

und fast in gleicher Menge wieder ausgeschiedenen Kochsalz herrührt, so verrathen diese Brunnen durch jenen hohen Chlor-Gehalt recht deutlich ihre unlautern Zuflüsse aus Latrinen, Aborten etc.; gleichwohl werden die Wasser der aufgeführten öffentlichen Pumpbrunnen namentlich im Sommer wegen ihrer grösseren Frische den Leitungswässern vorgezogen! —

Mit Freuden muss daher im öffentlichen Interesse das Vorgehen der hiesigen städtischen Behörde begrüsst werden, die in neuerer Zeit wieder darauf bedacht ist, eine ergiebige Wasserleitung für die Stadt zu schaffen, und möchte ich am Schlusse dieser Zeilen nur noch den Wunsch anfügen, dass dafür jene öffentlichen Pumpbrunnen, soweit zulässig, entfernt resp. geschlossen werden.

## Ueber ein Oxydationsproduct des Caryophyllins.

Von E. Mylius.

Das Caryophyllin, ein in den Gewürznelken enthaltener krystallisirbarer Körper, welchem nach übereinstimmenden Untersuchungen von Muspratt, Dumas, Mylius die empirische Formel  $C^{10}H^{16}O^*$ ) zukommt, gewinnt ein neues Interesse durch die Aufmerksamkeit, welche in neuester Zeit von den Chemikern dem Campher und dessen Isomeren zugewendet wird. Scheint nun das Caryophyllin nach der oben angeführten Formel zu jenen Isomeren des Camphers zu gehören, so sind andererseits seine physikalischen Eigenschaften derartig, dass man eher geneigt ist, sein Molekül doppelt so gross als das des Camphers anzunehmen. Denn während sowohl der letztere wie alle Körper, welche mit Sicherheit als ihm isomer erkannt worden sind, oder in der Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sehr nahe stehen, leicht schmelzbare oder auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Substanzen sind, liegt der Schmelzpunkt des Caryophyllins bei einer sehr hohen Temperatur, etwa  $285^{\circ}$ . Während jene Körper einen Siedepunkt von beiläufig  $225 - 250^{\circ}$  besitzen,

\*)  $O = 16$ .

verflüchtigt sich das Caryophyllin erst bei einer Temperatur, welche weit ausserhalb der durch das Quecksilberthermometer erreichbaren Grenzen liegt. Allein trotzdem das Molekül des Caryophyllins wahrscheinlich doppelt so gross ist, als das des Camphers, ist in dem chemischen Verhalten beider Substanzen eine Aehnlichkeit in sofern vorhanden, als beide durch Salpetersäure einfach oxydirt werden und eine Säure liefern. Während der Campher die Camphersäure  $C^{10}H^{16}O^4$  giebt, verwandelt sich, wie im Folgenden gezeigt werden wird, das Caryophyllin in eine Säure von der Zusammensetzung  $C^{10}H^{16}O^3$ , oder, wenn man die Formel des Caryophyllins  $C^{20}H^{32}O^2$  schreibt,  $C^{20}H^{32}O^6$ .

Die Untersuchung über die aus dem Caryophyllin entstehende Säure ist noch nicht beendet. Trotzdem mögen die bisher gewonnenen Resultate in Folgendem Platz finden, um einer etwaigen Begegnung mit andern Forschern in dieser Richtung vorzubeugen.

Caryophyllin, welches ich der Güte meines Vaters verdanke, der dasselbe vor Jahren dargestellt hatte, wurde zur Feststellung seiner Reinheit analysirt.

Es gaben 0,2894 Subst. 0,282  $H^2O$  und 0,835  $CO^2$ .

Theorie.	Versuch.
78,96 C	78,69 C
10,52 H	10,50 H.

Die reine Substanz besass alle von früheren Forschern beobachteten Eigenschaften, löste sich aber im Gegensatz zu jenen in wässrigen Alkalien nicht. In rauchender Salpetersäure löste sie sich unter Bildung einer Säure, deren Darstellung vorthellhaft nach folgender Vorschrift ausgeführt wird:

In rauchende Salpetersäure, welche durch kaltes Wasser ohne besondere Vorsicht gekühlt wird, trägt man nach und nach in kleinen Portionen Caryophyllin. Dasselbe löst sich unter starker Erwärmung und Gasentwicklung.

Nachdem die Flüssigkeit einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, beginnt plötzlich die Abscheidung von Krystallen. Lässt man jetzt erkalten, so erstarrt die Gesamt-

menge zu einem weissen Brei, welcher sich unter dem Mikroskop als aus pinselförmig vereinigten Krystallnadeln bestehend erweist. Dieser Brei wird durch Absaugen auf einem mit einer Glaskugel verstopften Trichter von der grössten Menge der rauchenden Salpetersäure befreit, mit gewöhnlicher Salpetersäure und endlich mit Wasser gewaschen. Behufs der weiteren Reinigung löst man die Krystalle in Ammoniakflüssigkeit, filtrirt, fällt das Filtrat durch Salzsäure, sammelt das ausgeschiedene Gerinnsel, wäscht es mit Wasser, löst in Alkohol und fällt durch Wasser. Eine nochmalige Lösung in Alkohol und nachfolgende Fällung durch Wasser liefert die Substanz im Zustande der Reinheit. Aus der abgesaugten Salpetersäure lassen sich durch Füllen mit Wasser und weitere Reinigung in der angegebenen Weise noch weitere Mengen desselben Körpers erhalten.

Wie bereits erwähnt, ist die in Rede stehende Substanz eine Säure und besitzt, wie sich aus den folgenden analytischen Resultaten ergibt, die Zusammensetzung  $C^{20}H^{32}O^6$ . Die Analysen sind jede mit Substanz erneuter Darstellung ausgeführt worden.

I.	0,3366	Subst. gaben	0,800	CO <sup>2</sup> und	0,256	H <sup>2</sup> O.
II.	0,205	„	0,484	CO <sup>2</sup> „	0,154	H <sup>2</sup> O.
III.	0,2148	„	0,524	CO <sup>2</sup> „	0,1635	H <sup>2</sup> O.
IV.	0,3285	„	0,328	CO <sup>2</sup> „	0,2505	H <sup>2</sup> O.
V.	0,1960	„	0,4718	CO <sup>2</sup> „	0,1555	H <sup>2</sup> O.
VI.	0,1638	„	0,3895	CO <sup>2</sup> „	0,1335	H <sup>2</sup> O.
VII.	0,1861	„	0,444	CO <sup>2</sup> „	0,147	H <sup>2</sup> O.
VIII.	0,1679	„	0,402	CO <sup>2</sup> „	0,135	H <sup>2</sup> O.
IX.	0,1605	„	0,383	CO <sup>2</sup> „	0,130	H <sup>2</sup> O.
X.	0,2095	„	0,4955	CO <sup>2</sup> „	0,1670	H <sup>2</sup> O.

Aus diesen Versuchszahlen ergibt sich die Zusammensetzung wie folgt:

	Theorie.		Versuch.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sup>20</sup>	240	65,22	64,69	64,39	66,53	65,73	65,66	64,85
H <sup>32</sup>	32	8,69	8,44	8,34	8,45	8,47	8,82	9,05
O <sup>6</sup>	96	26,09	—	—	—	—	—	—
	368	100,00.						
			VII.	VIII.	IX.	X.	Mittel.	
			65,06	65,30	65,07	64,58	65,18	
			8,77	8,93	9,00	8,85	8,71	
			—	—	—	—	—	

Aus den vorstehenden Analysen scheint hervorzugehen, dass die Säure die angegebene Zusammensetzung hat. Immerhin aber wäre noch möglich, dass sie  $2\text{H}$  weniger enthält, also nach der Formel  $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{O}^2$  zusammengesetzt ist. Diese verlangt 65,57 C. und 8,19 H. Weitere Versuche müssen entscheiden, welche von beiden Formeln die wahre Zusammensetzung ausdrückt.

Die Säure, für welche ich den Namen Caryophyllinsäure vorschlage, hat folgende Eigenschaften: Sie ist von weisser Farbe, krystallisirt, wie schon erwähnt, aus rauchender Salpetersäure in pinselförmig vereinigten Nadeln, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure, sehr schwer löslich in Wasser. Im krystallisirten Zustande ist die Säure nur aus rauchender Salpetersäure zu gewinnen. Aus allen andern Lösungsmitteln scheidet sie sich sowohl beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung, als auch beim freiwilligen Verdunsten derselben amorph aus. Auf die Zunge gebracht, ist sie anfangs geschmacklos, löst sich jedoch bald in dem alkalischen Speichel und schmeckt dann bitter. Ihre sauren Eigenschaften sind sehr gering. Im feuchten Zustande färbt sie blaues Lackmuspapier weinroth. Sie löst sich schnell in Ammoniak und kohlensauen Alkalien zu gelben Flüssigkeiten, welche fast wie Seifenlösung schäumen. Die Lösung in kohlensauen Alkalien erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise, dass Bicarbonate neben caryophyllinsäuren Salzen entstehen. Beim Erhitzen dagegen wird alle Kohlensäure durch die Caryophyllinsäure ausgetrieben. Von Salzen sind bisher nur neutrale erhalten worden und zwar folgende:

#### Caryophyllinsaures Natron.

$\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{Na}^2\text{O}^6$ . In seiner Darstellung wird Caryophyllinsäure in einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung im Wasserbade verdampft, der trockne Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtrirt und verdampft. Das zurückbleibende caryophyllinsäure Natron

ist von gelber Farbe, von bitterm Geschmack, amorph, lässt sich mit Leichtigkeit zu einem Pulver zerreiben, welches nicht die geringste Neigung zum Zusammenballen besitzt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Aus letzterer Flüssigkeit wird es durch Aether als sehr concentrirte alkoholische Lösung gefällt. Die Natriumbestimmung lieferte folgende Zahlen:

I. 0,373 Subst. gaben im Platintiegel verbrannt nach dem Zusatz von  $\text{H}^2\text{SO}^4$  0,126  $\text{Na}^2\text{SO}^4 = 0,04082 \text{ Na}$ .

II. 0,2738 Subst., mit  $\text{HCl}$  zersetzt, filtrirt, verdampft bedurften zur Fällung 18,40  $\frac{1}{10}$  normale Silberlösung = 0,08082 Na.

Die Formel  $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{Na}^2\text{O}^6$  verlangt 11,16 Na.

Versuch	
I.	II.
10,94 Na	11,27 Na

### Caryophyllinsaures Silberoxyd.

$\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{Ag}^2\text{O}^6$ . Aus dem Vorhergehenden durch Fällern der wässrigen Lösung mittelst Silbernitrat gewonnen, stellt es einen gelben flockigen Niederschlag dar, welcher beim Trocknen braun wird. Es ist schwer löslich in Wasser und Weingeist. Producte verschiedener Darstellungen besaßen folgende Zusammensetzung:

- I. 0,296 Subst. gaben 0,1085 Ag.  
 II. 0,238 Subst. gaben 0,088 Ag.  
 III.  $\begin{cases} 0,1945 \text{ Subst. lieferten } 0,072 \text{ Ag.} \\ 0,3104 \text{ Subst. gaben } 0,475 \text{ CO}^2 \text{ und } 0,1455 \text{ H}^2\text{O.} \end{cases}$   
 IV.  $\begin{cases} 0,2988 \text{ Subst. gaben } 0,4665 \text{ CO}^2 \text{ und } 0,139 \text{ H}^2\text{O.} \\ 0,343 \text{ Subst. gaben } 0,1245 \text{ Ag.} \end{cases}$

		Versuch.				
Theorie.		I.	II.	III.	IV.	
C <sup>20</sup>	= 240	41,24	—	—	41,73	42,57
H <sup>30</sup>	= 30	5,15	—	—	5,24	5,17
Ag <sup>2</sup>	= 216	37,11	36,66	36,97	37,02	36,30
O <sup>6</sup>	= 96	16,50	—	—	—	—
<hr/>						
582		100,00.				

## Caryophyllinsaures Baryt.

$C^{20}H^{20}BaO^6 + 1\frac{1}{2} H^2O$ . Caryophyllinsaures Natron wurde durch Chlorbaryum gefällt. Das so erhaltene Salz ist von gelber Farbe und bitterm Geschmack, sehr wenig in Wasser löslich, aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol fällbar, ebenfalls amorph. Beim Erwärmen und Reiben wird es so elektrisch, dass es nach allen Seiten auseinanderstiebt.

Es gab folgende analytische Daten: 0,254 bei  $100^\circ$  getrocknetes Salz verlor, als es auf  $125^\circ$  erhitzt wurde,  $0,012 H^2O = 4,72\%$ .

0,430 verloren  $0,0215 = 5,00\% H^2O$ , während die oben gegebene Formel  $5,05 H^2O$  verlangt.

0,2595 Subst. gaben mit Bleichromat verbrannt  $0,4556 CO^2$  und  $0,158 H^2O$ .

0,2127 Subst. gaben  $0,3556 CO^2$  und  $0,1245 H^2O$ .

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
$C^{20}$	= 240 45,29	45,51	45,59
$H^{20}$	= 33 6,23	6,76	6,53
Ba	= 137 25,84	—	—
$07\frac{1}{2}$	= 120 22,64	—	—
<hr/>			
	530 100,00.		

## Ueber die Ermittlung des Ammoniaks.

Von G. C. Wittstein.

In neuester Zeit ist in wissenschaftlichen Zeitschriften häufig von einem Nessler'schen Reagens auf Ammoniak die Rede, welches aus einer stark alkalisch gemachten wässrigen Lösung des Quecksilberjodids in Jodkalium besteht. Dasselbe soll nemlich alle bisherigen Reagentien auf das flüchtige Alkali an Empfindlichkeit übertreffen. Da aber hiermit meine Erfahrungen nicht harmoniren, so wird es gestattet sein, sie zur weiteren Kenntnissnahme zu bringen.