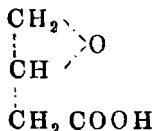


Zersetzen des erhaltenen Cyanids mit rauchender Salzsäure erhalten. Hartenstein ¹⁾ nennt sie Epiphydrincarbonsäure und giebt ihr die Structur



und soll sie sich nach diesem Forscher nicht wie Epichlorhydrin mit Salzsäure und Acetylchlorid verbinden. Wenn obige Formel richtig ist, sollte der von mir dargestellte Aether bei der Verseifung die freie Säure geben, anstatt Allylalkohol zu liefern. Er scheint sich auch direct mit rauchender Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu verbinden, doch sind die entstandenen Verbindungen bisher noch nicht näher untersucht.

Ich bin gegenwärtig mit dem genaueren Studium der hier erwähnten Körper und ihres Verhaltens gegen verschiedene Reagentien beschäftigt und hoffe bald in der Lage zu sein, der Gesellschaft die gewonnenen Resultate mittheilen zu können.

Chem. Laborat. Queens College, Cork, Ireland.

588. J. M. v. Bemmelen: Das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselsäure.

(Eingegangen am 12. December.)

Inwiefern die Erscheinung der Absorption durch die Ackererde chemischen oder physikalischen Wirkungen zuzuschreiben ist, war bis dahin noch immer fraglich geblieben.

Schon früher beobachteten Way, Peters, Henneberg, Rautenberg, Stohmann, Knop, Mulder und Andere, dass Ackererde aus Lösungen von Alkali- und alkalischen Erdsalzen die Basis absorbirt, indem dafür äquivalente Mengen anderer Alkalien und Erdalkalien aus der Erde in Lösung gehen.

Wurden hierbei Lösungen von Chloriden und Sulfaten angewandt, so werden die Säuren unverringert darin zurückgefunden. Aehnliche Erscheinungen zeigen die zeolithischen (basischen) Silicate, ferner Basalt, Bolus, Natrolith und viele andere Mineralien, wenn sie in Pulverform mit Salzlösungen behandelt werden, in weit schwächerem Maasse jedoch Erden wie Kaolin, welche ärmer an in Salzsäure löslichen Alkali- und alkalischen Erdsilicaten sind.

Entzieht man der Ackererde durch Auskochen mit starker Salzsäure die löslichen Silicate, so verschwindet ihre absorbirende Wir-

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) VII, 295.

kung fast vollständig. Sie wird jedoch (nach Peters und Brustlein) durch Behandlung mit Calciumcarbonat wieder hergestellt, und es tritt alsdann namentlich bei Chlorammonium und Chlorkalium eine äquivalente Menge Kalk in die Lösung ein. Auch Gyps, Chlorcalcium und Natriumcarbonat stellen das Absorptionsvermögen der ausgezogenen Erde wieder her, und meint Heiden diesen letzteren Fall einer physikalischen Wirkung zuschreiben zu müssen.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen sind einerseits chemischer Austausch, andererseits physikalische Oberflächenwirkung angenommen worden.

Namentlich glaubte Liebig sich für letztere Annahme entscheiden zu müssen, weil die Ackererde freie Alkali und Erdalkalihydrate ohne Austausch absorbiert, und bei Absorption derselben aus Lösungen ihrer Salze die Säure unvermindert in Lösung bleibt. Er nimmt also eine Zersetzung des Salzes durch die absorbierende Kraft der Erde an, welche durch die in der Erde anwesenden Basen prädisponiert wird.

In einer früheren ausführlichen Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass eine durch Salzsäure ausgekochte, wenig humushaltige Ackererde, die nach dieser Auskochung nur sehr wenig Kalium aus Chlorkaliumlösung absorbierte, noch ein bedeutendes Absorptionsvermögen für freie und kohlen saure Alkalien zeigt. Ich bezeichne im weiteren Verlauf die ursprüngliche Erde als Erde A, die mit Salzsäure erschöpfte als Erde B.

Diese Erde B, mit Natriumcarbonatlösung ausgekocht, soviel als möglich ausgewaschen, absorbiert jetzt aus Chlorkaliumlösung viel Kalium, während eine äquivalente Menge Natrium in Lösung geht, ein Beweis, dass trotz des Auswaschens Natrium darin zurückgehalten, und die Absorption unter Austausch stattfindet. Dagegen giebt Behandlung mit Gyps- und Chlorcalciumlösung und nachheriges Auswaschen der Erde B das Absorptionsvermögen für Kalium aus Chlorkaliumlösungen nur in geringem Maasse zurück.

Was die Herstellung des Absorptionsvermögens mit Calciumcarbonat betrifft, so glaube ich dieselbe nach meinen Versuchen folgendermaassen erklären zu können:

In der Chlorkaliumlösung löst sich etwas Calciumcarbonat, und man kann in dieser Lösung wohl geringe Mengen von Chlorcalcium und Kaliumcarbonat nebeneinander bestehend annehmen.

Die Erde B absorbiert, wie nachgewiesen, Kali aus dem Kaliumcarbonat, durch die frei werdende Kohlensäure wird eine neue Menge Ca CO_3 gelöst, welches wieder neue Mengen Chlorkalium umsetzt. Dieser Process wird nun so lange fortschreiten, bis ein von Temperatur und Concentration der Salzlösung abhängiges Gleichgewicht

¹⁾ Landwirthsch. Versuchsstationen XXI, 1877.

zwischen der Absorptionsfähigkeit der Erde und der lösenden Kraft des Wassers auf das absorbirte Kali, hergestellt ist.

Es war hier nun die Frage, welche Substanz in der Erde das Alkali absorbirt, und ob hier eine chemische Bindung anzunehmen ist.

Mit Hinsicht auf frühere Versuche von Knop lag es nahe, dass die gallertartige Kieselsäure diese Wirkung ausübt.

Ich stellte meine Versuche mit der erwähnten Erde B an, aus welcher durch Salzsäure viel Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Kalium ausgezogen war, und welche an kalte, verdünnte Kalilauge schon 23.5 pCt. Kieselsäure abgab.

Diese Erde wurde in Quantitäten von 100 g mit je 250 ccm der Salzlösungen geschüttelt, deren Concentration ich in Aequivalenten, durch Milligramme ausgedrückt, angeben will (also 1 Aeq. Chlorkalium = 74.4 mg u. s. w.).

Aus einer Lösung von Alkalicarbonat von der Concentration von 10—20 Aeq. in 250 ccm absorbirte die Erde fast die Hälfte des vorhandenen Alkali.

Die Kohlensäure bleibt in Lösung, es bildet sich saures Alkalicarbonat, und der Alkaliabsorption ist damit eine Grenze gesetzt. Letztere beträgt auch bei verdünnteren Lösungen nie mehr als die Hälfte, bei concentrirteren jedoch stets weniger.

Aus Natriumphosphatlösung (HNa_2PO_4) wird stets weniger als die Hälfte Natrium absorbirt, und die Phosphorsäure bis auf einen kleinen Antheil in der Lösung zurückgefunden.

Erde A dagegen absorbirt auch Phosphorsäure, die hier an Calcium und Magnesium tritt. Dagegen zersetzt Erde A viel weniger Natriumphosphat als Erde B, insofern die Absorption ohne Austausch von Basis stattfindet.

Aus Boraxlösung absorbirt Erde B mehr als die Hälfte des Natriums, die Borsäure bleibt völlig in Lösung.

Mit Calciumcarbonat und Wasser behandelt, wird etwas Calcium unter Bildung von Bicarbonat absorbirt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorkalium und überschüssigem Calciumcarbonat wurde noch viel mehr von Letzterem in Bicarbonat verwandelt und Kalium gebunden.

Alle diese Erscheinungen lassen sich ungezwungen durch die Annahme erklären, dass Erde B eine Substanz (in grösserer Menge als A) enthält, die eine gewisse Menge von Alkali, selbst bei Gegenwart von viel Wasser und einer schwachen Säure chemisch zu binden im Stande ist.

Alsdann wird freies Alkali am stärksten absorbirt werden.

In den verdünnten Lösungen alkalisch reagirender Salze (Borate, Phosphate und Carbonate) kann man einen theilweis dissociirten Zustand annehmen, in der Weise, dass hier kleine Mengen freier Alka-

lien und saurer Salze nebeneinander existiren. Es scheint solches aus den calorimetrischen Untersuchungen von Thomsen und Berthelot hervorzugehen.

Ebenso kann sich in einem Gemisch von Calciumcarbonat und Chlorkalium etwas Kaliumcarbonat und Chlorcalcium bilden. Kommt nun eine Substanz hinzu, die das bei der Dissociation des Kaliumcarbonats entstehende freie Alkali fixirt, so wird die Neubildung und Bindung desselben bis zur Entstehung eines gewissen, von Temperatur und Concentration der Salzlösung abhängigen Gleichgewichtes, fortschreiten. Die Erde B besteht aus sauren Silicaten, Quarz, hydratischer Kieselsäure und geringen Humusresten.

Nach Versuchen von Rautenberg, die ich wiederholt und bestätigt gefunden habe, absorbtir der aus sauren Silicaten bestehende Kaolin nicht nur aus Chlorkalium- und Salmiaklösung wenig Kalium, und Ammonium, sondern auch wenig freies Alkali. Die sauren Silicate bedingen somit nicht die Absorption, und es bleibt als Ursache derselben nur die hydratische Kieselsäure übrig.

Ich stellte daher Versuche mit Kieselsäure an, welche aus Wasserglaslösung mit Salzsäure abgeschieden und durch langwieriges Decantiren völlig ausgewaschen war.

Im lufttrocknen Zustande bildete sie ein Pulver, welches an Glas und Papier nicht anhaftete, trotzdem aber mehr als die Hälfte ihres Gewichts Wasser enthielt.

Es zeigte sich nun, dass diese Kieselsäure aus verdünnten Aetzalkalilösungen das Alkali ganz, aus Carbonatlösungen im Maximum die Hälfte desselben absorbirte. Es wird in letzterem Falle die Absorption durch die Bildung von Bicarbonat beschränkt, denn die Kohlensäure findet sich unverringert in Lösung. Aus einer Natriumphosphatlösung war die Natronabsorption geringer, die Phosphorsäure blieb auch hier völlig in Lösung. Aus einer Chlorkaliumlösung wurde bei Gegenwart von Calciumcarbonat Kali absorbtir, und Calciumbicarbonat ging in Lösung.

Die hydratische Kieselsäure zeigt somit genau dieselben Erscheinungen wie Erde B, in welcher die basischen Silicate zersetzt, und die abgeschiedene Kieselsäure zurückgeblieben ist (siehe oben). Da ferner der diese Zersetzungen nur in geringem Maasse zeigende Kaolin wenig davon enthält, ist man wohl berechtigt, die Kieselsäure als Ursache dieser Erscheinungen anzusehen.

Wenn nun Kieselsäure, Kali oder Natron absorbtir, so darf man, auch wenn die Menge der Alkalien gering ist, eine chemische Verbindung annehmen, die Bildung also eines sehr sauren, unlöslichen Salzes, welches bei Zutritt von mehr Alkali in Wasser allmählich löslich wird.

Dass derartige Verbindungen gegen Wasser etc. labil sind, und ihre Zusammensetzung wenig constant ist, darin liegt wohl nichts Abnormes.

Die Zusammensetzung der hydratischen Kieselsäure ist unter gewöhnlichen Umständen keine constante.

Rammelsberg fand in staubig trockner Kieselsäure 13—36 pCt. Wasser, Gottlieb in über Schwefelsäure getrockneter 6.1 pCt. und in der bei 140° getrockneten 4.5 pCt. Geuther nimmt bei verschiedenen Temperaturen die Existenz verschiedener Pyrokieselsäuren an.

Nach meinen Beobachtungen ist der Wassergehalt von dem Feuchtigkeitszustand der umgebenden Atmosphäre abhängig. So enthielt an der Luft getrocknete, völlig staubige Kieselgallerte 54.1 pCt. Wasser (Ber. f. Si O_2 4 H_2 O : 54.54 pCt.).

An der Luft verlor sie den grössten Theil dieses Wassers. Es blieben nach einigen Tagen etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verbunden, der Gehalt schwankte jedoch beständig hin und her. Ueber Schwefelsäure sank derselbe auf $\frac{1}{4}$, beim Erhitzen auf 100° sogar auf $\frac{1}{5}$ Mol. Wasser. In feuchter Luft nahm sie das Wasser wieder auf, so dass, nachdem sie 7 Tage in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre (bei + 18°) gestanden hatte, sogar 56 pCt. Wasser darin gefunden wurden; ein Gehalt, welcher mit geringen Schwankungen bestehen blieb.

Durch kurzes Glühen verlor die Kieselsäure ihr Anziehungsvermögen für Hydratwasser soweit, dass sie unter gleichen Umständen nur 2.8 Mol. Wasser aufnahm. Es ist wohl ein Theil derselben in die nicht mehr wasseranziehende Quarzkieselsäure verwandelt.

Bei Absorption von Kalihydrat ersetzt dieses offenbar in der noch hydratischen Kieselsäure einzelne Wassermoleküle. Zur Annahme solcher Verbindungen berechnen viele Analoga. Es sind einerseits die nach vielfach complicirten Molekularverhältnissen constituirten, natürlichen Silicate, andererseits die Verbindungen der mit dem Silicium in einer Reihe stehenden Elemente Kohlenstoff, Zinn, Titan und Zirkon.

Kohlensäurehydrat ist vielleicht bei niederer Temperatur beständig, unter gewöhnlichen Umständen zersetzt es sich. Für Zinnsäure und Metazinnsäure sind allerlei abweichende Zahlen gefunden worden. Ihre Salze sowie die der Titansäure zeigen je nach Umständen eine ganz verschiedene Zusammensetzung. Es existiren hier offenbar eine ganze Reihe von Pyrosäuren, in denen wieder je nach Umständen mehr oder weniger Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden.

Hieran schliessen sich offenbar Verbindungen, wie die der Phosphormolybdänsäure an, welche aus vielen Molekülen der einen Verbindung mit wenigen einer anderen bestehen.

Ich schliesse aus diesen Gesamtergebnissen, dass die Bodenabsorption keine sogenannte physikalische Erscheinung, sondern eine

chemische ist. Aus Lösungen von Salzen mit starken Säuren wird das basische Oxyd unter chemischem Austausch mit den basischen Silicaten der Erde absorbiert, und die Grösse dieser Absorption ist von der Menge der absorbirenden Substanz und der Concentration und Temperatur der Salzlösung abhängig.

Findet Absorption ohne Austausch statt, wie aus Lösungen von freien Alkalien oder deren Salzen mit schwachen Säuren, so ist es die hydratische Kieselsäure, welche nach denselben Gesetzen sehr labile, unlösliche Verbindungen bildet.

Letztere können aus Alkalisalzen mit stärkeren Säuren wieder deren Basis, unter Austausch mit ihren eignen Basen, absorbiren.

Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass das der Erde durch Zerstörung der basischen Silicate entzogene Absorptionsvermögen durch Calciumcarbonat und Alkalicarbonat wieder hergestellt wird.

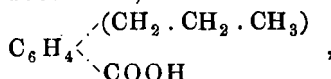
Hat Liebig eine physikalische Oberflächenanziehung zur Erklärung angenommen, weil auch Absorption (wenigstens scheinbar) ohne Austausch beobachtet war, und weil die Erscheinungen nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen stattfinden, so berechtigten nach meiner Ansicht die obigen Thatsachen dazu, die Erscheinung wieder ganz auf chemisches Gebiet zurückzuführen ¹⁾.

Leiden, Universitätslaboratorium.

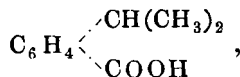
589. E. Paternò: Ueber die Propylbenzoësäure.

(Eingegangen am 16. December.)

In Nummer 15 dieser Berichte, S. 1863 findet sich eine Abhandlung des Herrn Hermann Körner: Ueber Paradipropylbenzol und einige Derivate desselben, in welcher er die Propylbenzoësäure



isomer der Cuminsäure



als neu beschreibt. Diese Säure ist schon im Juni 1877 von mir und Spica erhalten und beschrieben worden, wie dies aus der Gazzetta chimica t. VII, 361 und aus diesen Berichten X, 1746 zu ersehen ist. Der Weg, auf welchem wir zu dieser Säure gelangten, ist ähnlich dem des Herrn Körner; jedoch wandte er Dipropylbenzol an, während wir das von uns neu dargestellte Propylisopropylbenzol benutzten. In

¹⁾ Die ausführliche Mittheilung der Analysen etc. wird im nächsten Hefte der landwirthsch. Versuchsstationen (Band XXIII) erscheinen.