

Ueber die Zusammensetzung des Salicins von Prof. Dr. Otto in Braunschweig.

Die Analysen des Salicins haben ein verschiedenes Resultat gegeben. Abgesehen davon, daß, wegen Mangels einer geeigneten Salicinverbindung, die absolute Anzahl der Atome, also das Atomgewicht, nicht bestimmt werden konnte, blieb man durch diese Analysen selbst über das relative Verhältniß der Atome in Ungewißheit, oder paßte man doch dem Resultate allgemein nicht ein damit übereinstimmendes Verhältniß an.

Die erste Analyse des Salicins ist von Jules Gay-Lussac und Pelouze (Annal. de Chimie Bd. XLIV. S. 220); sie gab:

55,49 Kohlenstoff

8,18 Wasserstoff

36,33 Sauerstoff

100,00

woraus sie die Formel $C_2 H_4 O$ ableiteten. Nach dieser wäre das Salicin polymer, isomer oder metamer mit dem Essigäther ($C_2 H_4 O_2$) und Laurent führt dasselbe als essigsaures Etheren ($C_4 H_8 + C_4 H_6 O_2 + H_2 O$) in seiner Ethorenreihe auf. Diese Formel verlangt:

55,02 Kohlenstoff

8,98 Wasserstoff

36,00 Sauerstoff

100,00

so daß dieselbe bei dem Gebrauche des Liebig'schen Apparats jetzt nicht aus dem erhaltenen Resultate abgeleitet worden wäre.

Später untersuchte J. Gay-Lussac bei Liebig das Salicin. Er fand *)

*) Annal. der Pharm. Bd. I. S. 43.

55,49	Kohlenstoff
6,38	Wasserstoff
38,13	Sauerstoff
<hr/>	
100,00	

und Liebig erhielt ein davon nicht wesentlich verschiedenes Resultat. Die abgeleitete Formel $C_4 H_4 O_2$ fordert:

56,94	Kohlenstoff
5,80	Wasserstoff
37,26	Sauerstoff
<hr/>	
100,00	

Auch diese Formel ist nur nach dem früheren Standpunkte der Analyse statthaft.

Laurent soll nach dem von J. Gay-Lussac erhaltenen Resultate die Formel $C_7 H_{10} O_4$ berechnet haben (Fr. Döbereiner's Supplement etc.) sie verlangt:

53,64	Kohlenstoff
6,26	Wasserstoff
40,10	Sauerstoff
<hr/>	
100,00	

was ebenfalls sehr von den durch den Versuch gefundenen Zahlen abweicht.

Ich hatte eben mehrere Analysen des Salicins beendet, als mir eine Notiz über die Zusammensetzung desselben und seiner Verbindung mit Bleioxyd, in den Comptes rendus No. II. 1838, von Raphael Piria zu Gesicht kam.

Für das Salicinhydrat (Salicine hydratée), worunter wohl das gewöhnliche krystallisirte Salicin zu verstehen ist, gibt Piria die Formel $C_{21} H_{24} O_{11}$ oder nach der Analyse der Bleiverbindung, welche er $C_{21} H_{24} O_9 + 3 PbO$ fand, $C_{21} H_{24} O_9 + 2 H_2 O$. Details über die Analyse und über die Darstellung der Bleiverbindung fehlen. Nach dieser Formel besteht das krystallisirte Salicin aus:

55,73	Kohlenstoff
6,06	Wasserstoff
38,21	Sauerstoff
<hr/>	
100,00	

was mit den Resultaten von J. Gay-Lussac und Liebig recht gut übereinstimmt.

Mir gaben 1) 0,5245 Gr. bei ohngefähr 100° getrocknetes, vollkommen weißes krystallisirtes Salicin

1,039	Kohlensäure	=	0,287	Kohlenstoff
0,2985	Wasser	=	0,033	Wasserstoff

2) 0,7745 Gr. Salicin

1,342	Kohlensäure	=	0,371	Kohlenstoff
0,385	Wasser	=	0,0127	Wasserstoff

3) 0,537 Gr. Salicin

1,064	Kohlensäure	=	0,2942	Kohlenstoff
0,305	Wasser	=	0,0338	Wasserstoff

4) 0,731 Gr. Salicin

1,4535	Kohlensäure	=	0,4019	Kohlenstoff
0,416	Wasser	=	0,0462	Wasserstoff

Das zu den ersten 3 Analysen verwendete Salicin war von einer grösseren aus einer chemischen Fabrik erhaltenen Portion genommen, das zu der vierten Analyse aber aus einer der hiesigen Apotheken bezogen, um gegen nicht leicht zu erkennende Verunreinigungen gesichert zu seyn.

Die Resultate der Analysen auf Procente berechnet, ergeben nach

I.	II.	III.	IV.	
54,77	55,01	54,73	54,98	Kohlenstoff
6,29	6,33	6,29	6,32	Wasserstoff
39,60	38,66	38,93	38,70	Sauerstoff
<hr/>				
100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Formel von Piria $C_{21} H_{13} O_{11}$ ist durch die Ana-

lyse der Bleiverbindung gerechtfertigt, und wenn man will auch durch die Analysen von Gay-Lussac und Liebig, ich könnte dieselbe nach meinen Untersuchungen nicht zugeben, da eine Differenz von einem Procent im Kohlenstoffgehalt bei einem so leicht verbrennlichen Körper kaum statthaft ist.

Für meine Analysen paßt besser das Verhältniß $C_{11} H_{20} O_8$, was sehr wenig von Piria's Verhältniß abweicht ($21 : 28 : 11\frac{1}{2}$) es giebt:

55,35 Kohlenstoff

6,02 Wasserstoff

38,63 Sauerstoff.

100,00

aber selbst hierbei scheint mir des Kohlenstoffs noch etwas zu viel und des Wasserstoffs zu wenig *).

Zu bemerken dürfte noch seyn, daß nach Erdmann das Phloridzin $C_{11} H_{18} O_7$ ist, so daß nach unserer Formel das Salicin das Hydrat des Phloridzin wäre. Erst nach der Veröffentlichung der Details von Piria's Arbeit, wird man entscheiden können, welche Formel dem Salicin gebührt, aber so viel kann schon jetzt behauptet werden, daß die Formel $C_{11} H_{20} O_8$, welche Berzelius noch in die neueste Auflage seines Lehrbuchs aufgenommen hat, gewiß nicht richtig ist.

Nachtrag.

Mulder, der die Zusammensetzung des Salicin's und auch des Phloridzins untersuchte, gelangte, nach einer brief-

*) Ich habe zur Controle der Analysen Kupferoxyd in einem Mörser verrieben, als wenn dasselbe mit der zu analysirenden Substanz gemengt werden sollte, und zwar eher langsamer als schneller, es dann in eine Verbrennungsröhre gefüllt und weiter alle Operationen vorgenommen, die bei einer Analyse auszuführen sind, so die Röhre wiederholt luftleer gepumpt, und nachdem dieselbe im Verbrennungsofen vollständig glühte, die Spitze derselben abgebrochen und die gewöhnliche Menge Luft durchgezogen. Das vorgelegte Chlorcalciumrohr hatte 4,5 Milligramm Feuchtigkeit aufgenommen, der Kaliapparat war kaum um 1 Milligramm schwerer geworden.

lichen Mittheilung zu folgenden Resultaten, welche mit denen von J. Gay-Lussac und Pelouze erhaltenen, übereinstimmen. Zur Analyse I. diente geschmolzenes, zu II. bei 100° in einem Luftströme getrocknetes Salicin.

	Pelouze u. G. Lussac,		Malder,		At.	berechn. Piria.
	I.		II.			
C.	55,40	—	55,13	—	21	55,73
H.	6,38	—	6,19	—	28	6,07
O.	38,13	—	38,68	—	11	38,20.

Atomgewicht = 2879,7.

100 Th. lufttrockenes Phloridzin verloren in einem Luftströme bei 100° — 7,80. Das Atomgewicht ist dann 2628, wenn das Phloridzin 2 At. Wasser enthält. Beim Schmelzen verlor es 7,74 pCt. — Atomgewicht = 2682. 0,375 der, durch Eintropfen von basisch essigsaurem Bleioxyd in eine wässrige Auflösung des Phloridzins erhaltenen Bleiverbindung gaben 0,233 Bleioxyd, wornach man als Atomgewicht 2550 erhält, wenn auf 3 At. Oxyd 1 At. Phloridzin berechnet wird.

Das lufttrockene Phloridzin gab bei der Analyse:

	I.	II.	At.	berechn.
C.	53,56	— 53,98	21	53,65.
H.	6,06	— 6,12	30	6,26.
O.	40,38	— 39,90	12	40,11.

Atomgewicht = 2992,2.

Das geschmolzene Phloridzin gab:

	I.	II.	At.	berechn.
C.	57,37	— 57,48	21	58,00.
H.	5,66	— —	26	5,86.
O.	36,97	— —	10	36,14.

Atomgewicht = 2767,2.

Diese Resultate stimmen mit denen der Hrn. Petersen *) und Erdmann überein; man hat also:

*) Annal. Bd. XV. S. 178.

	Phloridzin u. Salicin in d. Bleiverbind.	Phloridzin bei 100° und ge- schmolzen.	Salicin. krystall. u. geschmolzen.	Phloridzin krystall.
	At.	At.	At.	At.
C.	— 21	— 21	— 21	— 21
H.	— 24	— 26	— 28	— 30
O.	— 9	— 10	— 11	— 12.

Das Salicin verliert sein Wasser erst, wenn dieses durch Bleioxyd ersetzt wird; das Phloridzin verliert 2 At. beim Erhitzen auf 100° und noch ein weiteres At. durch Bleioxyd. Das Salicin ist also Phloridzin minus 1 At. Wasser, oder besser vielleicht: das Salicin ist Phloridzin plus 1 At. Wasser.

O. L. Erdmann und R. Fr. Marchand fanden (Journ. für prakt. Chemie Bd. XV. S. 302.) für die Zusammensetzung des Salicins und des Phloridzins folgende Resultate:

Salicin.

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
C.	54,71	54,87	55,09	54,88	54,81	54,87.
H.	6,30	6,33	6,32	6,35	6,37	6,33.
O.	38,90	38,80	38,59	38,77	38,82	38,77.

Versuche das Atomgewicht aus der Bleiverbindung auszumitteln, gaben kein befriedigendes Resultat. Sie berechnen für die Zusammensetzung des Salicins nachstehende Formeln als dem von ihnen gefundenen Resultate am nächsten kommend:

	C.	H.	O.
$C_{37} H_{52} O_{20}$	= 54,88	— 6,30	— 38,82.
$C_{14} H_{21} O_8$	= 55,18	— 6,31	— 38,51.
$C_{24} H_{34} O_{13}$	= 54,81	— 6,35	— 38,84.

Phloridzin.

Aus einer Analyse des Phloridzins berechnen E. u. M. die Formel $C_{14} H_{17} O_7$; die Resultate sind, mit den von Petersen und früher von Erdmann erhaltenen zusammengestellt, folgende:

	Petersen.		Erdmann.		E. u. M.		berechnet
C.	56,95	—	57,67	—	57,08	—	57,04
H.	5,62	—	5,89	—	5,61	—	5,68
O.	37,22	—	36,44	—	37,31	—	37,28.

Die Ausmittlung eines zuverlässigen Atomgewichts gelang E. und M. nicht. D. Red.

Untersuchungen über das Salicin und die daraus entstehenden Producte; von Piria.

Das wasserfreie Salicin, so wie es in der Bleiverbindung enthalten ist, ist nach der Formel $C_{21} H_{24} O_9$ zusammengesetzt. Im krystallisirten Zustande enthält es zwei Atome Wasser, seine Zusammensetzung ist dann $C_{21} H_{24} O_9 + 2 H_2 O$. Die Bleiverbindung ist endlich ein dreibasisches Salz, das die Formel $C_{21} H_{24} O_9 + 3 PbO$ hat.

Bei Einwirkung des Chlors auf das Salicin erhielt ich eine gelbe, krystallinische Verbindung $= C_{21} H_{24} Cl_4 O_{14}$, welche durch Einwirkung des Chlors auf das wasserhaltende Salicin zu entstehen scheint, denn sie enthält die Elemente des Salicins minus 4 At. Wasserstoff, an dessen Stelle 4 At Chlor getreten sind.

Verdünnte Säuren verwandeln das Salicin in eine harzartige Materie, welche ich *Salicetin* genannt habe, und in Zucker, der in seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung von dem Traubenzucker nicht abweicht. — Unter den verschiedenen Veränderungen, welche das Salicin von Seiten verschiedener Körper erleidet, ist aber keine interessanter als die durch oxydirende Materien hervorgebrachte. Bevor ich in die nähere Beschreibung mich einlasse, muß ich er-