

XXXIX.

Ueber Ratanhin und seine Verbindungen.

Von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl,

Docenten für Chemie an der Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. 60. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, October 1869.)

In einer (in dies. Journ. 106, 116 enthaltenen) Abhandlung: „Ueber einen Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis* (Fr. Allem)“, habe ich nachgewiesen, dass das aus dem Harze dieser Pflanze von Peckolt erhaltene „Angelin“ mit dem von Ruge*) im käuflichen amerikanischen Ratanhiaextracte aufgefundenene Ratanhin identisch sei. Obwohl die damals beigebrachten Belege mehr als hinreichend für die Sicherstellung der Identität beider Körper gewesen sein dürften, unternahm ich es dennoch, mit dem mir noch zu Gebote stehenden Materiale weitere Versuche anzustellen, bei denen ich zunächst eine genauere Untersuchung der wichtigeren Verbindungen des Ratanhins im Auge hatte. Da die Resultate dieser meiner Arbeiten nicht nur eine Reihe weiterer Bestätigungen für die Identität des Angelins mit dem Ratanhin, soweit dieses von Ruge untersucht wurde, enthalten, sondern auch zur Kenntniss neuer Verbindungen dieses interessanten Körpers geführt haben, so glaube ich durch die Mittheilung derselben keinen unwillkommenen Beitrag zur Naturgeschichte des Ratanhins zu liefern.

Verhalten des Ratanhins gegen Basen.

Wie bereits durch die Untersuchungen Ruge's bekannt geworden, und auch schon in meiner oben citirten Abhandlung besprochen, vermag sich das Ratanhin mit Leichtigkeit mit stärkeren Basen zu vereinigen. Ich habe nun das aus dem Peckolt'schen Angelin gewonnene Ratanhin dazu benutzt, mehrere Verbindungen desselben mit den Basen darzustellen und dieselben zu untersuchen.

*) Dies. Journ. 96, 106.

Ratanhin-Ammoniak. Ratanhin löst sich mit Leichtigkeit in Aetzammoniak zu einer farblosen stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf. Aus der heiss bereiteten Lösung scheidet sich, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Ammon verwendet wurde, beim Erkalten ein grosser Theil des Ratanhins in kleinen büschelförmig vereinigten Krystallnadeln aus. Die rückständige Flüssigkeit enthält Ratanhin und Ammoniak in wechselnden Verhältnissen, deren Grösse von dem Grade der Abkühlung abhängt, welche die Lösung erfahren hat. Ich fand in keinem Falle ein Verhältniss, welches dem der Formeln, $C_{10}H_{13}NO_3, NH_3$ oder $C_{10}H_{13}NO_3, 2NH_3$, nahe gekommen wäre, stets war die Menge des in der Lösung enthaltenen Ammons grösser als es eine dieser Formeln verlangt hätte. So fand ich in einer auf $+ 18^\circ$ C. abgekühlten Flüssigkeit das Verhältniss von Ratanhin zum Ammoniak nahezu der Formel, $C_{10}H_{13}NO_3 + 14NH_3$, entsprechend, in einer auf 10° C. abgekühlten ein einer Formel, $C_{10}H_{13}NO_3 + 16NH_3$, in einer auf 0° C. abgekühlten ein einer Formel, $C_{10}H_{13}NO_3 + 19NH_3$, nahezu entsprechendes Verhältniss. Beim Abdampfen, sei es bei höherer Temperatur, sei es ohne Temperaturerhöhung im Vacuum, hinterlässt diese Lösung stets reines, völlig ammonfreies Ratanhin. Trocken es Ratanhin nimmt in einer Atmosphäre trockenen Ammoniakgases nicht an Gewicht zu, ebensowenig erleidet es unter Einwirkung feuchten Ammoniakgases eine wesentliche Gewichtsvermehrung. Eine Ratanhin-Ammoniak-Verbindung von fester Form existirt sonach nicht, aber es ist gleich unwahrscheinlich, dass eine solche etwa bloss in Lösungen bestehende Verbindung existire, und es dürfte demnach ausser allen Zweifel gestellt sein, dass sich Ammoniak überhaupt nicht in festen Verhältnissen mit Ratanhin zu verbinden vermag.

Ratanhin-Kalium, Ratanhin-Natrium. Beim Behandeln von Ratanhin mit Kali- oder Natronlauge löst sich dasselbe schon in der Kälte leicht zu einer farblosen völlig klaren Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten im Vacuum amorphe leicht feucht werdende Massen von Ratanhin-Kalium oder Ratanhin-Natrium. Dieselben sind an der Luft zerfliesslich, in Alkohol

zum Theil löslich, durch Aetheralkohol schwer zersetzbar; Kohlensäure, in die Auflösung der Salze eingeleitet, scheidet daraus unter Bildung von doppeltkohlensauren Salzen Ratanhin ab. Die völlige Ausscheidung des Ratanhins erfolgt erst, nachdem der gesammte Kali- oder Natrongehalt der Flüssigkeit gänzlich in doppeltkohlensaures Salz verwandelt ist. Wird die erhaltene Lösung des doppeltkohlensauren Alkalis mit dem ausgeschiedenen Ratanhin nun wieder zum Sieden erhitzt, so löst sich dieses unter Kohlensäure-Entwicklung wieder völlig auf. Neutrale kohlensaure Alkalien vermögen das Ratanhin ebenfalls mit Leichtigkeit aufzulösen, ohne hierbei Kohlensäure abzugeben. Es wurde sowohl die Kalium- als auch die Natriumverbindung analysirt. Die zu analysirenden Verbindungen wurden durch Erwärmen von Ratanhin mit einer zur Lösung voraussichtlich nicht zureichenden Menge der Alkalilauge, Erkalten lassen der erhaltenen Lösung und möglichst rasches Verdampfen, der von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Ratanhin getrennten Flüssigkeit, im Vacuum, dargestellt. Die Analyse beider Verbindungen wurde, da die grosse Neigung derselben Feuchtigkeit anzuziehen eine Wägung illusorisch machte, in indirecter Weise ausgeführt. Es wurde zu diesem Ende ein Theil der im Vacuum getrockneten Substanz in Wasser gelöst und die klare Lösung in zwei genau gleiche Theile getheilt. In der einen Hälfte der Lösung wurde durch Versetzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, Eindampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes (unter endlichem Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniumoxyd), der gesammte Kali- beziehungsweise Natrongehalt in schwefelsaures Salz verwandelt, welches gewogen und aus der gefundenen Menge desselben der Kali- oder Natrongehalt berechnet wurde. Die andere Hälfte der Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse versetzt, im Wasserbade verdampft und der Abdampfrückstand bei 110° C. getrocknet und gewogen. Um eine Controle zu ermöglichen, wurde zum Ueberflusse in dem getrockneten Gemenge des Chlormetalls mit dem chlorwasserstoffsäuren Ratanhin der Chlorgehalt bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen liess sich mit ziemlicher

Sicherheit das Mengenverhältniss des Ratanhins zum Alkalimetall berechnen. Ich erhielt folgende Zahlen:

Hälfte a) der Lösung des Ratanhin-Kaliums lieferte 0,245 Grm., schwefelsaures Kali = 0,109 Grm. Kalium.

Hälfte b) derselben Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt lieferte 0,5314 Grm. des bei 110° C. getrockneten Gemenges von Chlorkalium und chlorwasserstoffsauem Ratanhin. Dieses lieferte bei der Chlorbestimmung 0,6 Grm. Chlorsilber, was einem Chlorgehalte von 0,148344 Grm. entspricht. Zieht man von diesem Gesamtchlorgehalte die 0,0988 Grm. betragende, dem aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechneten Kaliumgehalte entsprechende Chlormenge ab, so erübrigen 0,049544 Grm. Chlor gleich 0,051 Grm. Chlorwasserstoffsäure, welche dem vorhandenen chlorwasserstoffsauen Ratanhin angehören. Die Menge des in dem Salzgemenge enthaltenen Ratanhins berechnet sich sonach zu 0,2727 Grm. und das Verhältniss dieses zum Kalium ist also = $0,2727 : 0,109$, d. i. = $100 : 39,97$. Diese Zahlen führen zu der Formel, $C_{10}H_{11}Ka_2NO_3$, welche ein Verhältniss = $100 : 40,11$ verlangt. In derselben Weise wurde in einer anderen Partie der Kaliumverbindung ein Verhältniss von 100 Ratanhin zu 38,79 Kalium gefunden.

Als ich in ganz ähnlicher Weise bei der Analyse der, der Kaliumverbindung analog dargestellten Natriumverbindung verfuhr, erhielt ich Zahlen, die gleichfalls ziemlich gut mit der Formel, $C_{10}H_{11}Na_2NO_3$, übereinstimmten. So fand ich in einer Partie der Verbindung das Verhältniss von Ratanhin zu Natrium = $100 : 23,02$, in einer zweiten Partie = $100 : 22,74$, während die Formel ein Verhältniss = $100 : 23,58$ erfordert. Da der, so etwas zu hoch gefundene Ratanhinge halt sich leicht daraus erklärt, dass bei der Darstellung der Verbindungen unter Anwendung eines Ueberschusses von Ratanhin höchst wahrscheinlich ein Antheil dieses, im freien Zustande gelöst, in der Flüssigkeit enthalten gewesen sein dürfte, so möchte wohl kaum an der Existenz von Verbindungen, denen obige Formeln zukommen, zu zweifeln sein. Andere Verbindungen des Ratanhins mit geringerem Metallge-

halt, etwa den Formeln, $C_{10}H_{12}KaNO_3$ und $C_{10}H_{12}NaNO_3$, entsprechend zusammengesetzt, darzustellen, gelang mir nicht, und als ich eine Lösung von Kalihydrat mässig verdünnt mit einem bedeutenden Ueberschusse von Ratanhin längere Zeit auf einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhielt, resultirte eine Flüssigkeit, welche bei einigem Stehen in der Kälte einen grossen Theil Ratanhin ausschied, während sich in der nunmehr abfiltrirten Lösung ein Salz nachweisen liess, das einen wenig höheren Ratanhingehalt zeigte, als ihn die Formel, $C_{10}H_{11}Ka_2NO_3$, fordert. Ebenso wenig gelang es mir auf demselben Wege eine metallärmere Natriumverbindung des Ratanhins zu erhalten, und ich bin sonach geneigt anzunehmen, dass Verbindungen des Ratanhins mit weniger als zwei Atomen Alkalimetall, wenn sie existiren, vielleicht nur in der Siedhitze bestehen und beim Erkalten ihrer Lösungen unter Abscheidung von Ratanhin in die Verbindungen mit zwei Atomen Metall übergehen.

Ratanhin-Baryum, Ratanhin-Strontium, Ratanhin-Calcium, Ratanhin-Magnesium. Gleich den Metallen der Alkalien vermögen auch die Metalle der alkalischen Erden sich mit Ratanhin zu verbinden. Eine selbst verdünnte Barythydratlösung nimmt schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen reichliche Mengen von Ratanhin auf. Die erhaltene Lösung ist farblos und reagirt stark alkalisch. Aus einer warm bereiteten Lösung von Ratanhin in Barytwasser scheidet sich beim Erkalten ebenfalls ein Theil des Ratanhins wieder aus, dasselbe hält jedoch hartnäckig eine geringe Menge (nicht über 3—5 p.C.) Baryt zurück, die sich ihm nur durch längeres Waschen entziehen lässt. In der erkalteten Lösung findet sich nunmehr eine Baryumverbindung des Ratanhins, die sich selbst bei noch so starker Concentration der Lösung nicht ausscheidet. Beim vollkommenen Verdampfen der Flüssigkeit, das am besten im Vacuum über Schwefelsäure geschieht, hinterbleibt sie endlich als eine gummiähnliche, schwach gelb gefärbte Masse ohne Spur von Krystallisation. Sie ist leicht zu einem weissen wenig hygroskopischen Pulver zerreiblich. Im Wasser ist dieselbe äusserst

leicht zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich, die rasch Ratanhin abzuscheiden beginnt. Alkohol vermag dagegen kaum eine Lösung zu bewerkstelligen, wohl aber führt er bald eine Zersetzung herbei. An der Luft nimmt die Verbindung leicht Kohlensäure auf und geht endlich in ein Gemenge von kohlensaurem Baryt und Ratanhin über. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher schon durch den Kohlensäuregehalt der Luft eine solche Zersetzung herbeigeführt werden kann, muss man beim Abdampfen von Lösungen dieser Verbindung, für einen möglichst vollkommenen Ausschluss der Luft Sorge tragen. Behufs der Verwendung zur Analyse wurde die Verbindung auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Eine Partie derselben wurde durch mehrtägige Digestion von Ratanhin mit einer gesättigten Barythydratlösung in der Kälte, Abfiltriren der erhaltenen Lösung und Abdampfen derselben im Vacuum gewonnen. Eine zweite Partie stellte ich durch Kochen von mässig verdünntem Barytwasser mit überschüssigem Ratanhin dar. Die siedend heisse Lösung wurde abfiltrirt und zwei Tage lang in einem wohl verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Das während dieser Zeit abgeschiedene Ratanhin wurde durch neuerliche Filtration entfernt, und die so erhaltene Lösung gleichfalls im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Keine der beiden Substanzen zeigte unter dem Mikroskope auch nur Spuren von Krystallisation.

Die Analyse ergab Zahlen, welche bezüglich beider, aus verschiedenen Darstellungsweisen herstammender Verbindungen, zu der Formel, $C_{10}H_{11}BaNO_3 + 4aq$, führen. Die bei 100^0 C. getrocknete Substanz ist demnach $C_{10}H_{11}BaNO_3$, entspricht also derselben Formel, zu welcher auch Ruge bei seiner Analyse der Lösung des Ratanhins in Barytwasser gelangt ist.

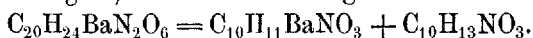
		Ber.	Gef.	
$C_{10}H_{11}BaNO_3$	330	90,20	—	—
4aq	36	9,80	9,65	9,45
	366	100,00		

			Gef.	
			I.	II.
C ₁₀	120	36,36	36,40	37,40
H ₁₁	11	3,33	3,37	3,59
N	14	4,26	—	—
O ₃	48	14,54	—	—
Ba	137	41,51	40,80	39,15
		330	100,00	

Die Abweichungen der gefundenen gegen die theoretischen Werthe finden ihre Erklärung auch hier wieder in dem Umstande, dass eine geringe Quantität des Ratanhins in freiem Zustande in die Lösung übergeht und also das Barytsalz begleitet und verunreinigt.

Die Existenz einer anderen, baryumärmeren Verbindung des Ratanhins, vermochte ich trotz wiederholter in dieser Richtung angestellter Versuche nicht nachzuweisen. Wie bereits aus den Ergebnissen der obigen Analyse hervorgeht, resultirt selbst beim Behandeln eines überschüssigen Ratanhin-Quantums mit Barytwasser, endlich auch die baryumreichere Verbindung. Allerdings löst sich bei Siedhitze eine grössere Quantität des Ratanhins auf, als der vorhandenen Barytmenge entspricht, indess scheidet sich beim Erkalten wieder ein erheblicher Antheil desselben aus und die Lösung enthält nunmehr, wie die Analyse der Substanz II erweist, nur die Verbindung $C_{10}H_{11}BaNO_3$. Ratanhin zerlegt, wenn es mit in Wasser aufgeschlammtem kohlelsauren Baryumoxyd längere Zeit hindurch zum Sieden erhitzt wird, dieses endlich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung einer schwach alkalisch reagirenden Lösung. Es lag die Vermuthung nahe, dass sich vielleicht unter diesen Umständen eine baryumärmere Verbindung erhalten liesse. Indess bestätigte das Ergebniss der Analyse einer so dargestellten Verbindung diese Vermuthung nicht. Ich fand in derselben einen Baryumgehalt von 37,75 p.C., eine Zahl, die der Formel, $C_{10}H_{11}BaNO_3$, unendlich näher steht als einer anderen. Wahrscheinlich ist, dass auch die der Formel, $C_{20}H_{22}Ba_2N_2O_6$, entsprechende Verbindung, wenn sie, was sich wohl annehmen lässt, überhaupt besteht, nur in der Siedhitze der Flüssigkeit vorhanden ist und beim Erkalten ihrer Lösung, unter

Abscheidung von Ratanhin, in die Verbindung mit einem Atom Baryum übergeht, nach der Gleichung:



Ganz analog dem Verhalten des Ratanhins gegen Barythydrat und kohlen-saures Baryumoxyd, ist auch das gegen die betreffenden Verbindungen des Strontiums, Calciums und Magnesiums. Auch mit diesen Metallen gelang es mir nur je eine Verbindung des Ratanhins darzustellen.

Das *Ratanhin-Strontium*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SrNO}_3 + 4\text{aq}$, lässt sich sehr leicht durch Sättigen einer Strontianhydratlösung mit Ratanhin bei mässiger Temperaturerhöhung erhalten. Die, von dem auch hier wieder beim Erkalten sich ausscheidenden Ratanhin, abfiltrirte Lösung trocknet beim Verdampfen im Vacuum zu einer dem Ratanhin-Baryum völlig ähnlichen, amorphen Masse ein. Den Strontiumgehalt der bei 100°C . getrockneten Verbindung, welche bei dieser Temperatur 4 At. Wasser abgibt, fand ich bei zwei, in ähnlicher Weise wie bei der Baryumverbindung ausgeführten Bestimmungen, einmal zu 30,31 p.C., ein zweites Mal zu 29,87 p.C., während die obige Formel, für die bei 100°C . getrocknete Verbindung, einen Strontiumgehalt von 31,31 p.C. erheischt.

Das *Ratanhin-Calcium*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CaNO}_3 + (\text{aq} ?)$, erhielt ich als eine im Wasser äusserst leicht lösliche und ziemlich hygroskopische, amorphe Masse, von gleichfalls stark alkalischer Reaction durch Digeriren von Ratanhin mit Kalkwasser in gelinder Wärme, Abfiltriren der Lösung von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Ratanhin und Verdampfen der etwas schleimigen Flüssigkeit im Vacuum. Eine Bestimmung des Calciumgehalts in der bei 100°C . getrockneten Verbindung, welche bei dieser Temperatur, wenn einmal im Vacuum getrocknet, nicht wesentlich an Gewicht verliert, lieferte von 0,721 Grm. Substanz 0,301 Grm. kohlen-sauren Kalk (in bekannter Weise durch Glühen des aus der Lösung gefällten oxalsauen Calciumoxyds erhalten), was einem Calciumgehalte von 16,64 p.C. entspricht, während die obige Formel 17,16 p.C. Calcium fordert.

Behufs der Darstellung der Magnesiumverbindung verfuhr ich in der Weise, dass ich eine bei Siedhitze gesättigte

wässrige Ratanhinlösung mit feuchtem Magnesiumoxydhydrat durch längere Zeit zum Sieden erhitzte, während ich für Ersatz des verdunstenden Wassers Sorge trug. Nach mehrstündigem Sieden resultirte eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche von dem ungelöst gebliebenen Magnesiumoxydhydrat abfiltrirt und im Vacuum verdampft wurde.

In dem Maasse, als die Flüssigkeit concentrirter wurde, schied sich aus derselben ein Haufwerk kleiner Kryställchen aus, die sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen als fast völlig aschenfreies Ratanhin erwiesen. Der Rest der Flüssigkeit trocknete endlich zu einer weissen völlig amorphen Masse ein. Die Analyse dieser Substanz erwies einen Magnesiumgehalt, welcher dem aus der Formel $C_{10}H_{11}MgNO_3$ berechneten ziemlich nahe kam. 0,316 Grm. der bei 100° C. ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz, lieferten nach dem vollkommenen Einäschern eine Quantität von 0,0508 Grm. Magnesiumoxyd, was einem Gehalte von 9,62 p.C. an Magnesium entspricht, während die obige Formel 11,06 p.C. Magnesium fordert.

Von Verbindungen des Ratanhins mit anderen Metallen versuchte ich eine mit Aluminium-, eine mit Eisen- und eine mit Blei darzustellen, ohne dass es mir indess gelungen wäre Verbindungen mit diesen Metallen von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dagegen gelang es, eine wohl charakterisirbare Silberverbindung zu erhalten. Zur Darstellung derselben folgte ich dem von Städeler für die Herstellung der Silberverbindungen des Tyrosins angewandten Verfahren. Eine gesättigte Lösung von Ratanhin in Ammoniak wurde portionenweise zu einer mässig concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt, und zwar so lange, als diese eben noch keinen deutlichen Geruch nach Ammon zeigte. Ich erhielt in dieser Weise einen schwerpulverigen, weissen Niederschlag, der unter dem Mikroskope gesehen, als aus langen spiessigen Kryställchen bestehend sich erwies. In kaltem Wasser ist derselbe äusserst schwer löslich, mit Wasser erwärmt, löst sich ein Theil desselben auf, während der Rest durch Einfluss der Temperaturerhöhung zersetzt, in Folge

der Ausscheidung von Silberoxyd eine braune Färbung anzunehmen beginnt. Ammon sowie Salpetersäure lösen selbst im verdünnten Zustande die Verbindung mit Leichtigkeit auf. Die Lösung in Ammon erscheint anfangs völlig klar, trübt sich aber bald in Folge einer eintretenden Ausscheidung metallischen Silbers. Auf 110° C. erwärmt, erleidet die Verbindung keine wesentliche Veränderung, über diese Temperatur hinaus, färbt sie sich braun und verglimmt endlich ziemlich rasch, ein Gemenge von Kohlen Silber und einer schwammigen Kohle hinterlassend, das bei fortgesetztem Glühen unter Zutritt der Luft endlich in reines Silber verwandelt werden kann.

Zur Analyse wurde die lufttrockene, völlig weiss gebliebene Substanz zunächst bei einer Temperatur von 105° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, wobei sie weder eine Farbenveränderung, noch einen merkbaren Gewichtsverlust erlitt. Da, wie eine qualitative Analyse derselben ergab, keine Verunreinigung mit Ammon oder mit Salpetersäure zugegen war, so wurde neben der Elementaranalyse lediglich eine Silberbestimmung ausgeführt.

Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{11}Ag_2NO_3$.

		Ber.	Gef.
C ₁₀	120	29,34	30,17
H ₁₁	11	2,69	2,99
Ag ₂	216	52,81	51,25
N	14	3,42	—
O ₃	48	11,74	—
	409	100,00	

Diese Verbindung weicht von der von Städeler erhaltenen analogen Tyrosinverbindung von der Formel $C_9H_9Ag_2NO_3 + 2aq.$ wesentlich darin ab, dass sie kein Wasser enthält. Der etwas zu hoch gefundene Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff spricht im Vereine mit dem niedriger gefundenen Silbergehalte dafür, dass der Verbindung eine geringe Quantität einer anderen, silberärmeren Verbindung oder freien Ratanhins beigemischt gewesen sei. Diese Annahme gewinnt durch das Ergebniss meiner weiteren Versuche an Wahrscheinlichkeit. Als ich nämlich, mit dem Plane umgehend, die Darstellung einer, dem von Städeler erhaltenen krystal-

linischen Tyrosinsilber analogen, Ratanhinverbindung zu versuchen, die von dem oben beschriebenen weissen Niederschlage der Verbindung $C_{10}H_{11}Ag_2NO_3$ abfiltrirte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, noch weiter mit ammoniakalischer Ratanhinlösung versetzte, erhielt ich neuerlich einen weissen, diesmal jedoch nicht so schwer pulverigen Niederschlag, der sich im Wasser etwas leichter löslich erwies, als dies bei dem erst erhaltenen der Fall war. Unter dem Mikroskope gesehen, erschien derselbe als ein deutliches Gemenge von zweierlei verschiedenen Kryställchen, deren einzelne mir mit den, bei der erst erhaltenen Silberverbindung beobachteten, Aehnlichkeit zu haben schienen. Wegen Mangel an Substanz, und ich verfüge leider nicht über eine genügende Menge reinen Ratanhins, um den Versuch noch einmal anstellen zu können, musste ich mich damit begnügen, lediglich den Silbergehalt dieser Verbindung zu bestimmen.

Ich erhielt folgende Resultate: 0,1395 Grm. Substanz, welche bei 100° C. im Kohlensäureströme getrocknet, nichts an Gewicht verloren, hinterliessen nach anhaltendem Glühen im Porcellantiegel 0,052 Grm. metallischen Silbers, und 0,1545 Grm. Substanz desgleichen 0,0575 Grm. metallischen Silbers, was für die erste Bestimmung einem Silbergehalte von 37,26, für die zweite von 37,22 p.C. entspricht; ein Gehalt, welcher mit einer allerdings nicht erklärten Differenz von 1,5 p.C. am ehestens auf die Formel $C_{10}H_{12}AgNO_3$ passt, der ein Silbergehalt von 35,76 p.C. entspricht. Trotz dieser vielleicht nur zufälligen Annäherung, der durch den Versuch ermittelten Zahlen an die aus der Formel berechneten, und trotz der Wahrscheinlichkeit, mit welcher, bei der Existenz einer Silberverbindung des Tyrosins von obiger Formel, auch die einer ähnlichen Ratanhinverbindung angenommen werden könnte, möchte ich doch, ehe weitere Versuche angestellt sind, die Existenz einer Ratanhinsilberverbindung von obiger Formel nur mit Vorbehalt angenommen haben, wobei ich namentlich auf die Thatsache Gewicht lege, dass, wie bereits im Vorhergehenden erwähnt, sich die analysirte Substanz bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge von zweierlei verschiedenen Kryställchen erwiesen hatte. Als ich die von

diesem zweiten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, die nun schon deutlich ammoniakalisch roch, vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte, blieb sie anfangs völlig klar und erst nach längerem Stehen schied sich aus derselben ein ziemlich voluminöses, aus feinen, zu kleinen Büschelchen vereinigten Krystallnadeln bestehendes Sediment ab, das sich bei der Analyse als nahezu reines, nur Spuren von Silber enthaltendes Ratanhin erwies. Da die neutrale Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe ausgeschieden hatte, noch reichlich Silbernitrat in Lösung enthielt, so ergibt sich hieraus, dass eine Ratanhinsilberverbindung von der Formel $C_{10}H_{12}AgNO_3$, wenn sie existirt, unter jenen Verhältnissen, unter welchen die analoge Tyrosinverbindung erhalten wird, nicht entstehe.

Verhalten des Ratanhins gegen Säuren.

Durch die Untersuchungen Ruge's sowie durch meine bezüglichen Arbeiten, ist bereits nachgewiesen, dass sich das Ratanhin mit stärkeren Mineralsäuren leicht, zu meist ziemlich beständigen Verbindungen zu vereinigen vermöge, ohne jedoch gleichzeitig die Fähigkeit zu besitzen, die Reaction der Säure aufzuheben. Bemerkenswerth ist, dass lediglich stärkere Mineralsäuren sich mit dem Ratanhin zu verbinden vermögen, während Verbindungen desselben mit selbst den stärksten organischen Säuren, entweder nicht existiren, oder doch sehr unbeständiger Natur sind. So vermögen zwar Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure, die ich sämmtlich auf ihr Verhalten gegen Ratanhin untersuchte, schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen Ratanhin aufzulösen, aber alle diese Lösungen scheiden, wenn bei höherer Temperatur bereitet, schon beim Erkalten, oder doch bei nachfolgender Concentration, den grössten Theil des gelösten Ratanhins in Form der bekannten büschelförmigen Krystallgruppen, unverändert ab. Beim vollkommenen Verdampfen hinterlassen sie entweder, wenn die Säure eine flüchtige war, reines Ratanhin, oder bei Gegenwart einer nicht flüchtigen Säure, ein Gemenge von Ratanhin-freien Krystallen dieser mit reinem Ratanhin. Die Lösungen des Ratanhins in Säuren, seien es organische oder Mineralsäuren, werden durch

mässigen Alkoholzusatz nicht getrübt, wird hingegen eine grössere Quantität von Alkohol zugefügt, so beginnt nach kurzer Zeit die Flüssigkeit sich zu trüben, und es erfolgt endlich eine fast vollständige Ausscheidung des Ratanhins, die namentlich auf Zusatz von Aether wesentlich beschleunigt werden kann. Dass durch vorsichtige Neutralisation der sauer reagirenden Lösungen gleichfalls eine Ausscheidung des Ratanhins herbeigeführt werden kann, ist selbstverständlich.

Salpetersaures Ratanhin. Kalte, verdünnte Salpetersäure löst Ratanhin, ohne dasselbe zu verändern. Die wasserklare Lösung lässt auf Alkoholzusatz nur schwer einen Antheil des gelösten Ratanhins fallen, welches jedoch auf Zusatz von Aetheralkohol fast vollständig aus der Lösung ausgefällt werden kann. Einwirkung von höherer Temperatur verträgt die Lösung nicht, ohne sich alsbald unter Entwicklung von rothbraunen Dämpfen und unter endlicher Annahme einer gesättigt gelben Färbung zu zersetzen. Eben so wenig kann dieselbe eine stärkere Concentration, sei es durch freiwilliges Verdunsten, sei es durch Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure, erfahren, ohne gleichfalls eine Zersetzung zu erleiden. In beiden Fällen erfährt die Flüssigkeit eine mit dem Grade der Concentration zunehmende Gelbfärbung und trocknet endlich zu einer dunkelbraun gefärbten zähen Masse ein, aus welcher sich kein unverändertes Ratanhin mehr abscheiden lässt. Obwohl sonach die Darstellung einer festen Verbindung des Ratanhins mit Salpetersäure nicht gelingt, so ist die Existenz einer solchen doch kaum zweifelhaft, und wiederholte Bestimmungen, die ich behufs der Ermittlung des Verhältnisses von Ratanhin zur Salpetersäure in verschiedenen kalt gesättigten Lösungen ausführte, ergaben Zahlen, welche einem Verhältnisse von 1 At. Ratanhin zu 1 At. Salpetersäurehydrat ziemlich nahe kamen; so dass sich, für das salpetersaure Salz, mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{10}H_{13}NO_3 + NHO_3$ aufstellen liesse. So fand ich einmal das Verhältniss von Ratanhin zu Salpetersäure = 100 : 40,5, bei einer zweiten Bestimmung = 100 : 38,25, bei einer dritten = 100 : 41,10, während die obige Formel ein Verhältniss von 100 : 32,30 fordert. Die Bestimmungen wurden in der Weise

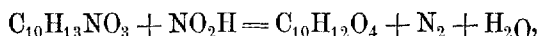
ausgeführt, dass in einer durch mehrtägige Digestion eines grösseren Quantums Ratanhin mit einer zur Lösung des gesammten Ratanhins voraussichtlich nicht zureichenden Menge mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure bereiteten Lösung der Verbindung, zunächst durch Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ normalem Ammoniak die Menge der Säure ermittelt und sodann durch Abdampfen der neutralen Lösung, das Ratanhin möglichst vollständig abgeschieden und endlich bei 100° C. getrocknet und gewogen wurde.

Lässt man auf Ratanhin concentrirte Salpetersäure einwirken, so wird unter stürmischer, von massenhafter Untersalpetersäure-Entwicklung begleiteter, Reaction, sofort eine dunkelgelb bis braunroth gefärbte Lösung erhalten, die ohne Zweifel dasselbe Zersetzungsproduct enthält, wie es sich beim Erwärmen oder Abdampfen einer Lösung von salpetersaurem Ratanhin bildet. Diese Lösung scheidet selbst bei Syrupdicke keinerlei krystallinisches Sediment ab und ist übrigens mit Alkohol sowohl wie mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, mit diesen Flüssigkeiten liefernd, die selbst bei einem hohen Grade von Verdünnung noch eine deutlich gelbe Färbung zeigen. Wird eine solche concentrirte, durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Ratanhin entstandene Lösung, vorsichtig mit Ammon neutralisirt, so scheidet sich aus derselben ein brauner harziger Körper aus, welcher in Wasser etwas schwerer, in Ammon dagegen und Alkohol leicht mit gesättigt gelber Farbe löslich ist. Es gelang mir nicht, denselben krystallisirt zu erhalten. Wird derselbe trocken einer geringen Temperaturerhöhung unterworfen, so verpufft er ziemlich lebhaft und hinterlässt eine geringe Menge einer voluminösen Kohle. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper ein Nitroderivat des Ratanhins sei, und dass demnach in der durch Einwirkung der Salpetersäure auf Ratanhin ursprünglich entstehenden Lösung, ähnlich wie das von Staedeler für das Tyrosin nachgewiesen wurde, ein salpetersaures Nitro-Ratanhin oder Dinitro-Ratanhin, oder ein Gemenge beider Derivate enthalten sei. Leider muss ich die Erforschung dieser Verhältnisse auf einen Zeitpunkt verschieben, wo mich der Besitz einer genü-

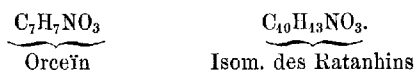
genden Menge des schwer beizuschaffenden Materials in die Lage versetzen wird, weitere Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen. Es möchte mir nun aber noch gestattet sein, einiges über die von Ruge, als für das Ratanhin charakteristisch bezeichnete und auch in meiner, Eingangs citirten Abhandlung besprochenen Farben-Reaction, zu bemerken. Dieselbe tritt bekanntlich ein, wenn man, wie Ruge angiebt, eine Partie, von mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtem Ratanhin mit möglichst wenig Salpetersäure versetzt und zum Sieden erhitzt, wo dann nach länger fortgesetztem Sieden die Anfangs farblose Flüssigkeit allmählich eine rosenrothe, durch rubinroth in blau und endlich in grün übergehende, Färbung annimmt, und gleichzeitig eine deutlich rothe Fluorescenz zu zeigen beginnt. Diese Reaction, die das Missliche hat, dass bei Anwendung der entsprechenden Salpetersäuremenge ein länger fortgesetztes Kochen nöthig ist um die charakteristische Farbenveränderung herbeizuführen, während bei irgend unvorsichtigem Zusatze von Salpetersäure, an Stelle des charakteristischen Farbenwechsels sofort eine Grünfärbung, oder noch leichter, eine Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt, welche letztere auch das Tyrosin unter ähnlichen Verhältnissen anzunehmen vermag, gelingt, wie ich zu beobachten Gelegenheit gehabt habe, weit leichter, wenn man an Stelle reiner Salpetersäure, eine untersalpetersäurehaltige, also rothe, rauchende Säure verwendet. Wird von solcher auch nur eine Spur zu einem Ratanhinbrei zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit schon beim beginnenden Erwärmen jene charakteristische rosenrothe Färbung an, die bei weiter fortgesetztem Erhitzen ziemlich rasch in Blau und Grün und endlich in Gelb übergeht. Hat man rauchende Säure nicht zur Verfügung, so kann man, wie begreiflich, durch Zusatz eines Partikelchens von salpetrigsaurem Kali oder Natron zu einer mit gewöhnlicher Salpetersäure versetzten Probe, denselben Effect erzielen. Der Umstand, dass eine so geringe Menge von salpetriger Säure*) hinreicht, um eine verhält-

*) Und offenbar ist diese das wirksame Princip, denn abgesehen davon, dass, wie Ruge nachgewiesen hat, durch Einwirkung von salpetriger Säure allein auf Ratanhin dieselbe Reaction zu Stande kommt,

nissmässig grosse Menge von Ratanhin zu verändern, verleitet mich zu der Annahme, dass man es bei dieser Reaction nicht mit einem, der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure ähnlichen Vorgange zu thun habe, bei welchem das Ratanhin etwa nach der Gleichung:



in eine neue Säure umgewandelt würde, sondern, dass möglicher Weise durch Einwirkung der salpetrigen Säure, lediglich eine Ueberführung des Ratanhins in eine isomere Verbindung erfolge, ein Vorgang, der gleichfalls nicht ohne Analogie wäre. Ein solcher dem Ratanhin isomerer Körper möchte dann etwa dem Orceïn, von welchem er durch $3(\text{CH}_2)$ verschieden wäre, homolog sein.



Jedenfalls ist es interessant, dass der, bei der in Rede stehenden Reaction des Ratanhins zu Stande kommende Körper, der sich gleich dem Orceïn durch eine charakteristische Färbung auszeichnet, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff in schwach alkalischer Lösung entfärbt wird, während erst auf Zusatz von Säuren die charakteristische Färbung wiederkehrt; genau so, wie dies bei dem Orceïn unter ähnlichen Umständen der Fall ist. Jedenfalls muss es einer weiteren Untersuchung überlassen bleiben, über diese Verhältnisse Klarheit zu verschaffen.

Chlornwasserstoffsäures Ratanhin. In Chlornwasserstoffsäure löst sich Ratanhin mit grösster Leichtigkeit zu einer farblosen stets sauer reagirenden Flüssigkeit auf, die einen ziemlich bedeutenden Zusatz von Alkohol verträgt, ohne sich zu trüben oder Ratanhin auszuschcheiden. Auf Zusatz von Aether-Alkohol in genügender Menge scheidet sich dagegen rasch der ge-

tritt diese, wenn mit reiner Salpetersäure angestellt (dafür spricht die dann nöthige lange Dauer des Kochens) erst da ein, wo in Folge einer beginnenden oxydirenden Wirkung der Salpetersäure sich eine Partie von salpetriger Säure gebildet hat. Dieselbe Reaction kommt übrigens auch zu Stande, wenn man in eine mit etwas Salpetersäure versetzte Ratanhinlösung Stickstoffoxyd einleitet.

samnte in Lösung befindliche Ratanhingehalt aus. Wird eine solche nicht zu verdünnte Lösung in der Kälte mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich in Form eines weissen krystallinischen Sediments das chlorwasserstoffsäure Salz des Ratanhins aus. Ebenso leicht erhält man dieselbe Verbindung als eine weisse Salzmasse von deutlich krystallinischem Gefüge durch Abdampfen der Lösung im Wasserbade, was ohne Sorge geschehen kann, da selbst concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei der Temperatur des kochenden Wassers keine Zersetzung des Ratanhins bewirkt. Es gelang mir auch, diese Verbindung in grösseren säulenförmigen Krystallen zu erhalten, die sich durch eine völlige Farblosigkeit, sowie durch einen ziemlich lebhaften Glanz auszeichnen. Nach den krystallographischen Bestimmungen *), welche Herr Oberbergrath Ritter v. Zepharovich auszuführen die Güte hatte, gehören dieselben dem monoklinen Krystallsysteme an. In wenig Wasser ist die Verbindung, namentlich bei gelindem Erwärmen, vollkommen löslich, wogegen grösserer Wasserzusatz dieselbe unter Abscheidung von Ratanhin zersetzt. Aehnlich verhält sich auch Alkohol, welcher indess nur geringe Mengen der Verbindung aufzulösen vermag und eine Lösung liefert, die schon nach kurzer Zeit Ratanhin auszuschcheiden beginnt. Aether löst die Verbindung fast gar nicht auf, bewirkt dagegen namentlich beim Erwärmen eine Entziehung von Chlorwasserstoffsäure, in Folge deren eine Ausscheidung von Ratanhin und also ein durch diese bedingtes Trübe- und Undurchsichtigwerden der Krystalle eintritt. Es wurde sowohl eine Partie der grösseren Krystalle als auch das durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung gefällte krystallinische Sediment der Analyse unterworfen. Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlage einer Silberdrahtspirale ausgeführt.

*) Die ausführliche Zusammenstellung der Resultate dieser Bestimmungen und Messungen, die sich auch auf das chlorwasserstoffsäure Tyrosin, dann das schwefelsäure Ratanhin und das schwefelsäure Tyrosin erstreckten, siehe d. Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Classe. II. Abth. April 1869.

Die erhaltenen Zahlen passen recht gut auf die Formel:



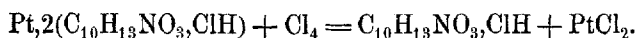
		Gef.		
		Ber.		
C ₁₀	120	51,84	51,65	51,76
H ₁₄	14	6,05	6,20	6,29
N	14	6,05	5,87	—
O ₃	48	20,73	20,86	—
Cl	35,46	15,33	15,42	15,31
		231,46	100,00	100,00
				—

Es enthält demnach auch die durch Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung ausgeschiedene Verbindung nur ein Atom Säure. Die Existenz einer zweiten, säurereicheren Verbindung des Ratanhins mit Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen gelang mir nicht, wenigstens konnte ich in keiner Weise eine solche Verbindung von fester Form erhalten. Es scheint mir übrigens die Existenz einer solchen zweiten Verbindung, gegenüber der muthmaasslichen Constitution des Ratanhins überhaupt nicht wahrscheinlich, und wie Versuche ergeben haben, existirt auch in Lösungen, welche durch Einwirkung von Wasser auf die Verbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3, \text{ClH}$, unter Abscheidung von Ratanhin entstehen, keine der Formel, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_{3,2}2\text{ClH}$, entsprechende Verbindung, da ich bei wiederholten Bestimmungen die Menge des Chlorwasserstoffs im Verhältniss zu der des Ratanhins meist weit grösser fand, als die Formel, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3 + 2\text{ClH}$, verlangt hätte.

Eine Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Ratanhin wird durch Platinchlorid nicht gefällt, auch auf Zusatz von Alkohol oder Aetheralkohol kommt eine Ausscheidung eines Platindoppelsalzes nicht zu Stande. Lässt man jedoch eine mit einem Ueberschusse von Platinchlorid versetzte Lösung von chlorwasserstoffsauerm Ratanhin, langsam, etwa in einem Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich nach längerer Zeit kleine, röthlichgelb gefärbte Kryställchen eines Platindoppelsalzes aus, die in Form und Farbe, kleinen Kryställchen von doppeltchromsaurem Kali nicht unähnlich sind. Dieselben sind luftbeständig und in Wasser, Alkohol

und selbst in Aether, in letzterem freilich nur schwierig, löslich. Eine Zersetzung derselben findet hierbei nicht statt.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel:



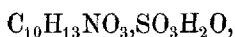
		Ber.	Gef.		
C ₁₀	120	29,90	—	—	—
H ₁₄	14	3,47	—	—	—
N	14	3,47	3,39	3,38	—
O ₃	48	11,95	—	—	—
Cl ₃	106,38	26,56	26,31	26,25	—
Pt	98,94	24,65	24,26	24,20	24,35
	401,32	100,00			

Eine Verbindung des chlorwasserstoffsäuren Ratanhins mit Goldchlorid zu erhalten, gelang mir nicht.

Schwefelsaures Ratanhin. Verdünnte Schwefelsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter noch bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Ratanhin zu einer farblosen, stark sauer reagirenden Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Verdunsten farblose Krystalle eines schwefelsauren Salzes abscheiden. Dieselben gehören nach den Bestimmungen des Herrn Oberbergraths Ritter v. Zepharovich dem rhombischen Systeme an. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, werden aber durch eine grössere Quantität Wasser, unter theilweiser Abscheidung von Ratanhin, zersetzt.

Alkohol löst wenig und bewirkt rasche Ausscheidung von Ratanhin.

Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel,



welche ein saures Salz repräsentirt.

		Ber.	Gef.	
C ₁₀	120	40,96	41,07	—
H ₁₅	15	5,12	5,33	—
N	14	4,77	—	—
O ₄	54	21,85	—	—
SO ₃	80	27,30	27,22	27,12
	293	100,00		

Concentrirte Schwefelsäure, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur auf Ratanhin einwirkt, verwandelt dasselbe sofort in ein Haufwerk kleiner weisser Kryställchen, die mit dem oben beschriebenen Salze völlig identisch sind.

Eine Partie dieser Kryställchen wurde durch Aufstreichen des Krystallbreies auf eine Bisquitplatte von anhängender Schwefelsäure möglichst befreit und in der bei 110° C. getrockneten Substanz der Schwefelsäuregehalt bestimmt. 0,3275 Grm. dieser Substanz lieferten 0,2675 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich ein Gehalt von 28,04 p.C. an Schwefelsäure berechnet.

Ob ausser diesem sauren Salze des Ratanhins, welches, nebenbei bemerkt, gleich den übrigen Verbindungen des Ratanhins mit Säuren einen rein sauren Geschmack besitzt, und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, noch eine zweite Verbindung mit Schwefelsäure existirt, welche etwa der Formel, $2(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3),\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$, d. i. $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{SO}_3\text{HO})$, entspräche, muss ich vorläufig unentschieden lassen, obwohl die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche durchaus negative Resultate geliefert haben. Namentlich wurde meine Vermuthung, als existire eine solche Verbindung in einer durch Kochen von verdünnter Schwefelsäure mit einem grossen Ueberschusse von Ratanhin dargestellten Lösung, durch den Versuch nicht bestätigt, da ich in einer so bereiteten Lösung, welche beim Erkalten reichlich Ratanhin abschied, den Gehalt an Schwefelsäure bei weitem grösser fand als die obige Formel verlangt hätte.

Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf Ratanhin bei höherer Temperatur einwirken, so wird dasselbe, wie bereits Ruge nachgewiesen hat, unter vorübergehender Braunfärbung, in ein Gemenge einer einbasischen und einer zweibasischen, gepaarten Schwefelsäure, d. i. der einbasischen und zweibasischen Ratanhinschwefelsäure verwandelt. Bezüglich dieser Körper, welche auch durch Einwirkung höherer Temperatur aus dem sauren schwefelsauren Ratanhin, neben freiem Ratanhin entstehen, fand ich die Angaben Ruge's völlig bestätigt, und habe ich denselben nichts Neues beizufügen.

Phosphorsaures Ratanhin. Mässig concentrirte Phosphorsäure löst beim Erwärmen Ratanhin ziemlich leicht zu einer farblosen, stark sauer schmeckenden Flüssigkeit auf, die durch Verdampfen auf dem Wasserbade endlich zu einem ziemlich zähen Syrup concentrirt werden kann, ohne dass hierbei eine krystallinische Ausscheidung zu beobachten wäre. Aus einer solchen syrupdicken Flüssigkeit, die bei Seite gesetzt, mehrere Wochen hindurch unbeachtet stehen geblieben war, hatten sich während dieser Zeit kleine glänzende Kryställchen abgeschieden, welche unter der Lupe betrachtet, als kurze anscheinend dem rhombischen Systeme angehörige Prismen erschienen. Dieselben wurden von dem flüssig gebliebenen Antheile getrennt und durch Abpressen zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge gereinigt. In Wasser erwiesen sie sich äusserst leicht, zu einer Anfangs klaren, bald aber durch ausgeschiedenes Ratanhin sich trübenden Flüssigkeit löslich. Alkohol bewirkte rasche Zersetzung. Da mir nur eine sehr geringe Quantität dieser Kryställchen zur Verfügung stand, so musste ich mich damit begnügen, lediglich eine Bestimmung des Phosphorsäuregehalts auszuführen. Ich erhielt hierbei von 0,4205 Grm. Substanz die bei 100° C. ohne zu berücksichtigenden Gewichtsverlust getrocknet worden waren, 0,164 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Es berechnet sich hieraus ein Phosphorsäuregehalt von 24,94 p.C., eine Zahl, welche gut mit der Formel, $C_{10}H_{13}NO_3PO_4H_3$, übereinstimmt.

		Ber.	Gef.
$2C_{10}H_{13}NO_3$	390	66,55	—
H_6O_3	54	9,21	—
P_2O_5	142	24,24	24,94
2At	586	100,00	

Auch der von den Kryställchen getrennte flüssige Antheil war nach kurzer Zeit zu einem Haufwerk kleiner Kryställchen erstarrt, die gesammelt und durch kräftiges Abpressen zwischen Filtrirpapier möglichst vollständig von anhängender Mutterlauge befreit wurden. Eine Phosphorsäurebestimmung in diesen ergab einen etwas höheren Gehalt an Phosphorsäure als er in den erst erhaltenen Krystallen gefunden wurde.

0,442 Grm. Substanz lieferten gleichfalls bei 100° C. getrocknet 0,1857 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia, was einem Gehalte von 26,87 p.C. an Phosphorsäure entspricht. Bei dem Umstande, dass durch das Abpressen zwischen Fliesspapier eine völlige Entfernung der anhängenden, überschüssigen Phosphorsäure kaum erreicht worden sein kann, dürfte wohl anzunehmen sein, dass auch dieser Verbindung die obige Formel zukomme.

Es war mir bis jetzt, bei der verhältnissmässig geringen Quantität an Substanz, welche mir zu Gebote stand, leider noch nicht möglich, über die Zersetzungsproducte, welche das Ratanhin unter Einwirkung von schmelzendem Alkalihydrat (Kochen mit Kalilauge zersetzt das Ratanhin nicht), so wie durch Einwirkung von Chlorgas liefert, ins Klare zu kommen. Ebenso wenig habe ich aus gleichem Grunde an eine Untersuchung jenes flüchtigen Zersetzungsproducts denken können, welches durch Einwirkung höherer Temperatur aus dem Ratanhin entsteht.

Es kann demnach vorläufig von einer Feststellung der chemischen Constitution des Ratanhins nicht die Rede sein, und die von mir ermittelte Thatsache, dass das Ratanhin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff weder in alkalischer noch in saurer Lösung verändert wird, ist ebenso wenig geeignet einen sicheren Anhaltspunkt zu Schlüssen in diesem Sinne zu bieten, als es das negative Resultat des Versuchs, durch Einführung von CH_3 an die Stelle von 1H des Tyrosins das Ratanhin aus jenem künstlich zu erhalten, vermag, an sich über diesen Punkt Licht zu verbreiten.

Bei alledem kann aber nach dem Verhalten, welches das Ratanhin gegen Basen einerseits und gegen Säuren andererseits zeigt, kein Zweifel darüber obwalten, dass es im Systeme in die Kategorie der Amidosäuren einzureihen sei. Ob es als solche, sich als Propylamid-Salicylsäure erweisen oder vielleicht als ein Abkömmling des, bis jetzt noch nicht bekannten Gliedes der Salicylsäurereihe, von der Formel, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, welches um CH_2 von der Phloretinsäure verschieden und mit der Oxycuminsäure isomer wäre, anzusehen sein

wird, oder ob eine andere der vielen noch möglichen Gruppierungen der Elemente anzunehmen sein wird, darüber zu entscheiden bleibt weiteren Untersuchungen überlassen. Die geringe Basicität, die dem Ratanhin zukommt, scheint indess schon jetzt nicht dafür zu sprechen, dass ausser einem, das Ligament des Typus Ammoniak-Wasser bildenden zweiwerthigen Säureradical auch noch ein selbstständiges Alkoholradical in dem Complexe fungire.

XL.

Ueber einige Eigenschaften des auf galvanischem Wege niedergeschlagenen Eisens.

Von

R. Lenz.

(Im Ausz. a. d. Bull. de l'acad. de St. Pétersbourg t. 14, p. 337.)

Das zu meinen Versuchen verwendete Eisen wurde durchgängig nach Klein's Methode aus mit schwefelsaurer Magnesia gemischter Eisenvitriollösung durch schwache Ströme gefällt. Neutralisirt wurde die Lösung durch kohlen saure Magnesia. Zwei Proben dieses Eisens von seltener Schönheit verdanke ich der Güte des Herrn Klein, der sie speciell für meine Untersuchungen gewonnen hatte; alle anderen Proben habe ich selbst auf dem angegebenen Wege erhalten.

Wenn das Eisen unter schwachem Strome aus einer Lösung gefällt wird, welche keine freie Säure enthält, so zeigt es ein schönes feinkörniges Gefüge, an welchem sich unter dem Mikroskope keine Krystallisation zeigt. Die Farbe ist ein weiches helles Grau. Auffallend ist die grosse Härte dieses Eisens, da es von einer Feile nur schwach gefasst wird; nach Bestimmungen, welche in der Bergakademie ausgeführt wurden, ist die Härte = 5,5, d. h. das Eisen ritzt Apatit und wird von Feldspath geritzt. Nicht minder merkwürdig ist auch die grosse Brüchigkeit desselben; dünne Plättchen lassen sich zwischen den Fingern zerreiben; ein Stück von 2 Mm. Dicke, welches sich am Zuleitungsdraht abgesetzt hatte, konnte mit grösster Leichtigkeit zerbrochen werden.

Während des Niederschlagens des Eisens, selbst auf einer starken Kupferplatte (Daguerreotypplatte), krümmt sich letztere, sobald die niedergeschlagene Schicht eine gewisse