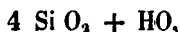


- 4) gleich 1 : 8,23
 5) „ 1 : 8,00
 6) „ 1 : 7,87

was dem Verhältniß :

1 : 8

am nächsten kommen würde, und die Formel dieses Hydrates wäre demnach :



welche verlangt :

4 Si O ₂	1539,52	93,19
HO	112,50	6,81
	<hr/> 1652,02	<hr/> 100,00.

Man sieht, daß der berechnete Wassergehalt mit den gefundenen Zahlen sehr gut übereinstimmt, sowie daß sich, wenn man die Formel der Kieselsäure = Si O_2 annimmt, keine irgend annehmbare Formel für das Hydrat aufstellen läßt, welche dem Sauerstoffverhältnisse 1 : 8 entspricht; die Formel 3 Si O_2 , HO aber (1 : 9) würde erfordern 6,09 pC. Wasser.

Es dürfte somit die hierdurch festgestellte Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Kieselsäurehydrates der Ansicht, daß die Formel der Kieselsäure Si O_2 ist, zur wesentlichen Stütze dienen, und somit erscheint auch die dem Sauerstoffverhältnisse 1 : 6 (welches in dem über Schwefelsäure getrockneten Hydrate herrscht) entsprechende Formel 3 Si O_2 , HO als die wahrscheinlichste.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Fettsäureäther;

von *F. H. Rowney* *).

Die folgenden Versuche wurden zur Entscheidung der Frage über die zweibasische oder einbasische Natur der Fettsäure

*) Lond. Chem. Soc. Quarterly Journ. IV, 334.

angestellt. Ich hatte vorher die Absicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen und die verschiedenen Verbindungen und Zersetzungsproducte zu untersuchen, allein die Anzeige einer Arbeit von Bouis *), aus welcher hervorgeht, daß Bouis eine ziemlich ähnliche Richtung verfolgt hat, bewogen mich, meine Resultate jetzt bekannt zu machen. Vor einiger Zeit erfuhr ich von Dr. Hofmann, daß man die Fettsäure aus Ricinusöl dargestellt habe, und da ich damals beschäftigt war, die Einwirkung des Ammoniaks auf verschiedene Oele zu studiren, so nahm ich mir vor, seine Einwirkung auf Ricinusöl zu beobachten, um die dabei sich ergebenden Resultate mit den bei der Behandlung der Aethylverbindungen der Fettsäure mit Ammoniak erhaltenen vergleichen zu können. Es war mir damals nicht bekannt, daß Bouis diesen Gegenstand schon untersucht habe; da dieses indessen geschehen ist, und da derselbe seine Resultate bekannt gemacht hat, so hielt ich mich nicht damit auf, meine eigenen Untersuchungen zu vervollständigen, sondern zog es vor, die Resultate, welche ich bei der Behandlung des Fettsäureäthers mit starkem Ammoniak erhalten hatte, zu veröffentlichen.

Den Aether, welchen ich zu meinen Versuchen verwandte, stellte ich dar, indem ich einen Strom von trockenem Salzsäuregas durch eine alkoholische Lösung der Fettsäure leitete und dann Wasser zusetzte. Sobald der Aether auf die Oberfläche gestiegen war, wurde die saure Flüssigkeit mit der Pipette weggenommen und der Aether dann mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man erhält denselben so in Gestalt einer öligen Flüssigkeit von angenehmem Geruch; er ist unlöslich in kaltem Wasser und löst sich sehr leicht in Alkohol. Die Menge, die ich erhielt, war zu gering, als daß ich sie, zur Bestimmung des Siedepunkts, durch Destillation hätte reinigen können.

*) Diese Annalen LXXX, 303.

Der Aether wurde nun, um das Ammoniak darauf einwirken zu lassen, in Alkohol gelöst, und in einer verschlossenen Flasche mit einer starken Ammoniaklösung digerirt. Nachdem die Digestion etwa einen Monat angedauert hatte, liefs sich in dem Aether eine deutliche Veränderung wahrnehmen; statt der öligen Flüssigkeit bemerkte man jetzt eine voluminöse, einigermaßen körnige Substanz, aus welcher sich Gasblasen entwickelten. Setzte man die Digestion noch länger fort, so hörte die Gasentwicklung auf und die Substanz wurde deutlicher körnig. Die Substanz wurde, als keine Reaction mehr zu bemerken war, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis alles Ammoniak entfernt war. Zur vollkommenen Reinigung liefs man sie zweimal aus Alkohol krystallisiren, worauf sie folgendes Verhalten zeigte.

Sie ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser; in kaltem Alkohol löst sie sich wenig, dagegen sehr leicht in kochendem, woraus sie sich in harten, abgerundeten, körnigen Krystallen absetzt; diese zeigen sich unter dem Mikroscope als Anhäufungen von kleinen, nadelförmigen Krystallen. Die Lösungen dieses Körpers verhalten sich gegen Reagenspapier neutral; in verdünnten Auflösungen von Ammoniak ist er unlöslich; beim Kochen mit einer Lösung von kaustischem Kali entwickelt er ammoniakalische Dämpfe, von kalten Kalilösungen wird er nicht angegriffen. Für die Analyse wurde die Substanz aus Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet; die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Kupferdrehspänen gemacht:

	berechnet		gefunden		
C ₂₀	120	60,00	59,86	59,95	60,02
H ₂₀	20	10,00	9,94	9,78	10,32
N ₂	28	14,00	13,85	—	—
O ₄	32	16,00	—	—	—
	200	100,00.			

Ein Vergleich der durch die Analyse gefundenen mit den berechneten Resultaten zeigt, daß die analysirte Verbindung das neutrale Amid der Fettsäure war.

Die ammoniakalische Mutterlauge und das Waschwasser wurden auf dem Wasserbad bis auf ein kleines Volum eingedampft und diesem Salzsäure zugesetzt; man erhielt einen reichlichen Niederschlag, der filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde dann in einer verdünnten Ammoniaklösung aufgelöst und filtrirt, um eine kleine Portion des Amids der Fettsäure davon zu trennen. Darauf wurde die Lösung mit Salzsäure wieder gefällt, filtrirt und der Niederschlag bis zur Entfernung aller Salzsäure ausgewaschen; zuletzt liefs man die Substanz aus Wasser krystallisiren. Aus seiner wässerigen Lösung wird dieser Körper in abgerundeten und äußerlich dem Amid der Fettsäure sehr ähnlichen Körnern abgeschieden. Er ist in Alkohol und kochendem Wasser sehr leicht löslich und seine Lösungen reagiren sauer. Die Analyse gab folgende Resultate :

	berechnet		gefunden	
C ₂₀	120	59,70	59,61	59,68
H ₁₉	19	9,45	9,48	9,59
N	14	6,96	6,70	—
O ₆	48	23,89	—	—

Diese Resultate stimmen genau mit der Zusammensetzung der Aminsäure der Fettsäure, der Fettaminsäure überein.

Die Fettaminsäure sieht im trockenen Zustande dem Amid der Fettsäure sehr ähnlich, allein sie unterscheidet sich von demselben durch ihre leichte Löslichkeit in verdünnter Ammoniakflüssigkeit; beim Kochen mit kaustischem Kali entweichen ammoniakalische Dämpfe. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der sich in Salpetersäure und in einem Ueberschuß von Ammoniak wieder löst; auch mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen Nieder-

schlag; mit den alkalischen Erden giebt die Fettaminsäure keine Fällung. Da ich nur wenig von dieser Substanz hatte, so konnte ich ihre Salze nicht untersuchen.

Ich schliesse aus den Resultaten dieser Analysen, dafs die Fettsäure als eine zweibasische Säure mit der Formel $C_{20}H_{16}O_6$, 2 HO, betrachtet werden mufs, und dafs der auf die oben beschriebene Weise dargestellte Aether in Wirklichkeit eine Mischung des sauren Aethers mit dem neutralen ist. In diesem Fall läfst sich die Einwirkung des Ammoniaks auf die beiden Aether leicht erklären; wir hätten dann für die Bildung des Amids der Fettsäure :

$C_{20}H_{16}O_6, 2 C_4H_5O + 2 NH_3 = C_{20}H_{20}O_4N_2 + 2 C_4H_5O, HO$
und für die Bildung der Fettaminsäure :

$C_{20}H_{16}O_6, \frac{C_4H_5O}{HO} + NH_3 = C_{20}H_{18}O_5N, HO + C_4H_5O, HO,$

wobei ein Atom des Wasserstoffs der Säure durch Metalle vertretbar bleibt.

Ich fand diese Einwirkung des Ammoniaks constant, indem ich bei drei Darstellungen jedesmal das Amid der Fettsäure und Fettaminsäure erhielt.

Ueber wasserfreie Säuren, namentlich wasserfreie Benzoësäure und Essigsäure;

von *Ch. Gerhardt.*

(Briefliche Mittheilungen.)

I.

Die folgenden Resultate scheinen mir für die allgemeine Theorie der Chemie von Wichtigkeit zu seyn; sie betreffen die Constitution der organischen Säuren oder vielmehr aller Säuren. Ich habe für diese Verbindungen einen Vergleichungspunkt