Krystalle von krokokonsaurem Kali ab. — Vom krokonsauren Kali ist das Salz durch seine rothe Farbe, namentlich die seiner Lösung, welche blutroth erscheint, und seine leichte Löslichkeit in Wasser verschieden.

Durch Zersetzung des Kalisalzes mit einer Säure und Ausziehen mit Aetherweingeist erhält man eine gelbgefärbte Lösung der Hydrokrokonsäure, welche beim Verdunsten auf einem Uhrglas als ein gelbbrauner mit Krystallen durchsetzter klebriger Rückstand zurückbleibt. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und von stark-saurer Reaction. Wegen Mangel an Material konnte ich mich mit der Reindarstellung der Säure nicht befassen und auch ihre Eigenschaften nicht studiren. Sie wird voraussichtlich wie das Kalisalz analoge Eigenschaften mit der Bihydrocarboxylsäure haben. Sie repräsentirt ihr halbes Molekül und muss mit ihr polymer sein.

Die Salze der Hydrokrokonsäure sind alle mehr oder weniger roth gefärbt und jene der Alkalien leicht in Wasser löslich. Das Ammoniak- und Natronsalz krystallisiren wie das Kalisalz in kermesrothen Nadeln. Das Silbersalz erscheint als schmutzig rother Niederschlag, der sich schnell

reducirt. Im Beisein von Aetzkali oder auch von Säuren werden die Salze bald in Krokonsate zersetzt.

Kalisalz.

Das nach der früheren Angabe krystallisirte Kalisalz wurde bei 100° C. getrocknet ohne dass es eine Veränderung erlitt, höchstens wurden die Krystalle an der Oberfläche etwas matt.

Die Analysen führen zu der Formel: $\text{C}_5\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_5$. Dieser entspricht in 100 Theilen:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------|-------|------------|-----------|
| C_5 | 60,0 | 27,22 | 27,02 |
| H_2 | 2,0 | 0,91 | 1,13 |
| K_2 | 78,4 | 35,57 | 25,16 |
| O_5 | 80,0 | 36,30 | |
| | <hr/> | <hr/> | |
| | 220,4 | 100,00 | |

Barytsalz.

Das Barytsalz wurde aus der mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung des Kalisalzes durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten. Es stellt einen schön päonienrothen Niederschlag dar, welcher unter dem Mikroskop aus dunkelrothen nicht näher bestimmbarern Krystallen besteht. In Wasser ist das Salz fast unlöslich, ebenso in Essigsäure; in Salzsäure löst es sich dagegen leicht auf. Die Lösung zersetzt sich kaum merkbar und erst nach längerem Stehen; beim Erhitzen wird sie dagegen schnell zersetzt, wird trübe, und in kurzer Zeit fallen gelbe Krystalle von krokonsaurem Baryt heraus. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° C. getrocknet und bildet dann ein schwarzrothes Pulver.

Die Analysen führten zur Formel: $\text{C}_5\text{H}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$, welche in 100 Theilen verlangt:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------|-------|------------|-----------|
| C_5 | 60 | 21,51 | 21,25 |
| H_2 | 2 | 0,72 | 0,76 |
| Ba_2 | 137 | 49,10 | 48,40 |
| O_5 | 80 | 28,67 | |
| | <hr/> | <hr/> | |
| | 279 | 100,00 | |

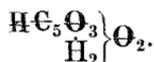
Bleisalz.

Das Bleisalz ist ebenfalls ein rother Niederschlag und wurde wie die Barytverbindung durch Fällen mit essigsau-rem Blei erhalten und bei 100° C. getrocknet, Es reichte nur zur Bleibestimmung hin.

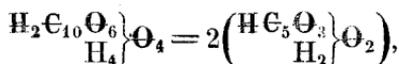
0,3048 Grm. gaben 0,263 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 58,95 Proc. Blei.

Die Formel $\text{C}_5\text{H}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ fordert 59,31 p.C. Blei. Dar-nach wäre das Bleisalz so, wie das Kali- und Barytsalz zu-sammengesetzt.

Aus der Untersuchung der vorstehenden Salze ergibt sich die Zusammensetzung der Säure = $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5$. Sie be-stätigt die Reaction ihrer Entstehung und die oben ausge-sprochene Vermuthung über die Möglichkeit der Hydrü-rung der Krokonsäure. — Die Säure ist von der Krokonsäure nur durch ein Mol. H_2 verschieden und als eine hy-drürte Krokonsäure zu betrachten. Der addirte Wasserstoff muss in der Säure auf gleiche Weise gebunden sein und dieselbe Stellung im Molekül einnehmen, wie in den Hydro-carboxylsäuren; er ist ebenso beweglich und oxydirt sich gleich leicht bei Luftzutritt im Beisein von Kali (wodurch die Säure wieder in Krokonsäure übergeht), wie der radicale Wasserstoff der Hydrocarboxylsäuren; sie ist also gleich den Hydrocarboxylsäuren typisch auszudrücken durch:



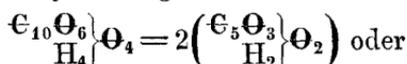
Von der Bihydrocarboxylsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass das Mol. der ersteren Säure doppelt so gross ist und es ist denkbar, dass sich die ihr polymere Bihycarb-oxylsäure unter Umständen geradezu in Hydrokrokonsäure spalten könne:



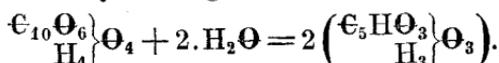
ebenso wie die Carboxylsäure in 2 Mol. Krokonsäure zerfällt. Diese Betrachtung über die Spaltung der Carboxylsäure in Krokonsäure und der Bihydrocarboxylsäure in Hydrokrokonsäure, führt uns auf die Vermuthung der möglichen Existenz einer auch hydrürten Rhodizonsäure. Die Krokonsäure und

die Rhodizonsäure sind beide Spaltungsproducte der Carboxylsäure, nur unter verschiedenen Umständen entstanden. Die Krokonsäure lässt sich, wie wir nachgewiesen, hydrüren, und entspricht dem halben Mol. Bihydrocarboxylsäure. Liesen wir nun die Bihydrocarboxylsäure unter jenen Verhältnissen sich spalten, unter welchen die Carboxylsäure in Rhodizonsäure übergeht, so müsste dann die hydrürte Rhodizonsäure als Spaltungsergebnis hervorgehen, und zwar:

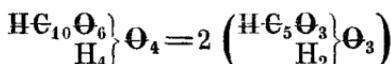
Carboxylsäure giebt Krokonsäure:



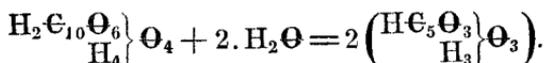
Carboxylsäure giebt Rhodizonsäure:



Der Bihydrocarboxylsäure entspricht die Hydrokrokonsäure.



Der Bihydrocarboxylsäure entspricht die Hydrhodizonsäure:



Wir hätten dann 3 Reihen von Säuren, und zwar: Carboxyl-, Krokonsäure- und Rhodizonsäuren, welche unter einander und mit der ursprünglichen Kohlenoxydkalium-Verbindung im genetischen Zusammenhange ständen.

Ich kann die Hydrürung der Rhodizonsäure, wie ich es bei der Krokonsäure gethan, durch das Experiment weder nachweisen, noch verneinen, weil mir das Material zu den Versuchen abgeht. Doch kann ich einige Momente anführen, die für die mögliche Existenz der Hydrhodizonsäure sprechen könnten. Aus dem carboxylsauren Kali, welches roth ist, entsteht bei der Behandlung mit Wasser unter Aufnahme der Elemente desselben rhodizonsaures Kali und scheidet sich als ein schwerlösliches kermesrothes Pulver ab. Das bihydrocarboxylsaure Kali = $H_2\epsilon_{10}K_4\Theta_{10}$ ist ein schwarzer aus Krystallen bestehender Niederschlag, der durch Oxydation an der Luft Wasserstoff verliert, roth wird

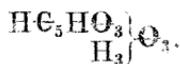
und sich in carboxylsaurer Kali = $\text{C}_{10}\text{K}_4\text{O}_{10}$ umwandelt. Versetzt man den schwarzen Niederschlag, ohne ihn an die Luft zu bringen, mit Wasser, so wird er ebenfalls und zwar augenblicklich roth und es scheidet sich bei einer gewissen Wassermenge ebenfalls ein noch schwer löslicheres Salz ab, dessen Farbe auch dunkler als jene des rhodizonsauren Kali's ist. Diese momentane Röthung kann nicht die Folge einer Oxydation sein und muss nur der Einwirkung des Wassers zugeschrieben werden; und es ist daher nach dem Vorhergehenden immerhin möglich, dass in diesem Falle aus dem bihydrocarboxylsaurer Kali auf analoge Weise hydrhodizonsaurer Kali entstehe, wie aus dem carboxylsaurer Kali das rhodizonsaure.

Ich kann hier die Analyse von zwei Säuren anführen, deren Ergebnisse zu der Zusammensetzung dieser hypothetischen Hydrhodizonsäure führen. Ich lege indessen keinen vollen Werth darauf, weil ich mich der Umstände nicht mehr recht zu erinnern weiss, unter welchen ich die Säuren erhalten habe und auch ihre Eigenschaften nicht genau studiren konnte. — Es waren die ersten Säuren, welche ich aus der schwarzen Masse beim Beginn meiner Versuche behufs der Darstellung der damals noch problematischen Rhodizonsäure erhalten habe. Sie waren von verschiedenen Bereitungen genommen und aus Alkohol umkrystallisirt, hatten auch eine schwarze Farbe, waren matt und ihre Krystalle sehr klein, nicht bestimmbar. Ihr Aeusseres ähnelte ganz dem der bei 100° C. getrockneten und schwarz gewordenen Rhodizonsäure.

Den bei der Analyse erhaltenen Zahlen entspricht die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$. Für 100 Theile:

| | | Berechnet. | Gefunden. | |
|--------------|-----|------------|-----------|-------|
| | | | I. | II. |
| C_5 | 60 | 37,04 | 37,25 | 37,42 |
| H_6 | 6 | 3,70 | 2,82 | 3,63 |
| O_6 | 96 | 59,26 | | |
| <hr/> | | <hr/> | | |
| | 162 | 100,00 | | |

Der Hydrhodizonsäure würde folgende Formel zukommen:



Da nun diese Säuren, indem sie von verschiedenen Bereitungen stammen, nicht leicht als Gemenge angenommen werden können, so muss man der Wahrscheinlichkeit Raum geben, dass sie, wenn man sie nicht etwa als Bihydrocarboxylsäure mit Krystallwasser = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ ansehen wollte, was eben auch nicht gut angeht, die in der Reihe fehlende Hydrodizonsäure darstellen.

Wir haben im Vorhergehenden die Hydrürung der Krokonsäure nachgewiesen und jene der Rhodizonsäure wahrscheinlich gemacht. — Durch additionelles Zutreten hat die Krokonsäure ein Mol. H_2 aufgenommen. Unwillkürlich drängt sich hier die Frage auf, ob die Krokonsäure nicht ähnlich, wie die Carboxylsäuren ein zweites und drittes Mol. Wasserstoff aufzunehmen die Fähigkeit besitze. Die Theorie spricht nicht dafür. — Diese Fähigkeit der Krokonsäure Wasserstoff aufzunehmen, ist als eine Eigenschaft der Carboxylsäure zu betrachten, welche auf die zwei halben Mol. ihres Spaltungsproductes mit übergegangen ist. — Nur die Bihydrocarboxylsäure ist in zwei gleiche Theile spaltbar, nämlich in zwei Mol. Hydrokrokonsäure. Die Spaltung der Hydro- und Trihydrocarboxylsäure in zwei gleiche Mol. ist nicht möglich und desshalb die Existenz anderer Hydrokrokonsäuren nicht wahrscheinlich, umsomehr, als die beiden Säuren bei den bekannten Reactionen immer und leicht in die Bihydrocarboxylsäure übergehen.

IX. Hydrothiokrokonsäure.

Die Krokonsäure lässt sich, wie ich Eingangs bei der Hydrokrokonsäure bemerkte, auch durch Schwefelwasserstoff hydrüren. Diese Reaction begleitete jedoch noch ein anderer Process. Es wird nämlich, wie der Versuch zeigt, unter Fällung von Schwefel Wasserstoff aufgenommen, nebenbei aber noch der typische Sauerstoff der Säure durch Schwefel ausgetauscht. — Der Versuch wurde mit dem Bleisalz, der Säure und dem sauren Kalisalz (krokonsaures Kali und Schwefelsäure) vorgenommen. Die Zersetzung des Bleisalzes erfolgt sehr schwer, und man muss einige Tage Schwefelwasserstoff einleiten, bevor nur ein kleiner Theil zersetzt ist.

Ich erhielt bei dem einen und dem andern Versuch nach hinlänglicher Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine von suspendirtem Schwefel milchig getrübe, gelbliche Flüssigkeit. Nach der Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes und Absetzen des Schwefels wurde filtrirt. Das saure Filtrat war nun rothgelb gefärbt, reagirte nicht auf Schwefel, setzte aber beim Stehen an der Luft immer noch Schwefel ab. Es wurde im Wasserbade abgedampft, wobei sich abermals Schwefel ausschied. Der Abdampfrückstand wurde dann in Wasser gelöst, neuerdings abgedampft und zur Krystallisation hingestellt. Es bildeten sich nun wenige, kleine, gelbgefärbte Krystalle und die Flüssigkeit trocknete endlich zu einer rothgelben gummiartigen Masse ein. Diese, nämlich die aus dem Bleisalz gewonnene, stellte meine Hydrothiokrokonsäure dar, welche ich zu den weiteren Versuchen verwendete.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen sind rothgelb und reagiren stark sauer. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, in granatrothen Nadeln krystallisirende Salze, deren wässrige Lösungen dunkelgelbroth und im concentrirten Zustande, ähnlich den hydrokrokonsauren Alkalien, fast blutroth erscheinen. Mit andern Metallen entstehen rothgefärbte im Wasser theils schwer lösliche, theils ganz unlösliche Verbindungen. Sie besitzen äusserlich viele Aehnlichkeit mit den Salzen der Hydrokrokonsäure und sind eben so leicht wie diese schon durch Umkrystallisiren zersetzbar. Ein Silbersalz ist nicht darstellbar. Es zersetzt sich gleich nach seiner Bildung und wird vom entstandenen Schwefelsilber schwarz. Bei der Behandlung mit Aetzkalkien wird den Salzen der Schwefel leicht entzogen und sie setzen sich dabei in Krokonate um. Sie geben keine Reaction auf Schwefel. Erst nach dem Erwärmen mit etwas Aetzkali lässt sich der Schwefel durch Bleisalze oder Nitroprusidnatrium leicht nachweisen.

Da ich wenig Material hatte, so konnte ich nur einige Salze darstellen. Das Ammoniak- und Kalisalz, welche in schönen langen, dunkelgranatrothen, das Licht grün, blau und violet reflectirenden rhombischen Säulen krystallisiren, erhielt ich nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand.

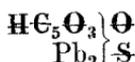
Beide Präparate waren theilweise zersetzt und mit krockonsauren Salzen untermengt.

Mit essigsauerm Bleioxyd entstehen rothe Niederschläge. Das zur Analyse verwendete Bleisalz wurde erhalten durch Fällung der wässerigen Lösung mit Bleizucker. Es war ein in Wasser unlöslicher dunkelrother Niederschlag, welcher bei 100° C. getrocknet ein schwarzrothes Pulver gab.

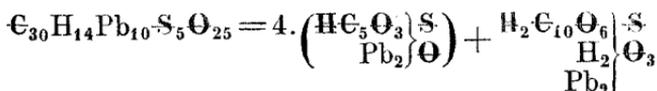
Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_5\text{H}_2\text{Pb}_2\text{S}\text{O}_4$, welche fordert:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---------------|-----|------------|-----------|
| C_5 | 60 | 16,44 | 16,54 |
| H_2 | 2 | 0,44 | 0,78 |
| Pb_2 | 207 | 56,71 | 57,30 |
| S | 32 | 8,77 | 8,31 |
| O_4 | 64 | 17,53 | |
| | 365 | 100,00 | |

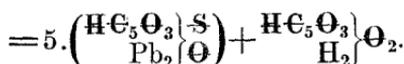
Das Bleisalz muss consequent mit der Hydrokrockonsäure, von der sich die Hydrothiokrockonsäure in der Stellung der Atome nicht typisch unterscheiden wird, wie folgt geschrieben werden:



Die Abweichung des braunrothen Bleisalzes von diesem Salze wird ersichtlich, wenn man es folgendermassen ausdrückt durch:



oder was dasselbe ist:



Die zu dem Bleisalze verwendete Säure hat also bereits theilweise Schwefel verloren und mit dem Bleisalz wäre somit Hydrokrockonsäure in Verbindung. Aehnliche Verhältnisse fand ich bei dem Barytsalze.

Barytsalz.

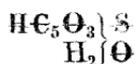
Mit der Säure habe ich zwei Barytverbindungen darzustellen versucht, eine saure orange gefärbte und eine neu-

trale rothe. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Chlorbaryum versetzt; es entstand ein leicht orangegeletter krystallinischer Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt. Nun entstand ein schmutzig dunkelrother Niederschlag.

Die Salze sind im Wasser etwas löslich und zwar das orangegeletter leichter als das rothe. Die kochend heisse Auflösung des rothen Salzes scheidet beim Abdampfen dunkel braunroth gefärbte warzenförmige Krystalle ab. In Salzsäure lösen sich beide Salze leicht auf.

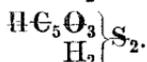
Bestimmungen des Baryts und Schwefels zeigen, dass der orangegeletter Niederschlag wirklich ein saures Salz ist. Das Barytsalz, nach der dem sauren Salze zukommenden Formel = $\text{C}_5\text{H}_3\text{Ba}\cdot\text{S}\cdot\text{O}_4$ fordert 30,11 Proc. Baryum. Der Versuch gab 30,11, also denselben Procentengehalt.

Die analytischen Resultate des rothen Salzes weisen dagegen auf eine bereits zersetzte Verbindung hin, die in der Formel: $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{Ba}_9\cdot\text{S}_4\text{O}_{26}$, welche 8,33 S und 40,45 Ba verlangt, einen ähnlichen Ausdruck für die Veränderung des Salzes fände, wie das braunrothe Bleisalz. Es ist darnach offenbar, dass sich der Schwefel in Verbindung mit Baryum aus dem Salze getrennt habe. Bedenkt man, wie leicht die hydrothiokrokonsauren Verbindungen an der Luft unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden, dass sie sich ferner ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren lassen und ihnen durch Alkalien der Schwefel leicht entzogen werden kann, so wird uns die abweichende Zusammensetzung des Baryt- und des einen Bleisalzes nicht auffallen und bei der Aufstellung der Formel der Hydrothiokrokonsäure nicht beirren. Diese ist = $\text{C}_5\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{O}_4$ und muss, da sie alle Eigenschaften der Hydrokrokonsäure im gewissen Maasse theilt, auch typisch, wie diese durch:



ausgedrückt werden. Sie unterscheidet sich also von der Hydrokrokonsäure nur dadurch, dass die Hälfte des typischen Sauerstoffes durch ein Aequivalent des Schwefel ersetzt ist.

Aus den Erscheinungen, die sich bei der Bereitung der Säure darbieten, lässt sich der Schluss ziehen, dass ausser dieser noch eine zweite geschwefelte Hydrokrokonsäure existire, worin beide typischen Θ_2 durch Schwefel ersetzt sind.



Sie muss in der mit Schwefelwasserstoff behandelten ursprünglichen Flüssigkeit enthalten sein. Es ist oben gesagt, dass die Flüssigkeit, wenn sie keine Spur Schwefelwasserstoffes mehr enthält und auch ein anderweitig gelöster Schwefel darin nicht nachweisbar ist, beim Stehen an der Luft und Abdampfen doch noch Schwefel absetzt.

Dieser Schwefel musste offenbar mit der Säure in Verbindung gewesen sein zu Hydrobithiokrokonsäure, da nach seinem Abscheiden die Flüssigkeit Hydrothiokrokonsäure enthielt und das dieser Säure entsprechende Bleisalz gab.

Mir fehlte es an Material, um die Arbeit in dieser Richtung zu verfolgen und auch noch zu versuchen, Thiokrokonsäuren darzustellen, für deren Existenz ein Versuch mit Schwefelalkalien sprach.

X. Oxykrokonsäure*).

Da mir die Hydrürung der Krokonsäure gelang und hiermit ihre Analogie mit der Carboxylsäure nach einer Richtung hin nachgewiesen war, so erschien es nunmehr als wahrscheinlich, dass sich auch eine der Oxycarboxylsäure entsprechende Oxykrokonsäure werde darstellen lassen, und dass die Krokonsäure auch in dieser Beziehung die Uebereinstimmung theilen wird. Mich leitete bei den Versuchen,

*) Die Entstehung der Oxykrokonsäure aus der Krokonsäure ist mittlerweile durch Will, Annal. der Chem. und Pharm. CXVIII. 2. Heft, unter dem Namen Leukonsäure bekannt geworden. Ohne an ein Prioritätsrecht nur im mindesten zu denken, will ich hier bloss bemerken, dass einige Jahre vor der Publication Will's die Oxykrokonsäure mir und Herrn Prof. Redtenbacher, dem ich die bezüglichen Mittheilungen von Zeit zu Zeit über diese Arbeit machte, bekannt war, und ich über die Ergebnisse der Arbeit bereits im Jahre 1856 bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Wien in der dritten Sitzung der Section für Chemie meinen Vortrag gehalten habe.

wie es auch bei Will's Arbeit der Fall war, die Beobachtung Gmelin's, dass sich eine Lösung von krokonsaurem Kali durch Chlor, und unter Entwicklung von Stickoxydgas durch Salpetersäure vollständig entfärben lasse, und ich stellte mir theils mit Salpetersäure, theils mittelst Einwirkung von Chlorgas das Material zu meinen Versuchen gerade so dar, wie es Will gethan. Meine Beobachtungen stimmen auch mit seinen überein.

Das endliche Resultat war ein dicker ungefärbter Syrup, den ich mittelst wiederholtem Lösen im Wasser und neuerlichem Abdampfen bis auf Spuren von Chlorkalium befreite. Beim Verbrennen am Platinblech blieben auch nur Spuren fixer Bestandtheile zurück. Dieser ungefärbte Syrup stellte nun die gesuchte Oxykrokonsäure dar. Sie ist in Aether und Alkohol unlöslich, dagegen leicht löslich in kaltem und warmem Wasser und ihre Reaction ist stark sauer. Es scheint, dass die Säure in Krystallen nicht darstellbar ist; mir gelang es wenigstens nicht und ich erhielt statt der Krystalle immer nur weisse gummiartig eingetrocknete Massen. Bei 100° C. verändert sich die Säure nicht, höher erhitzt, wird sie anfänglich gelb dann braun, verbrennt und hinterlässt nur Spuren alkalisch reagirenden Rückstandes.

Durch reducirende Mittel, z. B. Zink, Schwefelwasserstoff wird die Säure zersetzt und geht über in Krokonsäure. Bei der Behandlung mit Zinkmetall in der Wärme entsteht eine röthlichgelbe Flüssigkeit, in welcher sich Hydrokrokonsäure neben gebildeten hydrokrokonsaurem Zink befindet. Durch Schwefelwasserstoff wird die ungefärbte Lösung der Oxykrokonsäure unter Fällung von Schwefel ebenfalls gelb und enthält dann Hydrothiokrokonsäure. Beim Neutralisiren derselben mit Ammoniak schießt das schön krystallisirte granatrothe Ammoniaksalz an. Versetzt man die Oxykrokonsäure mit Schwefelammonium, so löst sich der zuerst entstandene weisse Niederschlag des Ammoniaksalzes derselben zu einer gelben Flüssigkeit, die nach einer Weile zu Krystallen von krokonsaurem Ammoniak erstarrt.

Die Säure verbindet sich mit Basen und giebt weisse oder blassgelb gefärbte Salze (Niederschläge), deren Farbe

viel lichter ist, als jene der Krokonate. Sie sind sehr unbeständig und werden schon beim Erhitzen zersetzt. Namentlich rasch geht diese Zersetzung im Beisein von Aetzkali vor sich. Ihre blassgelbe Farbe verändert sich hierbei in das feuerige Gelb der Krokonate und sie setzen sich in der That in krokonsaure Salze um.

Aus diesem Grunde lässt sich mit Kali nur das von Will untersuchte Kalisalz darstellen, welches sich aus Lösungen der Säure durch Aetzkali oder kohlen-saures Kali als weisser Niederschlag abscheidet und unter dem Mikroskop betrachtet, durchwegs aus kleinen Kugeln besteht.

Wird die Lösung der Säure mit Kali vollständig neutralisirt und endlich übersättigt, so zeigt sich der auch von Will beobachtete Farbenwechsel und die Flüssigkeit bleibt zuletzt grüngelb gefärbt. Beim ruhigen Stehen scheidet sich daraus ein schwarzer Niederschlag ab und die überstehende Flüssigkeit hat nun die gelbe Farbe einer Lösung von krokonsaurem Kali angenommen. Beim Abdampfen krystallisirt auch krokonsaures Kali mit allen charakteristischen Eigenschaften heraus. Dieses lässt sich nämlich wieder mit Salpetersäure oder Chlor oxydiren und vollständig entfärben und geht bei neuerlicher Behandlung mit Kali unter denselben Erscheinungen wieder in krokonsaures Kali über.

Der bei der Umsetzung abgeschiedene Niederschlag ist vollkommen schwarz; abfiltrirt und mit Wasser behandelt, wird er roth und giebt endlich ein gelbrothes Filtrat, welches sich gleich einer Lösung von rhodizonsaurem Kali verhält.

In der von dem krokonsauren Kali abgeschiedenen Mutterlauge finden sich noch geringe Mengen von Oxalsäure und eines ungefärbten krystallisirbaren Kalisalzes, welches mit Kalk-, Baryt-, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge gibt. Das Kalksalz ist in Essigsäure löslich.

Der nebenbei sich abscheidende schwarze Niederschlag, welcher die Eigenschaften des aus der Bihydrocarboxylsäure entstandenen Kalisalzes zeigt, und wofür ich ihn auch halte, bildet eine nur kleine Menge, ebenso die Oxalsäure und das ungefärbte Kalisalz der unbekanntenen Säure. Sie sind insgesamt Producte eines nebenhergehenden durch den freierwerdenden Sauerstoff eingeleiteten Processes.

Durch Behandlung mit Kali wird also aus der Oxykrokonsäure die Krokonsäure regenerirt unter einer die Reaction begleitenden Erscheinung, welche auf den nahen Zusammenhang dieser Säure mit den Carboxylsäuren hinweist und zeigt, dass die Zurückführung der Krokonsäure auch in die Muttersubstanz, in eine der Carboxylsäuren möglich ist. — Ist der Process einmal näher studirt, so wird man auf diesem Wege aus der Krokonsäure die Carboxylsäuren vielleicht darstellen können.

Behufs der Ermittlung der Zusammensetzung der Säure versuchte ich, da ich die letztere nicht in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande bekommen konnte, die Darstellung mehrerer Salze, namentlich das Baryt-, Blei- und Silbersalz. Diese hatte jedoch wegen der leichten Zersetzbarkeit der Salze ihre Schwierigkeiten.

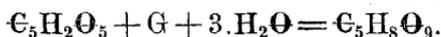
Das Silbersalz zersetzte sich gleich nach seiner Bildung und war dann ein braunrother, aus krokonsaurem Salz und metallischem Silber bestehender Niederschlag. Das Barytsalz entstand durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser oder durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Chlorbaryum. Es war ein gelblich weisser, in verdünnter Salzsäure leicht löslicher Niederschlag. Wurde derselbe mit der Flüssigkeit, aus der er sich abschied, allein oder mit Zusatz von Aetzkali gekocht, so färbte er sich citronengelb, verlor hierbei seine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, und stellte dann krokonsauren Baryt dar. Ich erhielt auch einigemal Barytsalze, welche sich beim Kochen unter Auftreten einer sauren Reaction zersetzten, ohne dabei gelb zu werden und in krokonsauren Baryt überzugehen. — Auch das Zersetzungsproduct, ein gelatinöser Niederschlag färbte sich beim Erwärmen mit Kalilauge nicht mehr gelb. Ich untersuchte mehrere dieser Niederschläge von verschiedenen Bereitungen und erhielt keinerlei übereinstimmende Resultate, wesshalb ich sie hier auch nicht anführe.

Das unten analysirte Bleisalz wurde durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Bleizucker erhalten. Es war ein blassgelblicher Niederschlag, welcher auch die vorne besprochenen Eigenschaften der

Salze, jedoch nur in geringerem Maasse an sich trug. Es wurde im Vacuum getrocknet und gab bei der Analyse:

| | Berechnet. | | Gefunden: |
|---------------|------------|--------|-----------|
| C_5 | 60,0 | 11,55 | 11,38 |
| H_5 | 5,0 | 0,96 | 1,16 |
| Pb_3 | 310,5 | 59,77 | 60,14 |
| O_9 | 144,0 | 27,72 | |
| | 519,5 | 100,00 | |

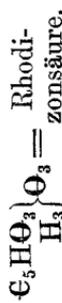
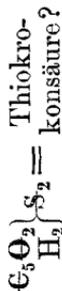
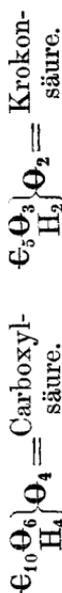
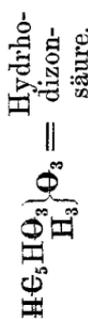
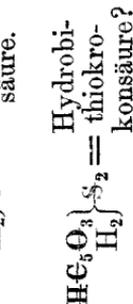
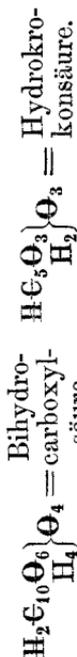
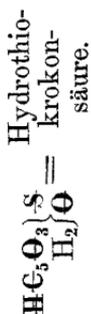
Nach der Analyse dieses Bleisalzes würde der Oxykrokonsäure die Zusammensetzung: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_9$, wie sie auch Will gefundene hat, zukommen, und sie würde analog der Oxycarboxylsäure durch Aufnahme von Sauerstoff und der Elemente des Wassers aus der Krokonsäure entstehen:



Da sich jedoch das Bleisalz (wie die übrigen Salze dieser Säure) ohne Zersetzung bei höherer Temperatur nicht behandeln lassen und sich desshalb auch nicht sicherstellen lässt, ob darin nicht ein Theil des Wasserstoffes und Sauerstoffes zu Wasser gebunden vorkomme, so kann auch über die wahre Formel der Oxykrokonsäure eben so wie über jene der Oxycarboxylsäure, vorläufig kein sicheres Urtheil gefällt werden; eben so wenig kann mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, dass sie eine dreibasische Säure sei, wofür sie Will ansieht und wofür er auch triftige Belege anführt. In der That würde auch das hier untersuchte Bleisalz für die dreibasische Natur der Säure sprechen. Es ist jedoch immerhin möglich, dass dieselbe eine basische Verbindung ist. Ich machte bei der Zersetzung der Salze der Oxykrokonsäure, namentlich bei Baryt-, Kalk- und Kalisalz die Beobachtung, dass, nach welcher Methode sie auch dargestellt wurden, nach der Zersetzung und Umwandlung derselben in Krokonate die Flüssigkeiten stets eine saure Reaction annehmen, was offenbar bei drei Atomen gebundener alkalischer Base nicht stattfinden könnte; es sollte im Gegentheile eine alkalische Reaction auftreten. Ist jedoch die Säure wirklich dreibasisch, wofür namentlich das Barytsalz Will's spräche, dann müsste, der Analogie zufolge die Oxycarboxylsäure sechsbasisch sein. — Uebrigens hatte ich zu wenig Material, um alle diese Verhältnisse genauer erörtern zu können.

Aus dem Kohlenoxydkalium = $\text{K}_3\text{C}_{10}\text{O}_6\text{K}_4\text{O}_4$ gehen hervor:

die Carboxylsäuren ihnen entsprechende Krokonsäuren und Rhodizonsäuren.



In dieses Schema wären noch einzureihen: die Oxycarboxylsäure = $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_{23}$ und die Oxykro-
 konsäure = $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_9$. Zur Vermischung ihres Entstehens und Zerfallens durch Aufnahme und Abgabe
 von O und H_2O will ich ihnen folgenden Ausdruck geben, ohne jedoch damit den Begriff einer che-
 mischen Formel zu verbinden:

