

### Verbindungen unbekannter Radikale.

In der vorhergehenden Abtheilung sind alle Verbindungen zusammengestellt, welche mit einander in einer bestimmten Beziehung entweder auf ihre Bildung oder Zusammensetzung stehen; in der folgenden werden diejenigen organischen Materialien abgehandelt werden, über deren Radikal bis jetzt keine Untersuchungen vorliegen.

Diese Verbindungen werden in der Reihe abgehandelt, wie sie in ihrer Zusammensetzung auf einander folgen, in der Art, dafs durch die Anzahl der Atome, die sie in einem Aequivalent enthalten, eine zunehmende Reihe gebildet wird. Auf diejenigen Säuren, welche in einem Atom drei Aequivalente enthalten, auf die dreibasischen, folgen die zweibasischen und zuletzt die einbasischen Säuren. Die beiden ersteren Klassen zerlegen sich durch den Einflufs der Wärme und geben zur Entstehung von Pyrogensäuren mehrentheils Veranlassung; diese werden als Zersetzungsprodukte derselben abgehandelt werden.

Manche von diesen Verbindungen sind Erzeugnisse der Oxidation von andern nicht sauren Substanzen, diese sollen gleichzeitig nach diesen Säuren beschrieben werden, so dafs also im Ganzen die Anordnung in der ersten Abtheilung befolgt wird, in der Art, dafs alle mit einander in Beziehung stehenden Substanzen gruppenweise sich zusammengestellt finden.

### Meconsäure.

*Dreibasische Säure.* Symb.:  $\overline{\text{Me}}$ .

Formel der wasserfreien Säure:  $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{11} = \overline{\text{Me}}$ .

Formel der bei  $100^\circ$  getrockneten:  $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O} = \overline{\text{Me}} + 3\text{aq}$ .

Formel der kristallisirten:  $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{aq} = \overline{\text{Me}} + 9\text{aq}$ .

*Seguin* machte zuerst die Beobachtung, dafs ein Opiumaufgufs die Fähigkeit besitze, Eisenoxidsalze blutroth zu färben. *Sertürner* stellte zuerst die Meconsäure aus dem meconsauren Baryt mit Schwefelsäure dar, welche nach ihm durch Sublimation rein erhalten wurde. *Robiquet* zeigte 1832 den Unterschied der sublimirten von der in dem Opium enthaltenen Säure, er bewies die Eigenthümlichkeit der letzteren und entdeckte die Komensäure.

*Darstellung:* Reines meconsaures Kali wird in 16—20 Theilen warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 2—3 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt, wo Meconsäure gemengt mit saurem meconsaurem Kali nach dem Erkalten kristallisirt, die erhaltenen Kristalle werden zum zweitenmal auf dieselbe Weise behandelt, bis sie nach dem Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen. Kochen mit freien Mineralsäuren so wie Filtriren der Auflösung durch Papier mufs gänzlich vermieden werden.

*Eigenschaften:* Weiße perlmutterglänzende Schuppen oder Blätter, weich im Anfühlen, von saurem zusammenziehendem Geschmack, verliert in der Wärme 20,5—21,5 p. c. = 6 At. Kristallwasser, wobei die Kristalle matt und undurchsichtig werden. Sie ist schwerlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Durch Sieden ihrer gesättigten Auflösung färbt sie sich gelb, später dunkelbraun, es entsteht hierbei Kohlensäure, Oxalsäure, Komensäure und eine dunkelbraune Materie; sie nimmt in Berührung mit Papier (eisenhaltigem) eine röthliche Farbe an und zerlegt sich mit kochender Salzsäure unter Aufbrausen in Kohlensäure und Komensäure. Wenn man versucht, eine gefärbte Meconsäure durch Kohle zu entfärben, so erleidet man einen beträchtlichen Verlust, insofern eine sehr be-

deutende Menge davon mit der Kohle verbunden bleibt, die sich davon nur durch eine alkalische Lauge trennen läßt. Beim trocknen Erhitzen für sich fängt sie bei  $120^\circ$  an sich zu zerlegen, es entweicht kohlen-saures Gas, Wasser, und es bleibt Komensäure gemengt mit einer grauen oder braunen unlöslichen Substanz in geringer Menge; bei hoher Temperatur zersetzt sich die Komensäure, es sublimirt Pyromeconsäure.

Die Meconsäure ist schwierig zersetzbar durch Schwefelsäure, sie wird leicht und mit großer Hefigkeit beim Erhitzen mit Salpetersäure zerlegt. In heißer verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit Aufbrausen, aus der Auflösung kristallisirt Komensäure. Mit Kalilauge im Ueber-schufs erwärmt zersetzt sie sich vollständig in Oxalsäure, Kohlensäure und eine braune Materie.

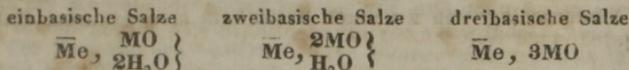
Eine Auflösung von einem Eisenoxidsalz wird durch Meconsäure blut-roth gefärbt, ohne einen Niederschlag zu geben.

Die Meconsäure ist im Alkohol löslich.

### Meconsäure und Metalloide.

Die Meconsäure vereinigt sich mit den Basen zu den meconsauren Salzen. In diesen Salzen werden ein, zwei oder drei Atome Hydratwasser ersetzt durch 1, 2 oder 3 Aequivalente von Metalloxiden.

Die Formeln für die meconsauren Salze sind (MO bedeutet 1 Aeq. Metalloxyd):



Von den dreibasischen Salzen ist nur ein Silbersalz untersucht.

Alle löslichen ein- und zweibasischen meconsauren Salze reagiren sauer, die löslichen dreibasischen besitzen eine alkalische Reaction; sie werden ohne Entwicklung von Pyromeconsäure durch trockne Destillation zerstört.

Die zwei- und einbasischen meconsauren Alkalien und alkalischen Erden sind schwerlöslich im Wasser, die dreibasischen lösen sich leichter.

*Meconsaures Ammoniumoxyd.* Die Meconsäure bildet mit Ammoniak neutralisirt zwei kristallisirbare Verbindungen, welche beide eine saure Reaction besitzen. Mit Ammoniak übersättigt entsteht dreibasisches meconsaures Ammoniumoxyd von gelber Farbe.

*Meconsaures Kali;*  $\bar{M}e, 2KO, aq.$  Unreine, aus dem Kalksalz erhaltene Meconsäure erhitzt man mit Wasser und setzt bis zur Erscheinung einer gelblich grünen Farbe Kalilauge zu. Der erhaltene Brei wird mit etwas Wasser bis zur Auflösung erhitzt und erkalten gelassen, wo die concentrirte Flüssigkeit zu einem festen Brei gesteht, den man auspresst und durch neue Kristallisation reinigt.

Farblose seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, schwerlöslich in kaltem; leichter in heißem Wasser. Durch Zusatz von Kalihydrat zu der Auflösung dieses Kalisalzes entsteht dreibasisches meconsaures Kali von gelblicher Farbe. Löst man dieses Salz in Kalilauge von 1,3 spec. Gew. bei Siedhitze auf, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei von Kristallen von neutralem oxalsaurem Kali, sie enthält neben demselben kohlen-saures Kali und eine dunkelrothbraune, färbende Materie. Wird die kalt gesättigte Auflösung mit wenig Salzsäure versetzt, so schlägt sich einbasisches meconsaures Kali in feinen glänzenden Nadeln nieder,  $\bar{M}e, KO, 2H_2O$ , dem durch wiederholte Auflösung und Zusatz von Salzsäure alles Kali vollständig entzogen werden kann.

*Meconsaures Natron.* Die Meconsäure verhält sich gegen Natron wie gegen Kali, indem sie damit drei den meconsauren Kalisalzen ähnliche Natronsalze bildet.

*Meconsaurer Kalk*;  $\overline{\text{Me}}, \text{CaO}, 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$  Dieses Salz erhält man aus dem Opiumauszug, aus welchem durch vorangegangene Fällung mit löslichen Basen die unlöslichen Alkaloide geschieden worden sind. Man versetzt die concentrirte rückständige Flüssigkeit von der Darstellung des Morphins, nachdem man sie vorher mit Salzsäure genau gesättigt oder mit Essigsäure schwach übersättigt hat, mit einer Auflösung von Chlorcalcium und überläßt sie der Ruhe. Meistens entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein kristallinischer Niederschlag von meconsaurem Kalk, von brauner Farbe, welcher gewöhnlich zur Darstellung der Meconsäure benutzt wird; er enthält meistens eine gewisse Menge schwefelsauren Kalk, von dem man denselben durch Aufkochen mit 20 Theilen Wasser, dem man etwas freie Salzsäure zusetzt, und Kristallisation trennt. Beim Erkalten der heiss gesättigten Auflösung erhält man gypsfreie, wiewohl gefärbte, braunglänzende Blätter, denen durch wiederholte Kristallisation aus heissem Wasser, welches Salzsäure enthält, zuletzt aller Kalk vollkommen entzogen wird, so dafs das Endresultat dieser Zersetzung kristallisirte unreine Meconsäure ist. Eine kalt gesättigte Auflösung von zweifach basischem meconsaurem Kali bringt in einer Auflösung von Chlorcalcium keine Trübung hervor. Durch Fällung von reinem zweifach basischem meconsaurem Kali mit Chlorcalcium erhält man bei concentrirten heissen Lösungen einen weissen Niederschlag, der sich in 20 Th. siedendem Wasser bei Zusatz von etwas Salzsäure löst und daraus in glänzenden, weissen, farblosen Blättchen als einfach basisches Salz kristallisirt. Eine mit Ammoniak übersättigte Lösung des Kalisalzes giebt mit Chlorcalcium einen gelatinösen, gelblichen Niederschlag von zweifach basischem meconsaurem Kalk,  $\overline{\text{Me}}, 2\text{CaO}, 3\text{aq.}$

*Meconsaurer Baryt*;  $\overline{\text{Me}}, 2\text{BaO}, \text{H}_2\text{O.}$  Schwer in Wasser lösliches Salz, leicht löslich in einem Ueberschufs von Barytwasser mit gelber Farbe.

*Meconsaure Bittererde.* Eine Auflösung von Meconsäure mit Magnesia alba gekocht bildet mit der Bittererde ein im Wasser schwerlösliches Salz, was durch Zusatz von Säure leicht löslich wird. Das Salz mit saurer Reaction kristallisirt in glänzenden, durchsichtigen, platten Nadeln.

*Meconsaures Eisenoxidul*;  $\overline{\text{Me}}, 2\text{FeO}, \text{aq.}$  Farbloses, leichtlösliches Salz, welches an der Luft, schneller beim Zusammenbringen mit Salpetersäure, roth wird.

*Meconsaures Eisenoxid*;  $\overline{\text{Me}}, \text{F}_2\text{O}_3.$  Bildet ein lösliches, blutrothes Salz, welches im Sonnenlicht durch schweflige Säure und durch Zinnoxidul seine Farbe verliert, die es aber durch oxidirende Mittel wieder erhält. Goldchlorid zerstört seine rothe Farbe nicht, wodurch es sich von dem Eisensulfocyanid unterscheidet, dessen rothe Farbe dadurch in Gelb übergeht.

*Meconsaures Bleioxid*;  $\overline{\text{Me}}, 2\text{PbO}, \text{aq.}$  Weisses, im Wasser sehr schwerlösliches Pulver; es wird durch Fällung einer Auflösung von neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxid mit Meconsäure oder durch Vermischen des correspondirenden Kalisalzes mit salpetersaurem Bleioxid erhalten.

*Meconsaures Silberoxid*;  $\overline{\text{Me}}, 2\text{AgO}, \text{H}_2\text{O.}$  Eine Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxid giebt beim Vermischen mit einer warm gesättigten Lösung von Meconsäure in Wasser dieses Salz in Gestalt eines weissen, im Wasser unlöslichen, im Ueberschufs von Säuren löslichen Niederschlags. Mit heissem Wasser gewaschen oder damit gekocht wird dieses Salz dunkelgelb, es verwandelt sich in dreibasisches meconsaures Silberoxid, während das Wasser freie Meconsäure aufnimmt. Trocken für sich erhitzt schmilzt der Niederschlag und hinterläßt, ohne zu verpuffen metallisches Silber. In verdünnter Salpetersäure löst er sich leicht

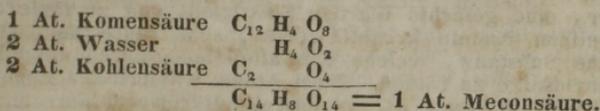
auf, damit zum Sieden erhitzt tritt Zersetzung ein, wobei sich ein dicker weißer Niederschlag von Cyansilber bildet; Ueberschufs von Salpetersäure oder Concentration derselben verhindert seine Bildung.

*Meconsaures Silberoxid*;  $\bar{Me}$ ,  $3AgO$ . Mit Ammoniak schwach übersättigte Meconsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxid einen gelben, breiartigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen dunkler gelb, nicht kristallinisch wird. Beim Erhitzen verpufft er schwach.

*K o m e n s ä u r e .*

Produkt der Zersetzung der *Meconsäure*. — Entdeckt von *Robiquet*. — Zweibasische Säure. — Formel der kristallisirten Säure:  $C_{12}H_4O_8 + 2aq$ .

*Bildung*: Die Komensäure entsteht aus der Meconsäure durch die Einwirkung der Wärme, oder in der Metamorphose, die sie durch den Einfluß von starken Säuren erfährt. Beim Kochen der Meconsäure mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit nach und nach dunkelbraun, während sich Kohlensäure entwickelt, nach ruhigem Stehen setzen sich darin harte gefärbte Kristalle von Komensäure ab. Beim Kochen von Meconsäure oder eines meconsauren Salzes mit einer mäfsig concentrirten Säure entsteht eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung, nach dem Erkalten setzt sich wenig gefärbte Komensäure in Kristallen ab. Beim Erhitzen der getrockneten Meconsäure für sich bis  $170^\circ$  geht bei  $200^\circ$  reine Kohlensäure über, bei  $230^\circ$  hört die Kohlensäureentwicklung auf und man findet jetzt die Meconsäure in ein graues kristallinisches Pulver verwandelt, was alle Eigenschaften der Komensäure besitzt. Beide Säuren verwandelt, was alle Eigenschaften betrifft, in einer sehr einfachen Beziehung zu einander. Die Meconsäure enthält 6 Atome Kristallwasser, was sie bei  $120^\circ$  vollständig verliert; sie enthält ausserdem noch 3 Atome Wasser, was durch Metalloxide abscheidbar ist; beim Erhitzen über  $120^\circ$  wird ein Theil dieses Wassers ausgetrieben und mit diesem Wasser trennen sich die Elemente von 2 At. Kohlensäure. Ein Atom bei  $120^\circ$  getrocknete Meconsäure enthält die Elemente von 1 At. wasserfreier Komensäure, 2 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure.



Bei Verwandlung der Meconsäure in Komensäure durch Sieden mit Wasser bildet sich neben einer geringen Menge Kohlensäure ein anderes nicht näher untersuchtes Produkt von brauner Farbe.

*Darstellung*: Die Kristalle von Komensäure, die man auf eine der vorher beschriebenen Bildungsweisen erhalten hat, löst man durch Kochen mit einer schwachen Kalilauge auf und scheidet sie daraus in der concentrirten Lösung durch Zusatz von starker Salzsäure wieder ab, man entfärbt sie völlig durch Behandlung ihrer Auflösung mit Kohle.

*Eigenschaften*: Sehr harte Krusten oder körnige Kristalle; löst sich in 16 siedendem Wasser, die Auflösung zersetzt die kohlen-sauren Alkalien und besitzt schwach sauren Geschmack und die Fähigkeiten Eisenoxidsalze zu röthen. Sie verliert bei  $100^\circ$  nichts an ihrem Gewichte und zerlegt sich bei  $300^\circ$  in Wasser, Kohlensäure und Pyromeconsäure.

*Komensäure Salze.*

Als zweibasische Säure bildet die Komensäure zwei Reihen von Salzen, ihre allgemeine Formel ist:

