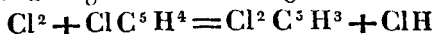


den. Dieses, mit 2 Vol. Chlor behandelt, würde sich zersetzen und folgende Resultate geben:



d. h. es würde sich ein starres Chlorid von einem eigenthümlichen Kohlenwasserstoff bilden und Chlorwasserstoffsäure entweichen.

Hr. Dumas hat beim Kohlenwasserstoff des künstlichen Kamphers ähnliche Resultate erhalten \*). Beide Fälle schliessen sich dem Verhalten der holländischen Flüssigkeit an, welche, anfänglich aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenwasserstoff gebildet, sich darauf unter dem Einflusse von überschüssigem Chlor modificirt.

Ich schmeichle mir nicht, diesen schwierigen Gegenstand ganz aufgeklärt zu haben; glaube aber doch das Daseyn der von der Analogie angedeuteten Verbindung von Chlor und Naphthalin, zu gleichen Theilen, wahrscheinlich gemacht zu haben. Ein glücklicherer Chemiker als ich wird vielleicht dahin gelangen, sie rein zu erhalten.

## IX. *Untersuchungen im Gebiete der organischen Chemie;*

*von Hrn. J. Dumas.*

*(L'Institut, No. 14 p. 117.)*

Meine Untersuchungen über den Kampher und die leichten ätherischen Oele habe ich der Academie vorgelegt und neuerlich vervollständigt \*\*). Ich betrachtete einige dieser Substanzen als reine Kohlenwasserstoffe, die in gewissen Fällen als Basen, in andern als Säuren auftre-

\*) Vergl. Annal. Bd. XXVI S. 530.

\*\*) Ebendaselbst.

ten, und zeigte überdies, daß mehre der leichten ätherischen Oele als Protoxide dieser Kohlenwasserstoffe angesehen werden könnten. Dieser anfangs von den deutschen Chemikern verworfene Gesichtspunkt ist später ihrerseits zum Gegenstande einer kritischen Untersuchung gemacht; allein nach Wiederholung der ihm zum Grunde liegenden Analysen haben sie die Thatsachen und die Folgerungen so vollständig angenommen, daß ich dadurch ermuthigt bin, die Ergänzung dieser Arbeit bekannt zu machen \*).

Nachdem ich die Natur der leichten ätherischen Oele auf eine genaue Weise festgestellt hatte, glaubte ich mich mit ähnlichen Untersuchungen über die schweren ätherischen Oele beschäftigen zu müssen. Ich finde, daß dieselben in jeder Hinsicht von den ersteren abweichen, und dieser Unterschied rührt davon her, daß sie reicher an Sauerstoff sind. Daraus folgt, daß sie nicht als Basen, sondern als Säuren auftreten, und daß man, statt sie als Protoxyde anzusehen, in ihnen wohl charakterisirte Säuren von ziemlich einfacher Zusammensetzung erblicken muß.

\*) Hr. Dumas macht sich hier unnöthigerweise Complimente. Daß gewisse ätherische Oele bloß aus Kohlenwasserstoff, andere aus diesem und Sauerstoff bestehen, hat man längst vor ihm gewußt; daß der Kohlenwasserstoff als Base fungiren könne, ist eine Thatsache, die nicht ihm, sondern den HH. Hennell und Faraday ursprünglich angehört, und zu der Ansicht, daß Kohlenwasserstoffe auch die Rolle des Radicals übernehmen, hat er nur den Namen Camphogen und eine geringe Modification der Zusammensetzung dieses Körpers beigetragen; die Thatsachen aber, auf welche diese Betrachtungsweise gegründet ist, haben die HH. Liebig und Oppermann durch ihre Analyse der Kamphersäure, des natürlichen und künstlichen Kamphers geliefert. Die spätere Auffindung eines aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Radicals in der Benzoëssäure durch die HH. Liebig und Wöhler könnte nur mit Unrecht als eine aus der Dumas'schen Ansicht hervorgegangene Entdeckung angesehen werden.

Unter den ätherischen Oelen giebt es eins, welches schon die Versuche des Hrn. Bonastre \*) als ohne Zutritt der Luft und anderer Agentien direct vereinbarlich mit Basen bezeichnet haben, nämlich das Gewürznelkenöl, dessen Eigenthümlichkeiten ich hier näher beschreiben will, mit der Bemerkung, dafs alle schweren Oele, die ich untersuchte, mir analoge dargeboten haben.

Die Analyse dieses Oels und die einiger Producte, welche aus der Einwirkung verschiedener Körper auf die Gewürznelke entspringen, machen den Hauptgegenstand dieser Untersuchung aus. Die Producte, die zum Ausgangspunkt dieser Analysen dienten, waren sehr rein; ich verdanke sie der Gefälligkeit des Hrn. Bonastre, und ich habe sie verschiedenen Proben unterworfen, um sie von aller etwaigen Feuchtigkeit zu befreien \*\*).

Das Nelkenöl kann nämlich, obgleich vollkommen klar, noch viel Wasser enthalten \*\*), von dem man es jedoch durch eine blofse Digestion mit Chlorcalcium bei 60° bis 80° C. befreien kann. Die Chlorcalcium-Lösung setzt sich zu Boden, das reine Oel schwimmt darüber.

Um das Atomgewicht des Oels zu bestimmen, habe ich versucht, es mit Natron oder mit fixen Alkalien zu verbinden; allein ich konnte mir auf keine Weise Verbindungen von fester Zusammensetzung verschaffen. Man erhält zwar alle von Hrn. Bonastre beschriebenen Erscheinungen, allein wenn man das Oel mit ätzendem Natron erhitzt, so gesteht die Substanz beim Erkalten zu einer perlmutterartigen Masse und die Krystalle enthalten eine außerordentliche Quantität von freiem ätzendem Natron, welche man ihnen nicht nehmen kann.

Ich habe daher ein anderes Verfahren gesucht, und es in der Wirkung des reinen trocknen Ammoniaks ge-

\*) Annal. Bd. X S. 611. — Karls ebendasselbst, S. 609. P.

\*\*) Dasselbe hat Hr. Apotheker Simon hieselbst vor längerer Zeit beim Zimmtöl gefunden. P.

funden. Ich versuchte, Ammoniakgas in ein das Oel enthaltendes Kölbchen zu leiten; allein ein Theil des Oels wurde von dem einströmenden Gase mit fortgerissen und die Sättigung konnte nie ganz vollendet werden.

Dagegen kam ich vollkommen zum Ziel, als ich das Oel in eine Eprouvette that und Ammoniak in Ueberschuß hinzufügte. 0,653 Oel absorbirten auf diese Weise 83 C. C. trocknen Ammoniakgases bei 0° C. und 0<sup>m</sup>,76.

Nimmt man 214,5 als Atomgewicht des Ammoniaks, so findet man nach diesem Resultate das Atomgewicht des Gewürznelkenöls gleich 2200.

Die Analyse der Ammoniakverbindung hat keinen großen Nutzen; dennoch würde ich sie unternommen haben, wenn nicht diese Verbindung, so wie sie an die Luft kommt, fast sogleich einen Theil ihres Ammoniaks verlore.

Die Ammoniakverbindung krystallisirt übrigens in kleinen, sehr glänzenden Krystallen. Zu ihrer Darstellung muß man ein vollkommen reines Gewürznelkenöl anwenden; bedient man sich des im Handel vorkommenden, sei es auch sorgfältig rectificirt, so bekommt man, wiewohl es in seiner Zusammensetzung kaum vom reinen Oel verschieden ist, durch längere Einwirkung des Ammoniaks eine pechartige oder butterähnliche Materie und keine Spur von Krystallisation.

Die Analyse von 0,480 reinen Gewürznelkenöls gab: 1,215 Kohlensäure und 0,341 Wasser; dieß macht:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.	
Kohlenstoff	70,04	70,02	20 *)	1530,4
Wasserstoff	7,88	7,42	26	162,5
Sauerstoff	22,08	22,56	5	500,0
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>		<u>2192,9.</u>

Man sieht, die Elementarzusammensetzung stimmt genügend mit der vorhergehenden Analyse.

Man wird bemerken, wie viel Sauerstoff das Ge-

\*) C=76,437; Hr. D. nimmt es halb so groß.

würznelkenöl enthält. Nach meinen Analysen ist dieß ein Kennzeichen aller Oele, die schwerer als Wasser sind. Ein anderes Kennzeichen, welches gleichfalls scheint den Oelen dieser Familie eigen zu seyn, ist ihr großer Widerstand gegen die Zersetzung. Das Gewürznelkenöl läßt sich nicht anders analysiren als wenn man die Vorsicht trifft, den Dampf desselben durch eine 6 bis 8 Zoll lange Säule von glühendem Kupferoxyd streichen zu lassen und zwar sehr langsam.

Hr. Bonastre hatte die Güte, mir eine in perlmutterartig glänzenden Blättchen krystallisirte Substanz zu überlassen, die sich aus dem über Gewürznelken destillirten Wasser abgesetzt hatte. Diese sehr wohl charakterisirte Substanz verdiente eine aufmerksame Untersuchung. Unglücklicherweise hatte ich für ein vollständiges Studium eine zu geringe Menge; allein ich konnte doch eine Analyse mit derselben vornehmen, und so viele ihrer Eigenschaften ausmitteln, daß man nicht mehr zögern darf, diese Substanz als ein neues und eigenthümliches Product anzusehen.

0,337 der perlmuttrigen Substanz, unter Beachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln analysirt, gaben 0,880 Kohlensäure und 0,232 Wasser (und keinen Stickstoff). Dieß giebt:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.	
Kohlenstoff	72,25	73,55	20	1530
Wasserstoff	7,64	7,21	24	150
Sauerstoff	20,11	19,24	4	400
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 1080.

Diese Zusammensetzung scheint anzudeuten, daß die perlmuttrige Substanz nur durch den Verlust von einem Atom Wasser vom Gewürznelkenöl abweicht. Es würde schwierig seyn aus dieser isolirten Thatsache eine Folgerung zu ziehen, die nicht durch gleichartige Beobachtung

gen, die sich künftig wohl vervielfältigen werden, kritisiert werden würde.

Eine andere Substanz, die mit den vorhergehenden in Beziehung steht, ist die unter dem Namen *Caryophillin* beschriebene \*). Diese merkwürdige Substanz hat wohl charakterisirte Eigenschaften. Sie schmilzt nur bei einer sehr hohen Temperatur und es ist sogar schwierig sie ohne geringe Zersetzung zu schmelzen.

0,242 eines geschmolzenen und schwach gelben Caryophillins gaben 0,695 Kohlensäure und 0,230 Wasser. 0,316 eines im Vacuo bis 190° C. erhitzten, nicht geschmolzenen und vollkommen weissen Caryophillinus lieferten 0,903 Kohlensäure und 0,298 Wasser.

Diese beiden Analysen geben:

	Gefunden.		Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	79,5	79,10	79,27	20
Wasserstoff	10,5	10,46	10,36	32
Sauerstoff	10,0	10,44	10,37	2
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>	

Die erste Bemerkung über dieses Resultat ist: die Isomerie des Caryophillin mit dem natürlichen Kampher \*\*). Man begreift, dass die Bestätigung dieser Thatsache mir wichtig genug erscheinen musste, um mich zu veranlassen, die Analyse mit einer neuen sorgfältig bereiteten Menge Caryophillin zu wiederholen. Seine Bereitung, ausgeführt nach der von Hrn. Bonastre gegebenen Vorschrift, hat mir ganz die von Jenem beobachteten Erscheinungen dargeboten, und mir ein Product geliefert, dass in jeder Hinsicht mit dem mir von Hrn. B. überlassenen identisch war.

Man wird überdies bemerken, dass das Caryophil-

\*) Mit Weingeist aus den Gewürznelken ausziehbar. *P.*

\*\*) Nämlich nach Hrn. Dumas's eigner Analyse dieses Körpers, S. Annal. Bd. XXVI S. 531.

lin gerade 6 Atome Wasserstoff mehr und 3 Atome Sauerstoff weniger enthält als das Gewürznelkenöl, gleich wie wenn Wasser, durch irgend eine Kraft zersetzt, seinen Sauerstoff dem einen, und seinen Wasserstoff dem andern dieser Producte überlassen hätte.

So sehen wir in den drei Substanzen, welche die Gewürznelke liefert, ein einziges Radical sich blofs durch die Mitwirkung von Wasser so modificiren, dafs daraus drei dergestalt unähnliche Substanzen entspringen, dafs nur allein ihre gemeinschaftliche Abkunft darauf führen konnte sie mit einander zu vergleichen. Ein aufmerksames und vergleichendes Studium der im Ansehen so verschiedenartigen Producte, welche uns ein und dieselbe Pflanze liefert, erscheint mir gegenwärtig als das sicherste Mittel zum Weiterbringen der organischen Chemie. Bereits habe ich das Zimmtöl und einige andere sowohl leichte als schwere Oele zerlegt; allein ich habe mir vorgesetzt, nichts eher bekannt zu machen, als bis ich die Resultate mit denen der Analysen von unter meinen Augen dargestellten Oelen, oder mit denen der Analyse mehrer Oele aus verschiedenen Quellen werde vergleichen können.

Die Gesammtheit dieser Resultate werde ich später in einer Abhandlung zusammenfassen, die besonders den Zweck hat zu zeigen, welche sonderbaren Beziehungen in dieser Klasse von Körpern zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften an's Licht treten. Ich will nur hinzusetzen, dafs die schweren ätherischen Oele sich den Harzen in so hohem Grade nähern, dafs man vielleicht dereinst gezwungen seyn wird, beide Klassen von Körpern zusammenzuwerfen.

Ehe ich die Resultate meiner Analysen des blauen Indigs und seiner zahlreichen Producte aus einander setze, mufs ich ein Verfahren kennen lehren, mittelst dessen man im Stande ist, den in irgend einer organischen Substanz enthaltenen Stickstoff mit einer mindestens eben so

großen Schnelligkeit und Sicherheit zu bestimmen wie gegenwärtig den Kohlenstoff und Wasserstoff. Diefes einfache Verfahren ist mit den besten Erfolg bei der Analyse mehrer Substanzen angewandt worden, von mir sowohl wie von den HH. Pelouze und Boutron-Charlard bei ihrer Untersuchung über das Asparamid und die Asparamsäure \*).

Ich richte die Röhre auf gewöhnliche Weise zur Analyse vor, bringe jedoch an ihr verschlossenes Ende einige Grammen Bleiweiß. Nachdem ich die Röhre luftleer gemacht, zersetze ich eine Portion des Bleiweiß, um den Rest der in der Röhre gebliebenen Luft zu verjagen und durch Kohlensäure zu ersetzen. Nun entwickle ich etwa ein Liter Kohlensäure, pumpe die Röhre nochmals aus und bewerkstellige die Verbrennung wie gewöhnlich. Die Gase werden über Quecksilber aufgefangen, mit einer Glocke, die eine starke Kalilösung enthält. Ist die Zersetzung beendigt, erhitze ich das kohlen saure Blei auf's Neue und entwickle daraus noch ein oder zwei Liter Kohlensäure, um so allen Stickstoff aus der Röhre und in die Glocke zu treiben. Durch gehöriges Schütteln dieser wird die Kohlensäure absorbirt und es bleibt reines Stickgas zurück, das man mit Genauigkeit messen kann.

Einzig ist die Vorsicht zu beachten, so viel von der Substanz zu nehmen, dafs man mindestens dreifsig bis vierzig Cubikcentimeter Stickgas bekommt.

Uebrigens scheinen mir alle Methoden, bei denen man nicht die gesammte Menge des Stickgases auffängt, besonders diejenigen, bei welchen man sich, wie sonst geschehen, auf das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff stützt, ganz und gar ungenau, aus Gründen, die zu entwickeln hier zu weit führen würde, die ich aber in einer Note zusammenstellen werde. Die sehr zahlreichen

\*) Annal. Bd, XXVIII S. 184.



Versuche, welche ich über diesen Gegenstand unternommen, haben mich immer mehr und mehr davon überzeugt.

Die Analyse des Indig's und der Säuren, zu welchem er unter dem Einfluß der Salpetersäure Entstehung giebt, sind schon Gegenstand der sorgsamsten Versuche gewesen. Ich würde sogar diese Aufgabe als ganz abgeschlossen betrachtet haben, wenn nicht die deutschen Chemiker, welche die Säuren des Indigs analysirten, zu der Annahme geführt worden wären, der Indig enthalte keinen Wasserstoff. Wiewohl die Analyse des Indig's, welche ich vor zehn Jahren veröffentlichte, mit einem unreineren Producte als man gegenwärtig zu bereiten versteht, gemacht wurde, so war ich doch des Daseyns vom Wasserstoff im Indigo gewiß, und ich konnte selbst die damals beobachtete Wasserstoffmenge als ein Minimum ansehen.

Diese Ueberzeugung mußte mich zu der Betrachtung führen, daß die Analysen, welche die HH. Buff und Liebig bekannt machten, einiger nützlichen Berichtigungen fähig seyen, weil diese beiden Chemiker den Wasserstoff, ungeachtet sie ihn beständig und selbst in ziemlich beträchtlicher Menge antrafen, für zufällig hielten. Ich habe daher den Gegenstand in seiner Gesamtheit wieder aufgenommen, und wenn, trotz meiner Vorsichtsmaßregeln, sich dennoch irgendwo ein Fehler in meine neuen Resultate eingeschlichen haben sollte, so werden mir ihn die Chemiker wohl verzeihen, da der Gegenstand ungemeine Schwierigkeiten darbietet.

*Indigblau.* — Das Indigblau kann man, nach der Analyse und den Untersuchungen des Hrn. Berzelius über diese wichtige Substanz auf zweierlei Weisen rein erhalten.

Die erste besteht darin, daß man sich Indig durch Fällung mittelst der kalten Kúpe verschafft, und diesen Indig durch Waschen mit siedendem Alkohol von aller ihm anhängenden rothen Substanz befreit. — Die zweite

besteht darin, daß man Indig sublimirt und wohl ausgelesene Krystalle des Sublimats eben so mit siedendem Alkohol behandelt, bis alle rothe Substanz von ihm abgesondert ist.

Auf beiden Wegen habe ich mir reinen Indig verschafft und denselben einer vollständigen Analyse unterworfen. Auch habe ich den nicht durch Alkohol gereinigten Indig analysirt, um zu sehen, bis zu welchem Grade die früheren Analysen Zutrauen verdienten.

0,368 sublimirten rohen Indigs gaben 30 C. C. trocknes Stickgas bei 0° und 0<sup>m</sup>,760. — 0,525 desselben Indigs gaben 0,192 Wasser. — 0,355 präcipitirten rohen Indigs gaben 0,923 Kohlensäure und 9,132 Wasser.

Hieraus ergibt sich für den bisher von den Chemikern analysirten Indig die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	71,94	
Wasserstoff	4,12	4,05
Stickstoff	10,30	
Sauerstoff	13,63	
	<hr/>	
	100,00.	

Diese Resultate entfernen sich wenig von denen der früheren Analysen, und zeigen also, daß letztere ziemlich genau sind.

Jetzt die Resultate des durch Alkohol gereinigten Indigs:

I. 0,283 sublimirten, durch siedenden Alkohol gereinigten Indigs gaben 0,746 Kohlensäure und 0,102 Wasser.

II. 0,379 präcipitirten, durch siedenden Alkohol gereinigten Indigs gaben 0,993 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

III. 0,400 präcipitirten, heiß bereiteten und durch siedenden Alkohol gereinigten Indigs gaben 1,053 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

IV. 0,400 desselben Indigs gaben 34,1 C. C. Stickgas bei 0° und 0<sup>m</sup>,76.

V. 0,317 desselben, aber nochmals mit siedender Kalilauge und dann mit siedendem Alkohol gewaschenen Indigs gaben 0,836 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

Diese Resultate auf Hundertel reducirt geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	72,90	72,49	72,84		72,97
Wasserstoff	4,00	4,01	4,07		4,09
Stickstoff				10,80	

Das Mittel hieraus stimmt sehr wohl mit der Formel  $C^{45}H^{15}N^3O^3$ , wie folgender Vergleich zeigt \*):

	Beobacht. Mittel.	Berechnet.	Atome.	
Kohlenstoff	72,80	72,34	45	1721,7
Wasserstoff	4,04	3,93	15	93,7
Stickstoff	10,80	11,13	3	265,0
Sauerstoff	12,36	12,60	3	300,0
Reiner Indig	100,00	100,00		2380,4.

*Weisser Indig.* Jeder Chemiker wird, hoffe ich, begreifen, wie ich, ungeachtet der erdenklichsten Sorgfalt, nicht dahin gelangt bin, mir eine zur Analyse hinreichende Menge weissen Indigs zu verschaffen. Ich mußte daher der directen Methode entsagen und zu einer solchen zurück kehren, wie sie neuerlich von Hrn. Berzelius angewandt ist.

Der berühmte schwedische Chemiker lehrt uns, daß schwefelsaures Kupferoxyd, wenn es mit einer Lösung von weissem Indig in Berührung gesetzt wird, demselben so viel Sauerstoff abtritt, daß man sagen kann, 100 Th. weissen Indigs nehmen, zur Umwandlung in blauen Indig, 4,6 Th. Sauerstoff auf.

Aus der vorhergehenden Analyse ersieht man, daß

\*) Es ist dabei zu bemerken, daß hier und in den beiden folgenden Resultaten immer C=38,218 genommen ist. P.

wenn der blaue Indig bei dieser Gelegenheit ein Drittel des gesammten Sauerstoffs, welchen die Analyse in ihm nachweist, aufnimmt, diese Menge sich auf etwa 4,2 Procent belaufen muß. Wiewohl diese Zahl wenig von der vorherigen abweicht, so hielt ich es doch für nöthig, die Analysen des blauen Indigs mehrmals zu wiederholen; allein die Resultate, welche ich erhielt, waren immer dieselben.

*Indigsäure.* Ich habe mich sehr bemüht, mir Indigsäure im Zustande der vollkommensten Reinheit zu verschaffen, denn seit meinen ersten Versuchen gewahrte ich, dafs sie, so lange sie farbig ist, noch genug Kohlenstickstoffsäure enthält, um die Resultate der Analyse sehr bedeutend zu ändern. Die von mir analysirte war vollkommen weifs \*).

## I.

\*) Nach Buff, ihrem Entdecker, wird die Indigsäure folgendermaßen bereitet. In verdünnte siedende Salpetersäure trägt man gepulverten besten Indig portionenweise so lange ein als derselbe noch zersetzt wird. Die Zersetzung geht rasch vor sich, unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoffoxydgas zu gleichen Volumtheilen; dann wird die siedendheifse Flüssigkeit von dem ungelösten braunen Pulver abfiltrirt und stehen gelassen. Beim Erkalten schiefst die Indigsäure an. Sie ist indefs noch durch eine geringe Menge der braunen Substanz (Indigharz) gefärbt. Um sie davon zu befreien, wird sie anhaltend mit feingeriebener Bleiglätte digerirt, und die so digerirte Flüssigkeit noch heifs mit Schwefelsäure vermischt und filtrirt. Beim Erkalten schiefst dann die Indigsäure farblos an; wäre sie es noch nicht, so wird sie es durch abermalige Behandlung mit Bleioxyd. — Ihr Gewicht beträgt ein Fünftel des angewandten Indigs. Sie ist sublimirbar und an der Luft entzündlich. Vom kalten Wasser erfordert sie mehr als 1000 Th. zur Lösung, vom warmen viel weniger. Durch Salpetersäure wird sie in Kohlenstickstoffsäure umgewandelt; von Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor erleidet sie keine Veränderung. Nach Buff sättigt die Indigsäure eine Quantität Base, deren Sauerstoff  $\frac{1}{10}$  von dem der Säure ausmacht. Dumas spricht nicht von der Sättigungscapacität dieser Säure; aus dem für sie aufgestellten Atomgewicht zu schliessen, scheint

I. 0,323 einer im trocknen Vacuo bis 180° erhitzten Indigsäure gaben 0,563 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

II. 0,583 einer bis 170° im Vacuo erhitzten Indigsäure gaben 0,147 Wasser. Die zur Analyse fertige Verbrennungsröhre selbst war im Vacuo bei 100° C. getrocknet.

III. 0,508 Indigsäure gaben 31 C.C. Stickgas bei 0° und 0<sup>m</sup>,76.

IV. 0,837 Indigsäure gaben 0,201 Wasser.

V. 0,793 Indigsäure gaben 0,202 Wasser.

Auf Hundertel reducirt und die verschiedenen Resultate combinirt, hat man für die Zusammensetzung der Indigsäure:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	48,23					48,23
Wasserstoff	3,09	2,8		2,66	2,82	2,76
Stickstoff			7,73			7,73
Sauerstoff						41,28

Da die bei der Verbrennung der Indigsäure erzeugte Wassermenge etwas gering ist, so suchte ich sie mit Sorgfalt zu bestimmen, indem ich die Versuche mit Säuren von verschiedenen Bereitungen wiederholte und abänderte. Allein dennoch erwies sie sich constant. Die Indigsäure ist also ein wasserstoffhaltiger Körper, wie es übrigens auch die von Buff angestellten Analysen beweisen, obgleich derselbe aus ihnen eine der meinigen ganz entgegengesetzte Folgerung zog.

Berechnet man die Zusammensetzung der Indigsäure nach der Formel  $C^{45}H^{15}N^3O^{15}$ , so findet man Resultate, die sich den beobachteten anschließen:

er aber das Sauerstoffverhältniß in den neutralen Salzen gleich  $\frac{15}{13}$  anzunehmen. Weiteres über diese Säure findet man in Schweigg. Journ. Bd. LI S. 38 und Bd. LIV S. 163, und *Ann. de chim. et de phys. T. XXXIX p. 296.*

Annal. d. Physik. Bd. 105. St. I. J. 1833. St. 9.

P.

45 C	1721,7	48,09
15 H	93,7	2,61
3 N	265,0	7,40
15 O	1500,0	41,90
	<hr/> 3580,4	<hr/> 100,00.

Die Indigsäure ist also nichts anderes als stark oxydirtter Indig; sie enthält fünf Mal mehr Sauerstoff als der Indig. Sie bietet uns ein Beispiel einer Säure dar, die in ihrem eigenen Atome 15 Atome Sauerstoff enthält, und zeigt uns zugleich, wie weit wir noch davon entfernt sind, alle der Natur der Dinge nach möglichen Verbindungen verwirklicht zu haben. Zwischen dem Indig und der Indigsäure sind, der Analogie nach, nicht weniger als fünf Oxyde oder Säuren möglich, die man aber noch nicht dargestellt hat.

*Kohlenstickstoffsäure.* Unter diesem Namen verstehe ich mit Liebig die Substanz, welche man sonst Welter'sches Bitter genannt hat \*). Zwar scheint mir das Wort Kohlenstickstoffsäure (*acide carbozotique*) durchaus nicht zweckmäßig; allein ich habe doch den von Berzelius vorgeschlagenen, *acide picronitrique*, d. h. bittere Säure, gebildet durch Salpetersäure oder diese Säure enthaltend, nicht annehmen können. Jede Erörterung über diesen Gegenstand wäre überflüssig. Von zwei Namen, die verworfen werden müssen, wähle ich den älteren, bis man über die Natur des Welterschen Bitter selbst wird einig seyn.

Alle thierischen Substanzen liefern, bei der Behandlung mit Salpetersäure, Kohlenstickstoffsäure. Man weiß, daß dieser sonderbare Körper den Einwirkungen der stärksten Säuren widersteht und verpuffende Salze liefert.

Hr. Chevreul hat die Chemiker aufmerksam gemacht auf die ungemeine Leichtigkeit, mit der die Indigsäure durch Einwirkung der concentrirten Salpetersäure

\*) Ann. Bd. XIII S. 191 und 488, Bd. XIV S. 466.

in Kohlenstickstoffsäure übergeht. Diese Umwandlung deutet auf eine analoge Zusammensetzung beider Körper, und die folgenden Versuche werden dies deutlicher machen.

Die zur Analyse bestimmte Kohlenstickstoffsäure habe ich aus Indig bereitet. Nachdem ich sie in kohlenstickstoffsaures Kali verwandelt, und dieses Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt hatte, wurde sie aus demselben wieder abgeschieden und durch mehrer Krystallisationen gereinigt. So bereitet lieferte diese Säure folgende Resultate:

I.	1,205	geschmolzener Säure gab.	1,400	Kohlens. u.	0,152	Wasser
II.	0,870	-	-	1,005	-	0,105
III.	0,472	-	-	0,540	-	0,068
IV.	0,423	-	-	62 C. C. Stickg. b.	0° u.	0m,76.

In Hundertel verwandelt, geben diese Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	32,1	31,9	31,5		31,8
Stickstoff				18,5	18,5
Wasserstoff	1,4	1,3	1,6		1,4
Sauerstoff					48,3

welche zu der einfachen Formel führen:

25 C	940,4	31,3
6 N	531,0	17,7
6 H	37,5	1,3
15 O	1500,0	49,7
	<hr/> 3008,9	<hr/> 100,0.

Es ist jetzt leicht, sich die Umwandlung der Indigsäure zu erklären. Denn zieht man von den Elementen der ersteren Ammoniak und Oxalsäure ab, und fügt Salpetersäure hinzu, so bekommt man genau die Zusammensetzung der Kohlenstickstoffsäure \*). Lange weiß man,

\*) Um zu finden wie viel Atome Ammoniak ( $H_6N_2$ ) und Oxalsäure ( $C_4O_3$ ) man von der Indigsäure ( $C_{48}H_{15}N_2O_{15}$ ) abzuziehen, und wie viel Atome Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) man ihr zuzulegen habe,

dafs bei dieser Umwandlung Oxalsäure gebildet wird, und die Bildung von Ammoniak glaube ich nachgewiesen zu haben.

um Kohlenstickstoffsäure ( $C_{25}H_6N_6O_{15}$ ) zu erhalten, bilde man die Gleichung:

$C_{45}H_{15}N_3O_{15} - xH_6N_2 - yC_4O_3 + zN_2O_5 = uC_{25}H_6N_6O_{15}$ ,  
 worin  $x, y, z, u$  respective die unbekannten Atomen-Mengen des Ammoniaks, der Oxalsäure (die hier zu  $C_4O_3$  und nicht zu  $C_2O_3$  gesetzt ist, weil Hr. Dumas  $C=38,218$  nimmt) der Salpetersäure und der Kohlenstickstoffsäure bezeichnen. Faßt man die Atomen-Mengen der einzelnen Elemente zusammen, so erhält man dadurch folgende vier Gleichungen:

$$\begin{aligned} 45 - 4y &= 25u \\ 15 - 6x &= 6u \\ 3 - 2x + 2z &= 6u \\ 15 - 3y + 5z &= 15u. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen findet man durch das gewöhnliche Eliminations-Verfahren:

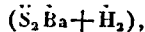
$$u=1; \quad x=\frac{3}{2}; \quad y=5; \quad z=3,$$

wodurch die Aufgabe gelöst ist, denn:

1 Atom Indigsäure	=	+ 45 C	+ 15 H	+ 3 N	+ 15 O
- $\frac{3}{2}$ At. Ammoniak			- 9	- 3	
- 5 At. Oxalsäure		- 20			- 15
+ 3 At. Salpetersäure			+ 6	+ 15	
macht 1 At. Kohlenstickstoffs.	=	+ 25 C	+ 6 H	+ 6 N	+ 15 O

Durch eine ähnliche Rechnung findet man immer direct, ohne Umhertappen, in wie viele Verbindungen und in wie viel Atome von jeder irgend eine gegebene Verbindung zerfallen kann; indess ist, wie leicht zu ersehen, die Aufgabe nur dann eine bestimmte, wenn die Zahl der entstehenden Verbindungen nicht gröfser ist als die Zahl der Elemente in der zerfallenden Verbindung.

Ein fernerer interessantes Beispiel der Anwendung dieser Rechnungsweise liefert der wasserhaltige unterschweflige saure Baryt

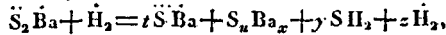


welcher, wie H. Rose gezeigt hat (Annalen, Bd. XXI S. 441), beim Glühen zerfällt in: in schwefelsauren Baryt ( $\ddot{S}\dot{B}a$ ), ein Schwefelbarium (das, weil die Schwefelungsstufe desselben einstweilen als unbekannt angenommen seyn mag, durch  $S_uBa_x$  bezeichnet seyn soll), Schwefelwasserstoff ( $SH_2$ ), Wasser ( $\dot{H}_2$ ),



Nach diesen Resultaten bestände die Kohlenstoffsäure aus einem At. Kohlenwasserstoff  $C^{25}H^6$  und drei At. Salpetersäure  $N^6O^{15}$ , was seine detonirenden Eigenschaften genügend erklären würde.

und eine geringe Menge Schwefel, von der hier indeß einstweilen abgesehen seyn mag. Dieß giebt nun die Gleichung:



worin  $t, u, x, \gamma, z$  die zu bestimmenden Atom-Mengen der Verbindungen sind, in die der wasserhaltige unterschwefligsaure Baryt zerfällt.

Faßt man die Coëfficienten der einzelnen Elemente zusammen, so bekommt man folgende vier Gleichungen:

$$(S) \quad . \quad . \quad . \quad 2 = t + u + \gamma$$

$$(Ba) \quad . \quad . \quad . \quad 1 = t + x$$

$$(O) \quad . \quad . \quad . \quad 4 = 4t + z$$

$$(H) \quad . \quad . \quad . \quad 2 = 2\gamma + 2z \text{ oder } 1 = \gamma + z.$$

Da dieselben fünf Unbekannte einschließen, so ist die Aufgabe unbestimmt, und es wird also der unterschwefligsaure Baryt nach unzählig vielen Verhältnissen in die genannten vier Producte zerfallen können, wie es auch wirklich der Fall ist. Man kann indeß vier der Unbekannten durch die fünfte ausdrücken, z. B. durch  $x$ , d. h. die Atomenmenge des Baryums im Schwefelbaryum: dieß giebt:

$$t = 1 - x; \quad z = 4x$$

$$\gamma = 1 - 4x; \quad u = 5x$$

woraus man sieht, daß ungeachtet der Unbestimmtheit der Verhältnisse zwischen den genannten vier Producten, dennoch das Atomenverhältniß des Schwefels zum Baryum im Schwefelbaryum, d. h.  $u : x$ , constant ist, nämlich 5 : 1. Da nun aber ein Schwefelbaryum mit 5 Atomen Schwefel wahrscheinlich nicht existirt, oder wenigstens in der Hitze nicht existiren kann, so schreibt sich von dessen Zersetzung die beobachtete Schwefelausscheidung her. Man sieht ferner, daß, wenn  $x = 0$  wäre, d. h. sich kein Schwefelbaryum bildete, auch  $z = 0$  und  $t = \gamma = 1$  würden, d. h. sich kein Wasser entwickelte und der unterschwefligsaure Baryt nur in 1 Atom schwefelsauren Baryt und 1 Atom Schwefelwasserstoff zerfiel.

Schließlich verdient es noch einige Entschuldigung, daß ich hier in der Schreibart der Formeln etwas von der durch Berzelius eingeführten abgewichen bin, nämlich die Atomen-Anzahl der Elemente in den einzelnen Verbindungen durch kleine

Die Kohlenstickstoffsäure ist nicht das letzte Glied in der Reihe der Verbindungen, die ich eben durchging. Man sieht, durch bloße Oxydation verwandelt sich der weisse Indig in blauen, dieser durch stärkere Oxydation in Indigsäure. Die letztere, kräftiger modificirt, geht in Kohlenstickstoffsäure über, welche ihrerseits wieder zur Bildung neuer Verbindungen Anlaß giebt.

Läßt man Kohlenstickstoffsäure mit der concentrirten Lösung eines Alkali's sieden, so entwickelt sich eine große Menge Ammoniak, und man bekommt ein intensiv rothes Salz, welches mit dem der Krokonsäure von Gmelin viele Aehnlichkeit hat. Ausführlicher werde ich diese Erscheinungen in einer anderen Abhandlung untersuchen \*).

---

X. *Untersuchungen über die Elementar-Zusammensetzung mehrer Pflanzenstoffe;*  
*von Hrn. Pelletier.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. LI p. 182.)

---

Die Resultate dieser Analysen, welche in der Hauptsache nach Gay-Lussac's Methode angestellt wurden, ersieht man aus nachstehender Tafel. Die Substanzen wurden im Vacuo, je nach ihrer Natur, bei 100° bis 120° C. getrocknet. Ein weiteres Detail ist nicht angegeben. Die

Zahlen rechts unterhalb der Symbole bezeichnet habe. Diese geringe Modification der Berzelius'schen Bezeichnungsweise bietet den Vortheil dar, daß sie, ohne den Formeln etwas an Kürze, Deutlichkeit und allgemeiner Verständlichkeit zu rauben, den Gebrauch der durchstrichenen Buchstaben entbehrlich macht, nebenher auch der chemischen Zeichensprache eine größere Consequenz verleiht, und ihr den Anstoß raubt, welchen Mathematiker an der, in ihrer Wissenschaft nicht gebräuchlichen Bedeutung der Exponenten genommen haben.

\*) S. Wöhler in d. *Annal.* Bd. XIII S. 488.