

**JOURNAL**  
FÜR  
PRAKTISCHE  
**CHEMIE**

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**RICHARD FELIX MARCHAND**

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D.  
K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

---

**JAHRGANG 1842.**

**ZWEITER BAND.**

---

**LEIPZIG 1842.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTE.**

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

**RICHARD FELIX MARCHAND**

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D.  
K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

**SECHS UND ZWANZIGSTER BAND.**

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BERTELS, BERZELIUS, v. BIBBA, ELSNER, FICINUS, FRANKEN-  
HEIM, HERMANN, HOCHSTETTER, v. HUËNE, LAMPADIUS, LEH-  
MANN, MESSERSCHMIDT, MÜLLER, SCHUBERT, SCHWEIZER,  
SUCKOW, ZEISE.

---

LEIPZIG 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



# Inhalt des sechs und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

## Erstes Heft.

	Seite
I. Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme. Von Regnault. . . . .	1
II. Chemische Untersuchung einiger Formen des Muschelkalkes, des bunten Sandsteines und eines Melaphyrs aus Franken. Von E. v. Bibra. . . . .	8
III. Vorkommen des Vanadins. Vom Prof. Ficinus. . . . .	35
IV. Ueber die Anwendung des Kautschuks als Verschlussmittel für verschiedene Geräthschaften, um diese vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Von Chevreul. . . . .	35
V. Ueber das fossile Mehl der Chinesen. Von Payen. . . . .	43
VI. Notiz über das Nicotin oder das Alkali des Tabaks. Von Barral. Nachschrift. . . . .	49 52
VII. Ueber die Oxydationsproducte des Leims. Von J. Persoz. . . . .	53
VIII. Ueber den Nicht-Isomorphismus des unterschwefligsauren und des schwefelsauren Natrons. (Brief von De la Provostaye.) . . . . .	35
IX. Ueber das Romein, ein neues zu St. Marcel in Piemont ge- fundenes Mineral. Von Damour. . . . .	56
X. Tripoleëne. Von Marcel de Serres. . . . .	57
XI. Ueber die Chloressigsäure. Von L. H. F. Melsens. . . . .	57
XII. Ueber eine neue flüchtige Substanz, das Cyanöl. Von Rossignon. . . . .	61
XIII. Literarische Nachweisungen. . . . .	63
Literatur. . . . .	—

## Zweites Heft.

XIV. Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelver- bindungen der alkalischen Erden. Von H. Rose. . . . .	65
1. Schwefelbaryum. . . . .	75
2. Schwefelstrontium. . . . .	75
3. Schwefelcalcium. . . . .	76
XV. Bemerkungen über einige neue organische Phosphorverbin- dungen. Von W. C. Zeise. . . . .	79
XVI. Das Regen- und Schneewasser in Hinterpommern, chemisch untersucht von C. Bertels. . . . .	89
XVII. Chemische Untersuchung des Moschus artificialis und eines neuen, im rectificirten Bernsteinöl aufgefundenen Oeles (Succin- Eupion). Von L. Elsner. . . . .	97
XVIII. Nachträgliche Bemerkung über die blaue und grüne Fär- bung der künstlichen Ultramarine. Von L. Elsner. . . . .	106
XIX. Untersuchungen über die metallischen Säuren. Von E. Frémy. . . . .	108
XX. Methode, den Essig auf seinen Gehalt zu prüfen. Von C. Wagenmann. . . . .	113
XXI. Einfache Darstellungsweise von chemisch reinem Kali und Natron. Von F. Schubert. . . . .	117
XXII. Ueber die Identität des Camphokreosots mit dem Carvacrol. Von Dr. Schweizer. . . . .	118
XXIII. Ueber die Indigverbindungen. Von Berzelius. . . . .	119
XXIV. Ueber einige neue Verbindungen aus der Reihe des Indigo. Von Laurent. . . . .	123
XXV. Erwiederung auf Poggendorff's literarische Verthei- digung. Von G. Suckow. . . . .	126



## Drittes Heft.

	Seite
XXVI. Ueber das überchlorsaure Aethyloxyd. Von Clark Hare und Martin H. Boyle.	129
XXVII. Ueber eine neue Verbindung von Chlor und Cyan. Von Jacob Stenhouse.	133
XXVIII. Ueber die Wirkung des Bleisuperoxyds auf Zimmtsäure und Salciu. Von Johann Stenhouse.	136
XXIX. Ueber die Zusammensetzung des Inulins. Von F. A. Parnell.	140
XXX. Ueber die Constitution der Harze. Von Jacob F. W. Johnston.	145
XXXI. Neue Platinverbindung.	150
XXXII. Neue Braunsteinprobe. Von A. Levöl.	151
XXXIII. Mikroskopisch-chemische Analyse des Eiters. Von Dr. Lehmann und Dr. Messerschmidt.	155
XXXIV. Notiz über eine neue gefärbte Verbindung, hervorgebracht durch Verbindung von Eiweiss mit Kupferoxydhydrat und den Alkalien. Von Lassaigue.	176
XXXV. Ueber die organischen Phosphorverbindungen. Von Zeise.	179
XXXVI. Bericht über die Anwendung des Eisens im Marsh'schen Apparate und über den Eisenwasserstoff. Von Alph. Dupasquier.	184
XXXVII. Ueber die Einwirkung von Kaliumeisencyanür auf Jodsilber, welche ein sehr empfindliches photographisches Präparat liefert. Von R. Hunt.	188
XXXVIII. Ueber einige Beispiele von gehemmter chemischer Einwirkung. Von F. A. Parnell.	190
XXXIX. Ueber die verdampfende Kraft verschiedener Arten von Kohle. Von A. Fyfe.	192
Literatur.	—

## Viertes Heft.

XL. Ueber das Hämatoxylin. Von O. L. Erdmann.	193
XLI. Ueber die Indigprobe. Von H. Schjumberger.	217
XLII. Ueber das Rhamnin.	226
XLIII. Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und auf die Haloïdsalze. Von H. Rose.	228
XLIV. Bericht über eine Arbeit des Hrn. Ebelmen: Untersuchungen über die Zusammensetzung und Anwendung der Gase der Hohöfen.	236
1) Ueber die Zusammensetzung der aufsteigenden Säule im Hohofen.	237
2) Theorie der Hohöfen.	242
3) Anwendung der Gase als Brennmaterial.	248
XLV. Verbrennung im luftverdünnten Raume.	253
XLVI. Ueber die Verbrennung des Anthracits und seinen Werth als Brennmaterial f. Dampfmaschinen u. andere Oefen. Von A. Fyfe.	255
Literatur.	256

## Fünftes Heft.

XLVII. Ueber die Verschiedenheit der Form bei isomorphen Krystallen. Von M. L. Frankenheim.	257
1. Verbindungen isomorpher Krystalle in jedem Verhältnisse.	—
2. Einfluss der Wärme auf die Krystallwinkel.	260
3. Die krystallische Reihe der Körper.	262
XLVIII. Ueber die Anwendung der Krystallkunde auf die Bestimmung der Mischungsgewichte. Von M. L. Frankenheim.	263

	Seite
<b>XLIX.</b> Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase. Von Regnault. Zweiter Bericht. . . . .	287
<b>L.</b> Ueber die Zusammensetzung der Luft. Von Dumas. . . . .	294
<b>LI.</b> Zusammensetzung der Luft. Von Stas. . . . .	297
<b>LII.</b> Berichtigung der Proportionalzahl des Zinks. Von Jacquelin. . . . .	298
<b>LIII.</b> Beobachtungen über die Atomgewichte von Chlor, Silber und Kalium. Von Marignac. . . . .	304
<b>LIV.</b> Ueber das Atomgewicht des Chlors. Von Laurent. . . . .	307
<b>LV.</b> Ueber künstlich gebildetes Spiegeleisen, durch einen Zusatz von Schwefel zu grauem Roheisen. Von v. Huëne. . . . .	308
<b>LVI.</b> Ueber die Entstehung und Zusammensetzung des anderthalbkohlensauren Natrons. Von R. Hermann. . . . .	312
<b>LVII.</b> Verfahren zur Bereitung von Ultramarinblau. Von Tiremon. . . . .	314
<b>LVIII.</b> Ueber die fette Substanz in der Milch, die Veränderungen, welche sie erleidet, und die Rolle, welche sie in der Ernährung spielt. Von Romanet. . . . .	315
<b>LIX.</b> Lilacin. . . . .	316
<b>LX.</b> Neue krystallographische Untersuchungen über die oxalsauren Salze. Von Provostaye. . . . .	318
<b>LXI.</b> Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers. Von Levol. . . . .	—
<b>LXII.</b> Unterscheidung von Arsenik und Antimon. . . . .	319
<b>LXIII.</b> Legirung zur Anfertigung von typographischen Lettern. . . . .	319
<b>LXIV.</b> Literarische Nachweisungen. . . . .	320

## S e c h s t e s  H e f t .

<b>LXV.</b> Ueber die Krystallisation der glasartigen Silicate und die blaue Färbung der Eisenschlacken. Von J. Fournet. . . . .	321
<b>LXVI.</b> Ueber Glasstöpsel. Von v. Ehrenberg. . . . .	328
<b>LXVII.</b> Ueber Bleiweissbildung. Von C. Hochstetter. . . . .	338
1. Theorie der Bleiweissbildung. . . . .	344
2. Zusammensetzung der Bleiweissc. . . . .	350
3. Ueber basisch-kohlensaures Bleioxyd. . . . .	352
4. Ueber die deckenden Eigenschaften des Bleiweisses. . . . .	354
<b>LXVIII.</b> Ueber ein leicht schmelzbares flussförderndes Hornblendegestein aus der Gegend von Grossdorfhain unweit Tharand. Von W. A. Lampadius. . . . .	354
<b>LXIX.</b> Notiz über die Silbererze von Chili und die Behandlung derselben, und über die Minen von natürlichem Silberamalgam zu Arqueros in Chili; Beschreibung einer neuen Mineralgattung und deren Behandlung nach amerikanischer Weise. Von Domeyko. . . . .	360
<b>LXX.</b> Bericht über das Vorkommen und die Gewinnung des Goldes in Brasilien. Von A. Pissis. . . . .	369
<b>LXXI.</b> Ueber die Analyse der natürlichen oder künstlichen mineralischen Schwefelwässer. Von Gerdy. . . . .	371
<b>LXXII.</b> Analyse des Wassers der vier Hauptquellen, welche die Fontainen der Stadt Nancy speisen. Von H. Braconnot. . . . .	377
<b>LXXIII.</b> Reinigung der Schwefelsäure mit einem Atom Wasser zu genauen Analysen und gerichtlich-medicinischen Untersuchungen. Von Jacquelin. . . . .	379
<b>LXXIV.</b> Ueber die Beschaffenheit des Rückstandes, den das käufliche Zink bei Behandlung mit Wasser und Schwefelsäure lässt. Von Barruël. . . . .	388
<b>Literatur.</b> . . . . .	384

## Siebentes Heft.

	Seite
LXXV. Ueber die Indigsäure und ihren Zusammenhang mit dem Salicin. Von R. F. Marchand. . . . .	385
LXXVI. Verfahren zur Bestimmung des wahren Indigogehaltes im käuflichen Indigo. Von L. S. Dana. . . . .	398
LXXVII. Chemische Untersuchung des Oeles aus der Leber von Raja clavata und Raja batis. Von Girardin und Preissier. . . . .	399
LXXVIII. Notiz über eine lösliche Verbindung, die sich durch Einwirkung des Kali's auf die unlösliche Verbindung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Albumin bildet. Von Lassaigue. . . . .	403
LXXIX. Darstellung der Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali. Von A. d. Nativelle. . . . .	405
LXXX. Ueber die Bildung des Cyans. . . . .	407
LXXXI. Ueber Bereitung des feinzertheilten, sogenannten Dampfcalomels. Von Soubeiran. . . . .	414
LXXXII. Einwirkung des Wasserdampfes auf Quecksilberchlorür. Von J. Righini. . . . .	416
LXXXIII. Krystallographische und chemische Untersuchung des Villarsits. Von Dufresnoy. . . . .	417
LXXXIV. Notiz über die Puzzuolanerden. Von Vicat. . . . .	418
LXXXV. Ueber den Gebrauch alkalischer Mineralwässer mit Rücksicht auf Steinleiden. Von Longchamp. . . . .	421
LXXXVI. Einwirkung des Naphtalin auf fette Körper; Asparamid im Runkelrübensaft; salpetersaures Ammoniak im Wollkraut. Von Rossignon. . . . .	423
LXXXVII. Ueber den Isomorphismus des Oxamethans und des Oxamethylans. Von de la Provostaye. . . . .	425
LXXXVIII. Untersuchungen über die Verdauung. Von Bouchardat und Sandras. . . . .	427
LXXXIX. Ueber die Mittel, die Verfälschung der käuflichen Oele zu erkennen. Von Heidenreich. . . . .	429
Bericht über die Arbeit von Heidenreich, im Namen des chemischen Comité der Société industrielle zu Mühlhausen, von Penot. . . . .	436
Nachschrift. . . . .	440
XC. Ueber basisches Jodzink. Von W. Chr. Müller. . . . .	441
XCI. Ueber das Atomgewicht des Lanthans. Von Choubine. . . . .	443
Nachschrift der Redaction, das neue Metall Didym betreffend. . . . .	444
XCII. Bericht über die Vergiftung mit Antimon und die Schwierigkeiten, welche seine Anwesenheit bei Arsenikvergiftungen herbeiführen kann. Von Danger und Flandin. . . . .	446
Literatur. . . . .	448

## A chtes Heft.

XCIII. Ueber die Zusammensetzung des Wassers. Von Dumas. . . . .	449
XCIV. Ueber die Atomgewichte des Wasserstoffes und des Calciums. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. . . . .	461
XCv. Ueber die Einwirkung der glühenden Metalle auf das öl-bildende Gas. Von R. F. Marchand. . . . .	478
XCVI. Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure im thierischen Organismus. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. . . . .	491
XCvII. Ueber die Verbindung des Rohrzuckers mit den Basen. Von E. Soubeiran. . . . .	498
XCvIII. Krystallisiertes Rose'sches Metall. Von R. F. Marchand. . . . .	510
XCIX. Literarische Nachweisungen. . . . .	511

I.

*Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme.*

Von

B E G N A U L T \*).

(*Compt. rend. T. XIV. Nr. 5. p. 204. 1845.*)

— — — Da der alte Ausdehnungscoefficient für die Gase um  $\frac{1}{37}$  unrichtig befunden worden ist, so ist klar, dass man nicht mehr als ausgemacht annehmen darf, dass alle Gase denselben Ausdehnungscoefficienten haben; neue Versuche sind nothwendig, um zu entscheiden, ob dieses Gesetz im strengsten Sinne oder nur annäherungsweise wahr sei. Ich habe Versuche mit Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxydgas, Kohlensäure, schwefliger Säure, Cyan, Stickstoffoxydul, Chlorwasserstoffgas und Ammoniak angestellt. Die grösste Anzahl dieser Versuche wurde nach dem Verfahren II, einige jedoch nach dem Verfahren IV angestellt.

Ich habe in einer Uebersicht die nach der zweiten Methode an den verschiedenen Gasen erhaltenen Resultate zusammengestellt.

1) Stickstoff	1,36675	
	1,36686	
	1,36685	— 1,36682.
2) Sauerstoff	%.	
3) Wasserstoff	1,36692	
	1,36682	
	1,36677	
	1,36662	— 1,36678.

\* ) Vergl. d. Journ. Bd. XXV. 170 u. 208 (Nr. 3. 4. 5).

## 2 Regnault, üb. d. Ausdehnung d. Gase durch d. Wärme.

4) Kohlenoxyd	1,36647		
	1,36686	—	1,36667.
5) Kohlensäure	1,36844		
	1,36981		
	1,36913		
	1,36848	—	1,36896.
6) Cyan	1,36792		
	1,36850	—	1,36821.
7) Stickstoffoxydul	1,36768		
	1,36780		
	1,36742	—	1,36763.
8) Schwefl. Säure	1,36736		
	1,36667		
	1,36645		
	1,36734	—	1,36696.
9) Chlorwasserstoffgas	1,36800		
	1,36825	—	1,36812.

### 10) Ammoniak

%.

Ich will einige Worte hinzufügen über die Art, wie jedes Gas bereitet wurde.

1) *Stickstoff*. Dieses Gas erhielt ich dadurch, dass ich die Luft ihres Sauerstoffes beraubte, indem ich dieselbe durch eine gläserne mit Kupferdrehspänen angefüllte und bis zur Rothglühhitze erwärmte Röhre streichen liess. Die Röhre stand in Verbindung mit der Luftpumpe. Wenn nun der Ballon leer gepumpt war, wurde der Hahn allmählig geöffnet. Die Luft liess, indem sie über das glühende Kupfer strich, ihren Sauerstoff fahren und gab ihre Feuchtigkeit ab, wenn sie darnach durch die Trocknungsröhren ging.

2) *Sauerstoff*. Ich habe über den Sauerstoff verschiedene Versuche angestellt, aber sie haben mir so abweichende Zahlen gegeben, dass es unmöglich war, dieselben zu benutzen. Quecksilber darf man mit Sauerstoff selbst eine sehr kurze Zeit nicht in Berührung lassen, ohne dass dasselbe einen Theil des Gases absorbiert. Seine Oberfläche zeigt sehr bald die Eigenschaften von oxydirtem Quecksilber und hinterlässt an dem Glaszylinder Spuren.

Dasselbe zeigt sich an dem Quecksilber, wenn es mit der Luft in Berührung bleibt, aber die Veränderung geht in die-

sem Falle viel langsamer vor sich, es bedarf sogar einer mehrwöchentlichen Berührung, damit jene merklich werde.

Der Sauerstoff war bereitet durch Erhitzen von chlorsaurerem Kali.

3) *Wasserstoff*. Dieses Gas war gewonnen durch Behandlung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure. Es ging, bevor es zu der Pumpe und dem Trockenapparate kam, durch zwei Röhren von 1 Meter Länge, angefüllt mit Bimsstein, der mit kaustischer Kalilauge getränkt war, und durch eine dritte Röhre voll Bimsstein, der mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silber getränkt war. In dieser Weise trat das Gas am Ende völlig geruchlos heraus. Die Anwendung jener zwei Röhren mit kaustischem Kali ist wesentlich, um die geringe Menge von riechenden Oeldünsten aufzunehmen, die das Wasserstoffgas immer enthält und die im Stande sind, die Ausdehnung des Gases in merklicher Weise abzuändern. So gab zum Beispiel ein Versuch, bei dem das Wasserstoffgas bloß einen mit Wasser angefüllten Waschapparat durchstrich, als Ausdehnungscoefficienten die Zahl 0,3686; ein zweiter Versuch, bei dem die Waschflasche Kalialösung enthielt, gab die Zahl 0,3679.

4) *Kohlenoxydgas* wurde bereitet durch Zersetzung der Oxalsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure; das Gas ging durch eine Flasche, welche eine Auflösung von kaustischem Kali enthielt, um die Kohlensäure aufzunehmen, dann durch eine lange Röhre voll Bimsstein, der auch mit Kalilauge getränkt war, dann trat es in den Trockenapparat.

5) *Kohlensäure* wurde erhalten durch Zersetzung von weissem Marmor mittelst Salzsäure. Das Gas strich durch einen mit Wasser gefüllten Waschapparat und von da in den Trockenapparat.

6) *Cyan*. Dieses Gas wurde bereitet durch Zersetzung des Cyanquecksilbers in einer kleinen Glasretorte über Feuer, es ging durch ein Flasche voll concentrirter Schwefelsäure, die mit einer Sicherheitsröhre versehen war und dazu diente, den Eintritt des Gases zu reguliren.

7) *Stickstoffoxydul*. Das Stickstoffoxydul war bereitet durch Zersetzung von salpetersaurem Ammoniak in einer Retorte über Feuer. Ehe das Gas in die Trockenröhren gelangte,

#### 4 Regnault, üb. d. Ausdehnung d. Gase durch d. Wärme.

musste es durch eine mit Eisenvitriollösung angefüllte Waschflasche streichen.

8) *Schweflige Säure*. Dieses Gas wurde dargestellt durch Erhitzung von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure, durchstrich dann eine mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Waschflasche und darnach den gewöhnlichen Trockenapparat.

9) *Chlorwasserstoffgas* wurde erhalten aus Seesalz und Schwefelsäure, ging dann durch eine mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Flasche und zwei Röhren voll Bimsstein, mit derselben Säure getränkt.

Die Versuche mit Chlorwasserstoffgas haben nichts Besonderes gezeigt, das Quecksilber behielt seine glänzende Oberfläche, jedoch kann ich den gewonnenen Resultaten kein unbedingtes Vertrauen schenken. Denn das Quecksilber scheint zwar von der Chlorwasserstoffsäure allein nicht angegriffen zu werden, aber augenblicklich, sobald das Gas mit Sauerstoff gemengt ist. Darnach begreift man, dass einige Tausendtheile Luft, wenn sie in dem Ballon mit dem Chlorwasserstoffgas gemengt sind, genügen, um eine merkliche Absorption des Gases und dem zufolge eine Störung in der Ausdehnung hervorzurufen.

10) *Ammoniakgas* wurde dargestellt durch gelinde Erwärmung einer wässerigen Auflösung dieses Gases. Es strich durch eine Röhre von 1 Meter Länge, die mit Stücken von kaustischem Kali angefüllt war.

Das Ammoniakgas hat mir die am meisten abweichenden Zahlen gegeben. Das Quecksilber schien an seiner Oberfläche ziemlich tief verändert und hinterliess beim Laufen einen Schwanz, so dass offenbar eine Absorption des Gases stattgefunden hatte, ohne dass ich im Stande gewesen wäre, mir über die chemische Reaction Rechenschaft zu geben, die in diesem Falle stattgefunden hatte.

Ich fand nach einander die Zahlen 0,370; 0,371; 0,372, je nachdem das Gas kürzere oder längere Zeit mit dem Quecksilber in Berührung geblieben war.

Man sieht aus der obigen Uebersicht, dass Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxydgas offenbar denselben Ausdehnungscoefficienten haben wie die Luft, unter den Umständen, unter

welchen die Versuche angestellt wurden, d. h. wenn die Gase bei der Temperatur des siedenden Wassers unter dem Atmosphärendruck und bei der Temperatur des schmelzenden Eises unter einem Druck von ungefähr 550 Mm. sich befinden.

Die Kohlensäure, das Stickstoffoxydal und Cyangas zeigen dagegen unter denselben Umständen einen viel höheren Ausdehnungscoefficienten. Das schweflige Gas hat etwas höhere Zahlen ergeben, als die früheren Gase lieferten, aber der Unterschied ist so klein, dass man ungewiss ist, ob man ihn nicht den unvermeidlichen Fehlern in den Versuchen zuschreiben soll.

Ich spreche nicht vom Chlorwasserstoffgas, denn ich betrachte die bei diesem Gase erhaltenen Zahlen als wenig gewiss.

Meine Versuche scheinen also zu zeigen, dass die Gase unter denselben Umständen nicht genau denselben Ausdehnungscoefficienten haben. Dieser Coefficient variirt für die von mir untersuchten Gase und bei den Umständen, unter welchen ich meine Versuche anstellte, von 0,3665 bis 0,3685.

Diese Abweichung kann dem Umstande nicht zugeschrieben werden, dass einige dieser Gase bei der Temperatur des schmelzenden Eises und einem Drucke von 0,550 Mm. ihrem Liquefactionspunkte sehr nahe sind; denn die schweflige Säure ist von diesen Gasen dasjenige, welches am leichtesten flüssig wird, und doch ist der Ausdehnungscoefficient desselben viel geringer als der der Kohlensäure, welche bei 0° sich noch über 90° vom Punkte des Flüssigwerdens entfernt findet.

Diese Modification, welcher man eins der schönsten Gesetze der Physik unterwerfen muss, schien mir zu bedeutend, als dass ich nicht hätte suchen sollen, sie durch andere Experimente zu bestätigen.

Ich begann damit, mehrere Bestimmungen nach dem Verfahren Nr. IV zu machen, wobei ich genau denselben Apparat anwandte als bei der atmosphärischen Luft.

Ich habe an der Kohlensäure folgende Resultate erhalten:

Erste Periode	}	1,36831
		1,36857
Mittel		1,36844.



## 6 Regnault, üb. d. Ausdehnung d. Gase durch d. Wärme.

Zweite Periode	}	1,36846
		1,36866
Mittel		1,36856.

Diese Versuche geben sehr nahe dieselbe Zahl als die, welche nach dem Verfahren II gefunden wurde.

Ein Versuch, den ich mit Stickstoffoxydul anstellte, gab mir:

Erste Periode	$1 + 100\alpha = 1,36701$
Zweite Periode	$1 + 100\alpha = 1,36797$
Mittel	$\underline{\hspace{1.5cm}} = 1,36749.$

Das Mittel aus den Resultaten der oben angeführten Versuche, die nach dem Verfahren II angestellt waren, ist 1,36763.

Wir haben gesehen, dass das Verfahren Nr. II für den Coëfficienten der schwefligen Säure eine Zahl gab, die ziemlich dieselbe mit der für die Luft gefundenen Zahl ist. Ich wollte mich versichern, dass dieser Coëfficient nicht grösser werde, wenn man unter grösserem Drucke arbeite.

Die schweflige Säure gab mir:

Bei 0° unter dem Drucke: Bei 100° unter d. Drucke:

<i>Mm.</i>	<i>Mm.</i>	
545,67	742,08	1,36689
742,49	1010,49	1,36777
772,28	1052,14	1,36907
901,06	1234,35	1,37413.

Der Ausdehnungscoëfficient der schwefligen Säure wächst also in einer sehr entschiedenen Weise nach Maassgabe, wie der Druck, dem das Gas unterworfen ist, bedeutender wird. Es ist wahrscheinlich, dass dasselbe bei allen zusammengesetzten Gasen stattfindet, bei denen man nicht in aller Strenge das Volumengesetz wahrnimmt, oder die nicht genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen.

Eine ähnliche Abänderung tritt bei der Kohlensäure heraus, obgleich in einer weit weniger entschiedenen Weise. Wir haben gesehen, dass das auf dieses Gas angewandte Verfahren Nr. IV lieferte:

Druck bei 0°.	Druck bei 100°.	
554,89	756,59	1,36831
555,47	757,54	1,36857
758,47	1034,47	1,36848
759,10	1034,61	1,36866

Der Unterschied ist nicht merklich, aber ein unter höherem Drucke angestellter Versuch ergab:

Druck bei 0°.	Druck bei 100°.	
901,09	1230,37	$1 + 100\alpha = 1,36943$

So ist der Ausdehnungscoefficient des kohlensauren Gases bedeutend viel höher geworden.

Ich habe einen Apparat zusammengestellt, durch welchen man unmittelbar die ungleiche Ausdehnung der Gase deutlich macht und der dazu dienen kann, dieselbe mit Genauigkeit zu messen; dieser Apparat ist eine Art von Differenzthermometer. Ein in dieser Art mit Kohlensäure und atmosphärischer Luft angestellter vergleichender Versuch gab:

$$\Delta h = 1,48 \text{ Mm.}, \quad H = 757,20;$$

folglich:

$$\Delta\alpha = \frac{1,48 \text{ Mm.}}{757,20} = 0,002 \text{ ungefähr,}$$

d. h. der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure ist ungefähr um 0,002 höher als der der atmosphärischen Luft, was denselben auf 0,3685 bringt, was auch wirklich die oben von uns gefundene Zahl ist.

Um die Genauigkeit jenes Differenzapparates zu bestätigen, füllte ich die beiden Ballons mit trockner Luft. Dann fand ich:

$$\Delta h = 0,08 \text{ Mm.}$$

Dieser Unterschied deutet wahrscheinlich darauf, dass die Röhren nicht auf's Genaueste adjustirt waren, aber er ist vollständig zu vernachlässigen.

Um die Darlegung der von mir über Ausdehnung der Gase angestellten Versuche zu vervollständigen, habe ich nur noch die Versuche mitzutheilen, die ich über die Ausdehnung, unter viel schwächerem oder viel stärkerem als dem atmosphärischen Drucke und über die Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers angestellt habe. Das wird der Gegenstand eines Berichtes sein, den ich nächstens der Academie mittheilen werde.

*Anmerkung.* Die ganze Frage über die Verschiedenheit der von Gay-Lussac, Rudberg, Regnault und Magnus gefundenen Ausdehnungscoefficienten der Gase wird von dem Physiker Lamé (*Comptes rendus, Janvier 1842, p. 37*) dadurch beantwortet, dass in einem Vierteljahrhundert seit Gay-Lussac's Versuchen der Druck des Aethers in einem Verhältnisse zugenommen habe, welches 8 bis 9 Zehateln eines Millimeters Quecksilberhöhe entspreche. Da aber bei Versuchen immer ein Fehler möglich ist, ja die Nothwendigkeit eines solchen bei dem von Gay-Lussac angewandten Apparate von Magnus und Regnault aus denselben Gründen nachgewiesen, von Letzterem sogar durch directe Versuche dargethan ist, so heisst es wohl mehr den Knoten zerhauen als auflösen, wenn man eine Erklärung wie die obige zulässt.

Wie despotisch aber überhaupt Herr Lamé seinen Aether herrschen lasse, geht daraus hervor, dass er durch den Aether nicht nur Licht, Elektrizität und Wärme sammt allen Erscheinungen der Chemie bewirkt, sondern sogar die Cohäsion der festen durchsichtigen Körper:

(*Comptes rendus, Janvier 1842, p. 36*): *Cette pression (de l'éther) doit surpasser en grandeur la cohésion de tous les solides transparents, car c'est elle, qui les maintient, comme la pression atmosphérique maintient les liquides, qui se vaporiseraient dans le vide. —*

## II.

### *Chemische Untersuchung einiger Formen des Muschelkalkes, des bunten Sandsteines und eines Melaphyrs aus Franken.*

Vom

Freiherrn E. v. BIBRA.

Vor einiger Zeit habe ich in diesem Journ., Bd. XIX. 21. 80, die Ergebnisse einiger Analysen bekannt gemacht, welche ich mit Gesteinen anstellte, die vorzugsweise dem fränkischen Keuper angehörten.

Im Nachstehenden folgen nun die Analysen verschiedener

Muschelkalle, einiger Glieder des bunten Sandsteines und eines Melaphyrs, der an mehreren Orten in der Nähe des Steigerwaldes den Muschelkalk und Keuper durchbricht.

#### *Gang der Untersuchungen.*

Was das Verfahren betrifft, welches bei diesen Analysen angewandt wurde, so war dasselbe, bedingt durch die wenig complicirte Zusammensetzung der untersuchten Substanzen, sehr einfach. Die Kalkgesteine wurden im fein gepulverten Zustande längere Zeit hindurch mit concentrirter Salzsäure digerirt und die verdampfte Säure stets durch neue ersetzt. Die Lösung wurde hierauf zur Trockne verdampft, mit Säure befeuchtet, nach einiger Zeit in Wasser gelöst und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter verhielt sich fast in allen Fällen als reine Kieselerde, welche zwar anfänglich etwas dunkel war, sich indessen vollkommen weiss brannte. Aus dem Filtrate wurden durch Aetzammoniak die Thonerde und das Eisenoxyd zusammen niedergeschlagen und hierauf durch Kallilauge getrennt, die Thonerde durch kohlen-saures und das Eisenoxyd durch bernsteinsäures Ammoniak gefällt. Die von dem vereinten Niederschlage der Thonerde und des Eisenoxyds abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit klessaurem Ammoniak behandelt und der klessaure Kalk durch Glühen in kohlen-sauren umgewandelt.

Die Talkerde wurde in den meisten Fällen durch phosphor-saures Natron, einige Male aber auch durch Kochen mit kohlen-saurem Kali ausgeschieden.

Das Alkali wurde bestimmt, indem die fein gepulverten Gesteine längere Zeit hindurch mit Säure digerirt und sodann Kalkerde und Talkerde, wie oben angeführt worden, abgeschieden wurden. Die hierauf zur Trockne abgedampfte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure behandelt, abermals abgedampft und mit kohlen-saurem Ammoniak geglüht. Es wurde sodann die Masse wieder in Wasser gelöst und durch essigsäure Baryterde die Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, zur Trockne gebracht und geglüht. Das durch Zersetzung der essigsäuren Salze entstandene kohlen-saure Alkali wurde hierauf durch heisses Wasser ausgezogen. Die so erhaltenen Lösungen wurden theils durch eine weingeistige Natriumplatinchlorid-Lösung auf Kali geprüft, theils wurde ein anderer Theil der wieder zur Trockne gebrachten Flüssigkeit vor der Wasserstoffgasflamme geprüft.

Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum in besondern angestellten Versuchen bestimmt, der Wassergehalt durch Glühen einer gewogenen Menge des Gesteinpulvers. Keins der angewandten Proben war mehr bergfeucht, indem alle längere Zeit hindurch an einem mässig erwärmten Orte aufbewahrt wurden, ehe sie zur Untersuchung angewandt wurden.

Bei den Sandsteinen und den Mergelschichten derselben bin ich im Allgemeinen auf die Weise verfahren, dass ich das zerstoßene Gestein mit Säure digerirte, filtrirte und nach dem gehörigen Waschen des Rückstandes denselben zu verschiedenen Malen mit kohlensaurem Natron kochte, mit vielem Wasser verdünnte und kochend heiss filtrirte. Hierauf wurde mit Säure übersättigt, verdampft, wieder in Wasser gelöst und filtrirt. Es ergab sich hier und da ein kleiner Kieselerdegehalt, welcher als zum Bindemittel gehörig angesehen wurde. Der auf dem Filter erscheinene Quarzsand wurde als solcher in Rechnung gebracht.

Das Bindemittel wurde auf dieselbe Weise zerlegt, wie es bei den Kalkgesteinen angegeben wurde. Befand sich übrigens Kieselerde im Bindemittel, so war sie fast gänzlich schon in dem in Säure löslichen Theile enthalten und wurde aus diesem auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die Ausbeute der durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhaltenen Kieselerde war stets sehr gering.

Die angegebenen Resultate sind stets das Mittel von drei oder mehreren Versuchen, und es wurden solche, bei welchen zu grosse Differenzen auf einen Arbeitsfehler schliessen liessen, verworfen und wiederholt.

### *Andeutungen über das Gebirge.*

So wenig es früher in der oben erwähnten Arbeit über das Keupergebirge meine Absicht gewesen war, eine geognostische Schilderung des Gebirges geben zu wollen, eben so wenig ist diese gegenwärtig der Fall, sondern ich will hier die chemischen Verhältnisse, in sofern mir solche durch Analysen bekannt geworden sind, verfolgen, und ich werde daher dasjenige, was ich über das Gebirge selbst, als solches betrachte, zu sagen habe, so kurz als möglich zusammendrängen.

Die Formen des Muschelkalkes, so weit sie in der Umge-

berg-Schweinfert durch Steinbohrarbeit angeschlossen sind, scheinen ohne Zweifel der oberen Abtheilung des Mäuschalkes anzugehören. Ob jene Schichten, welche in der Höhe des hiesigen Sandstein an manchen Orten aufgelagert sind, auch die, welche das genannte Gestein bei Lohr und bei Kertelsdorf bedecken, dem Wehenkalk zugehören oder nicht, will ich nicht entscheiden. Besonders aber von den Ablagerungen bei Kertelsdorf möchte ich dieses glauben. Der obere, das gewöhnliche Kalkstein, der sich besonders durch das Ankleben an der Atmosphäre auszeichnet und der heben Spuren von Kupfergrün und kleinen Beimengungen von Bitglanz, auch Sauerkieseln führt, tritt an mehreren Orten in der Nähe des Steigerwäldgebirges theils zu Tage, theils bildet er das Liegende der untersten Kupferschichten. Die Lagerungsverhältnisse bei Sennfeld, Wipfeld und in den Brüchen bei Schweinfert und Meesberg zeigen zwar nicht diese oberste Lage, aber sie gehören dennoch den oberen Schichten an. Dünne, grau, Mergel, mehr oder weniger dunkel gefärbt, bisweilen gelblich, verbunden mit Bänken eines 1—4 mächtigen, späten Kalksteines. Diese Mergelschichten, welche öfters an der Luft leicht zerfallen, sind nicht selten schwefelreich, und an einigen Stellen findet sich in ihnen Schwefelkies eingeprengt.

In den stärksten Bänken finden sich Drusen, die mit Kalkspath ausgekleidet sind, bisweilen auch mit Braunspath. Kalkspataderen durchziehen oft längere Partien dieses Gesteines, und eben so sind Risse und kleine Spalten desselben öfters mit Mäconoxyd ausgefüllt. So findet man ferner in den Brüchen von Sennfeld Spalten des Gesteines, welche von wasserbrauner Farbe bis in die schönsten Abstufungen von Roth, Grün und Blau spielen. Das Mikroskop und mikrochemische Untersuchungen haben mir gezeigt, dass diese glänzenden Farben durch unzählige mikroskopische Krystalle von Spätheisenstein hervorgebracht werden, welche theils die gewöhnliche braune Farbe besitzen, theils kugelförmig sind und in höchst dünner Schicht die Spalten des Gesteines bekleiden.

Die schlangen- und wurmförmigen Absonderungen, welche für die obere Abtheilung des Mäuschalkes bezeichnend sind, fehlen ebenfalls nicht, und bei einer oft sehr bedeutenden Länge wechseln sie von einem Durchmesser von 3—4'' bis zu 8—10''.

Was die Versteinerungen betrifft, ist sofern ich solche  
 vorzugsweise mit Hilfe von Bronch's *Methoden geognostica* habe  
 bestimmen können, so finden sich in der von mir im Umkreise von  
 mehreren Stunden mit ziemlicher Genauigkeit durchsuchten und  
 gegenwärtig Schwefelfurts: 1. und 2. Abtheilung folgende  
 Thiere: *Terebratula vulgaris*. — Zwei Arten von *Ostrea*. — *Pecten*  
*laevigatus*. — *Pecten discretus*. — *Plagiostoma striatum*. —  
*Plagiostoma lineatum*. — *Alvicula socialis*. — *Mytilus chry-*  
*sotus*. — *Turbinites dubius*. — *Nautilus bidorsatus*. — *Chamae-*  
*lla nodosa*. — *Cerataes* (vielleicht *C. disparitus*, wenigstens  
 scheint er mit vollkommen der in der *Lethaea* gegebenen Be-  
 schreibung dieser Art gleich zu sein). Von *Opilura* habe  
 ich ein einziges Exemplar finden können; es ist ein ziemlich  
 wohl erhaltener Abdruck auf einem Bruchstücke von *Nautilus*  
*bidorsatus*. Nur zwei Arme des Thieres sind noch als eigent-  
 liche Versteinerung übrig und in Kalkspäth übergegangen. Es  
 ist nicht die in der *Lethaea* angegebene Art *Opilura scutellata*.  
 Der Körper bedeckt mit 5 Täfelchen, hat 8<sup>te</sup> im Durchmesser,  
 die Arme über 1<sup>te</sup> lang, sind kaum 0,5<sup>te</sup> breit und enthält  
 1. Saurierreste können nicht selten vorkommen. So habe ich eine *Scopula*  
 gefunden von 8<sup>te</sup> Länge und am untern breitem Theile 3<sup>te</sup> Breite.  
 Sie ist oben 6<sup>te</sup>, an den übrigen Theilen nur 2<sup>te</sup> dick. Diese  
 Schulterblatt, so wie ein Theil der Beckenknochen, welche ich  
 gefunden habe, sind im Bruche blaugrau, auf der Oberfläche  
 aber braun und sehr gestreift oder gefurcht, so dass sie auf  
 den ersten Blick (Cataniten) ähnlich sehen. Ich habe einige der-  
 selben untersucht und sie fast gänzlich aus phosphor-  
 sauren Kalkstein bestehend gefunden. Andere Reste von Säur-  
 stein sind auf der Außenseite schwarz / gelblich gefärbt und  
 aus kaum merklich gestreift. Wirbel werden ebenfalls bisweilen  
 gefunden. Von Zähnen habe ich bis jetzt nur einen einzigen  
 gefunden, den ich mit Gewissheit für den eines Sauriers  
 halten möchte. Derselbe enthält einen sehr kleinen, aber  
 ein Fischreste sind in einigen wenigen Lagen sehr häufig, wäh-  
 rend man in den meisten anderen keine Spur von ihnen findet.  
 Sie bestehen aus einer ganzen Menge von gestreiften stängigen  
 Schuppen, aus nicht selten dazwischenliegenden Stücken von  
 verschiedenen Form und aus einer Menge unentwickelter Ueber-  
 reste und Bruchstücke, welche sich (wohl) schwer bestimmen







**Eingefallen in Mergel (1. mächtig, Braun):** Spec. Gew. = 2,620

Kieselerde	10,0
Thonerde und Eisen	1,9
kohlensaure Kalkerde	88,0
kohlensaure Talkerde	1,2
Wasser	0,6
Kali, Natrium, Schwefelsäure, Chlorverbindung	1,7
	<hr/> 100,0

(Zusammensetzung) I. Quelle

**Mergel, Schicht (unter der vorhergehenden) Braun:**  
 Spec. Gew. = 2,632

Kieselerde	10,0
kohlensaure Kalkerde	68,2
kohlensaure Talkerde	8,2
Thonerde	7,5
Eisenoxyd mit Eisenoxydul	3,4
Wasser	1,8
Natrium, Spur von Phosphorsäure, Schwefelsäure	1,1
Chlorverbindung, Verlust	1,1
	<hr/> 100,0

**Lage festes Kalksteines (wieder tiefer liegend, Braun):**  
 Spec. Gew. = 2,634

Kieselerde	10,0
kohlensaure Kalkerde	90,1
kohlensaure Talkerde	2,4
Thonerde und Eisen	1,1
Wasser	0,4
Natrium, Kali, Schwefelsäure, Spur Phosphorsäure	0,4
Chlorverbindung	1,2
	<hr/> 100,0

Ich kann hier nicht umhin, mit einiger Mühe einen Mineralwasser zu gedenken, welchem eine Zeit eine vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt war, dessen Heilkräft sich schon früher in verschiedenen Fällen bewährt hatte, und welches zu guten Hoffnungen zu berechtigen scheint. Es sind diess zwei Quellen, welche bei dem Dorfe Seaufeld, unweit einiger nördlichen Hügel, in reichlicher Fülle aus dem Boden hervorbrechen und welche erst jüngst durch den jetzigen Besitzer der Quelle ausser Acht und starkmässig gefasst worden sind. Diese Quellen sind nicht über die Entstehung, doch wenigstens einen grossen Theil ihrer Bestandtheile

Gesteinen, aus welchen die Hügel bestehen, aus deren Flüssen sich entspringen und von welchen ich so eben einige Analysen mitgetheilt habe.

Die Quellen selbst hat mein Freund Froh, Director an der königl. Gewerbeschule zu Schweinfurt, untersucht und mit die Erlaubnisse gegeben, das hier folgende Resultat seiner Analysen mitzutheilen.

**Quelle I. (Eisensäuerling.)**

Mittlere Temperatur: + 11° R. spec. Gew. = 1,050

1000 Gr. Wasser gaben 2,600 Gr. feste Bestandtheile, und diese enthalten:

Kohlensäure Kalkerde	0,70
kohlensäure Talkerde	0,82
schwefelsaure Kalkerde	0,20
schwefelsaure Talkerde	0,08
Chlorkalium	0,07
Chlornatrium	0,06
Chlormagnium	0,04
phosphorsaure Talkerde	0,01
kohlensaures Eisenoxydul	0,10
quechsaure Kalkerde	0,10
<hr/>	
	1,50

Kohlensaures Gas. 1,00

**Quelle II.**

Dieselbe Temperatur, dasselbe spec. Gew. und ebenso viel feste Bestandtheile wie Quelle I.

Schwefelsaure Talkerde	0,50
kohlensäure Kalkerde	0,80
Chlorkalium	0,05
Chlornatrium	Spur
schwefelsaure Talkerde	0,10
phosphorsaure Talkerde	0,05
quechsaure Kalkerde	0,15
kohlensaures Eisenoxydul	0,05
<hr/>	
	1,50

Kohlensaures Gas, Schwefelwasserstoffgas

Es wird nächstens ein eigenes Schriftchen über das Wesen dieser Quellen erscheinen.

Beim der Untersuchung der Quellen sind die Resultate der Analyse mitgetheilt worden, und es wird nächstens ein eigenes Schriftchen über das Wesen dieser Quellen erscheinen.

*Mergelige Schicht* (hellgrau, in Lagen von 1' Mächtigkeit).  
Spec. Gew. = 2,680.

Kieselerde	7,8
kohlensaure Kalkerde	85,3
kohlensaure Talkerde	2,9
Thonerde	1,5
Eisenoxyd	0,9
Wasser	2,0
Spur von Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,1
	<hr/>
	100,0.

*Lage festen Kalksteines* (blaugrau, 1' mächtig). Sp. Gew. = 2,742.

Kieselerde	4,1
kohlensaure Kalkerde	91,1
kohlensaure Talkerde	1,2
Thonerde	0,9
Eisenoxyd	0,8
Wasser	0,6
Natron, Spur von Kali, Schwefelsäure, Chlor- verbindung, Verlust	1,3
	<hr/>
	100,0.

Muschelkalk von Mühlbach bei Karlstadt.

Ebenfalls wieder mergelige Schichten, mit festen Bänken wechselnd; so bei einem Durchschnitte unweit Mühlbach: lehmige Ackererde, Geröll des Muschelkalkes mit, jedoch nur wenig abgerundeten grösseren Bruchstücken desselben Gesteines, 2' mächtig. Gelbliche Mergelschichten, 2' mächtig. Feste Kalkbank von etwa 6'. Mergelschichten, wie oben, 3' mächtig. Feste Kalkbank, 5' mächtig.

*Mergelige Schicht* (gelblich, 2' mächtig). Spec. Gew. = 2,635.

Kieselerde	6,6
kohlensaure Kalkerde	84,0
kohlensaure Talkerde	3,8
Thonerde	1,6
Eisenoxyd	1,4
Wasser	1,5
geringe Spur von Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,1
	<hr/>
	100,0.

# 18 v. Bibra, chem. Untersuch. d. fränk. Muschelkalkes etc.

*Lage festen Kalksteines* (blaugrau, 5' mächtig). Sp. Gew. = 2,669.

Kieselerde	3,1
kohlensaure Kalkerde	91,2
kohlensaure Talkerde	0,9
Thonerde	1,2
Eisenoxyd	1,0
Wasser	0,6
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Spur von Kali, Verlust	2,0
	<hr/>
	100,0.

*Lage festen Kalksteines* (hier und da Enkriniten führend, hellgrau, 5' mächtig). Spec. Gew. = 2,639.

Kieselerde	1,0
kohlensaure Kalkerde	94,0
kohlensaure Talkerde	0,9
Thonerde	0,2
Eisenoxyd	2,8
Wasser	0,5
Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,6
	<hr/>
	100,0.

## Muschelkalk von Karlstadt.

Die beiden nachfolgenden Gesteine sind unweit der Grenze des bunten Sandsteines entnommen. Es sind an der Strasse, welche nach Lohr führt, Durchschnitte wahrzunehmen, welche diess deutlich zeigen. Gelbe Mergel, welche noch dem Kalkgebilde angehören, liegen auf den rothen thonigen der Sandsteinformen und sind zuweilen auf eine höchst abenteuerliche Art mit diesen letzteren durch einander geworfen, so dass manche Schichten auf dem Kopfe stehen, während andere, dicht neben ihnen, vollkommen horizontal liegen. Indessen scheinen diese Verhältnisse grossentheils durch Einstürzungen der ziemlich steilen Bergwände hervorgerufen worden zu sein.

*Mergelige Schicht* (gelbbraun, unterste Lage des Muschelkalkes, 1' mächtig). Spec. Gew. = 2,696.

Kieselerde	5,5
kohlensaure Kalkerde	64,3
kohlensaure Talkerde	18,4
Eisenoxyd und Oxydul	3,6
	<hr/>
	Latus 91,8

	Transport	21,8
Thonerde		1,7
Wasser		6,0
Spuren von Natron, Chlorverbindung und Schwefelsäure		0,5
		100,0

*Lage festen Kalksteines* (einer höhern Stelle des Berges entnommen, blaugrau). Spec. Gew. = 2,731.

Kieselerde	3,1
kohlensaure Kalkerde	91,1
kohlensaure Talkerde	1,4
Thonerde	1,3
Eisenoxyd	1,1
Wasser	1,2
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Spur von Kali, Verlust	0,9
	100,0

**Muschelkalk von Hirschfeld bei Wippfeld.**

Die Lagerungsverhältnisse dieser Gesteine sind dieselben wie die schon früher bei Sennfeld angegebenen. Steter Wechsel nämlich von mergeligen Schichten, mit Lagen festen Kalksteines. Es ist dies ziemlich derselbe Fall, mit den nachfolgenden Gesteinen, welche der Muschelkalkform angehören, und um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich daher in der Folge die Lagerungsverhältnisse unberührt lassen. Noch verdient indessen bemerkt zu werden, dass man in den festen Kalksteinschichten aus den Brüchen bei Hirschfeld bisweilen Zinkblende in kleinen Nestern findet; auch an Versteinerungen sind dieselben reich, und ich habe verschiedene Saurierknochen in denselben gefunden.

*Mergelige Schicht* (hellgrau, 1—2" mächtig). Sp. Gew. = 2,599.

Kieselerde	5,9
kohlensaure Kalkerde	72,0
kohlensaure Talkerde	12,1
Thonerde	5,0
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	2,1
Wasser	1,2
Natron, Chlorverbindung, Spuren von Schwefelsäure, Phosphorsäure und von Kali, Verlust	1,7
	100,0

**90 v. Bibra, chem. Unters. d. fränk. Muschelkalkes etc.**

*Lage festen Kalksteines* (dunkelblaugrau, 2' mächtig). Spec.

Gew. = 2,752.

Kieselerde	2,0
kohlensaure Kalkerde	90,1
kohlensaure Talkerde	3,1
Thonerde	0,8
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	2,0
Wasser	0,8
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,3
	<hr/>
	100,0.

*Lage festen Kalksteines* (blaugrau, tiefer als die vorhergehende, 3' mächtig). Spec. Gew. = 2,741.

Kieselerde	2,5
kohlensaure Kalkerde	92,1
kohlensaure Talkerde	1,0
Thonerde	2,1
Eisenoxyd	0,8
Wasser	0,8
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	0,7
	<hr/>
	100,0.

*Wurm- oder schlangenförmige Absonderungen des Muschelkalkes* (8''' dick, aus einer mergeligen Schicht unter der vorhergehenden Lage festen Kalksteines). Spec. Gew. = 2,741.

Kieselerde	16,1
kohlensaure Kalkerde	77,0
kohlensaure Talkerde	3,1
Thonerde	0,8
Eisenoxyd	1,6
Wasser	0,5
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	0,9
	<hr/>
	100,0.

Muschelkalk von Lohr.

*Mergelige Schicht* (hellgrau, 6" mächtig). Spec. Gew. = 2,681.

Kieselerde	6,9
kohlensaure Kalkerde	88,1
kohlensaure Talkerde	1,2
Thonerde	1,5
Eisenoxyd	1,4
Wasser	0,5
Spuren von Chlorverbindung und Verlust	0,4
	<hr/>
	100,0.

**Mergetige Schicht (hellgelb, 1" mächtig). Spec. Gew. = 2,534.**

Kieselerde	5,0
kohlensaure Kalkerde	85,5
kohlensaure Talkerde	2,7
Thonerde	1,0
Eisenoxyd	3,0
Wasser	1,5
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,3
	<hr/>
	100,0

**Lage festen Kalksteines (hellgrau). Spec. Gew. = 2,725.**

Kieselerde	4,1
kohlensaure Kalkerde	88,0
kohlensaure Talkerde	1,3
Eisenoxyd	2,8
Thonerde	1,1
Wasser	1,0
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Spuren von Kali, Verlust	1,7
	<hr/>
	100,0

**Lage festen Kalksteines (blaugrau). Spec. Gew. = 2,751.**

Kieselerde	3,8
kohlensaure Kalkerde	91,2
kohlensaure Talkerde	1,8
Eisenoxyd	1,6
Thonerde	Spuren
Wasser	1,3
Natron, Chlorverbindung, Spur von Schwefel- säure, Verlust	0,9
	<hr/>
	100,0

**Muschelkalk von Uchenhofen, unweit Mainfurt.**

**Lage festen Kalksteines (blaugrau). Spec. Gew. = 2,631.**

Kieselerde	2,2
kohlensaure Kalkerde	93,1
kohlensaure Talkerde	1,5
Thonerde	0,2
Eisenoxyd	1,8
Wasser	0,6
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	0,6
	<hr/>
	100,0



Muschelkalk bei Korbach.

**Mergelige Schicht von Kleinsassen (dünn-schieferig, dunkelgrau).**

Spec. Gew. = 2,685.

Kiesel-erde	1,0
kohlensaure Kalkerde	80,1
kohlensaure Talkerde	2,3
Thonerde	2,1
Eisenoxyd	1,9
Wasser	1,1
Natron, Chlorverbindung, Schwefelwasser, Verlust	1,5

100,0

**Lage festen Kalksteines von Rüdenschütz (blaugrau).**

Spec. Gew. = 2,683.

Kiesel-erde	6,0
kohlensaure Kalkerde	86,1
kohlensaure Talkerde	2,3
Thonerde	2,3
Eisenoxyd	2,2
Wasser	0,5
Spuren von Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,6

100,0

**Gestein aus demselben Bruche (dem Basalt anstehend). Spec.**

Gew. = 2,399.

Das Gestein war weissgrau und er schien wenig zerfressen. Ich nehme keinen Anstand, zu glauben, dass dasselbe durch den anstehenden Basalt verändert worden. Es wurde die gefundene Kalkerde als kohlensaure berechnet, allein der in mehreren Analysen sich gleich bleibende Ueberschuss scheint anzudeuten, dass ein Theil der Kohlensäure entwichen ist. Die

Analyse ergab:

Kiesel-erde	1,00
kohlensaure Kalkerde	100,00
kohlensaure Talkerde	2,27
Thonerde und Eisen	1,00
Wasser	0,50
Chlorverbindung	Spuren

104,77.

*Lage festen Kalksteines von Oberetzbach (blaugrau). Spec.*

Gew. = 2,668.

Kieselerde	1,0
kohlensaure Kalkerde	94,2
kohlensaure Talkerde	0,8
Thonerde	1,3
Eisenoxyd	0,7
Wasser	0,8
Natron, Spur von Kali, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,2
	<hr/>
	100,0.

*Reihe des bunten Sandsteines.*

*Oberste Mergellage von Karlstadt.*

Es ist diess die Mergellage, welche, wie oben bemerkt wurde, direct unter den letzten Schichten des Muschelkalkes liegt. Das Gestein brauste schwach mit Säure, zeigt keine Glimmerblättchen und ist dunkelroth und grünlich-grau gefleckt, doch herrschen die röthen Partien vor. Es ist diess selbst an Handstücken sehr wohl zu beobachten.

Spec. Gew. = 2,426.

*in Säure löslicher Theil:*

Kieselerde	1,3
Thonerde	5,3
Eisenoxyd	10,5
kohlensaure Kalkerde	3,8
kohlensaure Talkerde	2,6
Wasser	4,6
	<hr/>
	28,1

*in Säure unlöslicher Theil*

Spur von Chlorverbindung, Verlust 0,4

100,0.

*Mergel des bunten Sandsteines von Kissingen (roth, dünnschichtig, mit vielen Glimmerblättchen gemengt).*

Spec. Gew. = 2,656.

*in Säure löslicher Theil:*

Thonerde	6,4
Eisenoxyd	5,7
Kalkerde	0,9
Talkerde	0,4
Wasser	1,3
	<hr/>
	14,4

**24 v. Bibra, chem. Untersuch. d. fränk. Muschelkalkes etc.**

in Säure unlöslicher Theil	85,0
Chlorverbindung, Verlust	0,6

100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus sehr feinen Quarzkörnchen und kleinen Glimmerblättchen.

*Mergel des bunten Sandsteines von Lohr* (grau, mit einzelnen rothen Flecken). Spec. Gew. = 2,575.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	1,9
Eisenoxyd	2,1
kohlensaure Kalkerde	71,0
kohlensaure Talkerde	1,5
Wasser	0,8

77,2

in Säure unlöslicher Theil

Natron, Chlorverbindung, Verlust

22,0

0,7

100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus höchst feinen Quarzkörnchen.

*Mergel des bunten Sandsteines von Sallauf bei Aschaffenburg* (dunkelroth, mit spärlichen Glimmerblättchen).

Spec. Gew. = 2,755.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	4,2
Eisenoxyd	12,1
Kalkerde	0,9
Talkerde	0,1
Wasser	4,5

21,8

in Säure unlöslicher Theil

Spuren von Chlorverbindung

77,4

0,8

100,0.

Der in Säure unlösliche Rückstand bestand aus kleinen, kaum mit freiem Auge sichtbaren Quarzkörnchen.

*Mergel des bunten Sandsteines vom Judenberge bei Aschaffenburg* (schmuzigroth, mit wenigen Glimmerblättchen). Spec. Gew. = 2,324.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	5,1
Eisenoxyd	2,7

7,8

Latus

7,8

	Transport	7,8
Kalkerde		1,3
Talkerde		1,8
Wasser		1,3
		<hr/> 12,2
in Säure unlöslicher Theil		87,3
Spür von Chlorverbindung, Verlust		0,5
		<hr/> 100,0

Der in Säure unlösliche Theil bestand wieder aus höchst feinen Quarzkörnchen.

*Bunter Sandstein vom rothen Berge bei Karlstadt* (dunkelroth, mit wenigem Glimmer, in Platten von 2-3').

Spec. Gew. = 2,508.

in Säure löslicher Theil:		
Kieselerde		0,3
Thonerde		1,0
Eisenoxyd		4,7
Kalkerde		0,6
Talkerde		0,6
Wasser		0,8
		<hr/> 7,3
in Säure unlöslicher Theil		92,5
Verlust		0,2
		<hr/> 100,0

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus ziemlich feinen Quarzkörnchen.

*Bunter Sandstein von Lohr* (roth, grobkörnig). Sp. Gew. = 2,536.

in Säure löslicher Theil:		
Kieselerde		0,1
Thonerde und Eisenoxyd		0,3
Kalkerde und Talkerde		0,1
Wasser		0,2
		<hr/> 0,6
in Säure unlöslicher Theil		99,3
Verlust		0,2
		<hr/> 100,0

Der in Säure unlösliche Rückstand bestand aus groben, wenig gerundeten Quarzkörnern.

**Bunter Sandstein von Klingenberg (dunkelgelb, feinkörnig).**

81	Spec. Gew. = 2,618.	
81	In Säure löslicher Theil:	
Thonerde		0,3
Eisenoxyd		0,7
Kalkerde		0,3
Talkerde		0,6
Wasser		0,9
		<hr/>
		3,0
	In Säure unlöslicher Theil	96,5
	Spuren von Chlorverbindung, Verlust	0,5
		<hr/>
		100,0

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus rein weissen, sehr kleinen Quarkörnern.

**Bunter Sandstein von Herrenthal (schwach roth gefärbt, feinkörnig). Spec. Gew. = 2,489.**

01	In Säure löslicher Theil:	
Kieselerde		0,3
Thonerde und Eisen		0,4
Kalkerde und Talkerde		0,5
Wasser		0,5
		<hr/>
		1,7
	In Säure unlöslicher Theil	88,1
	Verlust	0,2
		<hr/>
		100,0

Der in Säure unlösliche Rückstand bestand aus feinen, vollkommen weissen Quarkörnern.

**Bunter Sandstein von Aichach (Röhre) (dunkelroth, feinkörnig). Spec. Gew. = 2,413.**

10	In Säure löslicher Theil:	
Kieselerde		0,1
Thonerde und Eisen		0,7
Kalkerde und Talkerde		0,6
Wasser		0,5
		<hr/>
		1,9
	In Säure unlöslicher Theil	97,4
	Verlust	0,7
		<hr/>
		100,0

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus schwach roth gefärbten feinen Quarkörnern.

v. Bibra, Chem. Unters. d. fränk. Muschelkalkes etc. 87

**Bunter Sandstein von Oeslach (Rhöne)** (weiss), ziemlich grobkörnig). Spec. Gewicht = 2,426.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,02
Thonerde und Eisen	0,30
Kalkerde und Talkerde	0,10
Wasser	0,40
<hr/>	
In Säure unlöslicher Theil:	99,10
Verlust	0,08

100,00.

Der in Säure nicht lösliche Theil bestand aus nicht vollkommen abgerundeten weissen Quarkörnern von ungleicher Grösse.

**Bunter Sandstein von Premich (Rhöne)** (schwarzgrau), ziemlich grobkörnig). Spec. Gew. = 2,397.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,2
Thonerde und Eisen	0,5
Kalkerde und Talkerde	0,3
Wasser	0,5
<hr/>	
In Säure unlöslicher Theil	98,3
Verlust	0,3
<hr/>	
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus Quarkörnern von weisser Farbe, die wenig abgerundet und von sehr ungleicher Grösse waren.

**Bunter Sandstein von Urspringen bei Fladungen (Rhöne)**

(weiss, feinkörnig). Spec. Gew. = 2,403.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,6
Thonerde	0,5
Eigenoxyd	0,6
Kalkerde	0,8
Talkerde	0,5
Wasser	0,6
<hr/>	
In Säure unlöslicher Theil	96,9
Spuren von Chlorverbindung, Verlust	0,4

100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus feinen weissen Quarkörnern von gleicher Grösse, welche vollkommen rund waren.

*Plastischer Thon von Klingenberg* (Lager im bunten Sandstein).

Der hier in Rede stehende Thon, welcher zu verschiedenen technischen Zwecken benutzt und weit versendet wird, ist vollkommen plastisch, meist von grauschwarzer Farbe, hat starken Thongeruch und klebt an der Zunge. Er wird bei Klingenberg schon seit längerer Zeit bergmännisch abgebaut. Es wurden zur Analyse eine graue und eine tief schwarzgrau gefärbte Varietät angewandt.

Es war verhältnissmässig nur eine geringe Quantität in Säure löslich, weshalb nach Abscheidung des in Säure löslichen Theiles, gutem Auswaschen und Glühen des unlöslichen Theiles dieser letztere mit einer Mischung von kohlenautem Natron und kohlensaurem Kali geschmolzen und alsdann auf die gewöhnliche Art weiter untersucht wurde.

*Graue Varietät.*

Spec. Gewicht = 2,407.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	11,1
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	1,9
Kalkerde	0,6
Talkerde	0,2
Wasser	10,1
	<hr/>
	23,9

Der in Säure unlösliche Theil enthält:

Kieselerde	56,0
Thonerde mit Spur von Eisen	15,0
Kalkerde	4,6
	<hr/>
	75,6

Es würde als Ganzes der Thon bestehen aus:

Kieselerde	56,0
Thonerde	26,1
Eisenoxyd	1,9
Kalkerde	5,2
Talkerde	0,2
Wasser	10,1
	<hr/>
	99,5

Es wurden noch ausserdem Spuren von Schwefelsäure, Chlorverbindung, Alkali und Ammoniak gefunden.

*Schwarzgraue Varietät.*

Spec. Gewicht = 2,409.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	10,3
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	1,7
Kalkerde	0,7
Talkerde	0,3
Wasser	10,0
	<hr/>
	22,9.

In Säure unlöslicher Theil:

Kieselerde	56,3
Thonerde mit wenigem Eisen	16,0
Kalkerde	3,8
	<hr/>
	76,0.

Als Ganzes berechnet:

Kieselerde	56,3
Thonerde	26,3
Eisenoxyd mit Spuren von Oxydul	1,7
Kalkerde	4,5
Talkerde	0,3
Wasser	10,0
	<hr/>
	98,9.

Auch in dieser Varietät wurden Spuren von Alkali, Chlorverbindung, Schwefelsäure und Ammoniak gefunden, und die Anwesenheit des letztern ist ohne Zweifel von der Anwesenheit einer geringen Menge einer organischen Substanz bedingt.

Den vorstehenden Analysen füge ich jetzt noch die eines Melaphyrs \*) bei, der den Keuper und Muschelkalk an mehreren Orten in der Nähe des Steigerwaldes durchbricht. Ich bin noch gegenwärtig mit der Aufsuchung solcher Durchbrüche beschäftigt, und alle Verhältnisse, die ich bisher aufgefunden habe, berechtigen zu dem Schlusse, dass die grösste Anzahl der Hügel, welche gleichsam das Vorgebirge des Steigerwaldes bilden, durch diesen Melaphyr gehoben sein mögen: So stehen die Schichten des untern Keupersandsteines, welche im Flachlande unserer Gegend meistens vollkommen horizontal

\*) Die Bestimmung des Gesteines als Melaphyr geschah durch die Güte des Herrn Geheimerathes v. Leonhard, dem ich die Lageverhältnisse berichtete und Handstücke einsandte.



gelagert sind, in einem Bruche bei Gnetzstadt fast senkrecht. Nicht weit davon über tritt an mehreren Stellen der besprochene Melaphyr zu Tage. Wenn es gelingt, die Wasser zu gewässigen, welche in dem gedachten Bruche die Steinrecharbeit bedeutend stören, dürfte wahrscheinlich schon in geringer Tiefe der Beweis für meine Vermuthung aufgefunden werden.

Ich will hier nur das Vorkommen des Gesteines an einer Stelle schildern, welche die erste war, wo ich dasselbe gefunden habe, und welche sehr bezeichnend erscheint.

Einige hundert Schritte von dem am westlichen Abhange des Steigerwaldes gelegenen Dorfe Gnetzstadt finden sich unter etwa 6—7 sandigen Lehmlandes mergelige Schichten der obern Muschelkalkform, welche indessen hie und da mit dünnen Lagen des untern Keupersandsteines bedeckt sind. Hat man die Muschelkalkschichten einige Fuss tief verfolgt, so trifft man einen Gang des Gesteines, welcher etwa  $1\frac{1}{2}$  breit ist und direct von Nord nach Süd streift. Da ich nur an einer Stelle Nachgrabungen anstellen konnte, ist mir die Längenerstreckung dieses Ganges nicht bekannt. Der vom Melaphyr durchbrochene Muschelkalk ist auf der westlichen Seite des Ganges nur wenig verändert und deutlich horizontal geschichtet, auf der andern Seite aber, gegen Ost, in einem Winkel von  $72^\circ$  gegen den Gang aufgerichtet und bedeutend verändert. Das fast graue Gestein erscheint hier dunkelgrün, fast schwarz, mit einzelnen dunkelrothen Flecken und Puncten, splittert leicht unter dem Hammer und braust mit Säure nur schwach, stellenweise fast gar nicht. Zwischen den Schichten dieses aufgerichteten und veränderten Muschelkalkes finden sich kugelförmige Absonderungen, bisweilen von Faustgrösse, welche aus Arragon bestehen, und hie und da kommt auch Kalkspath vor. Auch die Lagen des höher liegenden plattenförmigen Keupersandsteines sind augenscheinlich verändert, hellgrau, kieselig, wie ich sie sonst nirgends im ganzen Gebirge angetroffen habe, und diese Veränderung ist offenbar ebenfalls durch den Melaphyr bedingt. Weiter entfernt von der Durchbruchstelle, etwa zehn Schritte davon, ist Alles wieder im normalen Zustande.

Was die mineralogische Beschaffenheit des Melaphyrs selbst betrifft, so liegen in einer schwarzen Grundmasse viele Augitkrystalle und eben so in einzelnen Partien Kalkspath; auch

Hörnblende kann mit freiem Auge wahrgenommen werden. Dass aber die Zusammensetzung des Gesteines eine vielfache ist, nimmt man hauptsächlich an den verwitterten Stücken desselben und mit bewaffnetem Auge wahr.

Ich habe die Analyse auf die für Gesteine von ähnlicher Zusammensetzung gebräuchliche Art durchgeführt, indem ich das höchst fein gepulverte Gestein in Salzsäure digerirte, zur Trockne verdampfte, mit Säure und hierauf mit Wasser behandelte und filtrirte. Der gut ausgewaschene Rückstand auf dem Filter wurde hierauf zu verschiedenen Malen mit kohlen-saurem Natron ausgekocht, mit vielem Wasser verdünnt, kochend heiss filtrirt, diese letzteren Filtrate wieder mit dem vorher durch die Säure gelösten Theile vermenget und die so erhaltene Flüssigkeit für sich als *der in Säure lösliche Theil* untersucht. Der unlösliche, auf dem Filter verbliebene und mit kohlen-saurem Natron behandelte Theil wurde geglüht, gewogen, hierauf mit einer Mischung von kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Natron geschmolzen und weiter auf die gewöhnliche Art behandelt.

Der Wassergehalt wurde in eigenen Versuchen durch Glühen des gut ausgetrockneten Pulvers bestimmt.

Vor dem Löthrohre, für sich im Platinzäpffchen so wie auf Kohle war das Gestein an dünnen Kanten ziemlich leicht zu einem schwarzen Glase schmelzbar. Grössere Stückchen, vor dem Löthrohre geglüht und in Wasser gebracht, ertheilten demselben eine alkalische Reaction. Mit Borax behandelt, erfolgte anfänglich ein Aufbrausen der Probe und eine Abrundung derselben an den Kanten.

Starke Eisenreaction; im Ganzen schwer löslich.

Spec. Gewicht = 2,770.

Die Analyse ergab für den in Säure löslichen Theil:

Kieselerde	16,75
kohlen-saure Kalkerde	91,30
kohlen-saure Talkerde	14,41
Eisenoxyd	13,04
Thonerde	3,99
Chlornatrium	0,98
Wasser	4,30
Schwefelsäure	Spur

78,01.

Der in Säure lösliche Theil betrug 23,20 an Gewicht und ergab:

Kieselerde	13,10
Kalkerde	3,54
Talkerde	2,25
Thonerde	2,00
Eisenoxyd	2,10
Verlust	0,21
	<hr/>
	23,20.

Es ergibt sich hierbei für den in Säure löslichen Theil ein Ueberschuss von 1,21 p. C., welcher wohl dadurch erklärt wird, dass ein Theil des Eisens als Oxydul im Gesteine war, beim Berechnen des Resultates aber die ganze Menge als Oxyd berechnet wurde.

Als Ganzes betrachtet, besteht also dieser Melaphyr aus:

Kieselerde	29,85
Kalkerde	3,54
Talkerde	2,25
kohlensaurer Kalkerde	21,30
kohlensaurer Talkerde	14,41
Thonerde	9,22
Eisenoxyd	15,14
Chlornatrium	0,99
Wasser	4,30
Schwefelsäure	Spur
	<hr/>
	100,00.

Die nachfolgende Analyse des dem Melaphyr anstehenden und veränderten Muschelkalkes befindet sich zwar schon in dem *Jahrbuch für Mineralogie* etc. \*), ich nehme indessen keinen Anstand, dieselbe hier zu wiederholen, da ich zu verschiedenen Malen von diesem Muschelkalke gesprochen habe und die Resultate der Untersuchung interessant erscheinen.

Es wurde erhalten:

Kieselerde	3,45
kohlensaure Kalkerde	1,17
kohlensaure Talkerde	4,76
Eisenoxyd	1,22
Thonerde	1,15
Wasser	1,00
Natroa, Chlorverbindung, Schwefelsäure	Spuren
	<hr/>
	12,75.

\*) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, von Dr. R. C. v. Leonhard und Dr. H. Bronn. Jahrgang 1840, S. 551.

Es waren Spuren von Eisenoxydul im Gesteine, allein der Ueberschuss von 27,5 p. C. lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass der grösste Theil der kohlensauren Kalkerde und Talkerde durch Einwirkung des im feurigflüssigen Zustande emporgestiegenen Melaphyrs seine Kohlensäure verloren hat.

Wenn aber Kalkerde und Talkerde als rein betrachtet werden und die Kohlensäure durch den Verlust bestimmt wird, ergibt sich:

Kieselerde	3,450
Kalkerde	0,559
Talkerde	2,303
Eisenoxyd	1,220
Thonerde	1,150
Wasser	1,000
	<hr/>
	9,682
Kohlensäure, Spuren von Natron, Chlor- verbindung, Schwefelsäure	0,318
	<hr/>
	10,000.

Als ich die Kohlensäure direct bestimmte, erhielt ich 2,4 p. C., was so ziemlich mit der Analyse stimmte. Der bedeutende Gehalt an Kieselerde im Gesteine darf nicht befremden, denn der Muschelkalkmergel von Sennfeld, dessen ich oben erwähnte, enthält 47,0 p. C. und dürfte noch überdiess vermöge seiner Lagerungsverhältnisse der in Rede stehenden Schicht ziemlich entsprechen. — Eine andere Frage ist die, in welchem Zustande sich die Kalkerde und Talkerde im Gesteine befinden. Würden die beiden Erden in reinem Zustande, *unverbunden mit einem andern Stoffe*, nicht schon längst wieder Kohlensäure angezogen haben? Die Dichtigkeit des Gesteines, als schützendes Mittel hiergegen, verschwindet gegen die unendlich lange Zeitdauer von der Veränderung durch den Melaphyr bis jetzt.

Wenn aber beide Erden vielleicht mit der Kieselerde eine Verbindung eingegangen haben sollten, so ist diese jedenfalls in Säure fast vollständig löslich, denn obgleich das Gesteinpulver mit kohlensaurem Natron und Kali aufgeschlossen wurde, zeigten doch eigens angestellte Versuche, dass der in Säure unlösliche Theil desselben ziemlich dem durch die Analyse gefundenen Kieselerdegehalt gleich kam.

Ich habe übrigens einen Theil des Gesteines, gröblich ge-

pulvert, schon über ein Jahr in einem leicht bedeckten Gefässe hingestellt und werde später die Probe machen, ob sich der Kohlensäuregehalt des Gesteines vermehrt hat und mehr beträgt als der einer aus der Mitte eines grössern Stückes geschlagenen Probe.

In Betreff der Vergleichen, welche die HHrn. B. und W. Brandes \*) mit den von ihnen erhaltenen Resultaten der in ähnlichem Sinne unternommenen Arbeit gegen meine oben erwähnte, ebenfalls in diesen Blättern befindliche angestellt haben, habe ich noch zu bemerken, dass ich nach wiederholten und vielfältigen Versuchen *keine* Phosphorsäure in den bunten Mergeln des Keupers in unserer Gegend aufgefunden habe. Auch das kohlen saure Eisenoxydul fehlt in den dolomitischen Mergeln, denn die Menge der sowohl durch directen Versuch, als wie jene der durch Rechnung gefundenen Kohlensäure reicht immer gerade nur hin, um die Talkerde und Kalkerde zu sättigen. Doch scheint in unserem *Muschelkalkgebirge* das kohlen saure Eisenoxydul nicht gänzlich zu fehlen, was die oben angeführte Analyse Juch's von der Sennfelder Mineralquelle beweist, welche den grössten Theil ihrer Bestandtheile doch wohl dem Muschelkalk, aus dem sie entspringt, verdankt. Auch der von mir, wenn gleich nur in den Spalten des Gesteines, als höchst dünner Ueberzug aufgefundenene Spatheisenstein spricht dafür. Auch Spuren von Phosphorsäure habe ich in einigen Lagen des Muschelkalkes gefunden, wenn auch gleich nur sehr geringe.

Dass auch ich mit vielem Vergnügen der Arbeit der HHrn. Brandes begegnet bin, brauche ich wohl nicht zu erwähnen. Es ist sicher keinem Zweifel unterworfen, dass fortgesetzte und vielfache Analysen gleicher und verwandter Gebirgsarten in späterer Zeit zu Resultaten von hoher Wichtigkeit für die Geognosie führen werden, wenn auch gegenwärtig bei der geringen, gegen die unendliche Menge von Gesteinschichten fast verschwindenden Anzahl von Analysen noch keine Schlüsse von Bedeutung gezogen werden dürften.

\*) S. dies. Journ. XX. 118. 1840.

## III.

**Vorkommen des Vanadins.**

Vom

Prof. FICINUS in Dresden.

(Briefliche Mittheilung an Erdmann.)

Vor Kurzem berichtete Prof. Wöhler, dass er im Uranerz Vanadin gefunden, weniger in der reinen Blende, als in der mit Gebirgsart gemengten. Indem ich meine Aufmerksamkeit auf die Saalbänder lenkte, fand ich die Angabe bestätigt. Endlich fand ich im käuflichen Uranerz, dessen Fundort mir unbekannt ist, die schwarzgrünen, serpentinhällichen, neben der Pechblende liegenden Saalbänder mit ziegelrothen blättrigen, stark glänzenden Trümmern durchzogen. Dieses rothe Mineral gleicht den rothen Manganerzen, ist aber viel schwerer. Reine Stücke lösen sich in Salpetersäure ohne Rest zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf. Aus dieser lässt sich durch kohlensaures Natron Kalk abscheiden. Der flüssige Rest, wenn er überschüssiges Natron enthält, giebt durch hineingelegten Salmiak einen mehligten Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak. Demnach scheint es, als wäre das rothe Mineral vanadinsaurer Kalk und sonach dem Tungsteine analog. Vielleicht bin ich im Stande, etwas Mehreres davon aufzutreiben, um es genauer zu untersuchen.

## IV.

**Ueber die Anwendung des Kautschuks als Verschlussmittel für verschiedene Geräthschaften, um diese vor dem Zutritt der Luft zu schützen.**

Von

CHEVREUL.

(Compt. rend. T. XIII. p. 787. 797. Im Auszuge.)

In der letzten Sitzung d. par. Acad. hat A r a g o eine Luftpumpe beschrieben, mit welcher man einen bis auf  $\frac{1}{4}$  Mm. luftverdünnten Raum soll erzeugen können, und welche die Einrichtung besitzt,

vier Recipienten auf einmal anzuwenden. Nach Dumas's Angabe ist daran die Verbindung der Metallstücken mit den Glasstücken durch Kautschuk bewerkstelligt, welcher einen bedeutenden Vorzug vor dem Kite gewähren soll, indem dieser bei den häufigen Veränderungen der Temperatur und bei Erschütterungen auf dem Transport sich ablöst und dann der Luft den Eintritt gestattet.

In Bezug hierauf erinnerte ich die Academie an die Anwendung, welche ich von diesem Verfahren schon seit einer Reihe von zehn Jahren bei meinen Versuchen über die Veränderung der Farbstoffe durch die Wirkung der atmosphärischen Luft gemacht habe.

In der vierten Abhandlung meiner Versuche über die Farben, die ich am 9. Januar 1837 in der Academie gelesen und die im 16ten Bande ihrer Memoiren gedruckt ist, ist das erste Capitäl betitelt: *Dispositions experimentales*; es ist darin nicht allein der Gebrauch, welchen ich vom Kautschuk zur Darstellung eines luftleeren Raumes in Flaschen gemacht habe, bewiesen, sondern es zeigt auch, wie vortreflich dieses Verfahren für den Zweck, zu welchem ich es verwandt habe, ist, und stützt sich auf zwei experimentelle Beobachtungen.

Die erste ist die, dass das Oel, in welches ich den Hals meiner Flaschen eingetaucht hatte, deren eine jede mit einem Hahne und mit Kautschuk versehen war, während der zwei Jahre, dass die von mir beschriebenen Versuche dauerten, auch nicht im mindesten in den Flaschen sich erhoben hatte.

Die zweite, dass, nachdem ich den Hahn dieser Flaschen mit dem Hahne eines Recipienten, den ich luftleer gemacht, verbunden hatte, ich rothen feyn zertheilten und leicht entzündlichen Phosphor hineinbrachte und fand, dass die zwischen den beiden Hähnen enthaltene kleine Menge atmosphärischer Luft ein lebhaftes Licht herbeiführte, sobald der Hahn des Recipienten geöffnet wurde; ich konnte hierauf, nachdem ich auf's Neue einen luftleeren Raum erzeugt und die Höhe des Quecksilbers in der Probe bemerkt hatte, feststellen, dass 1) eine nur in der Dunkelheit bemerkbare Lichtentwicklung stattfand, nachdem ich das Innere der Flasche mit dem Recipienten in Verbindung gesetzt hatte, und 2) dass das Quecksilber in der Probe nur ganz unbedeutend gestiegen war.

In den *Annales de Chimie et de Physique*, T. LIV. p. 232 hat Dumas die Brauchbarkeit des Kautschuks als Verschlussmittel beschrieben und sich dieser Methode bedient.

Hierauf hat Peyron angeführt, dass das Kautschuk die Eigenschaft besitze, Gasarten hindurchgehen zu lassen (*Compt. rend. p. 820*).

Das Kautschuk, sagt er, wird allgemein als eine für Gase und Dämpfe vollkommen undurchdringliche Substanz angesehen. Die Chemiker wenden es in Form von Röhren an, um zwischen den verschiedenen Theilen ihrer Apparate eine Verbindung herzustellen, und die Physiker ziehen es dem besten Kitten vor, um die Hälse der Glasflaschen zu verkitten, in denen sie einen luftleeren Raum erzeugen oder vollkommen reine Gasarten aufbewahren wollen.

Da ein solches Vertrauen auf die Undurchdringlichkeit einer so allgemein angewandten Substanz die für die Wissenschaft wichtigsten Resultate verderben kann, so erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf einige Versuche zu richten, welche ich nicht, da sie noch unvollendet sind, vorzulegen gewagt haben würde, wenn nicht die in der letzten Sitzung der Academie gemachten Mittheilungen mich dazu veranlasst hätten.

**Uebung I.** Man nimmt eine Glasröhre von der Länge eines Meeters und 1,5 Mm. innerem Durchmesser, und nachdem man das eine Ende derselben etwas erweitert hat, verschliesst man es sorgfältig mit einer starken Platte von Kautschuk; hierauf füllt man sie mit Quecksilber und stürzt sie wie bei einem Barometer in eine Schale um. Die Quecksilbersäule hat anfangs gleiche Höhe mit dem Barometer, sinkt aber sehr bald, indem nach und nach durch die Poren des Kautschuks Luft hineinriecht. Bei einem Versuche dieser Art, bei welchem die Kautschukplatte 1 Centim. Quadrataffäche hatte, sank das Niveau in 24 Stunden um 0,06 Mm., in den zweiten 24 Stunden um 0,03 Mm., in den dritten um 0,025 Mm. Das Sinken nahm ab, und als die Säule, vom Niveau in der Schale an gerechnet, eine Höhe von 0,55 bis 0,60 Mm. erreicht hatte, fiel sie alsdann beinahe regelmässig (für die vier oder fünf Tage, während welcher ich sie beobachtete, um 0,007 Mm.



II. Ich wandte eine Röhre von 0,02 Mm. Durchmesser auf eine Länge von 0,25 Mm. an. Die Höhe der Quecksilbersäule betrug 0,22 Mm., nach 24 Stunden war sie nur noch 0,22 Mm.; die Kautschukplatte hatte dabei 0,05 Quadrat-Mm. Oberfläche.

Aus diesen Versuchen gehen folgende beide Thatsachen hervor.

A) Wenn der luftleere Raum in einem Gefäss erzeugt worden ist, dessen Oeffnung man mit Kautschuk verschlossen hat, so dringt die äussere Luft durch die Poren desselben hinein.

B) Wenn man zwei gleiche, aber verschiedenartig gespannte Gase durch eine Kautschukplatte von einander trennt, so dringt das dichtere Gas durch die Poren und verbindet sich mit dem weniger dichten.

III. Wenn die Röhre No. I mit Quecksilber gefüllt und in die Schale umgestürzt ist und man in den leeren Raum derselben Wasserstoffgas leitet, so dass die Höhe der Quecksilbersäule um die Hälfte vermindert wird, so sieht man sehr bald das Quecksilber in der Röhre steigen. Das entwichene Wasserstoffgas ist durch atmosphärische Luft ersetzt worden; es findet Diffusion statt.

Nach 24 Stunden war das Quecksilber um 0,01 Mm. gestiegen, nach zweimal 24 Stunden nur um 0,004 und nach dreimal 24 Stunden noch etwas weniger. Das darin enthaltene Gas entzündete sich mit geringer Detonation.

IV. Wenn man einen grossen Ballon von Kautschuk von 0,18 Mm. Durchmesser mit Wasserstoffgas füllt, so dass er dadurch gespannt wird, und ihn unter eine mit atmosphärischer Luft angefüllte Glocke stellt, so sieht man, dass er beträchtlich zusammensinkt, und wenn diess bis auf  $\frac{2}{3}$  seines Volumens geschehen ist und man das darin enthaltene Gas untersucht, so findet man, dass es aus einem Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft zusammengesetzt ist, und zwar in den Verhältnissen von 2 Vol. des erstern zu 1. des letztern. Die Glocke enthält gleichfalls ein Gemenge beider Gasarten.

Wenn der mit dem übrig gebliebenen Wasserstoffgas gefüllte Ballon an die Luft gebracht wird, so verliert er endlich nach einer gewissen Zeit sein Wasserstoffgas gänzlich, und wenn sein Volumen constant bleibt, d. h. wenn er  $\frac{2}{4}$  von sei-

dem anfänglichen Inhalte verloren hat, so findet man, dass er nur atmosphärische Luft enthält.

V. Nimmt man einen ähnlichen Ballon von Kautschuk, füllt ihn bis auf den vierten Theil mit Luft, befestigt ihn mit dem Ende einer mit Wasser gefüllten und in einer pneumatischen Waanne stehenden Glocke und leitet in diese Wasserstoffgas, so sieht man, dass sich der Ballon nach und nach aufbläht und endlich nach ungefähr 48 Stunden stark angespannt ist; untersucht man alsdann das in der Glocke enthaltene Gas, so bemerkt man, dass es mit atmosphärischer Luft gemengt ist; der Ballon enthält alsdann dasselbe Gemenge.

Nimmt man, sobald der Ballon stark angespannt ist, ihn wieder von der Glocke ab und setzt ihn der Einwirkung der Luft aus, so entweicht alles darin enthaltene Wasserstoffgas, und die Luft vertritt die Stelle desselben, so dass die ganze Menge, welche er enthält, am Ende der Operation genau dieselbe wieder ist, welche man anfangs hineingebracht hatte.

VI. Füllt man einen Kautschukballon mit Luft und stellt ihn in eine Atmosphäre von Stickstoffoxydgas, so vermindert sich sein Volumen und man findet, dass beide Gasarten sich gegenseitig ausgetauscht haben.

Nach der Analyse von Boursoy gaben 100 Th. des in dem Ballon gefundenen Gases nur 16,38 Sauerstoff.

VII. Ein Ballon wurde mit ganz reinem kohlenstoffsauren Gase gefüllt und 24 Stunden lang an die Luft gelegt. Das darin enthaltene Gas gab bei der Analyse 20 Th. auf 100 Th. Luft.

Bei allen diesen Versuchen war der Hals des Ballons stark verbunden und die Ränder so zusammen verschmolzen, dass sie wie zusammengewachsen schienen, und um desser noch sicherer zu sein, so waren die Enden durch eine Klemme an einander gebunden.

Aus diesen Beobachtungen geht ferner hervor:

C) Dass zwei ihrer Natur und ihrer Spannung nach verschiedene Gasarten die Wände des Kautschuks, die sie von einander trennen, durchdringen, so dass beide Gasarten sich gegenseitig in's Gleichgewicht gesetzt haben.

D) Dass zwei ihrer Natur nach verschiedene Gasarten, aber von gleicher Spannung, gleichfalls dem Gesetze der Endosmose gehorchen.

Nachdem ich die bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate sorgfältig zergliedert hatte, fand ich dabei das von Thomas Graham aufgestellte allgemeine Gesetz über die Diffusion der Gasarten auf's Neue bewährt (*Transactions of the Royal Society of Edinburgh, vol. XI. part I. p. 222*)\*).

Dieser hat gezeigt, dass, wenn zwei verschiedenartige, aber gleich gespannte Gasarten sich mit einander ungehindert mengen, diess in Volumen stattfindet, wobei ein jedes derselben sich umgekehrt wie die Quadratwurzel seiner Dichte verhält, und die Dichte einer Gasart in Diffusion mit der Luft erhält man durch die Formel  $D = \left(\frac{A}{G}\right)^2$ , wobei G das Volumen der der Diffusion unterworfenen Gasart bedeutet und A das Volumen der eingedrungenen Luft. In der That sind auch die Zahlen 3,7947 für das Wasserstoffgas, 0,81 für das Stickstoffoxyd und 0,8091 für das kohlen saure Gas äquivalent der Ausdehnung, wenn man die Luft als Einheit annimmt; man versteht darunter die Volumenveränderung und die bei oben erwähnten Versuchen beobachteten Resultate. Vergleicht man hingegen das Äquivalent der Diffusion des Wasserstoffgases mit den Äquivalenten anderer Gasarten, so bemerkt man, dass es in Betreff der Luft nur 1 Vol. derselben auf 3 Vol. Wasserstoffgas enthält, und auf diese Weise ist es erklärlich, dass es, was auch der Beobachtung Döbereiner's entgangen ist, die Physiker hat täuschen können, welche annehmen, dass das Wasserstoffgas durch Oeffnungen gehe, die keiner andern Gasart den Durchgang verstatten.

VIII. Die erwähnten Versuche sind mit Kautschuk an gestellt worden, den wir aus Para in der Form von Flaschen erhalten hatten. Ich hielt es noch für nothwendig, die Durchdringlichkeit der Kautschukplatten zu beweisen, deren man sich in den Laboratorien bedient, in welchen sie zu verschiedenen Zwecken verwandt werden. Ohne hier die Versuche mitzutheilen, welche ich gemacht habe, so beschränke ich mich darauf, nur zu erwähnen, dass ich keine Verschiedenheit in den Hauptresultaten gefunden habe. Dessenungeachtet will ich jedoch einen Versuch beschreiben, bei welchem ich die Bedin-

\*) Vgl. Poggend. Ann. XVII. 341 u. XXVIII. 331.

gungen zu wiederholen versucht habe, unter deren Einfluss die Chemiker arbeiten, und welcher zum Zweck haben soll, die Erscheinung über die Diffusion der Gase während ihres Ausströmens zu bestätigen. Der Apparat besteht aus einem noch wenig gekanntem und von Gay-Lussac vorgeschlagenen Gefäss zum Wasserstoffgase, um die Entwicklung des Gases leicht reguliren zu können, einem Chlorcalciumrohre, das durch eine Kautschukröhre damit verbunden ist und worüber eine genau schliessende Glashülse gezogen wird. An das andere Ende der Kautschukröhre ist eine Glasröhre gebunden, welche unter eine Glocke geht, in der das Gas aufgefangen wird. Eine mit trockenem kohlensaurem Gas gefüllte und mit einem Hahne versehene Gummihülse wird hierauf an eine Glasröhre befestigt, welche in das an den Gasentwicklungsapparat anstossende Ende der Hülse hineingeht. An dem entgegengesetzten Ende der Hülse befindet sich eine andere Glasröhre, welche in eine Glocke mündet.

Ich liess hierauf 5 Stunden lang Wasserstoffgas durch die Kautschukröhre streichen, es war also in der mit atmosphärischer Luft gefüllten Glashülse eingeschlossen. Die Menge des entwickelten Gases betrug 0 Liter, der Durchmesser der Hülse 0,04 Mm., seine Länge 0,50 Mm., die Länge der Kautschukröhre 0,40, ihr Durchmesser ungefähr 0,015. Am Ende des Versuches wurde der Hahn der kurz vorher gefüllten Flasche geöffnet und die in der Hülse enthaltene Luft durch die Kohlensäure verdrängt und unter einer Glocke aufgefangen. Die Kohlensäure wurde durch kaustisches Kali absorbiert; 100 Th. des übrig gebliebenen Gases geben bei der Analyse nur 17,64 Sauerstoff. Der Wasserstoff war also in die Hülse hineingedrungen.

Als an die Stelle der mit kohlensaurem Gas gefüllten Flasche ein Apparat zur Entwicklung dieses Gases angebracht wurde, der mit einem Chlorcalciumrohre verbunden war, konnte ich direct die Diffusion der beiden Gase abschätzen, welche einzeln in die Hülse und in die Kautschukröhre ausströmten. In dieser Absicht wurde die Kohlensäure in eine Glocke geleitet, welche eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali enthält, welche dieselbe absorbierte und nur das Wasserstoffgas hindurchliess, und dieses ging dann durch die Kautschukröhre und wurde in einem warmes Wasser enthaltenden und vor dem

Zutritte der Luft geschützten Gefässe aufgefangen, wovon die geringsten Spuren von Kohlensäure entdeckt wurden.

IX. Es blieb mir nun noch übrig, ein Mittel zu entdecken, um wo möglich dieser Eigenschaft des Kautschuks, Gasarten hindurchzulassen, abzuweichen. Ich nahm die kleine Röhre von 0,25 Mm. Länge (II), deren Quecksilbersäule nach 24 Stunden um 2 Centimeter gefallen war, und stellte sie wieder zum Versuche her, nachdem ich die äussere Seite des Kautschuks zweimal mit Leinöl überstrichen hatte. Nach 24 Stunden sank das Quecksilber um 1 Cent.; als ich aber dann die Kautschukplatte 2 Stunden lang in heissem Leinöl hatte kochen lassen, wiederholte ich den Versuch, und diesmal war das Quecksilber nach Verlauf von 3 Tagen nur noch um 0,061 Mm. gefallen.

X. Endlich will ich noch einen Versuch anführen, bei welchem ich die Durchdringlichkeit des Kautschuks durch einen elektrischen Strom bestätigt habe. Durch eine Kautschukplatte, als dünnes Häutchen zu einem galvanoplastischen Apparate vorge richtet, wurde eine ganz geringe Quantität schwefelsaures Kupferoxyd reducirt. Ein Galvanometer, mit dickem Draht gab eine Abweichung von 4—5°, und bei einem mit dünnem Drahte von ungefähr 1500 Windungen betrug die Abweichung gegen 40°.

## V.

### Ueber das fossile Mehl der Chinesen.

Von

PAYEN.

(Compt. rend. T. XIII. p. 490.)

Die gelehrten Vorurtheile, welche man in diesem Augenblicke gegen die grossen Streitfragen über die Ernährung der Thiere und Pflanzen gefasst hat, geben der im Namen Stanislas Julien von Arago in der letzten Sitzung der par. Acad. gemachten Mittheilung ein besonderes Interesse in Bezug des fossilen Mehles der Chinesen.

Da ich so glücklich war, theils von Stanislas Julien und von Dumas Proben dieser Substanz zu erhalten, so habe ich mich damit beschäftigt, sie einem aufmerksamen Studium

zu unterwerfen; vorzüglich in der Hoffnung, die Anwesenheit und die Beschaffenheit der organischen Stoffe, welche sie enthalten könnte, zu entdecken.

Es folgen hier die gemachten Beobachtungen und die erhaltenen Resultate.

Die erwähnte chinesische Nahrungserde ist weiss, mit dünnen gelblichen Lagen durchzogen, fühlt sich fein an, haftet stark an der Zunge und entwickelt einen geringen aromatischen Geruch.

Gepulvert und mit warmem Wasser aufgeführt, färbt sie sich orangegelb und riecht weit stärker.

Alkohol entzieht ihr einen gelb gefärbten Stoff und nimmt einen Geruch an, der beim Verdampfen in der Kälte an den der Pfefferminze erinnert. Aether zieht Spuren einer Fettart aus.

Mit der zweifachen Menge ihres Gewichtes Wasser von 60° und der Hälfte Ammoniak gerieben, giebt sie nach dem Filtriren eine schön gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, wieder bis zur Trockne eingedampft, einen organischen Rückstand lässt, der beim Faulen oder Erwärmen die Producte liefert, welche die animalischen Stoffe charakterisiren.

Wird die Erde in ihrem normalen Zustande erst in einem Luftbade, dann aber im luftleeren Räume bei 100° getrocknet, so verliert sie 0,0623 oder 6,23 p. C. an ihrem Gewichte; wird sie alsdann bei Rothglühhitze gebrannt, so verliert sie noch 0,123 und erhält eine röthliche Farbe.

Während des Trocknens bei 100° entwickelt sich nicht bemerkbar Ammoniak, aber in einer verschlossenen Röhre geblüht, ja selbst schon bei einem einstündigen Trocknen im luftleeren Räume bei 110° schwärzt sie sich etwas und entwickelt Ammoniakdämpfe.

Um die aus dem organischen Stoffe entwickelte Quantität Stickstoff zu bestimmen, unterwarf ich die Erde einer Elementaranalyse und erhielt dabei folgende Resultate:

Angewandte Substanz = 3,568 — 0,224 Wasser = 3,344 Gr.  
 Stickstoffgas = 6,5 Ch. C.; Temp. = 19°; Druck = 76,  
 woraus man für den Stickstoff ein Gewichtsverhältniss von 22:10,000 erhält.

Der unorganische Theil verwandelte sich merkwürdiger Weise beim Zerreiben in ein leichtes und homogenes Pulver; seine Zusammensetzung schien einiges Interesse darbieten zu

wissen, ich analysirte daher die im letzteren Baume bei 100° getrocknete Substanz und erhielt folgende Resultate:

Kieselsäure	50,6
Thonerde	26,5
Magnesia	9,1
Kalk	0,4
Eisenoxyd	0,2
Wasser und organische Stoffe	13,8

Diese Zahlen stimmen mit einer theoretisch betrachteten Zusammensetzung von dreifach-kieselsaurer Thonerde, Magnesia und Kalk überein, in welcher der Sauerstoff der Base gleich dem der Kieselsäure wäre; sie würden demnach, unter dieser Formel gebracht, geben:

Kieselsäure Thonerde	50,3
Magnesia	35,1
Kalk	1,2
Eisenoxyd	0,2
Wasser und organische Stoffe	13,2

Das Eisenoxyd ist in der That im freien Zustande in wechsellösl. oder geringer Menge, immer aber in kleinen gelben Adern darin enthalten.

Man kann aus diesen Versuchen schliessen, dass das fossile Mehl wirklich mehrere organische Stoffe enthält, obgleich es nach der Beobachtung von Pelletier keine unter dem Mikroskope unterscheidbare organische Ueberreste in sich einschliesst.

Wenn es nicht der Fall ist, so besitzt es offenbar fast allein einige nährnde Eigenschaften, wenigstens ist dies nichts Unmögliches; aber selbst in der Voraussetzung, dass diese Eigenschaften in einem Verhältnisse zur Stickstoffverbindung ständen, so sieht man doch, dass sie in dieser Beziehung höchstens dem hundertsten Theile ihres Gewichtes Kleber gleich kämen. Uebrigens rührt unter gewissen Umständen der Nutzen, welchen man davon erhalten hat, vielleicht von der Vermischung der unorganischen Substanz her, die, indem sie das Volumen der gewöhnlichen Nahrungsmittel ergänzt, die nährnden Stoffe mit den Verdauungsorganen in eine innigere Berührung bringt, daher die Wirkung dieser Erde als Verbesserungs- und Düngemittel auf einem sandigen und kalkigen Boden noch weniger zweifelhaft erscheinen würde. Dabei sieht man ein, dass die

ganze Menge des organischen Stoffes nützlich sein könnte, da seine eigenthümliche Zusammensetzung die zur Unterhaltung des vegetabilischen Lebens nöthige Ammoniakverbindung liefern würde. Von dieser Seite betrachtet, wäre die Frage einfacher erörtert, wenn man dem geprüften Producte hinsichtlich seiner Wirkung als Düngemittel einen, gleichen Werth mit dem zwanzigsten Theile seines Gewichtes frischen und noch feuchten Mistes zuschriebe.

*Nachschrift.* Wir fügen hier eine kurze Zusammenstellung über die Gewohnheit des Erdessens hinzu, aus dem von Marchand verfassten Artikel: *Nahrungsmittel*, der *Médecinisch-chirurgischen Encyclopädie*, hrag. v. d. Berliner med. Facultät; B. XXIV. entnommen.

— Die Nahrungsmittel werden nur aus dem Pflanzen- und Thierreich entnommen, und die wenigen Fälle, wo ein Geniessen mineralischer Stoffe stattfindet, können nicht als wesentliche Ausnahmen betrachtet werden. Sowohl einige Thiere als auch einige Völkerschafften geniessen Erde und andere Mineralien. Dass Hühner Kalk verzehren, ist bekannt; das Gelüst mancher Kinder und schwängerer Frauen, Kalk, Kreide und ähnliche Stoffe zu geniessen, ist gleichfalls nicht selten; aber auch ausser diesen Idiosyncrasien, welche zum Theil durch eine bestimmte Beschaffenheit des Magensaftes und durch ähnliche Ursachen hervorgeufen werden, wissen wir, dass einige Völker Erde geniessen, theils als Leckerei, theils als wirkliches Nahrungsmittel.

Schon Gumiä (*Histoire de l'Orinoque*, Avignon 1758, T. I. p. 271. 282. T. III, p. 160) berichtet, dass die Okomaken und Saumos in Gujan in den Zeiten, wo der Oranoko stark anschwellt, aus Hunger eine fetten Thonerde sowohl allein, als auch mit Speise gemengt, zu sich nehmen. Humboldt, welcher dieselben Gegenden besucht hat, bestätigt diess. (*Reise in den Aequinoct. Gegenden*, B. IV. S. 557. *Ansichten der Natur*, Bd. I. S. 167) und erzählt, dass diese Völker in den Monaten, wo die Nahrungsmittel selten sind, täglich ansehnliche Massen Erde zu sich nehmen, um ihren Hunger zu stillen, ohne dass es ihrer Gesundheit schade. Sie rösten einen feinen schmierigen graugelben Thon über Feuer und formen Klöße daraus,



Phya-Küsse, welche sie aufbewahren, um sie in der Regenzeit, etwas angefeuchtet, mit einer Eidechse, Farrenkraut u. s. w. zu sich zu nehmen. Auch in den Zeiten, wo es nicht an Nahrungsmitteln fehlt, pflegen sie Erde zu genießen. Labillardiere hat die Bewohner von Neu-Caledonien eine Art Speckstein aus Noth essen sehen (*Relat. du voyage à la recherche de La Perouse, T. III. p. 323*), welcher nach Vauquelin's chemischer Analyse (*Bullet. de la soc. philom. T. III. p. 50*) ein Steatit ist, welcher aus Magnesia, Kieselsäure und Eisenoxyd besteht. Eine andere Erde enthält nach demselben Chemiker nicht unbedeutende Mengen von Kupfer. So fand auch Leschenault, dass die Javaner Erde genießen und dass die Bewohner des indischen Archipels zuweilen einen feinen Thon verzehren, Patu-Poka, nach welchem namentlich die schwangern Weiber sehr begierig sind.

Die Neger essen sowohl in ihrer Heimath als auch in der Sklaverei, und namentlich auf den Antillen, besonders auf Martinique, oft Erde. Dort mischen sie, wie Globberrry von den Negern der Insel Los Idolos an der Mündung des Senegals erzählt, eine Erdart mit dem Reis. Morsau de Jennés (*Observations sur les Géophages des Antilles, Journ. de Phys., de Chim., d'histoire natur. et des arts, 1816. Juil. T. LXXXIII. p. 425*) und Mason (*On Atrophie a ventricule [mal. d'estomac] or on dirt-eating, in Eldiab. Med. and. Surg. Journ. 1823/ Apr.*) gehen an, dass das Erdbessen der Neger nicht aus Hunger geschehe, sondern in Folge eines eigenthümlichen Glüstes, welches indessen namentlich dort sich zeigt, wo die Verdauung durch den Genuß schlechter Nahrungsmittel darniederliegt. Die Substanz, welche die Bewohner der Antillen verzehren, wird *Malaria* genannt. Nach Obanoblion wird eine Erde, *Ouada* genannt, auf Martinique auf den Märkten zum Verkaufe gebracht. Nur bei anhaltendem Genuße der Erde und wenn es in Uebermaasse geschieht, zeigen sich Krankheits Symptome, weshalb auch faule Sklaven sich dadurch krank zu machen suchen, um der Arbeit zu entgehen. Zuerst pflegen bedeutende Störungen der Verdauung einzutreten, Abmagerung, kachektisches Aussehen, schmutzig-gelbe und kalte Haut, Bleichheit der Lippen, weiss belegte Zunge, gänzliche Schwäche, beschwertes Athmen, Herzklopfen, Schwindel, Stoper. Schreitet

der Krankheit weiter vor, so werden sie wassersüchtig, das Blut ist wenig gefärbt und wässrig. Es finden sich im Pankreas Tuberkeln, auch im Peritonäum. Die Neger von Congo sollen am meisten der Krankheit unterworfen sein, welche im Allgemeinen *Mal d'estomac* genannt wird. Eine bessere Behandlung der Sklaven und gute Nahrung macht das Erdeszen unter ihnen immer seltener. Weisse leiden auch auf Martinique fast niemals daran.

Humboldt glaubt, nur die heißen Himmelsstriche disponirten zu dieser Eigenthümlichkeit, indessen, abgesehen von den Fällen, wo Hungersnoth zum Erdeszen führt, giebt es doch Völker des kalten und gemässigten Klima's, welche aus Vergnügen diess thun. Steller und Pallas erzählen von den Tungusen in der Nähe von Ochöyk, dass sie Thon unter ihre Speisen mischen (*Nord. Beiträge zur physis. u. geograph. Erd- u. Völkerbeschreibung, B. V.*). Plinius (*Hist. natur. lib. XVIII. c. 29*) berichtet, dass die Römer eine Mehlspeise, *Atisa*, bereiteten, der sie Kreide oder weisse Erde beimengten,

Cotting (*Southern med. and surg. Journ. 1836*) erzählt, dass sich bei Richmond eine Thonart finde, welche von vielen Personen, besonders von Kindern, als Nahrungsmittel benutzt wird. Sie besteht aus 31 Kieselsäure, 18 Eisenoxyd, 84 Thonerde, 10 Magnesia und 12 Wasser. Auf dem Wege von Augusta nach Savannah haben die Erdeszen grössere Ausgrabungen gemacht. Der Geschmack der Erde ist sässlich; die Personen, welche sie geniessen, haben ein krankhaftes bleiches, leichenartiges Ansehen, wie die Quackalberarbeiter (d. J. XI. 388). Als Leckerbissen selbst wird zuweilen die Erde gegessen; die indianischen Weiber am Magdalenenflusse und Orenoko essen gewöhnlich Erde, aus der sie Töpfe bereiten. Die Siegelerde aus Lannos wird von Türkinnen und Griechinnen gern gegessen; in der Mongolei verfertigt man aus wohlriechender Thonart aus der Provinz Patana kleine Schalen, aus denen man zuerst trinkt und alsdann geniesset. Ein Aehnliches geschieht in Chili in der Provinz St. Jago, wo Gefässe der Art unter dem Namen *Bucari* verkauft und nach Peru und Spanien geschickt werden. Bei Estomac in Aicotejo (in Portugal) wird gleichfalls dergleichen Erde stark benutzt. Die Damen essen doch

Lehm annehmlich gern. Selbst Thiere fressen aus Hunger und Appetit, Erde.

Auch in Europa nahm man zu Zeiten grosser Hungersnoth, häufig zu dem Erdessen seine Zuflucht, indem man namentlich das Bergmehl (*Farina fossilis subterranea, lat. Luntan Lia*) vorzugsweise benutzte. Stephan Blancard berichtet, dass die Einwohner von Muskau in der Lausitz im dreissigjährigen Kriege aus Mergel Brod bereiteten. Mieraelius erzählt, dass 1629 bei Camin in Pommern eine feine kalkige Erde zu Brod gebacken worden sei. Diese Beispiele lassen sich zu vielen vermehren. Ganz besonderes Interesse hat aber das Erdessen erhalten durch Ehrenberg's Entdeckung der Kieselpanzer von Infusorien in den Erdarten, welche genossen zu werden pflegen. Nicht alle Erden enthalten Infusorienleiber, z. B. die von Richmond nicht, und auch wohl die meisten Thonarten nicht, welche gegessen werden. Die Erde, welche Alcide d'Orbigny an L. v. Buch sandte und welche in der Stadt La Paz in Bolivia auf dem Markte verkauft wird, war eine Thonerde, welche viel Talk und Glimmer enthielt. Eben so war die Erde, welche Mr. v. Chamisso mitbrachte und welche den unglücklichen russischen Colonisten der Insel St. Matwey im Norden der aleutischen Inselgruppe das Leben fristete, vollkommen unorganisch. Hingegen giebt es in Schweden mehrere Gegenden, deren Einwohner Erde genossen, welche Infusorien enthält. Dr. Genberg in Umea sagt darüber bei Gelegenheit der Entdeckung, dass 1838 eine grosse Menge Bergmehl in Schweden zu Brod verbacken worden war, welches Bézélius zur Untersuchung mitgetheilt wurde und in welchem Bézélius eine grosse Menge Infusorien fand. Der Gebrauch dieser Erden als Zusatz zu dem Getreidemehl ist dort keinesweges neu, vielmehr lange und fortwährend in Anwendung. Da man keine schädliche Einwirkung auf die Gesundheit bemerkt hat, so hat man die Anwendung des reggenmehlartigen, nicht unangenehmen Zusatzes zu den Nahrungsmitteln nicht abathen wollen, was ausserdem wahrscheinlich nichts geholfen haben würde, da die dortigen Bewohner nicht allein aus Mangel bei Misserndthe die Erde genossen, sondern auch bei niedrigem Kornpreise, gewissermassen als Confekt. In den letzten Jahren sind allein Hunderte von Karren im See Lithaggäße

erheben und zu Brod und Grütze verwandt worden. Eben so wird in Finnland diese Erde benutzt, und bei Laitela, in der Gegend von Wasa in Oesterbollen, wird auch eine pulverförmige weisse thonhaltige, nach Retzius aber nicht organische Erde als Zusatz zum Getreidemehl angewandt. Ehrenberg fand das Erdessen auch in Habysinien, sowohl aus Armuth als aus Gewohnheit (*Ehrenberg, in d. Ber. d. Berl. Acad. 1837. S. 43. 1838. S. 5*). Im Ganzen findet man das Erdessen, wie Humboldt auch meinte, meistens bei den Völkern des Südens, wo die Natur mit verschwenderischer Fülle und Fruchtbarkeit ihre Gaben auf der Erde ausgestreut, und weniger im kargen Norden, wo erst Mühe und Arbeit den nöthigen Lebensunterhalt darbietet.

---

## VI.

### *Notiz über das Nicotin oder das Alkali des Tabaks.*

Von

BARRAL.

(*Compt. rend. Janvier 1842. p. 224.*)

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit einer grössern Arbeit über den Tabak, welche ich nach ihrer Vollendung dem Urtheile der Academie vorzulegen beabsichtige. Da aber in Liebig's *Annalen* so eben eine Arbeit des Hrn. Ortigosa über eins der Producte des Tabaks, das Nicotin, erschienen ist, so theile ich der Academie vorläufig die von mir erhaltenen Resultate mit, welche Hr. Pelouze seit länger als 2 Monaten kennt.

Das Nicotin, 1809 von Vauquelin entdeckt, wurde 1828 von Posselt und Reimann untersucht. Diese Chemiker haben einige der Eigenschaften desselben mitgetheilt; aber sie haben die Zusammensetzung nicht bestimmt. Hr. Ortigosa hat es nicht rein erhalten, aber er hat die Analyse an den Doppelsalzen angestellt, die es mit Platin- und Quecksilberchlorid bildet, und findet, dass sich seine Zusammensetzung durch die Formel



ausdrücken lässt, die mit meinen Versuchen vollständig im Einklange steht.

Ich habe ungefähr 16 Gr. Nicotin gewonnen, da ich mit 20 Kilogr. trockner Tabaksblätter aus dem Elsass arbeitete. Ich lasse diese Blätter, wenn sie zerschnitten sind, mit einem durch Schwefelsäure angesäuerten Wasser digeriren und bringe sie nach 3 Tagen unter eine Presse. Dieses Verfahren wiederhole ich so lange, bis die Blätter ihre Schärfe verloren haben, destillire alsdann die bis zur Hälfte eingedampfte Flüssigkeit über Kalk und finde in dem übergegangenen Wasser das Nicotin, welches ich ihm durch Umschütteln mit Aether entziehe. Den Rückstand behandle ich mit dem Wasser der ersten Destillation abermals, bis er nicht mehr bitter ist.

Auf diese Art erhalte ich eine braune ätherische Auflösung von Nicotin und entferne Aether, Wasser und überhaupt alle fremdartigen Stoffe, die flüchtiger sind als Nicotin, dadurch, dass ich das Ganze 14 Tage lang auf einer allmählig bis 140° steigenden Temperatur erhalte.

Darnach destillire ich die so concentrirte Flüssigkeit über gelöschem Kalk in einem Strom trocknen Wasserstoffgases aus einer Retorte, die in einem Oelbade bis 190° erhitzt wird und deren gebogener und ausgezogener Hals in eine kleine trockne Flasche mündet. So geht das Nicotin, geschützt vor den Veränderungen, die etwa eine Berührung mit der Luft oder eine zu hohe Hitze bewirken könnte, leicht gefärbt über, und eine abermalige Destillation liefert es farblos und vollständig rein. Ammoniak enthält es nicht, denn, mit Chlorauflösung behandelt, giebt es nicht die geringste Spur von Stickstoff.

Es ist eine durchsichtige farblose, ziemlich bewegliche wasserfreie Flüssigkeit, die sich in Berührung mit der Luft verändert, braun und dickflüssig wird, von einem scharfen Geruche, der nur wenig an den des Tabaks erinnert, und von brennendem Geschmacke. Fast konnte ich es bei einer Temperatur von — 10° nicht erhalten; es verflüchtigt sich ungefähr bei 250° und lässt einen kohligen Rückstand.

Es ist ein sehr heftiges Gift. Ein Hund mittlerer Grösse stirbt innerhalb 3 Minuten, wenn man ihm einen Tropfen Nicotin von weniger als 5 Mgr. auf die Zunge bringt. Es bläut rothes feuchtes Lakmuspapier und verhält sich wie ein fixes

**Alkali.** So verbindet es sich unter Wärmeentwicklung mit den Säuren und fällt aus ihren Auflösungen sowohl die Thonerde, als alle Metalle. Es verbindet sich direct mit den Wasserstoffsäuren. Seine einfachen Salze krystallisiren sehr schwer, weil sie zerflüsslich sind, besser aber krystallisiren die Doppelsalze, die es mit mehreren Metallen bildet. Alle diese Salze sind in Aether unauflöslich.

Durch eine mit Kupferoxyd angestellte Verbrennung von 0,867 Gr. Nicotin erhielt ich 0,692 Wasser und 2,343 Kohlenensäure.

Durch eine ähnliche Verbrennung von 0,466 Nicotin erhielt ich 65,6 Cb. C. Stickstoff bei einer Temperatur von 16,2° und einem Drucke von 0,7705 M.

Daraus schliesse ich, dass die Zusammensetzung des Nicotins folgende sei:

	Nach d. Versuche.		Nach der Theorie.
Kohlenstoff	73,33	73,04	750,00 = C <sub>10</sub>
Wasserstoff	9,42	9,72	99,84 = H <sub>16</sub>
Stickstoff	17,04	17,24	177,04 = N <sub>2</sub>
	99,79	100,00	1026,88.

Dieses Alkali enthält also keinen Sauerstoff und hat im Verhältnisse zu den anderen organischen Salzbasen eine sehr grosse Sättigungscapacität. Diese Capacität wurde bestimmt durch die Analyse des einfachen chlorwasserstoffsäuren Salzes und des Chloroplatinats von Nicotin.

Das chlorwasserstoffsäure Nicotin ist sehr zerflüsslich an der Luft, aber man erhält es wasserfrei, in langen Fasern krystallisiert, indem man es mit trockner Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und unter den Recipienten der Luftpumpe bringt. Es ist weiss, flüchtiger als Nicotin, unauflöslich in Aether, sehr auflöslich in Wasser und Alkohol. Indem ich 0,733 Gr. desselben mit salpetersaurem Silber behandelte, erhielt ich 0,860 Chlor-silber, woraus für die Zusammensetzung desselben hervorgeht:

	Nach d. Versuche.		Nach d. Theorie.
Salzsäure	29,74	455,12	455,12 = Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Nicotin	70,26	1075,21	1026,88 = C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
	100,00	1530,33	1482,00.

Das Chloroplatinat von Nicotin erhält man als gelbes körniges Pulver, wenn man die Auflösung von Platinchlorid durch

Nicotin fällt. Durch Glühen von 2,763 Gr. dieses Salzes gewann ich 0,961 Platinschwamm, was 34,25 p. C. Platin ergibt.

Durch Verbrennung von 1,100 Gr. dieses Salzes mit Kupferoxyd erhielt ich 0,293 Kohlensäure und 0,313 Wasser.

Durch Verbrennung von 1,550 Gr. desselben Salzes erhielt ich 59 Cb.C. Stickstoff bei einer Temperatur von 15° und einem Drucke von 0,765 M.

Aus diesen 3 Analysen geht für das Chloroplatinat folgende Zusammensetzung hervor:

Kohlenstoff	21,12 = C <sub>10</sub>
Wasserstoff	3,99 = H <sub>18</sub>
Stickstoff	4,81 = N <sub>2</sub>
Chlor	36,60 = Cl <sub>2</sub>
Platin	34,25 = Pt
	100,00.
PtCl <sub>2</sub>	= 2118,40
Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	= 455,12
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	= 1026,63
	3600,15.

Auf gleiche Weise erhält man Doppelchlorüre des Nicotins mit den Chloriden von Quecksilber, Zinn und Eisen. Das Doppelsalz von Quecksilber und Nicotin, so wie das Zinnsalz, sind weiss, das Eisensalz ist gelblich-braun.

Alle die obigen Reactionen zeigen, dass das von mir gewonnene Nicotin ein ganz entschiedenes Alkali ist. Ich habe bis jetzt die Salze, welche es mit Sauerstoffsäuren bildet, noch nicht analysiren können. Es bleibt mir ausserdem noch übrig, zu zeigen, welche Art von Veränderung es durch die Berührung mit der Luft und eine hohe Temperatur erleidet. Ich hoffe, in dem Berichte, den ich der Academie vorlegen werde, ausser der Auflösung dieser Fragen noch zu erklären, wie sich das Nicotin in dem Tabake bilde.

*Nachschrift.* Die oben erwähnte Arbeit des Hrn. Ortigosa \*) liefert analytisch dieselben Resultate, aber seine Darstellungsart des Nicotins scheint unvollkommener und weitläu-

\*) Annalen der Chemie u. Pharm. Januar 1842.

figer zu sein, wenn nämlich die von Barral angegebene alle Einzelheiten seines Verfahrens mittheilt. Nur finden sich in den beiden Arbeiten in Bezug auf einen Punct Angaben, die sich nicht vereinigen lassen, da Hr. Barral das Nicotin durch Erhitzen bis auf 140° wasserfrei macht, während Ortigosa behauptet, dass das nicht wasserfreie Nicotin schon unter 100° vollständig übergehe.

Zur Charakteristik des Nicotinplatinchlorids giebt Hr. Ortigosa noch die Krystallform an, die er als schiefe vierseitige Säulen des zwei- und igliederigen Systems, gebildet durch die Säulenflächen *g* und die gerade Endfläche *c*, bezeichnet, deren Winkel aber wegen Krümmung der Flächen nicht messbar waren.

## VII.

### *Ueber die Oxydationsproducte des Leims.*

Von

J. PERSOZ.

(*Compt. rend. T. XIII. p. 141.*)

Im Laufe meiner Versuche über die Molecülärbeschaffenheit und die Classification der organischen Substanzen, habe ich eine Erscheinung beobachtet, welche ich jetzt dem Urtheile der Chemiker und Physiologen übergeben zu müssen glaube.

Wird der Leim, eine neutrale stickstoffhaltige Substanz, einer oxydirenden Wirkung unterworfen, so ist er fähig, sich in Cyanwasserstoffsäure, in Ammoniak und Kohlensäure zu verwandeln. Ueberdiess findet bei diesen Producten, welche sich in bemerkbaren Verhältnissen bilden, immer die Erzeugung einer kleinen Quantität flüchtiger und riechender Fettsäuren statt, deren Existenz von Chevreul angegeben worden ist. Der Leim wurde folgender Oxydation unterworfen: 40 Gr. wurden in 2 Litern heissem Wasser aufgelöst, 300 Gr. Schwefelsäure hinzugesetzt, in eine tabulirte Retorte von ungefähr 3 Litern Inhalt gegossen und an diese eine Vorlage angesetzt, die mit einer Röhre verbunden war, um die Gase aufzufangen. Nachdem diese saure Auflösung erkaltet war, wurden 160 Gr. doppelt-chromsaures Kali hinzugesetzt, und die Retorte hierauf er-



wärmt. Die Wirkung trat bald darauf ein; sie gab sich durch eine starke Entwickelung von Kohlensäure zu erkennen, welche vollkommen rein war, wovon wir uns durch eine grosse Anzahl von Versuchen überzeugt haben. Sowie sich die Kohlensäure entwickelt hatte, condensirte sich in der Vorlage eine stark nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit, und auf der Oberfläche derselben wurde eine sehr kleine Menge eines ölar-tigen Stoffes bemerkbar.

Um die Gegenwart der bei der Destillation erhaltenen Cyanwasserstoffsäure in dieser Flüssigkeit nachzuweisen, haben wir uns nicht blos auf die Anwendung der gewöhnlichen Reactionsmittel, wie z. B. des salpetersauren Silberoxyds, der Eisensalze mit Kali und der Säuren beschränkt, sondern es wurde ein Theil mit fein zerriebenem Quecksilberoxyd in Berührung gebracht, hierauf filtrirt und hinreichend abgedampft. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit erhielten wir vollkommen reine Krystalle von Cyanquecksilber, aus welchen man durch die Destillation Cyangas entwickeln konnte.

Was den bei der Destillation in der Retorte gebliebenen Rückstand anlangt, so wurde er concentrirt und durch Krystallisation davon getrennt; der grössere Theil bestand aus Chromalaun, gebildet durch die Veränderung des chromsauren Kali's auf Kosten der Elemente des Leims. Die Mutterlaugen wurden auf's Neue concentrirt, sie lieferten gefärbte Krystalle, welche, mit wenig Wasser ausgewaschen, farblos wurden, und mit Leichtigkeit erkannte man sie für schwefelsaures Ammoniak.

Diesen Versuch, den wir das erste Mal im Monat Juni 1840 machten, haben wir seit dieser Zeit zu verschiedenen Malen wiederholt, aber nie haben wir andere als die eben angeführten Producte erhalten.

Wir können hier nicht bei den Schlüssen verweilen, welche man in diesem Fall aus dem oben angeführten Versuch ziehen kann, im Betreff einer Molecülärzusammenstellung der elementaren Bestandtheile des Leims.

Ein für allemal glauben wir bemerken zu müssen, dass man nicht vergessen darf, dass die Chromsäure, indem sie die organischen Stoffe oxydirt, die Bildung von Producten veranlasst, die im Allgemeinen dieselben sind wie diejenigen welche durch die organischen Substanzen erzeugt werden, sobald sie

unter passenden Umständen, sei es durch die Luft oder den Sauerstoff, verändert werden. Man ist daher genöthigt, unter den normalen oder anormalen Secretionsproducten der Haut Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure, oder die Producte, welche davon herrühren, nämlich Cyangas und Ameisensäure, aufzusuchen. Eine Thatsache, welche vor ungefähr vierzehn Jahren beobachtet wurde, Hess glauben, dass in gewissen Fällen der Eiterung Cyanwasserstoffsäure entstehen könne. Der Dr. A. Notat war mit der Heilung einer Wunde von dieser Beschaffenheit beauftragt. Eines Tages brachte er mir Charpie und grünlichblau gefärbte Verbände, welche in Berührung mit der eiternden Wunde gewesen waren. Könnte nicht etwa diese Färbung dem Berlinerblau zugeschrieben werden, welches seinen Ursprung in der Wirkung des Eiters auf den Rost genommen haben würde, der zufällig in der zum Verband der Wunde angewandten Leinwand oder der Charpie sich befunden hat? Diess wäre sehr leicht mit Hülfe eines mit einem Eisensalze bedruckten Zeuges zu beweisen, wenn man es zum Verbinden gewisser Wunden anwendete.

Dumas bemerkte dabei, dass er in einem Falle einer Verletzung der Hände durch concentrirte Kalilauge eine ähnliche bläuliche Eiterung, die mehrere Tage anhält, bemerkt habe.

### VIII.

#### Ueber den Nicht-Isomorphismus des unterschwefligsauren und des schwefelsauren Natrons.

(Brief von DE LA PROVOSTAYE.)

(Compt. rend. T. XIII. p. 373.)

Die krystallographische Untersuchung einiger unterschwefligsaurer Salze hat mich einen fast allgemein angenommenen Irrthum kennen gelehrt. Ich meine den Isomorphismus des unterschwefligsauren und des schwefelsauren Natrons. Ich habe mich überzeugt, dass das unterschwefligsaure Natron keinesweges mit dem schwefelsauren isomorph ist. Letzteres krystallisirt, wie Mitscherlich gezeigt hat, in zwei bestimmten Formen, aber weder die eine noch die andere derselben ist die

des unterschwefligsauren. Es würde überflüssig sein, die bekannten Formen des schwefelsauren anzuführen; was die des unterschwefligsauren anlangt, so krystallisirt es in dem schiefeckigen prismatischen System, und folgende Angaben bestimmen vollständig seine Gestalt.

Werth der Axen:

$$a:b:c = 0,7825 : 1 : 2,851.$$

Winkel der Axen:

$$a \text{ und } b = 76^\circ 2'.$$

Verhältniss der Flächen:

$$\infty P. \infty P^{1/2} (\infty P\infty). oP (P\infty). P. P^{1/3}.$$

### IX.

## Ueber das Romein, ein neues zu St. Marcel in Piemont gefundenes Mineral.

Von

D A M O U R.

(Compt. rend. T. XIII. p. 476.)

Dieses der Hauptsache nach aus antimoniger Säure und Kalk bestehende Mineral füllt eine Lücke in der allgemeinen Classification der Mineralien aus, denn bis jetzt kennt man noch keine Verbindung dieser Säure; es kommt in kleinen Quadratoctaëdern krystallisirt vor. Durch die hyacinthgelbe Farbe des Romeins kann es mit dem Zirkon verwechselt werden; aber seine geringe Härte, verbunden mit dem Antimongeruch, den es beim Erwärmen giebt, bezeichnet sehr bald seine wahre Natur.

Die Zusammensetzung desselben ist folgende:

		Sauerstoff.	
Antimonige Säure	0,7931	0,1576	3
Eisenoxydul	0,0120	0,0027	
Manganoxydul	0,0260	0,0048	} 1
Kalk	0,1667	0,0468	
Kieselsäure	0,0064		
	<u>1,0042.</u>		

Die Säure enthält beinahe dreimal so viel Sauerstoff als die Basen, woraus die Formel hervorgeht:



## X.

*Tripoleënne.*

Von

MARCEL DI SERRES.

*(Compt. rend. T. XIV. p. 64.)*

Das Mineral, welches mit dem Namen *Tripoleënne* bezeichnet wird, weil man es für denselben Zweck wie den Tripel für tauglich befunden hat, ist vor nicht langer Zeit von Douville in der Gemeine von Croyselles (Ardèche), in der Nähe des Bartasstromes, entdeckt worden. Nach Marcel di Serres besteht es zum grössten Theile aus Kieselerde im pulverförmigen Zustande (0,90), ausserdem enthält es noch etwas Thonerde (0,06), ein wenig Kalk (0,03), Eisenoxyd und Magnesia (von jedem 0,01). Ueberdiess zeigt es noch Spuren einer organischen Materie, welche beim Durchsintern des Wassers durch die lockeren Schichten hineingegeben zu sein scheinen. Geschlämmt und hinlänglich getrocknet, kann es mit Vortheil als Polirmittel angewandt werden; diess versichern wenigstens die Bergleute.

## XI.

*Ueber die Chloressigsäure.*

Von

L. H. F. MELSENS.

*(Compt. rend. T. XIV. p. 114.)*

Nimmt man die Typentheorie und das Gesetz der Substitutionen als Leitfaden an, so muss man unbedingt in der Chloressigsäure Wasserstoff dem Chlor substituiren, um wieder Essigsäure zu erzeugen; der Versuch hat in der That diese Voraussetzung bestätigt.

Er gelingt nur unter gewissen Umständen, aber dadurch ist uns die Möglichkeit an die Hand gegeben, das Chlor der Chloressigsäure durch ein Metall zu ersetzen.

Man muss auf die Chloressigsäure Wasserstoff im Entstehungsmomente wirken lassen; ich habe mich folgender Mittel bedient:

Löst man ein chloressigsäures Salz in Wasser auf und bringt Schwefelsäure und Zink hinein, so entwickelt sich auf die gewöhnliche Weise Wasserstoff; beim Untersuchen der Producte konnte ich darin keine Essigsäure entdecken.

Versucht man, den Wasserstoff durch eine Zersetzung des Wassers, vermittelt einer Legirung von Antimon und Kalium zu erzeugen, so scheint die Entwicklung des Wasserstoffes in einer Auflösung eines chloressigsäuren Salzes eben so lebhaft zu sein, als in reinem Wasser.

Wenn man ein Stück Kalium auf eine wässrige Auflösung der Chloressigsäure oder eines chloressigsäuren Salzes wirft, so nimmt man dieselben Erscheinungen wahr, als wenn es auf Wasser geworfen wird.

Ich verzichtete auf diese Methode; die Entwicklung des Wasserstoffes liess mich annehmen, dass es ohne Wirkung sei; ich konnte es jedoch nicht gewiss bestimmen, da die Mengen der in diesen Versuchen angewandten Bestandtheile sehr gering waren.

Die Methode, deren ich mich bediente, um die Chloressigsäure in Essigsäure zu verwandeln, war folgende: Ich stellte mir ein Kaliumamalgam dar, das auf ungefähr 150 Th. Quecksilber 1 Th. Kalium enthielt, und brachte es in eine wässrige Auflösung der Chloressigsäure oder von chloressigsäurem Kali; während des Mengens erhob sich die Temperatur beträchtlich; ist die wässrige Auflösung concentrirt, so sieht man in grosser Menge ein Salz sich bilden; die Flüssigkeit, anfangs sauer oder neutral, nimmt eine stark alkalische Reaction an, und wenn man im Verhältnisse zum Kaliumamalgam einen kleinen Ueberschuss von Chloressigsäure anwendet, so entwickelt sich während der Dauer der Wirkung, die in sehr kurzer Zeit vollständig beendigt ist, keine Spur Gas.

Man lässt hierauf einen Strom Kohlensäure in die Flüssigkeit, welche auf dem Quecksilber schwimmt, streichen, um das darin befindliche kohlensaure Kali zu sättigen, und dampft es dann bis zur Trockne ein; behandelt man die salzartige Masse mehrmals mit Alkohol, so erhält man ein Salz, welches genau die Eigenschaften des essigsäuren Kali's besitzt; der in Alkohol unlösliche salzartige Rückstand enthält eine grosse Menge Chlorkalium und kohlensaures Kali.

Ich habe mich nicht überzeugt, ob gleichzeitig andere Salze zufällig noch gebildet werden, weil bei dem einen Versuche, bei welchem ich die angewandten Bestandtheile gewogen hatte, ich eine Quantität essigsäures Silberoxyd erhielt, welche fast der Menge der angewandten Chloressigsäure entsprach.

Das Resultat von den Analysen der Silbersalze war folgendes:

0,259 Gr. Silbersalz, niedergeschlagen, ausgewaschen und getrocknet, gaben 0,167 metallisches Silber, was 64,48 p. C. Ag giebt.

Dieses Salz war aus chloressigsäurem Kali dargestellt worden, welches Dumas analysirt und zu meiner Disposition gestellt hatte.

0,800 Gr. Silbersalz, gefällt, sehr sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, lieferten 0,122 Wasser, woraus 1,69 p. C. H hervorgehen.

Dieses Salz war aus der krystallisirten und reinen Säure dargestellt.

Der geringe Verlust eines Tausendtheils bei dieser Analyse rührte von den Vorsichtsmaassregeln her, welche ich anwandte, um den Wasserstoffgehalt so genau wie möglich zu bestimmen. Das Auswaschen war sehr lange fortgesetzt worden und die kleine Menge des in einem voluminösen Niederschlage zerstreuten Chlorsilbers wurde gesammelt und zur Analyse aufbewahrt. Ich habe mich von der Gegenwart einer Spur Chlorsilber in dem analysirten Salze überzeugt, indem ich den Rückstand untersuchte.

0,546 krystallisirtes Silbersalz gaben:

0,096 Wasser, worin H = 1,95 p. C.

0,287 Kohlensäure, worin C = 14,33 —

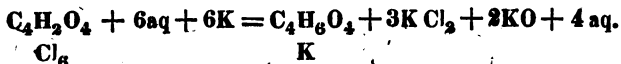
Dieses Salz rührte von der Concentration des Waschwassers von dem vorhergehenden Salze her.

Die Zahlen stimmen mit denen des essigsäuren Silberoxyds überein.

	Ber.	I.	Gef. II.	III.
C <sub>4</sub> = 300,0	14,36			14,33
H <sub>6</sub> = 37,5	1,79		1,69	1,95
Ag = 1351,6	64,69	64,48		
O <sub>4</sub> = 400,0	19,16			
	<hr/> 2089,1	<hr/> 100,00.		

Diese Analysen haben die Reproduction der Essigsäure bewiesen; es bleibt mir nun noch übrig, in der Kürze zu untersuchen, auf welche Weise die Wirkung stattfindet.

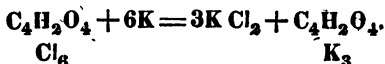
Man kann annehmen, dass 6 Aeq. Wasser zersetzt worden sind. 3 Aeq. Wasserstoff nehmen das Chlor der Chloressigsäure auf, um Chlorwasserstoffsäure zu bilden, welche, nachdem sie sich mit dem Kali vereinigt, 3 Aeq. Chlorkalium liefern, während die anderen 3 Aeq. für die Bildung der Essigsäure zurückbleiben. Man erhält alsdann aus:



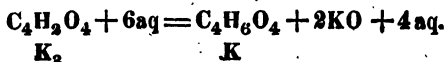
Man kann aber auch annehmen, dass das Kalium sich unmittelbar mit dem Chlor verbindet und dass nur 3 Aeq. Wasser in die Wirkung mit eingehen.

Wenn man indessen die Bildung der Chloressigsäure mit der Reproduction der Essigsäure vergleicht, so ist man fast genöthigt, anzunehmen, dass die Essigsäure nicht das unmittelbare Product der Wirkung ist. Das Kalium hat mehr Verwandtschaft zum Chlor als zum Sauerstoff, es verbindet sich wahrscheinlich direct mit ihm, und da in der Essigsäure das Chlor, welches den Wasserstoff wegnimmt, substituirt wird, so kann man dieselbe Voraussetzung machen und sagen, dass das Kalium das Chlor substituirt. Die darauf folgende Wirkung des Wassers würde alsdann die Essigsäure erzeugen.

Man würde dann erhalten: Chlorkalium und Kaliumessigsäure:

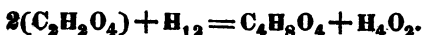


Die Kaliumessigsäure würde bei Gegenwart von Wasser nur von vorübergehender Existenz sein und sich in Kali und essigsäures Kali zersetzen:



Wenn diese Hypothese richtig ist, so kann man hoffen, Säuren zu erzeugen, in welchen, nach dem Typus der Essigsäure, der Wasserstoff durch ein Metall vertreten wird.

Nimmt man an, dass die Chloressigsäure die Formel  $\text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{C}_2\text{O}_3$  habe, so ist die vollständige Umwandlung dieses Körpers in Essigsäure sehr verschiedenartig zu erklären; es müsste dann die Essigsäure Oxalsäure erzeugen, man würde alsdann bekommen:



Ich habe mir vorgenommen, die Wirkung des Kallums auch in dieser Beziehung zu studiren; aber der hohe Preis, den dieser Körper im Handel besitzt, hat mich verhindert, diese Versuche jetzt fortzusetzen, bis ich mir davon eine hinreichende Quantität auf einem andern Wege verschafft haben werde.

## XII.

### Ueber eine neue flüchtige Substanz, das Cyanoil.

Von

ROSSIGNON.

(*Compt. rend. T. XIII. p. 551.*)

Im Laufe meiner Versuche über die flüchtigen Oele habe ich eine neue flüchtige Substanz entdeckt, welche unter die flüchtigen Oele zu zählen ist. Ich meine das Cyanoil, welches sich bei mehreren Gelegenheiten bildet, besonders bei der Gährung der Mandelrückstände, der bei der Oelfabrication gebliebenen Oelkuchen und bei der Gährung gewisser Früchte, z. B. in dem Kirchwasser. Dieser Stoff ist bald mit der Cyanwasserstoffsäure, bald mit dem flüchtigen Oele der bitteren Mandeln (Benzoylwasserstoff) verwechselt worden; aller Wahrscheinlichkeit nach hängt seine Bildung von einer gleichzeitigen Zersetzung des Amygdalins und vegetabilischen Eiweisses ab.

Es ist eine ölartige farblose flüchtige Flüssigkeit von einem kräftigen und durchdringenden Geruche, ähnlich dem der bitteren Mandeln, und hat einen etwas herben und scharfen Geschmack; es röthet nicht das Lakmuspapier. In Wasser ist es vollkommen unlöslich. Sein spec. Gew. ist 1,009. Es brennt mit einer purpurrothen Flamme, welche Aehnlichkeit mit der des Cyans hat, und lässt einen geringen Rückstand von Kohle.

An der Luft verflüchtigt es sich langsam, ohne sich zu verändern. Mit einer alkoholischen Lösung von Kali behandelt, zeigt es gleichfalls keine Veränderung und schwimmt auf der alkoholischen Lösung. Chlor, Brom und Jod sind ohne Wirkung darauf. Trockne Chlorwasserstoffsäure zersetzt es, indem sie ihm den Sauerstoff entzieht, Wasser bildet und eine chlor-



haltige Flüssigkeit erzeugt, die wahrscheinlich ein Chlorid des Cyanolls ist; es ist grünlich-gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, die Auflösung wird schwarz und entwickelt etwas schweflige Säure. Salpetersäure vermischt sich in allen Verhältnissen damit, ohne einen Niederschlag zu erzeugen.

Seinen Eigenschaften nach hat es grosse Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Producte, das man beim gelinden Erhitzen des Benzoylwasserstoffes mit einem Alkali erhält.

Es besteht aus:

Kohlenstoff	69,42
Wasserstoff	10,54
Sauerstoff	7,02
Stickstoff	13,02

100,00.

Es löst sehr leicht Campher, Naphtalin, Wachs und Stearin auf und mischt sich in allen Verhältnissen mit dem Steinöl.

Die Darstellung dieses Productes ist sehr einfach. Man nimmt die Rückstände der Mandelkuchen, zerquetscht sie in einem Mörser, befeuchtet den Brei etwas und breitet ihn auf Papier aus; von Zeit zu Zeit muss man ihn umwenden. Bald nachher kommt die Masse in Gährung und es entwickelt sich etwas Essigsäure; hierauf schüttet man eine bestimmte Menge der gegohrenen Substanz in eine mit einem Vorstoss und einer tubulirten Vorlage versehene Retorte, die Vorlage wird bis zur Hälfte mit einer Auflösung von Kalihydrat angefüllt und in eine Kältemischung gestellt. Um das Aufblähen der Masse zu vermeiden, erhitzt man nur gelinde; anfangs entwickelt sich Essigsäure, die zum Theil vom Kali gesättigt wird. Was die ölarartige Flüssigkeit (das Cyanöl) anlangt, so erscheint diese bald darauf in Gestalt von gelblichen Tropfen, welche auf dem Kali schwimmen. Sie enthalten bisweilen Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl). Um sie zu reinigen, behandelt man sie mit einer concentrirten Auflösung von Chlor, oder mit etwas Jod oder Brom, welche den Benzoylwasserstoff in Benzoylchlorid, Jodid oder Bromid, und Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure u. s. w. verwandeln. Man destillirt sie hierauf über Kali und erhält reines Cyanöl. Mengt man den Mandelbrei mit Käse und lässt das Ganze gähren, so erhält man nach einiger Zeit gleichfalls Cyanöl.

## XIII.

*Literarische Nachweisungen.*

*Archiv der Pharm. Von Brandes und Waacke-roder.*  
Febr. 1841.

*Mittheilungen über verschiedene organ. Substanzen. Von E. Simon.*

*Untersuchung von Rad. Lapathi. Von Riegel.*

*Ueber Theobromin. Von Bley.*

*Vergleichende Versuche über Chlorplatinium und salpetersaures Silberoxyd als Reagens auf Jod. Von H. Baumann.*

*Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXV, Heft 2.*

*Vergleichende Versuche über die Eigenschaften einiger arseniksaurer, selen-saurer und schwefelsaurer Verbindungen zur Ermittlung einer Trennungsmethode von Arsenik, Selen und Schwefel. Von Anthon.*

*Untersuchung eines im Alaunschiefer vorkommenden Thonsilicates. Von Anthon.*

*Ueber Amygdalin aus der Rinde v. Prunus Padus. Von Heumann.*

*Ann. der Physik. Von Poggendorff. 1842. No. 1.*

*Notiz über basisch-chromsaure Salze. Von A. Bensch.*

*Verhältnisse, in welchen die schwefelsaure Kali-Thonerde mit Wasser sich verbinden kann. Von C. Hertwig.*

*Untersuchung einiger Mineralien, angestellt im Laboratoriu des Prof. H. Rose.*

## L i t e r a t u r.

*Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Dr. R. F. Marchand, Privatdocenten der Chemie an der Universität zu Berlin. 1. Lieferung. Berlin, bei Simon 1842. (Das ganze Werk erscheint in 3 Lieferungen, wovon die zweite Lief. Ostern, die dritte im Juli d. J. erscheint.)*

*Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgeg. von J. Liebig, J. C. Poggendorff u. F. Wöhler. 1. Bandes 6. Lief. (Schluss des 1. Bandes.) Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1842.*

*Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaften. Von J. Berzelius. Im Deutschen herausgeg. von F. Wöhler. 21. Jahrg. 2. Heft. Unorganische Chemie und Mineralogie. (Das 1.*

- Heft, die Physik, wird in Kurzem erscheinen.) Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1843.
- Dr. Thomas Graham's Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet von Fr. Jul. Otto, Prof. etc. 10. und 11. Lief. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck u. Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn. 1842.
- Handbuch d. theoretischen Chemie. Von Leopold Gmelin. 4. Aufl. 1. Bandes 2. Lfrg. Heidelberg 1841, bei Winter.
- Die galvanische Vergoldung, Versilberung, Verkupferung u. s. w. Bericht an den Dresdner Gewerbeverein etc. von Dr. Alexander Petzholdt. Dresden u. Leipzig, in Commission der Arnold'schen Buchhandl. 1842.
- Chemische Untersuchung verschiedener Elterarten und einiger anderer krankhafter Substanzen. Ein Beitrag zur pathologischen Chemie. Von Ernst Freiherrn v. Bibra. Berlin, Fürstner. 1842. 8. 244 S.
- W. Whewell. *A History of the inductive Sciences from the earliest times to the present.* 3 Vol. 2 l. 2 s.
- Daniell. *An introduction to the study of chemical philosophy.* 16 Sh.
- Chemistry, its application to agriculture and physiology. By J. Liebig. 9 Sh. 6 P.
- Gregory. *Schools of chemistry, a Letter to the Earl of Aberdeen on the state of the Schools of chemistry in the united Kingdom.* 1 Sh.
- Cours complet de Pharmacie. Première partie, Pharmacie Galénique. Deuxième part., Pharm. Chimique.* Par L. R. Lecanu. T. prem. Par. 1842.
- Lehrbuch der Stöchiometrie und der allgemeinen theoretischen Chemie. Von Rammelsberg. Berlin 1842. 2 Thlr.

## XIV.

# Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der alkalischen Erden.

Von

H. R O S E.

(Aus d. Bericht. d. Berl. Academie.)

Durch Berzelius's wichtige Abhandlung über die alkalischen Schwefelmetalle und durch die von Berthier über die Schwefelverbindungen, welche mittelst der Reduction der schwefelsauren Salze durch Kohle entstehen, ist unsere Kenntniss über die Natur und Zusammensetzung derselben so vollständig aufgeklärt worden, dass es scheinen muss, als ob dieser Gegenstand gänzlich erschöpft worden wäre. Es zeigen indessen die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden gegen Wasser Erscheinungen, die bis jetzt der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen zu sein scheinen.

### *Schwefelbaryum.*

Ich habe die meisten Untersuchungen mit diesem Schwefelmetall angestellt, theils weil die Versuche mit demselben wegen der vollkommenen Abscheidung der Baryterde als schwefelsaures Salz besonders leicht entscheidende Resultate geben, theils auch weil gerade das Schwefelbaryum mannigfaltigere Producte bei seiner Behandlung mit Wasser bildet als die Schwefelverbindungen der Metalle der andern alkalischen Erden.

Das Schwefelbaryum, auf die bekannte Weise aus schwefelsaurer Baryterde durch Kohle bei Weissglühhitze erhalten, wurde mit kaltem Wasser übergossen, damit während 24 Stunden, gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt, stehen gelassen und oft während dieser Zeit stark umgeschüttelt. Die Menge des angewandten Wassers war lange nicht hinreichend, um alles Schwefelbaryum aufzulösen. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen, auf dasselbe von Neuem eine gleiche Menge von kaltem Wasser gegossen, und eben so verfahren wie vorher. Nachdem dieses neunmal wiederholt worden war, war ziemlich das ausgezogen, was im Wasser auflöslich war, und nur die überschüssige Kohle war

ungelöst zurückgeblieben. Es wurden auf diese Weise neun Flüssigkeiten erhalten, wovon jede sogleich untersucht wurde.

Die erste Flüssigkeit war von schwach gelblicher Farbe, gab auch, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, eine Trübung von weissem Schwefel. Mit einer gesättigten neutralen Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul vermischt, entwickelte sich aus ihr sogleich unter Brausen viel Schwefelwasserstoffgas. Sie wurde vollständig auf die Weise oxydirt, dass vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Schwefelwasserstoffgas aus ihr entwickelt und dieses in eine Mischung von rauchender Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure geleitet wurde, wodurch es sich in Schwefelsäure, ohne Absatz von Schwefel, verwandelte. Vermittelst eines anhaltenden Stromes von atmosphärischer Luft wurde möglichst viel aufgelöster Schwefelwasserstoff in das Königswasser aus der Flüssigkeit getrieben und sodann durch letztere so lange Chlorgas geleitet, bis aller in ihr noch befindliche Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure verwandelt worden war. Dieses weitläufige Verfahren war zur vollständigen Oxydation nothwendig; denn wurde unmittelbar in die Auflösung des Schwefelbaryums Chlorgas geleitet, so war es nicht möglich, durch dasselbe vollständig allen Schwefel zu oxydiren, da er mit zu vieler schwefelsaurer Baryterde umhüllt wurde. — Die erhaltenen oxydirten Flüssigkeiten wurden zusammengossen; in der von der sich abgesetzten schwefelsauren Baryterde abgesonderten Flüssigkeit gab eine Auflösung von Chlorbaryum sogleich einen sehr starken Niederschlag.

Die zweite erhaltene Flüssigkeit, auf dieselbe Weise behandelt, verhielt sich wie die erste Flüssigkeit.

Die dritte Flüssigkeit zeigte, mit schwefelsaurer Manganoxydulauflösung vermischt, nur einen sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, gab indessen eine reichliche Entwicklung von diesem Gase durch Vermischung mit Chlorwasserstoffsäure. Nach der Oxydation gab in der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Auflösung Chlorbaryum nur eine sehr schwache Fällung.

Aus der vierten Flüssigkeit wurde zwar durch Chlorwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, aber durch Manganoxydulauflösung kein Geruch von diesem Gase erzeugt. In der oxydirten Flüssigkeit gab nach Absonderung

der schwefelsauren Baryterde Chlorbaryumauflösung keinen Niederschlag; wohl aber Schwefelsäure.

In der fünften Flüssigkeit zeigte sich durch Manganoxydauflösung kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, wohl aber wurde dadurch noch eine fleischrothe Fällung von Schwefelmangan bewirkt, obgleich Säuren nur eine sehr schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas veranlassen. In der oxydirten Auflösung wurde nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde ein sehr starker Niederschlag durch Schwefelsäure erzeugt.

Die sechste Flüssigkeit zeigte fast keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren. Schwefelsäure brachte aber in ihr einen sehr starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde hervor. In der oxydirten Flüssigkeit erzeugte nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde Schwefelsäure eine sehr starke Fällung.

Die siebente Flüssigkeit zeigte keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren; indessen gab eine neutrale Eisenoxydauflösung mit ihr eine schwärzliche Farbe, obgleich die Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls keine deutliche fleischrothe, sondern nur eine weisse Fällung hervorbrachte, die an der Luft braun wurde. Durch Oxydation würde in ihr nur eine sehr geringe Menge von schwefelsaurer Baryterde erzeugt, aber in der davon abfiltrirten Flüssigkeit gab Schwefelsäure einen sehr starken Niederschlag.

Die achte Flüssigkeit gab keine schwärzliche Färbung mit Eisenoxydauflösung, mit Manganoxydauflösung nur einen weissen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Durch Oxydation wurde in ihr keine schwefelsaure Baryterde, aber vermittelt Schwefelsäure in ihr eine bedeutende Fällung erzeugt.

Die neunte Flüssigkeit verhielt sich eben so.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass das Schwefelbaryum bei seiner Behandlung mit Wasser sich nicht unzersetzt darin auflöst. Wird es nach und nach mit Wasser behandelt, so löst dass zuerst eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Schwefelwasserstoff auf, dann ziemlich reines Schwefelbaryum, darauf Schwefelbaryum mit Baryterde und endlich reine Baryterde.

Die ersten beiden erhaltenen Flüssigkeiten enthielten, wie aus dem Verhalten gegen Reagentien hervorgeht, Baryumsulphhydrür (Baryumsulphhydrat \*)), die dritte Flüssigkeit Schwefelbaryum mit einer sehr geringen Menge von Baryumsulphhydrür, die vierte Schwefelbaryum mit etwas Baryterde, die fünfte wenig Schwefelbaryum mit viel Baryterde und die folgenden nur Baryterde mit Spuren von Schwefelbaryum, die noch in der sechsten und siebenten Flüssigkeit entdeckt werden konnten.

Wenn man grössere Mengen von Schwefelbaryum mit Wasser auskocht, so erhält man dieselben Producte. Die Krystalle, welche sich aus den erkalteten Flüssigkeiten absetzen, sind theils Baryterdehydrat, theils unter gewissen Umständen Schwefelbaryum, theils chemische Verbindungen von Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum. Aufgelöst bleibt das Baryumsulphhydrür, da diess von allen Substanzen, welche sich durch Behandlung des Schwefelbaryums mit Wasser bilden, das auflöslichste ist. — Ich will über alle diese sich bildenden Producte mir einige Bemerkungen erlauben.

*Baryterdehydrat.* — Werden die Krystalle, welche sich auf die eben angeführte Weise aus den erkalteten Flüssigkeiten absetzen, noch einmal oder einige Male in kochendem Wasser aufgelöst, so sind die durch's Erkalten wieder erzeugten Krystalle reines Baryterdehydrat. Man kann sie so frei von Schwefelbaryum erhalten, dass sie, mit Säuren übersättigt, nicht den geringsten Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigen. Nach schnellerem und vollkommenem Pressen zwischen Löschpapier enthalten sie so viel Wasser, wie man in dem auf andere Weise erhaltenen

---

\*) Der Name Sulphhydrat für die Verbindungen des Schwefelwasserstoffes mit basischen Schwefelmetallen ist für die deutsche chemische Nomenclatur kein glücklich gewählter, da man durch ihn an eine Verbindung des Wassers erinnert wird. Zweckmässiger, aber länger ist für Baryumsulphhydrat der ältere Name: wasserstoffschwefliges Schwefelbaryum. Ich habe den Namen Sulphhydrat hier nicht beibehalten können, obgleich er in chemische Lehrbücher übergegangen ist, weil zu gleicher Zeit oft von dem Baryterdehydrat die Rede ist, das in seiner Zusammensetzung keine Aehnlichkeit mit dem Baryumsulphhydrat hat. Ich habe dafür den Namen Sulphhydrür gebraucht, obgleich er auch kein recht glücklich gewählter ist.

nen Hydrate annimmt, nämlich 10 Atome auf ein Atom der Baryterde.

Dass bei der Auflösung des Schwefelbaryums in kochendem Wasser Krystalle von Baryterdehydrat sich bilden können, hat schon Liebig bemerkt. Er schreibt indessen die Erzeugung der Baryterde neben der des Schwefelbaryums dem Umstande zu, dass in diesem Falle das Gemenge der schwefelsauren Baryterde mit Kohle nicht bis zur Weissglüh-, sondern nur bis zur Rothglühhitze gebracht worden wäre, in welchem letztern Falle nur die Hälfte der Baryterde reducirt und sich Doppel-Schwefelbaryum gebildet hätte. Dass sich letzteres in der Auflösung beim Zutritt der Luft bilden kann, werde ich weiter unten zeigen. Es ist indessen kein unmittelbares Product, das sich bei der Behandlung des Schwefelbaryums mit Wasser bildet.

*Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum.* — Wenn Schwefelbaryum, durch Glühen der schwefelsauren Baryterde mit Kohle erzeugt, mit einer nicht zu grossen Menge Wassers ausgekocht wird, so setzen sich aus der erkalteten filtrirten Flüssigkeit, wenn sie sehr lange beim Ausschluss der Luft aufbewahrt wird, später als das Baryterdehydrat Krystalle ab, die aus Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum bestehen. Es ist bisweilen schwer zu entscheiden, ob man eine Mischung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat erhalten hat, oder eine chemische Verbindung beider. Dieses ist besonders der Fall, wenn die Auflösung des Schwefelbaryums nicht sehr lange aufbewahrt worden ist. Denn dann bilden die Krystalle, wenn man sie aus der Flüssigkeit genommen und durch schnelles Pressen zwischen Löschpapier von aller Mutterlauge befreit hat, nur ein grobes krystallinisches Pulver von weisser Farbe, in welchem es unmöglich ist, zu unterscheiden, ob es eine homogene Substanz oder ein Gemenge sei.

Ich habe indessen eine Flüssigkeit, welche ich durch Auskochen von Schwefelbaryum mit nicht zu vielem Wasser erhalten hatte, gegen den Zutritt der Luft geschützt, mehrere Jahre an einem kühlen Orte aufbewahrt. Die sich zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren schuppig, aber mehrere Monate später bildeten sich über diesen sehr grosse Krystalle von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{2}$  Zell Länge. Von diesen konnten mehrere Individuen,



von welchen man sich mit Bestimmtheit überzeugen konnte, dass sie alle dieselbe Krystallform hatten, zur Untersuchung angewandt werden. Sie waren von einer weissen Farbe, wurden aber später gelblich. Die Krystalle hatten ein tafelfartiges Aussehen und erschienen wie Hexagondodekaëder mit stark abgestumpften Ecken. Durch die Analyse zeigten sie sich zusammengesetzt aus 1 At. Baryterde, 3 At. Einfach-Schwefelbaryum und 28 At. Wasser. Nimmt man im Baryterdehydrat 10 At. Wasser an, so verbindet sich das Schwefelbaryum mit 6 At. Wasser, und die chemische Verbindung würde durch die Formel  $BaH_{10} + 3BaH_6$  ausgedrückt werden können. In der That verbindet sich auch das Schwefelbaryum, wenn es im isolirten Zustande dargestellt wird, gewöhnlich mit 6 At. Wasser.

Auch die sich zuerst gebildeten schuppenförmigen Krystalle, von denen nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann, dass sie keine Mischung seien, wurden untersucht. Ich fand sie annähernd nach der Formel  $4BaH_{10} + 3BaH_6$  zusammengesetzt.

Ich habe noch eine dritte Analyse einer Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat angestellt, die zwar auch nach dem Pressen zwischen Löschpapier nur ein weisses krystallinisches Pulver darstellte, dessen Zusammensetzung sich indessen bemerkenswerth zeigte. Die Verbindung wurde erhalten, indem eine Auflösung von Schwefelbaryum in einer Retorte erst mehrere Stunden gekocht wurde, während man das abdestillirte Wasser, mit welchem sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte, sorgfältig durch neues kochendes Wasser ersetzte und darauf durch Abdampfen concentrirte, wobei sie durch Erkalten anschoss. Sie zeigte sich bei der Untersuchung nach der Formel  $BaH_{10} + BaH_{10}$  zusammengesetzt. Das Schwefelbaryum ist in dieser Verbindung nicht wie in den anderen mit 6 At. Wasser, sondern mit eben so vielen Atomen Wasser verbunden, wie die Baryterde im Baryterdehydrat.

Ich habe schon oben angeführt, dass von den untersuchten Verbindungen des Baryterdehydrats mit dem Schwefelbaryum ich nur von der ersten mit grosser Bestimmtheit behaupten kann, dass sie kein Gemenge sei. Aber gerade die Zusammensetzung der zuletzt angeführten macht es wegen ihrer Einfachheit wahr-

behalten, dass auch sie wohl eine selbstständige ist. Nimmt man aber dieses an, so kann Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum sich in mehreren Verhältnissen verbinden.

Werden die Verbindungen des Baryterdehydrats mit dem Schwefelbaryum in heissem Wasser aufgelöst, so krystallisiert aus der erkalteten Auflösung reines Baryterdehydrat.

*Schwefelbaryum.* — Ich erhielt das Schwefelbaryum, freilich nie völlig rein vom Baryterdehydrat, wenn ich das durch Glühen des Gemenges von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle erhaltene Schwefelbaryum mit kochendem Wasser behandelte, aus der Auflösung möglichst alles Baryterdehydrat und die chemischen Verbindungen desselben mit Schwefelbaryum ausschied, wozu ein Concentriren der Auflösung in einer Retorte nöthig war, aus der Flüssigkeit, die von den ausgeschiedenen krystallinischen Substanzen abgesondert worden war. Dieselbe enthält neben Sulphydrat Schwefelbaryum, welches letztere erhalten wurde, wenn ich die Flüssigkeit noch ferner in einer Retorte abdampfte. Beim Erkalten schied sich Schwefelbaryum aus, und das Sulphydrat blieb aufgelöst. Während des Abdampfens entwickelt sich mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoffgas.

Das erhaltene Schwefelbaryum ist, wenn es vollständig zwischen Löschpapier getrocknet worden ist, ein krystallinisches Pulver von vollständig weisser Farbe. Es wird nicht nur gelblich durch Liegen an der Luft, sondern auch selbst, wenn es beim Ausschluss derselben aufbewahrt wird.

Die Auflösung des Schwefelbaryums in Wasser bleibt geruchlos, wenn sie mit neutraler schwefelsaurer Manganoxydauflösung versetzt wird. Wird indessen das Schwefelbaryum vollständig oxydirt, so giebt die von der schwefelsauren Baryterde abgesonderte Flüssigkeit eine Fällung mit Schwefelsäure, ein Beweis, dass das erhaltene Schwefelbaryum nie rein vom Baryterdehydrat war. Bisweilen war indessen die Fällung so unbedeutend, dass man deutlich aus der geringen Menge schliessen konnte, dass das Baryterdehydrat, als eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat, nur gemengt, nicht chemisch mit dem Schwefelbaryum verbunden gewesen ist.

Ich habe Analysen vom Schwefelbaryum angestellt, das zu verschiedenen Zeiten erhalten worden war. Ich erhielt dabei

7,03; 4,46 und 0,92 p. C. Baryterde, welche als Hydrat mit dem Schwefelbaryum verbunden war. Das Schwefelbaryum enthielt nach der ersten und zweiten Analyse 6 At. Wasser, nach der dritten aber etwas mehr als 6 At.

Das Schwefelbaryum entwickelt, wie ich schon oben bemerkt habe, kein Schwefelwasserstoffgas, wenn es mit der Auflösung eines Manganoxydulsalzes vermischt wird. Diess ist indessen nur der Fall, wenn man eine Quantität davon gleich mit so vielem Wasser behandelt, dass sie davon aufgelöst wird. Behandelt man indessen eine grössere Menge von Schwefelbaryum und selbst solches, das noch Baryterdehydrat enthalten kann, nach und nach mit bei weitem weniger Wasser, als zur vollständigen Auflösung erforderlich ist, so verhält es sich ganz so wie das Schwefelbaryum, welches unmittelbar von schwefelsaurer Baryterde mittelst Kohle erhalten worden ist. Die ersten Mengen der Auflösung entwickeln viel Schwefelwasserstoffgas mit Auflösungen von Manganoxydulsalzen und enthalten Baryumsulfhydrür; die letzteren Mengen enthalten Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat, und zuletzt nur Baryterdehydrat.

*Schwefelbaryum mit Schwefelwasserstoff.* — Die Flüssigkeiten, aus denen sich das Schwefelbaryum durch Krystallisation abgeschieden hat, entwickeln einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff, wenn sie mit neutraler Manganoxydulauflösung vermischt werden. Ist die Flüssigkeit nur einigermaßen concentrirt, so entweicht dabei der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie enthalten daher das Sulfhydrür des Schwefelbaryums.

Die Flüssigkeiten sind mehr oder weniger gelblich gefärbt. Aber die gelbe Farbe ist ihnen nicht eigenthümlich. Dieselbe rührt von einer höhern Schwefelungsstufe des Baryums her, die sehr leicht entsteht, wenn auch nur die geringste Menge von atmosphärischer Luft mit der Auflösung des Sulfhydrürs in Berührung kommt. Allen Chemikern ist hinlänglich bekannt, wie schwer es ist, das Sulfhydrür des Schwefelammoniums farblos zu erhalten. Wenn der Wasserstoff des Sulfhydrürs sich zu Wasser oxydirt, so verbindet sich der ausgeschiedene Schwefel zu einer höhern Schwefelungsstufe des Metalles.

Concentrirt man die Auflösung des Baryumsulfhydrürs durch Abdampfen in einer Retorte, so entweicht mit den Was-

verdampfen Schwefelwasserstoffgas. Eodlich erstarrt bei gehöriger Concentration die Flüssigkeit durch's Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die, mit Manganoxydauflösung behandelt, eine äusserst starke gasförmige Entwicklung von Schwefelwasserstoff veranlasst.

Ich habe dieses feste Baryumsulphydrür nicht quantitativ untersucht, da es wohl schwer frei einerseits von einer höhern Schwefelungsstufe, andererseits vom Schwefelbaryum und selbst wohl von etwas Baryterdehydrat erhalten werden kann. Es ist nicht auflöslich in Alkohol, weshalb derselbe zur Abscheidung der verschiedenen Substanzen untauglich ist.

Die höheren Schwefelungsstufen des Baryums verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff, und in dem Masse, dass das Sulphydrür Schwefel aufnimmt, verliert es Schwefelwasserstoff. Wird die Auflösung des Baryumsulphydrürs mit gepulvertem Schwefel gekocht, so entwickelt sich der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie hat dann die Eigenschaft, mit neutraler Manganoxydauflösung versetzt, Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, vollständig verloren.

Das Schwefelwasserstoffgas, welches aus der Auflösung des Sulphydrürs vermittelt kochen mit gepulvertem Schwefel entwickelt wird, zeigt einen besonders unangenehmen Geruch, zumal das, welches gegen das Ende entweicht. Wahrscheinlich enthält es eine höhere Schwefelungsstufe des Wasserstoffes aufgelöst.

Wird die Auflösung des Baryumsulphydrürs mit Jod nach und nach versetzt, so entwickelt sich beim Zusatz von wenig Jod Schwefelwasserstoffgas unter Absatz von Schwefel; sowie indessen mehr Jod hinzugefügt wird, zersetzt dasselbe den Schwefelwasserstoff und die Auflösung wird durch freie Jodwasserstoffsäure sehr sauer. — Versetzt man hingegen das Gemenge von Schwefelbaryum mit Kohle, welches man durch Zersetzung der schwefelsauren Baryterde erhalten hat, mit Wasser und dann mit Jod, so erhält man unter Absatz von Schwefel eine neutrale Auflösung von Jodbaryum.

Die Bemerkung, dass unter gewissen Umständen eine Auflösung von Schwefelbaryum mit Jod eine sehr saure Auflösung geben kann, theilte mir vor längerer Zeit Hr. Wittstock mit, der bedeutende Quantitäten von Jodbaryum bereitet, um aus

desselben durch Zersetzung mit schwefelstreichem Kali ein sehr reines Jodkallium darzustellen. Diese Bemerkung ist die Veranlassung zu dieser Arbeit geworden.

Das Schwefelbaryum zerfällt also, wie aus den angeführten Thatsachen folgt, durch Behandlung mit Wasser, indem es die Bestandtheile desselben aufnimmt, in Schwefelwasserstoff und in Baryterde. Die Neigung indessen des Schwefelwasserstoffes; mit Schwefelbaryum ein Schwefelsalz zu bilden, bewirkt, dass sich Baryterde als Hydrat abscheidet und jenes Schwefelsalz aufgelöst bleibt, da der Unterschied der Auflöslichkeit beider in Wasser gross ist. Das Baryterdehydrat scheidet sich theils rein ab, theils verbindet es sich mit Schwefelbaryum zu eigenthümlichen Verbindungen, die löslicher sind als das reine Baryterdehydrat, in welchen Doppelverbindungen indessen die Bestandtheile mit so wenig Verwandtschaft verbunden sind, dass durch Umkrystallisation das schwerlöslichere Baryterdehydrat sich rein ausscheidet, während das Schwefelbaryum von Neuem durch Wasser auf die erwähnte Weise zersetzt wird.

— Durch einmaliges Kochen mit Wasser scheint das Schwefelbaryum gewöhnlich in Sulphydrür und in Verbindungen von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat zu zerfallen, welche letztere durch nochmalige Behandlung mit Wasser Baryterdehydratkrystalle absetzen, während das Schwefelbaryum zerlegt wird.

Man könnte es auffallend finden, dass unter den Producten der Zersetzung des Schwefelbaryums mittelst des Wassers auch ziemlich reines Schwefelbaryum im wasserhaltigen Zustande erhalten werden kann. Aber so wie einerseits das Baryterdehydrat sich mit Schwefelbaryum verbindet, kann auch wohl das Baryumsulfhydrür Schwefelbaryum aufnehmen. Wenn aber die Auflösung dieser Verbindung abgedampft wird, so wird Schwefelbaryum frei, theils indem Schwefelwasserstoffgas mit den Wasserdämpfen gasförmig entweicht, theils indem durch Concentrirung und Erhaltung der Auflösung das Schwefelbaryum sich vom Sulphydrür trennt, sich krystallinisch ausscheidet und durch eine zu geringe Menge Wasser und durch die Gegenwart der Auflösung des Sulphydrürs der Zersetzung entgeht, wie es bei Abwesenheit desselben durch mehr Wasser erfolgen kann.

Man könnte gegen diese Ansicht einwenden, dass reines

Schwefelbaryum sich auch durch kaltes Wasser aus der Masse darstellen lässt, die durch Zersetzung der schwefelsauren Baryterde vermittelst Kohle erhalten wird. Denn die Versuche, welche mit dieser Masse angestellt und die im Anfange dieser Abhandlung erwähnt worden, zeigen, dass, nachdem dieselbe nach und nach durch kaltes Wasser erschöpft wurde, die dritte und vierte erhaltene Flüssigkeit Schwefelbaryum enthielten; von denen die eine mit einer nur geringen Menge von Baryumsulfhydrür, die andere mit etwas Baryterdehydrat verbunden war.

Man kann indessen dagegen einwenden, dass in beiden Auflösungen eben so gut Baryumsulfhydrür und Baryterdehydrat in dem Verhältniss zugegen sein konnten, dass durch die Oxydation derselben nur schwefelsaure Baryterde, in einem Falle mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, im andern Falle mit etwas überschüssiger Baryterde entstehen musste. Bei gehöriger Concentration treten dann Umstände ein, unter denen Baryumsulfhydrür und Baryterdehydrat sich zu krystallisiertem Schwefelbaryum verbinden können.

#### Schwefelstrontium.

Schwefelstrontium wird vom Wasser auf eine noch auffallendere Weise als Schwefelbaryum zersetzt. Es wurde zu den Versuchen Schwefelstrontium angewandt, das durch Behandlung von schwefelsaurer Strontianerde mit einem Ueberschusse von Kohle in der Weissglühhitze erhalten worden war. Die durch Kohle schwarz gefärbte Masse, mit Wasser ausgekocht, setzte beim Erkalten eine bedeutende Menge von Strontianerdehydrat ab, welches, nachdem es durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge so viel wie möglich gereinigt worden war, vollkommen weiss erschien und bei der Auflösung in Säuren einen höchst unbedeutenden Geruch von Schwefelwasserstoff entwickelte.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit entwickelte, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul versetzt, unter Brausen Schwefelwasserstoffgas.

Als das Auskochen der kohligen Masse fortgesetzt wurde, so zeigten die erhaltenen filtrirten Flüssigkeiten endlich fast gar

keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas durch Säuren, und sie enthielten fast reine Strontianerde aufgelöst.

Wurden die vom Strontianerdehydrat getrennten Flüssigkeiten in einer Retorte abgedampft, so entwich mit den Wasserdämpfen mehr Schwefelwasserstoffgas, als diess bei den Auflösungen des Baryumsulfhydrürs der Fall ist. Beim Erkalten setzte sich aber aus den concentrirten Flüssigkeiten wiederum nur reines Strontianerdehydrat ab, während Strontiumsulfhydrür aufgelöst blieb; es musste die Concentration bis zu einem ziemlich geringen Volumen fortgesetzt werden, um die Krystalle des erhaltenen Hydrats mit etwas Schwefelstrontium oder vielmehr mit Sulfhydrür gemengt zu erhalten.

Es glückte mir nicht, aus den Auflösungen weder Schwefelstrontium, noch Verbindungen desselben mit Strontianerdehydrat darzustellen.

Ich habe das Strontianerdehydrat, das aus ziemlich durch Abdampfung concentrirten Auflösungen erhalten worden war, untersucht und es bei verschiedenen Bereitungen von derselben Beschaffenheit gefunden. Es enthielt 10 At. Wasser auf 1 At. der Strontianerde.

Wurden die Mutterlaugen immer mehr durch Abdampfen concentrirt, wobei Schwefelwasserstoffgas sich in um so reichlicherer Menge entwickelte, als das Volumen der Auflösung geringer wurde, so wurden sie durch Bildung einer höhern Schwefelungsstufe gelber, und endlich krystallisirte aus der sehr eingedampften Flüssigkeit Strontiumsulfhydrür.

Nach diesen Versuchen zerlegt sich also das Schwefelstrontium durch Behandlung mit Wasser vollständig in Strontiumsulfhydrür und in Strontianerdehydrat.

#### *Schwefelcalcium.*

Das Schwefelcalcium war durch Behandlung von schwefelsaurer Kalkerde mit einem Ueberschusse von Kohle in der Weissglühhitze erhalten worden.

Wurde die erhaltene Masse mit kaltem oder mit kochendem Wasser behandelt, so wurden Flüssigkeiten erhalten, die einen starken Geruch von Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul entwickelten. Wenn die Masse darauf so lange mit Wasser gekocht wurde,

als noch in den Auflösungen Sulfhydrür entdeckt werden konnte, wozu bedeutende Mengen davon erforderlich waren, so löste ferner Wasser aus denselben vorzüglich nur Kalkerde auf. Der Rückstand bestand meistens aus Kalkerdehydrat.

Aus keiner der erhaltenen Flüssigkeiten setzte sich durch's Erkalten ein krystallinischer Absatz ab, wohl schon aus dem Grunde, weil das Kalkerdehydrat in heissem Wasser schwerlöslicher als in kaltem ist.

Die grosse Schwerlöslichkeit des Kalkerdehydrats in Wasser bewirkt, dass das Schwefelcalcium durch dasselbe in Sulfhydrür, das sich auflöst, und in Kalkerdehydrat, das meistens unaufgelöst zurückbleibt, zerfällt. Diess enthält indessen immer noch Schwefelcalcium.

Werden die Auflösungen des Sulfhydrürs in einer Retorte durch Abdampfen concentrirt, so entweicht mit den Wasserdämpfen eine sehr grosse Menge von Schwefelwasserstoffgas, weit mehr, als diess unter ähnlichen Umständen bei den Auflösungen des Baryum- und des Strontiumsulfhydrürs der Fall ist. Diese Entwicklung ist um so reichhaltiger, je geringer das Volumen der Flüssigkeit wird.

Aus den erkalteten concentrirten Flüssigkeiten setzen sich kleine Krystalle von schwefelsaurer Kalkerde, die in dem angewandten Schwefelcalcium wohl schon enthalten und der Zersetzung durch Kohle entgangen waren, und von Kalkerdehydrat, das etwas Schwefelcalcium enthält, ab.

Würden die Flüssigkeiten noch mehr eingeengt, so würden sie gelber, und es schlägt sich aus ihnen oft ein weisses Pulver nieder, das schweflige saure Kalkerde ist und sich durch Kochen aus der in der Flüssigkeit sich gebildeten unterschwefligsauren Kalkerde erzeugt hat.

In den sehr concentrirten Flüssigkeiten bilden sich endlich durch's Erkalten lange spessartige Krystalle von goldgelber Farbe, deren Menge indessen nur gering ist, obgleich das Volumen derselben bedeutend erscheint, so lange sie noch nicht von der Flüssigkeit getrennt sind, aus welcher sie sich abgetrennt haben.

Dieselben Krystalle erschienen auch beim fernern Abdampfen, wobei endlich die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases so bedeutend wird, dass die Flüssigkeit beim Concentriren in der Retorte bedeutend schäumt. Wenn endlich das Ab-



dampfen so weit fortgesetzt wird, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so besteht diese wesentlich aus denselben goldgelben Krystallen wie die, welche sich schon durch's Erkalten der sehr eingeeengten Auflösungen abgesetzt haben. Sie enthalten nur etwas Mutterlauge eingeschlossen, in welcher Spuren von Sulfhydrür aufgelöst sind. — Dass das Calciumsulfhydrür in fester Form nicht existiren kann, hat schon Berzelius gezeigt.

Diese Krystalle entwickeln keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, wenn sie mit neutraler Manganoxydulauflösung behandelt werden, wohl aber, wenn man sie mit einer Säure übergiesst. Werden sie in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist die Auflösung stark milchig von ausgeschiedenem Schwefel; in der filtrirten Auflösung bringt eine Auflösung von Chlorbaryum einen Niederschlag hervor. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, zeigen die Krystalle nur einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, nicht nach schwefliger Säure. Mit sehr vielem Wasser nach und nach behandelt, werden sie weiss und hinterlassen einen weissen Rückstand, der Kalkerde ist. Erhitzt, geben sie Wasser und Schwefel; es bleibt ein weisser Rückstand, der, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt, während die Auflösung milchig durch ausgeschiedenen Schwefel wird; in der filtrirten Auflösung bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass diese Krystalle keine schwefelsaure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Kalkerde, noch Calciumsulfhydrür enthalten, wohl aber ein höheres Schwefelcalcium, verbunden mit Kalkerdehydrat.

Ich habe mehrere Analysen dieses merkwürdigen Salzes angestellt, zu denen freilich nur sehr geringe Quantitäten verwandt werden konnten, die aber übereinstimmendere Resultate gaben, als man es erwarten konnte. Sie zeigten wenigstens, dass die Krystalle, die sich aus den sehr concentrirten Auflösungen durch Erkalten absetzten, wesentlich von derselben Zusammensetzung sind.

Die Krystalle wurden, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen worden waren, durch Pressen zwischen Linspapier von der Mutterlauge gereinigt.

Die erhaltenen Resultate entsprechen einer Zusammenset-

zung, bestehend aus 1 At. Fünffach-Schwefelcalcium mit 5 At. Kalkerde und 20 At. Wasser,  $\text{CaS}_5 + 5\text{Ca} + 20\text{H}$ . Sie haben sich erzeugt, indem durch's Kochen der Auflösungen Schwefelwasserstoff gasförmig entwichen ist und das Calciumsulfhydrat sich in Schwefelcalcium verwaandelt hat. Durch Kochen ist ferner aus der unterschwefligsauren Kalkerde, die sich nach und nach in den vielen Auflösungen erzeugt hat, schwefligsaure Kalkerde gebildet worden, die sich vor Erzeugung des untersuchten Salzes abgesetzt hat, während der Schwefel sich mit dem Schwefelcalcium zu einem höhern Schwefelcalcium verband, das mit der aufgelösten Kalkerde die untersuchten Krystalle gebildet hat.

## XV.

### *Bemerkungen über einige neue organische Phosphorverbindungen.*

Vom

Prof. W. C. ZEISE.

Vor wenigen Decennien richtete man die Aufmerksamkeit nur auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff als wesentliche Bestandtheile organischer zusammengesetzter Substanzen. Später wurde man genöthigt, dem Chlor, Brom, Jod und endlich dem Schwefel, Platin und Arsenik in dieser Hinsicht eine Stelle einzuräumen. Ob der Phosphor, ausser in der Weisphosphorsäure, Theil nähme an einer organischen Verbindung, wusste man bisjet eigentlich nicht, denn die von Kane mitgetheilte Verbindung der unterphosphorigen Säure und des Acetons ist nur oberflächlich beschrieben, und keinem andern Chemiker ist es gelungen, nach der von ihm angegebenen Methode dieselbe darzustellen.

Durch einige Versuche über die Einwirkung des Phosphors auf Aeschlorplatin, Aeschlorplatin und Quecksilbermercaptid wurde ich zu einer Reihe von Untersuchungen veranlasst über das Verhalten des Phosphors zum Aceton, des Phosphors zum Aether, sowie zu einigen andern Substanzen. — Zuerst beobachtete ich, dass eine Auflösung von Phosphor in Aceton durch längeres Stehen sehr stark sauer wurde und nach

Verdünnung mit Wasser und Neutralisirung mit Baryt theils ein sehr schwerlösliches, theils ein leichtlösliches Salz gab; und die in diesem letztern befindliche Säure fand ich zusammengesetzt aus Phosphor, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff, und in jeder Hinsicht zeigte sie das den organischen Verbindungen eigenthümliche Verhalten.

Ungeachtet jene Auflösung des Phosphors in Aceton in einer gut verschlossenen Flasche befindlich gewesen war, so hielt ich es doch für wahrscheinlich, dass die Bildung der Säure durch den Zutritt der Luft veranlasst worden sei. Ein in dieser Hinsicht angestellter Versuch mit einer neuen Auflösung von Phosphor in Aceton, welche unter einer mit Quecksilber gesperrten Glocke gestellt wurde, schien indessen diese Vermuthung nicht zu bestätigen, denn es zeigte sich fast gar keine Luftabsorption. Ebenfalls wurde diese nicht als bedeutend gefunden, als ich durch eine dritte Portion Sauerstoffgas strömen liess.

Ich untersuchte jetzt das Verhalten beim vollkommenen Ausschlusse der Luft, indem ich eine Portion der Auflösung in einem Strome von Kohlensäuregas eindestillirte und eine andere im Vacuum über Schwefelsäure eintrocknen liess. In beiden Fällen erhielt ich eine sirupartige, schwach gelb gefärbte Masse, welche sehr sauer war und bei Behandlung mit Baryt sich auf die oben angeführte Weise verhielt. Auch fand ich jetzt durch öfters wiederholte Versuche, dass eine Auflösung von Phosphor in Aceton beim blossen Hinstellen und bei sorgfältigem Ausschlusse der Luft nach einiger Zeit stark sauer wurde.

Es ist demnach ausgemacht, dass durch eine Wechselwirkung nur zwischen Phosphor und Aceton eine eigene phosphorhaltige organische Säure sich bildet. Aber auf welche Art mag dieses geschehen? — Ich stellte in dieser Hinsicht mit dem Destillate der im kohlensauren Gase eingedampften Auflösung einige Versuche an, ob vielleicht noch ein neues Zerzeugungsproduct in demselben vorhanden wäre, aber bis jetzt wenigstens habe ich nur unverändertes Aceton und ein wenig mit überdestillirten Phosphor darin auffinden können. Das Destillat war vollkommen neutral.

Wie es scheint, besteht also die Einwirkung darin, dass der Phosphor sich oxydirt auf Kosten eines Theils des Acetons und sich dann mit dem Uebrigbleibenden des desoxydirten Theils

verbindet; es muss daher die neue Säure (— ich nenne sie *Phosphacetsäure* —) Phosphor enthalten in Verbindung mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar diese in demselben quantitativen Verhältnisse, worin sie das Aceton bilden.

Die vortheilhafteste Art, sich den phosphacetsauren Baryt zu bereiten, ist folgende. Man destillirt eine Auflösung von Phosphor in Aceton (wenn man will, mit Phosphor im Ueberschusse), bis der Rückstand ungefähr  $\frac{1}{30}$  der angewandten Menge ausmacht und die Consistenz eines dünnen Sirups hat. Darauf mit Wasser verdünnt, wird die Flüssigkeit stark milchig durch einen hellgelblichen Körper, welcher am wenigsten phosphorhaltig ist und auf dem Filter gesammelt werden kann. Man neutralisirt jetzt die Flüssigkeit mit starkem Barytwasser; das schlammartige schwerlösliche Salz wird jetzt abfiltrirt. Um so viel wie möglich die Einmischung des schwerlöslichen in die Auflösung des leichtlöslichen Barytsalzes zu verhindern, sammle ich die zuerst durch's Filter gelaufene Flüssigkeit für sich als eine Auflösung des so gut wie reinen leichtlöslichen phosphacetsauren Baryts; darauf wasche ich den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, und das jetzt durch's Filter Gelaufene wird als eine gemischte Auflösung gesammelt; endlich, was nach Behandlung mit heissem Wasser hindurch läuft, kann als eine fast reine Auflösung des schwerlöslichen Barytsalzes angesehen werden und muss wieder besonders aufgefangen werden. Das Destillat kann natürlich wieder zu einer neuen Auflösung angewandt werden, so dass diese Versuche nur eine geringe Menge Aceton erfordern.

Da ich bemerkt zu haben glaubte, dass die Auflösung des leichtlöslichen Salzes bei dem durch die Wärme unterstützten Eindampfen an der Luft eine saure Reaction annahm, so liess ich dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen. Den phosphacetsauren Baryt (worunter, wenn nicht ausdrücklich das andere genannt wird, immer das leichtlösliche Salz verstanden wird) erhält man auf diese Art theils als eine firnissartige, stark an dem Gefässe haftende Masse, theils als einen undeutlich krystallisirten Körper. Gewöhnlich ist er ungefärbt, doch bisweilen auch schwach gelblich gefärbt. — Er ist nach dieser Behandlung fast vollständig und sehr leicht in Wasser löslich und die Flüssigkeit ist unverändert neutral. In Alkohol ist er

so gut wie unlöslich und wird aus der wässrigen Auflösung durch Alkohol ausgefällt. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt eine Auflösung von phosphacetsaurem Baryt bei gehöriger Verdünnung beider Auflösungen zuerst einen braungelben Niederschlag, aber nach wenigen Augenblicken wird die Flüssigkeit dunkelbraun und bald fast schwarz. Bei Anwendung starker Auflösungen erhält man sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag. Durch Kupferchlorid scheidet sich eine grünlich-braune, schlamm- oder gallertartige Verbindung aus; mit Quecksilberchlorid erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul wird mit brauner Farbe gefällt; salpetersaures Bleioxyd bringt eine weisse pulverförmige Fällung hervor; durch Chlorcalcium zeigt sich keine Reaction. — Uebergiesst man das Barytsalz im festen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, so wird die Masse sogleich braun, bei einiger Erwärmung schwarz. Bei Erhitzung im trocknen Zustande in einem Destillirapparate giebt es ziemlich bald eine ungefärbte Flüssigkeit, aber nur in geringer Menge, und ausserdem, wie es scheint, eine Gasart. Bei einer Temperatur, wo es dem Glühen nahe ist, wird es schwarz durch reichlich sich ausscheidende Kohle; geradezu brennbar zeigt es sich durchaus nicht, nicht einmal bei der Erhitzung in freier Luft, und giebt auch nicht leicht entzündliche Zersetzungsproducte.

Die Fällung mit salpetersaurem Bleioxyd ist so vollständig, dass die abgeschiedene Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd keine Spur von Reaction zeigte. Das phosphacetsaure Bleioxyd ist im getrockneten Zustande ein schneeweisses Pulver. Zum Theil, um dem langwierigen Eindampfen des Barytsalzes zu entgehen, habe ich mich besonders bemüht, dieses Phosphacetat in einer zu weiteren Untersuchungen hinreichenden Menge zu erhalten.

Beim Eindampfen der Wasser und Aceton enthaltenden Flüssigkeit, welche man erhält durch Verdünnung des Rückstandes von der Destillation der Auflösung des Phosphors in Aceton und darauf erfolgtes Filtriren, — erhält man, ob das Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure, oder in freier Luft durch die Wärme geschieht, eine schwach braungelbe firnissartige Masse, wiederum vollständig löslich in Wasser und durchaus mit unveränderten Eigenschaften. Auch diese freie Säure

giebt jenen in der Farbe sich verändernden Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, aber in geringerer Menge als die an Basen gebundene; auf gleiche Art verhält dieselbe sich gegen das salpetersaure Bleioxyd. Unterwirft man die eingetrocknete Säure einer steigenden Wärme, so nimmt sie, aber erst bei ziemlich starker Hitze, eine dunkelbraune Farbe an und giebt zuletzt in reichlichem Maasse einen kohligen Rückstand. Bei der Destruction zeigt sich ein weisser Dampf. Diese geradezu eingetrocknete Säure kann natürlich nicht die reine Phosphacetsäure sein, da dieselbe bei der Neutralisirung mit Baryt 3 verschiedene Salze giebt.

Was die zwei dieser Salze betrifft, welche sich noch auf dem Filter befinden, nachdem man die auf demselben gesammelte schlamm- oder gallertartige Masse mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen hat, so ist über diese noch Folgendes zu erwähnen. Zum vollständigen Auswaschen, so dass die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr bedeutend durch Schwefelsäure getrübt wird, ist eine grosse Menge heissen Wassers erforderlich. Die hierdurch erhaltene Auflösung giebt beim Eindampfen eine weniger undeutlich krystallisirte Salzmasse als das leichtlösliche Barytsalz und nimmt nicht jenes firnissartige Ansehen an. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie gleichfalls einen braunen, aber weniger dunkel gefärbten Niederschlag. Durch salpetersaures Bleioxyd entsteht in der Auflösung ein weisser Niederschlag, aber dieser ist grossflockig, nicht pulverförmig, wie diess bei dem phosphacetsauren Bleioxyd der Fall war; Chlorcalcium bringt keine Fällung hervor. Bei der Verbrennung giebt es eben so wenig wie der phosphacetsaure Baryt leicht zu entzündende Producte; aber der Rückstand von dem stark geglühten schwerlöslichen Salze ist weniger reich an Kohle als der des leichtlöslichen. Durch concentrirte Schwefelsäure wurde es auch bei weitem weniger gefärbt.

Das übrig bleibende unlösliche Salz habe ich noch nicht näher untersucht.

Nach diesen Resultaten über die Producte der Wechselwirkung zwischen Phosphor und Aceton fand ich mich veranlaßt, auch das Verhalten zwischen Aether und Phosphor zu untersuchen, obgleich der Umstand, dass eine ätherische Phosphorlösung schon seit langer Zeit bekannt war und so oft zum

medizinischen Gebrauche bereitet worden ist, beinahe zu der Vermuthung hätte führen können, es sei hierbei nichts Bemerkenswerthes zu finden.

Es hat indessen durch meine Versuche sich gezeigt, dass Phosphor eben so wenig unverändert sich auflöst in Aether wie in Aceton, selbst wenn der Zutritt der Luft auf das Sorgfältigste verhindert wird. Wenn man nämlich reinen säurefreien Aether in einem gut verschlossenen Gefässe einige Tage mit feinertheiltem Phosphor im Ueberschusse stehen lässt, so erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, und destillirt man diese in einem Strome von Kohlensäure bis ungefähr zu  $\frac{1}{20}$  der angewandten Menge, so erhält man einen Rückstand von der Consistenz eines dünnen Syrups, welcher im höchsten Grade sauer ist und welcher, mit Wasser vermischet und durch Baryt neutralisirt, gleich dem Rückstande von der Auflösung in Aceton, ein unlösliches, ein schwer- und ein sehr leichtlösliches Salz giebt, aber von denen wenigstens die zwei auflöslichen deutlich verschieden sind von denen, die man bei der Einwirkung des Phosphors auf Aceton erhält. — Ich nenne die neue, mit Aether gebildete organische phosphorhaltige Säure, welche das leichtlösliche Barytsalz giebt, *Phosphäthsäure*; die Menge des schwerlöslichen und unauflöslichen Salzes ist hier verhältnissmässig geringer als bei der Phosphacetsäure. Auch erhält man den phosphäthsauren Baryt gewöhnlich etwas schwach gelblich gefärbt. Der phosphäthsaure Baryt stellt, eingetrocknet, eine undeutlich krystallisirte, fest an dem Gefäss hängende Masse dar. Mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid und Chlorcalcium verhält er sich sehr ähnlich dem phosphacetsauren Baryt. Aber das phosphäthsaure Bleioxyd stellt eine mehr zusammengeschrumpfte Masse dar als das phosphacetsaure Bleioxyd und ist stets etwas gelblich gefärbt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der feste phosphäthsaure Baryt weit weniger gefärbt als der phosphacetsaure Baryt, und beim Glühen giebt er eine weit weniger kohlereiche Masse als Rückstand, und es zeigt sich auch hier kein leicht entzündliches Zerzeugungsproduct.

Bemerkenswerth ist noch, dass eine Auflösung von Phosphor in wasserfreiem Alkohol und ebenfalls eine in reinem Holzgeist, so wie auch eine Auflösung in Xylit, selbst nach meh-

reren Tagen in gut verschlossenen Flaschen keine Spur irgend einer Reaction zeigen; aber möglicher Weise würde bei der Destillation dieser Auflösungen eine Einwirkung sich zeigen.

Zusammengesetzte Aether, wie Essigäther u. s. w., habe ich noch nicht die Zeit gehabt, zu untersuchen.

Diese Erfahrungen über die Existenz verschiedener Phosphorverbindungen veranlassten mich, noch verschiedene andere Umstände zu untersuchen, welche für die Bildung solcher Körper günstig zu sein schienen. Uebereinstimmend mit den Resultaten, die ich rücksichtlich der Wechselwirkung zwischen Schwefelweinsäure und Sulfureten erhielt, waren auch die Versuche, welche ich mit dem schwefelweinsäuren und unterphosphorigsauren Baryt anstellte. Wurde eine starke Auflösung dieses Salzes mit Zusatz von schwefelweinsäurem Baryt erhitzt, so erhielt man, indem sich schwefelsaurer Baryt ausschied, ein Destillat mit einem eigenthümlichen Geruche und sauer reagirend; aber ich habe bis jetzt noch nicht Gelegenheit gehabt, dieses näher zu untersuchen.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol haben wir einige vor langer Zeit von Sementini angestellte Versuche (*Schweigger's Journ. XVII. 384*). Aber durch diese ist nur gezeigt, dass sich bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Stoffe ein sich selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas bildet, unterphosphorigsaures Kali (welches von Sementini als Phosphorkali angesehen wurde) und mehrere nicht untersuchte Körper. Es ist indessen noch Mehreres hierbei zu bemerken.

Lässt man Phosphor, wo möglich in fein vertheiltem Zustande, in einer gut verschlossenen Flasche mit einer starken Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol stehen, so erhält man schon nach einigen Stunden eine chocoladenbraune trübe Flüssigkeit, welche, schnell filtrirt, eine braune schlammartige Masse in grosser Menge hinterlässt, während eine dunkelbraune Flüssigkeit klar durch's Filter läuft. Aber nach wenigen Minuten ist die Flüssigkeit schon wieder stark getrübt durch einen Körper von demselben Aussehen wie der schon gesammelte, und durch ein wiederholtes Filtriren erhält man eine neue Portion. Wieder läuft die Flüssigkeit braun gefärbt und klar hindurch, aber wird nach kurzer Zeit abermals un-



klar, und dieses wiederholt sich viele Male, bis die Flüssigkeit endlich ganz klar und ungefärbt bleibt und dann vielleicht nur eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Kali enthält.

Uebergiesst man den braunen Körper auf dem Filter, gleich nachdem die braune alkoholische Flüssigkeit einigermaßen abgelaufen ist, mit Wasser, so erhält man eine dunkelbraun gefärbte Auflösung jenes Körpers, indem nur eine höchst unbedeutende Menge einer unlöslichen Substanz mit graulich-schwarzer Farbe zurückbleibt. Setzt man ferner zu der wässrigen braunen klaren Flüssigkeit Salzsäure hinzu, so scheidet sich ein gelber grossflockiger Körper in ziemlich grosser Menge aus.

Wartet man mit dem Aufgiessen des Wassers, nachdem die alkoholische Flüssigkeit abgelaufen ist, ungefähr eine Stunde, so wird wenig oder gar nichts von dem schlammartigen Pulver aufgelöst, welches jetzt eine graulich-braune Farbe angenommen hat; aber nach mehrere Male wiederholtem Bögessen mit Wasser wird dieses Pulver heller und endlich graulich-gelb. Giesst man jetzt etwas Salzsäure auf's Filter, so nimmt das Pulver bald eine rein gelbe Farbe an, gerade wie das aus der wässrigen Auflösung durch Salzsäure herangefällte.

Dieser Körper nimmt beim Trocknen an der Luft eine röthlich-gelbe Farbe an; Einiges von dem Ausgefällten, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wurde dunkel braunroth; zuweilen bemerkte ich bei dem im Vacuum über Schwefelsäure auf einem zusammengelegten Filter Getrockneten, dass dasselbe an der Spitze des Filters schwarz und wie verkohlt war, während das Papier an derselben Stelle zerbröckelte (vielleicht nur eine Folge der dieser Stelle noch anhängenden Salzsäure). Es war unlöslich in Alkohol. Bei Erhitzung in einer Retorte zeigte sich ohne bemerkbare Zersetzung ein weisser Nebel, der sich nicht entzünden liess und sich zu einem fast pulverförmigen Körper verdichtete. Bei stärkerer Hitze kam etwas Phosphor zum Vorschein und endlich blieb eine kohlige Masse in bedeutender Menge zurück: Ich nenne diese organische Phosphorverbindung, welche wahrscheinlich Phosphor, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, *Phosoxycarbyl*.

Leitet man in jene durch's Filtriren erhaltene braune klare Flüssigkeit sogleich kohlensaures Gas, so scheidet sich bald ein braungrauer, nur wenig schlammartiger Körper in sehr grosser

**Menge, aus.** Nach dem Filtriren der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit erhält man ein ungefärbtes Liquidum. Dieses giebt beim Eindampfen eine Salzmasse, welche, stark erhitzt, sich von selbst entzündend Phosphorwasserstoff giebt und nur eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Kali zu sein scheint.

Der auf dem Filter zurückbleibende Körper nimmt beim Auswaschen mit Alkohol und später mit Wasser anfangs eine graugelbe und endlich eine rein gelbe Farbe an. Er hält sich unverändert gelb an der Luft, aber scheint sonst ganz dem auf die angeführte Art erhaltenen Phosphoxycarbyl zu gleichen.

Setzt man ferner zu dem braunen klaren Filtrat schwefelsäurehaltiges Weinöl oder Oxaläther, so erhält man sogleich eine Mischung von einem salzartigen Körper, welcher wahrscheinlich schwefelsaures oder oxalsaures Kali ist, und einen graulich-gelben Niederschlag, dem bei der Behandlung mit Kohlensäure erhaltenen gleich, und endlich eine ungefärbte Flüssigkeit von einem eigenthümlichen Geruche.

Lässt man den mit der alkoholischen Kalialösung über-gossenen Phosphor bedeutend längere Zeit in einer gut verschlossenen Flasche, z. B. 24 Stunden, stehen, so erhält man auf dem Filter eine weit geringere Menge, und diese hat dann eine graulich-schwarze Farbe. Von diesem Körper löst Wasser nur wenig auf und er nimmt bei der oben angeführten Behandlung eine mehr unrein gelbe Farbe an als die braune, oben erhaltene Masse.

Digerirt man die alkoholische Kalialösung kochend mit Phosphor im Ueberschusse, anstatt dass man die Einwirkung nur bei der gewöhnlichen Temperatur vor sich gehen lässt, so erhält man fast nichts von dem auflöslichen braunen Körper, sondern sogleich eine farblose Auflösung, welche, wie es scheint, nur unterphosphorigsaures Kali enthält.

Wie bekannt, erhält man merkwürdige organische Arsenikverbindungen durch Destillation von essigsäurem Kali mit arseniger Säure. Dass auch Phosphor unter ähnlichen Umständen analoge Verbindungen eingehen kann, ist wahrscheinlich, aber wohl kaum bei der Anwendung von Phosphor oder phosphoriger Säure, weil diese wahrscheinlich zu leicht verdampfen würden. Dagegen scheint es glaublich, dass das rothe Phosphor-oxyd, welches bekanntlich erst bei sehr starker Hitze in Phos-

phor und Phosphorsäure zerfällt, in dieser Hinsicht gute Dienste thun könne; ich habe die Absicht, mir für diesen Gebrauch eine passende Menge Oxyd zu bereiten.

Auch über die Einwirkung bei Verbrennung des Phosphors durch Sauerstoffgas in Alkohol, Aceton, Essigsäure und mehreren anderen organischen Stoffen, beabsichtige ich, einige Versuche anzustellen. Bei der Verbrennung unter Wasser erhält man, wie bekannt, ausser dem rothen Oxyd Phosphorsäure; ist diess, wie wahrscheinlich, auch der Fall bei dem Verbrennen in anderen Flüssigkeiten, so wird man auf diese Art bequemer als auf irgend eine andere die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf verschiedene Stoffe studiren können.

Bei der Berührung von Phosphor mit Acechlorplatin, Alcochlorplatin, das erste in Aceton, das letztere in Aether gelöst, so wie mit Quecksilbermercaptid, bringt der Phosphor merkwürdige Veränderungen hervor, und es entstehen verschiedene, sowohl Phosphor als Baryt enthaltende organische Verbindungen. Ich bedaure, dass ich bis jetzt noch nicht Gelegenheit gehabt habe, alle die sich hierbei darbietenden interessanten Erscheinungen zu studiren.

In Folge dessen, was hier gesagt ist, haben wir Grund, Kunde von einer zahlreichen Menge organischer Phosphorverbindungen zu erwarten, welche wahrscheinlich interessante Resultate geben werden. Unter mehreren Dingen möchte bei diesen Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit darauf zu richten sein, ob der Phosphor in solchen Verbindungen seinen eigenen Vereinigungsgesetzen folgt, ob er vielleicht zu einem zusammengesetzten Radical gehört, oder vielleicht ein negatives Glied desselben bildet, wie der Schwefel in mehreren Fällen.

Theils mit Rücksicht darauf, dass der Schwefel mit Acechlorplatin und mit Alcochlorplatin auf nassem Wege organische Verbindungen giebt, analog denen des Phosphors, vermurthe ich auch, dass Versuche mit Schwefel und Aceton ebenfalls neue organische Schwefelverbindungen zu unserer Kenntniss bringen werden.

## XVI.

*Das Regen- und Schneewasser in Hinterpom-  
mern, chemisch untersucht*

von

C. BEBTELS in Regenwalde.

Zu den interessantesten und noch immer nicht vollständig erklärten Naturerscheinungen gehört unstreitig auch die Ernährung und das Wachsthum der Pflanzen. Wenn gleich es mir nicht möglich ist, diesen Gegenstand betreffende neue Entdeckungen hier mitzuthemen, so werde ich doch versuchen, zu beweisen, dass selbst die wenigen mineralischen Körper, welche durch das Regen- und Schneewasser sowohl auf Wiesen, als auf Felder gelangen, hinreichend sind, um die Pflanzen nicht allein hervorzubringen, sondern auch im Wachsthum zu erhalten.

Da man auf Wiesen und Feldern, die noch nie gedüngt wurden, Pflanzen antrifft, welche Körper enthalten, von denen das Erdreich oft kaum Spuren zeigt, so war es sehr natürlich, dass man glaubte, die Pflanzen besitzen das Vermögen, die in ihnen aufgefundenen mineralischen Körper in sich zu erzeugen.

Eine andere, noch nicht entschiedene Frage ist: Gehören die in den Pflanzen aufgefundenen Mineralkörper auch zu den unumgänglich nothwendigen Nahrungsmitteln?

Die Zeit, in welcher die Göttinger Academie der Wissenschaften diese Frage erledigt zu sehen wünschte, ist zwar schon längst abgelaufen, jedoch kann ich nicht sagen, ob die eingelieferten Arbeiten befriedigend ausgefallen sind oder nicht. Es ist mir indessen doch schon sehr interessant gewesen, durch eine Privatnachricht erfahren zu haben, dass zwei gemeinschaftlich arbeitende Bewerber gefunden haben wollen, dass die zu diesem Versuche angewandten Samenkörner, die sie in einem feinen Platingewebe unter einer Glasglocke mit sehr vorsichtig destillirtem Wasser begossen und mit künstlich zusammengesetzter atmosphärischer Luft umgeben hatten, Pflanzen hervorbrachten, die wohl bis zu einer gewissen, aber nicht völligen Ausbildung gebracht werden konnten. Als nun diese erreicht war, wurden die Pflanzen sehr sorgfältig getrocknet und dann in Platingefäßen völlig zu Asche verbrannt; dabei ergab sich, dass diese zu Asche verbrannten Pflanzen fast genau eben

so viel mineralische Körper enthielten, als diese Herren in den ebenfalls mit aller Vorsicht und Genauigkeit untersuchten Samen vor dem Entwicklungsprocesse gefunden hatten. Diese Notiz ist, wenn sie sich bestätigt, allein schon hinreichend, nicht mehr daran zu zweifeln, dass die Pflanzen zu ihrer völligen Ausbildung wirklich eine gewisse Menge mineralischer Körper bedürfen, so wie auch dieser Versuch zu beweisen scheint, dass die Pflanzen ferner nicht das Vermögen besitzen, mineralische Körper in sich zu erzeugen, und dass sie solche entweder aus dem Boden, oder durch den atmosphärischen Staub, meistens mit dem Regen, Schnee oder Thau erhalten, der zu den Pflanzen gelangt.

Die völlige Entwicklung der Pflanzen auf sehr armen, nicht gedüngten Bodenarten wird deshalb erst dann erfolgen, wenn derselbe so viele mineralische Pflanzen-Nahrungstheile in sich angesammelt hat, als diese oder jene Pflanze dazu bedarf; reichen dagegen diese nicht völlig aus, so hört, wie der angeführte Versuch gezeigt hat, ihre Entwicklung auf, und da kein Stillstand in dem Lebensprocesse möglich ist, so schreitet sie rückwärts und die Pflanzen fallen dann den unorganischen Körpern wieder anheim; diese geben nun aber vielleicht das hinreichende Material für neue Pflanzen, indem sie die etwa nun noch fehlenden Körper durch die atmosphärischen Niederschläge während des Wachstums aufnehmen könnten. Das mit Vorsicht in freier Luft aufgefangene Regen- und Schneewasser enthält allerdings in Vergleich zu dem Quell- und Flusswasser eine sehr geringe Menge mineralischer Körper, so dass man bei den meisten nur qualitativen Untersuchungen durch die empfindlichsten Reagentien nur Spuren der einzelnen Körper darin gefunden hat, weshalb man denn auch diesem Wasser keine besondere Wirkung auf das Wachstum der Pflanzen hat zuschreiben können. — Ich werde mich nun aber bemühen, durch eine Menge sehr genau damit angestellter Versuche zu zeigen, dass das Regen- und Schneewasser hinsichtlich seiner mineralischen und anderen Bestandtheile dennoch eine bei weitem grössere Beachtung verdient, als ihm bisher geworden ist.

Um nun aber diese in mehrerer Beziehung gewiss nicht uninteressante Arbeit auszuführen, habe ich die atmosphärischen Niederschläge Hinterpommerns ein ganzes Jahr hindurch, und

zwar in jedem Monate zweimal, einer chemischen Untersuchung unterworfen und werde mir erlauben, die dabei erhaltenen Resultate hier mitzutheilen. Damit ich nun aber nicht nöthig habe, bei jeder Untersuchung den Weg anzugeben, den ich einschlug, um zu den hier aufgeführten Resultaten zu gelangen, werde ich ein für allemal die chemische Untersuchung des im Monat April 1841 aufgefangenen Schnees wählen. Meine Untersuchungen beginnen zwar mit März 1840; da wir aber im April 1840 fast gar keinen Schnee oder Regen hatten, so habe ich statt dieses Monats den April 1841 eingeschaltet, was ich hier zu bemerken für nöthig halte.

Nach 14 Tagen anhaltend schönem, warmem und trockenem Wetter fiel in der Nacht vom 6. zum 7. April eine beträchtliche Menge Schnee. Ich liess sogleich mehrere Porcellanschalen nach einer Wiese tragen, die weit genug von der Stadt entfernt lag, so dass man nicht befürchten durfte, die im Schneewasser gefundenen festen Körper, könnten durch die Dämpfe aus den Schornsteinen der Stadt hiehergekommen sein; dieses war denn auch um so weniger zu besorgen, als ich jedes Mal eine Wiese wählte, die zugleich hinter dem Winde lag. Der Wind kam am 7. April aus Nordost und die Temperatur war am Morgen  $-1^{\circ}\text{B.}$

3 Pfd. von dem an diesem Tage aufgefangenen Schneewasser (1 Pfd. = 520,000 Mgr.) wurden in einer Porcellanschale, sehr sorgfältig vor allem Staub und Asche geschützt, bis auf ein kleines Volumen verdampft. Dies brachte ich darauf in einem vorher tarirten Uhrschildchen zur völligen Trockne, wog es mit seinem Inhalte, zog das Gewicht des Uhrschildchens ab und erhielt einen Rückstand von 86 Mgr. Diesen übergoss ich mit wenigen Tropfen destillirten Wassers, hielt ein schwach mit Salpetersäure geröthetes Stückchen Lakmuspapier hinein, welches darin seine blaue Farbe wieder annahm. Diese Reaction zeigte, dass ein freies Alkali, aber nicht Ammoniak vorhanden war, indem das Papier nach einigem Liegen an der Luft keine wesentliche Veränderung erlitten hatte. Die wässrige Auflösung hatte eine branngelbe Farbe. Als ich einige Tropfen reine Salpetersäure zusetzte, entstand ein lebhaftes Aufbrausen, welches von Kohlensäureentwicklung herrührte. Nachdem die Auflösung mit einem kleinen Ueberschusse von Salpetersäure

erwärmt und vom Ungelösten durch Decantiren getrennt war, wurde der Rückstand so lange mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirte, darauf getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 29 Mgr., mithin waren 57 Mgr. feste Körper durch Wasser und Salpetersäure aufgelöst.

Diese Auflösung theilte ich nun in drei ganz gleiche Theile ein und bestimmte aus jedem die folgenden Körper.

Ein Drittel der Auflösung diente zur Untersuchung auf Kalk- und Talkerde; sie wurde mit wenigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit neutralisirt und dann mit so viel in Wasser gelöstem klee-saurem Ammoniak versetzt, bis aller Kalk ausgefällt war. Nachdem das Erhaltene durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Filter mit warmem Wasser gut ausgewaschen, scharf getrocknet und dann gewogen, wurde nach Abzug der Talkerde, die mit Schwefelsäure zu Gips verbunden darin enthalten war, in den 3 Pfd. verdampften Schneewassers 10 Mgr. kohlen-saure Talkerde gefunden. In 100. Gewichtstheilen von dieser kleinen Menge des scharf getrockneten klee-sauren Kalksalzes wurden 38 p. C. reine Talkerde angenommen. Die von der klee-sauren Talkerde abfiltrirte Flüssigkeit versetzte ich nun mit einer hinreichenden Menge von basisch-phosphorsaurem Ammoniak, rührte damit gut durch und liess sie 12 Stunden zum Auskrystallisiren des Salzes stehen, filtrirte dann durch ein gewogenes Filter, trocknete und glühte den Niederschlag und berechnete daraus die in der Rechnung aufgeführten 10 Mgr. kohlen-saure Talkerde.

Ein zweites Drittel wurde zur Bestimmung des Kochsalzes benutzt, zu dem Ende mit einer hinreichenden Menge salpetersaurer Silberauflösung versetzt, der erhaltene Niederschlag von Chlorsilber durch ein gewogenes Filter filtrirt, scharf getrocknet und gewogen und aus der Menge gefundenen Chlors die ihm proportionale Menge Natrium zu Kochsalz berechnet; es wurden auf diese Weise 16 Mgr. davon gefunden.

Das letzte Drittel diente nun noch zur Untersuchung auf Schwefelsäure, um aus ihrer Quantität auch die in der Auflösung enthaltene Menge Gips zu berechnen; sie wurde durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, der erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt durch ein gewogenes Filter filtrirt, scharf getrocknet und aus 100 Gewichtsth. von dieser

Verbindung 34,4 p. C. reine Schwefelsäure berechnet. Aus einer andern Untersuchung, deren Detail später erwähnt wird, ergiebt sich der Kaligehalt der Auflösung; wird die mit dem Kall verbundene Schwefelsäure von der ganzen Menge subtrahirt, so ergiebt sich, dass der Rest, mit der Kalkerde verbunden, 10 Mgr. Gips bildet.

Nach Bestimmung dieser Körper fehlten am Gewicht der in Auflösung gekommenen festen Bestandtheile noch 8 Mgr.; sie bestehen aus Kall und humussaurem Ammoniak.

Die in Salpetersäure unlöslich gebliebenen 29 Mgr. wurden in einen kleinen Platintiegel gebracht und darin anfänglich einer schwachen Hitze ausgesetzt; die dabei entweichenden weissen Dämpfe besaßen einen eigenthümlichen Geruch und machten darüber gehaltenes, mit Wasser angefeuchtetes rothes Lakmuspapier wieder blau. Diese Reaction verschwand jedoch völlig, nachdem das Papier einige Zeit an der Luft gelegen hatte. Stärker erhitzt und den Rückstand gleichsam zu Asche verbrannt, besaß diese eine gelblich-weiße Farbe, sie wog 12 Mgr.; es waren demnach 17 Mgr. an organischen und Stickstoff enthaltenden Körpern durch Feuer zerstört worden. Diese 12 Mgr. unorganische Körper wurden in demselben kleinen Platintiegel in der Wärme mit ziemlich concentrirter Salzsäure behandelt, um die darin befindliche Alaunerde und das etwa vorhandene Eisenoxyd aufzulösen; die Auflösung war ein wenig gelb; sie wurde durch ein gewogenes Filter filtrirt, damit dieses die ungelöst gebliebene Kieselerde aufnehmen; mit destillirtem Wasser gehörig ausgesüßt, scharf getrocknet und gewogen, fanden sich nach Abzug des Filters 6 Mgr. Ueberschuss, die als Kieselerde zu berechnen sind. Dagegen befanden sich in der sauren Auflösung 2 Mgr. Eisenoxyd und 4 Mgr. Alaunerde.

Da ich mir nun an diesem Tage mehr Schneewasser verschafft hatte, als ich zu eben beschriebener Untersuchung verbrauchte, so versäumte ich nicht, dieses zu einer Untersuchung auf ein etwa vorhandenes Kalisalz zu verwenden. 2 Pfd. des Schneewassers wurden zu diesem Behufe vorher filtrirt, dann in einer Porcellanschale bis auf ein wenig Flüssigkeit eingedampft, der Rest aber in einem kleinen Platintiegel zur völligen Trockne gebracht und dann darin gegöhrt; den hiernach gebliebenen Rückstand zog ich mit destillirtem Wasser aus,



concentrirte die Auflösung etwas durch Eindampfen, goss sie in ein Uhrschildchen und setzte nun eine hinreichende Menge einer Chlorplatin-Auflösung hinzu. Nach einiger Ruhe hatten sich gelbe feinkörnige Krystalle von Chlorplatinalkali am Boden des Uhrschildchens abgesetzt; sie wurden einige Male mit wein- gelhaltigem Wasser abgewaschen und dieses durch Decantiren getrennt. Getrocknet und gewogen, betrug das Gewicht des er- haltenen Niederschlages 14 Mgr. Da nun 100 Gewichtstheile dieses getrockneten Doppelsalzes 19 p. C. reines Kali enthalten, so sind in 3 Pfd. dieses Schneewassers, oder den 14 Mgr. Chlorplatinalkali etwas über  $2\frac{1}{2}$  Mgr. und in 3 Pfd. 4 Mgr. Kali enthalten \*).

Es werden demnach die 86 Mgr. feste Körper, die in den 3 Pfd. untersuchten Aprilschneewassers enthalten waren, bestehen aus:

Kohlensaurer Kalkerde	10 Mgr.
kohlensaurer Talkerde	10 —
Kochsalz	16 —
Gips	10 —
schwefelsaurem Kali	7 —
organischen, Stickstoff enthaltenden Körpern	17 —
Eisenoxyd	2 —
Alaunerde	4 —
Kieselerde	6 —
Verlust (als Humussäure und humussaurem Ammoniak ?)	4 —

86 Mgr.

Nehmen wir nun an, das in einem Jahre in Hinterpom- mern als Schnee, Regen und Thau niederfallende Wasser er- reiche durchschnittlich die Höhe von 3 Fuss, so fallen auf 1 Magd. Morgen jährlich 5,132,160 Pfd. (denn 1 Cb. Zoll destil- lirtens Wassers wiegt nach dem preuss. Normalgewichte  $1\frac{1}{2}$  Loth, der Cb. Fuss 66 Pfd.; die Quadratrthe hat 144 Qua- dratfuss  $\times 3 = 432$  Cb. Fuss  $\times 66 = 28,512$  Pfd.  $\times 180$  Qua- dratruthen (pro Magd. Morgen)  $= 5,132,160$  Pfd.

Da nun in 3 Pfd. in Untersuchung genommene Schneewassers 86 Mgr. feste Körper gefunden sind, so würde hier- nach der Magd. Morgen 282 Pfd. erhalten, bei welcher Rech-

\*) Es ist zu bedauern, dass der Verfasser nicht auch auf das Vorkommen von kohlensaurem Ammoniak im Schneewasser Rücksicht genommen hat.

nung wir freilich voraussetzen, dass auch alles Schnee- oder Regenwasser in den Boden zieht, und zugleich annehmen, das Regen- oder Schneewasser enthalte das ganze Jahr hindurch dieselbe Menge fester Körper, als diese Untersuchung ergeben hat (denn  $5,132,160:3=1,710,720$ ; diess, mit 86 Mgr. multiplicirt, giebt 282 Pfd.).

Die einzelnen festen Körper, die dann jeder Magd. Morgen jährlich durch das Regen- und Schneewasser erhalte, würden sein:

Kohlensaure Kalkerde	33 Pfd.
kohlensaure Talkerde	33 —
Kochsalz	52½ —
Gips	33 —
schwefelsaures Kali	23 —
organische, Stickstoff enthaltende Körper	55½ —
Eisenoxyd	6½ —
Alaunerde	13 —
Kieselerde	19½ —
Verlust (für Humussäure und humussaures Ammoniak)	13 —
	282 Pfd.

Aus diesem Versuche geht hervor:

1) dass der Boden durch Ruhe verbessert werden muss, indem er jährlich, wie wir weiter unten sehen werden, sowohl durch das Schnee- als Regenwasser mit Körpern versehen wird, die den Pflanzen zur Nahrung gereichen;

2) dass Pflanzen auf Bodenarten, in denen die genaueste chemische Untersuchung weder Kalk, noch Talk, Kochsalz oder Gips etc. gefunden, diese Mineralien dennoch durch das niederfallende Wasser erhalten können. Wir finden diese Körper aber wohl deshalb nicht in dem Boden, weil sie grösstentheils sogleich von den auf demselben wachsenden Pflanzen verzehrt werden;

3) dass es nicht gleichgültig sein kann, ob der Boden bis zu der Tiefe von 3—4 Fuss einen durchlassenden oder undurchlassenden Untergrund besitzt; im ersten Falle könnte dann das im Regen- und Schneewasser befindliche Kochsalz und der Gips von dem Untergrunde eingesogen, später, bei lange anhaltender trockner Witterung durch die Haarröhrchenkraft in

die Oberfläche gelangen \*), während auf undurchlassendem Untergrunde diese Körper bei anhaltendem Regen oder nach dem Schmelzen von hochliegendem Schnee fortgeführt und demnach der Boden von diesen Körpern nicht den ganzen Nutzen haben würde.

Ich werde nun die Resultate der einzelnen Monate folgen lassen.

Jahr.	Monat.	Kohlensäurekalk-erde.	Kohlensäure Talkerde.	Kochsalz.	Gips.	Eisenoxyd.	Alaunerde.	Kieselerde.	Organische, Stickstoff enthaltende Körper.	Kali (als kohlen-saures berechnet)	Verlust (Kohlens., Kali, Ammon- und Humussäure).	Summe d. gefund-festen Körper.
		Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.
1840	März	113	95 $\frac{1}{2}$	125 $\frac{1}{2}$	60	9	9	12	72	78	51	625
—	—	44 $\frac{1}{4}$	36	18	44 $\frac{1}{2}$	6	8	48	24	—	4	233
1841	April	30	30	47	30	6	12	18	51	27	6	257
—	—	27	18	71 $\frac{1}{2}$	36	18	18	27	44 $\frac{1}{2}$	—	9	269
1840	Mai	30 $\frac{1}{2}$	14 $\frac{1}{2}$	26 $\frac{1}{2}$	23 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	14 $\frac{1}{2}$	23 $\frac{1}{2}$	14 $\frac{1}{2}$	—	5	161
—	—	26 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$	18	22 $\frac{1}{2}$	9	13	27	27	—	4 $\frac{1}{2}$	170
—	Juni	31 $\frac{1}{2}$	18	22 $\frac{1}{2}$	18	9	9	13	22 $\frac{1}{2}$	—	9	152
—	—	49	36 $\frac{1}{2}$	18	22 $\frac{1}{2}$	13 $\frac{1}{2}$	13 $\frac{1}{2}$	31 $\frac{1}{2}$	27	—	4 $\frac{1}{2}$	216
—	Juli	29 $\frac{1}{2}$	21	12	18	29 $\frac{1}{2}$	15	51	21	6	—	203
—	—	36	26 $\frac{1}{2}$	18	18	26 $\frac{1}{2}$	36	63	90	—	9	323
—	Aug.	13 $\frac{1}{2}$	9	4 $\frac{1}{2}$	9	4 $\frac{1}{2}$	9	13 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$	—	4	89 $\frac{1}{2}$
—	Sept.	17 $\frac{3}{4}$	24	12	22	9	15 $\frac{1}{2}$	35 $\frac{3}{4}$	26 $\frac{1}{2}$	—	9	173 $\frac{1}{2}$
—	—	12	9	10 $\frac{1}{2}$	12	4	3	12	6	4 $\frac{1}{2}$	—	72
—	Octbr.	13 $\frac{1}{2}$	13 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	9	13 $\frac{1}{2}$	18	—	4	121
—	—	8 $\frac{3}{4}$	5 $\frac{3}{4}$	5 $\frac{3}{4}$	8 $\frac{3}{4}$	5 $\frac{3}{4}$	6	6	17 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	—	65 $\frac{1}{2}$
—	Novbr.	15	9	18	15	6	9	21	36	6 $\frac{1}{2}$	2	137 $\frac{1}{2}$
—	Decbr.	11 $\frac{3}{4}$	14 $\frac{3}{4}$	23 $\frac{3}{4}$	20 $\frac{3}{4}$	5 $\frac{3}{4}$	2 $\frac{3}{4}$	9	41 $\frac{3}{4}$	4 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{3}{4}$	140
1841	Januar	27	18	22 $\frac{1}{2}$	18	13 $\frac{1}{2}$	18	22 $\frac{1}{2}$	27	2	2	170 $\frac{1}{2}$
—	Febr.	31 $\frac{1}{2}$	18	22 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$	27	76	13	1 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	242
—	—	66	—	128 $\frac{1}{2}$	48	6	12	18	116 $\frac{1}{2}$	51	—	497
Summa		634 $\frac{1}{2}$	490 $\frac{1}{2}$	647 $\frac{1}{2}$	493 $\frac{1}{2}$	216 $\frac{1}{2}$	259 $\frac{1}{4}$	541 $\frac{1}{4}$	718 $\frac{1}{4}$	—	—	4318 $\frac{1}{4}$
Dividirt durch die Anzahl der Untersuchungen = 20, folglich durchschnittlich		31 $\frac{7}{10}$	24 $\frac{1}{2}$	32 $\frac{7}{20}$	24 $\frac{13}{20}$	10 $\frac{1}{5}$	13	27	35 $\frac{9}{10}$	—	—	215 $\frac{1}{10}$

\*) Dass dieses wirklich geschieht, davon überzeugete ich mich vor 4 Jahren durch die chemische Untersuchung einer Ackerkrume, in der ich, als es einige Zeit vorher geregnet hatte, keinen Gips fand, während ich ein anderes Mal in derselben Ackerkrume (von einem te aus dem Versuchsgarten zu Braunschweig), nachdem etwa

## XVII.

*Chemische Untersuchung des Moschus artificialis und eines neuen, im rectificirten Bernsteinöl aufgefundenen Oeles (Succin-Eupion).*

Von

Dr. L. ELSNER.

Marggraf war es bekanntlich, der die Entdeckung machte, dass beim Vermischen von etwa 3 Th. rauchender Salpetersäure und 1 Th. rectificirtem Bernsteinöl sich ein eigenthümliches, nach *Moschus* riechendes Harz bilde, welches so lange mit frischem Wasser ausgewaschen wurde, bis letzteres nicht mehr sauer reagirte \*).

Meyer küngnete später den bisamähnlichen Geruch dieses künstlichen Harzes \*\*); — es war aber mittelst einer aus gleichen Theilen Wasser gemischten Salpetersäure dargestellt worden. Wiegand in seiner *Geschichte des Wachstums und der Erfindungen in der Chemie etc. 1792. B. II. S. 336* meint, dass, wenn das so erhaltene Harz nicht den bisamähnlichen Geruch gezeigt habe, es darin vielleicht möge gelegen haben, dass man verdünnte Salpetersäure zu dessen Darstellung anwandte und nicht rauchende, wie Marggraf vorgeschrieben. Ich werde aber im Verlaufe dieser Abhandlung zeigen, dass der Grund mit weit grösserer Wahrscheinlichkeit ein ganz anderer ist, wenn der Geruch nach Moschus ein Mal mehr als ein anderes Mal an diesem Harze bemerkbar ist.

Die chemische Untersuchung dieses künstlichen Moschus schien mir interessant genug, um ihr meine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, da, wie aus der Bereitung dieses Harzes hervorgeht, dasselbe sich an diejenige grosse Anzahl von organischen Substanzen anreihen muss, welche in neuerer Zeit

---

14 Tage lang warmes und trockenes Wetter gewesen war, bei einer Tiefe von 6—8 Zoll (wie früher) eine nicht unbedeutende Menge Gips fand, ohne dass dieses Beet zur Zeit im geringsten gedüngt worden war.

\*) Marggraf, chem. Schriften. I. 260—262.

\*\*\*) Chem. Ann. II. 23. 36. 107—119.

durch ähnliche Behandlung organischer Stoffe mit Salpetersäure erhalten worden sind, und welche eine reichhaltige Quelle theoretischer Speculationen geworden sind. — Noch erschien mir die Untersuchung des künstlichen Moschus auch in Beziehung auf die Zusammensetzung des *Ol. succini rectificati* wichtig genug, da ebenfalls über letztere so gut wie nichts bekannt ist. Von diesen beiden Gesichtspuncten ausgehend, habe ich die oben angedeutete Untersuchung unternommen und ich werde die Resultate derselben in folgenden Mittheilungen veröffentlichen.

Der künstliche Moschus wurde auf die Weise bereitet, dass in 3 Th. rauchende Salpetersäure, welche in einer Porcellanschale sich befand, nach und nach in kleinen Portionen 1 Th. *Ol. succini rectificatum* eingetragen wurde, wobei jedoch jede Erwärmung der Salpetersäure sorgfältig zu vermeiden ist, weil sonst sehr leicht der Fall eintritt, dass die Reaction zu energisch wird, wobei das Oel sich entzündet und zugleich das schon gebildete Harz bis zur porösen, lockeren glänzenden Kohle verbrannt. — Das erhaltene Harz wurde mit Wasser so lange angewaschen, bis es keine Spur Säure mehr enthält, es wurde jetzt im Wasserbade bis zur steifen Extractconsistenz eingedampft. — Schon bei der Oxydation des Oeles durch die rauchende Salpetersäure war der Geruch nach Moschus unmerkbar, welchen auch das mit Wasser völlig ausgewaschene Harz besaß. — Das im Wasserbade eingedampfte Harz hatte folgende Eigenschaften. Consistenz: die eines steifen Extracts; Farbe: dunkelrothbraun, in dünnen Fäden klar, durchsichtig, hyacinthroth; leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen; die alkoholigen Lösungen reagiren röhend auf blaues Laktuspapier. Dieselben werden durch Zusatz von Wasser milchig trübe; Geruch: in grösseren Mengen harnsteinkolophenähnlich, im verdünnten, besonders im aufgelösten Zustande deutlicher moschusartig. Geschmack: brennend, bitter, aromatisch. Mit Aetzkali angerieben, entwickelt es Ammoniak, welches als deutliche Nebel sich zu erkennen giebt, an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstäbchen. Auf Platinblech erhitzt, mit stark russender Flamme verbrennend und eine poröse glänzende Kohle zurücklassend. Die braune alkoholige Lösung des Harzes wurde durch einen Strom Chlorgas und ebenfalls durch schweflige Säure entfärbt (strohgelb), bei der Verdünnung mit Wasser

alkohlig vorband; und ein Harz ausscheidend von unverändertem Moschusgeruch; alkoholige Lösungen von *Moschus artificialis* wurden mit den alkoholigen Lösungen folgender Metallsalze vermischt: mit *Chlorkupfer* (Kupferchlorid) ohne alle wahrnehmbare Veränderung; die zusammengegegossenen Lösungen blieben klar; — mit *Chlorquecksilber*, mit *salpeteraurem Silber*, welche dieselbe Erscheinung zeigten. Eine alkoholige Lösung von essigsäurem Bleioxyd gab, mit der alkoholigen Lösung des Harzes vermischt, einen pulverigen gelbbraunlichen Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse von essigsaurer Bleiauflösung völlig auflöslich war, unlöslich jedoch in einem Ueberschusse der Harzlösung. Um diese Verbindung in grösserer Menge darzustellen, wurde eine concentrirte Lösung des Harzes in Alkohol in eine alkoholige Lösung von essigsäurem Bleioxyd so lange eingegossen, bis der anfangs sich wieder auflösende Niederschlag bleibend erschien; derselbe wurde nun mit Alkohol zuerst im Recherglase und dann auf dem Filter völlig ausgesüsst. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag hatte eine hellbraune Farbe; auf Platinblech erhitzt, fing er an, bei einigen Graden über 190° C. sich zu zersetzen; und unter starker Rotwickelung rother Dämpfe stieg das Thermometer bei einem zu diesem Zwecke besonders unternommenen Versuche sehr rasch über 180° C. — In Wasser suspendirt, wurde diese Bleiverbindung durch einen Strom hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen und dieser verdampft, wobei das braune Harz ohne Spur krystallinischer Structur zurückblieb. — Auch bei freiwilliger Verdampfung der alkoholigen Lösung des Harzes schied es sich zwar in braunen kugeligen Gröppirungen aus, aber krystallinisch fand ich diese nie. Die Analyse der Bleiverbindung ergab folgende Resultate.

0,990 Gr. bei 110° C. getrocknete Bleiverbindung wurden durch Kochen in einer Platinschale mit alkoholigem Ammoniak-Liquor und reiner Schwefelsäure zerlegt, sie gaben:

0,5335 Gr. völlig ausgesüsstes schwefelsaures Bleioxyd =  
0,3924 Bleioxyd.

Auf 100 Th. berechnet, besteht demnach die Verbindung aus:

100	39,640	Bleioxyd,
	60,360	Harz
	<hr/>	
	100,000	

Das nach dieser Analyse berechnete Atomgewicht wäre demnach für das Harz = 2123.

Die Verbrennung der Bleiverbindung wurde mittelst des Messichen Apparates mit Kupferoxyd in einem Strom Sauerstoffgas ausgeführt, wobei ich bemerke, dass diese Analyse sowohl wie die noch weiter unten folgenden von dem Hrn. Dr. Marchand ausgeführt wurden, welcher mit der grössten Zuverlässigkeit und Freundlichkeit bei diesen Untersuchungen mich unterstützte, wofür ich ihm hiermit meinen aufrichtigen Dank öffentlich zu sagen mich verpflichtet fühle.

0,8175 Gr. in einem warmen Luftstrome von 110° C. getrocknete Bleiverbindung gaben:

0,972 Gr. Kohlensäure = 32,41 Kohlenstoff, und

0,214 — Wasser = 2,90 Wasserstoff

in 60,36 Th. des Harzes.

Ferner 0,892 Gr. gaben bei 15° C. und 756 Mm. Barometerstand 34 Cb.C. Stickstoffgas (im Zustande der grössten Feuchtigkeit gemessen) = 31,57 Cb.C. bei 0° C. und 760 Mm. B. = 4,43 Stickstoff in 60,36 Th. des Harzes.

Nach diesen erhaltenen Resultaten besteht daher die Bleiverbindung des Harzes aus:

Kohlenstoff	32,41
Wasserstoff	2,90
Stickstoff	4,43
Sauerstoff	20,62
Bleioxyd	39,64

100,00.

In 39,64 Bleioxyd finden sich 2,91 Sauerstoff, daher ist das Verhältniss des letztern zwischen Basis und Harz 1:7,  $\left(\frac{20,62}{2,91} = 7\right)$  es sind daher 7 At. Sauerstoff in dem untersuchten Harz anzunehmen, und von dieser Voraussetzung ausgehend, besteht die Bleiverbindung, nach Atomen berechnet, aus:

15 At. C	= 1125,00	= 32,34
16 — H	= 99,68	= 2,81
2 — N	= 177,04	= 5,09
7 — O	= 700,00	= 20,13
1 — PbO	= 1394,50	= 39,63

Atgw. der Verbindung = 3496... 100,00;

hiervon das At. PbO abgez. = 1394

bleibt d. Atgw. d. Harzes = 2102.

100 Th. Harz, aus der Bleiverbindung berechnet, bestehen daher aus:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 53,67 \\ \text{H} = 4,79 \\ \text{N} = 7,33 \\ \text{O} = 34,21 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Um eine Einsicht in den Vorgang zu erhalten, welcher bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das *Ol. succini rectific.* stattfindet, wurde auch dieses in die Untersuchung hinzugezogen.

Das zu den Versuchen angewandte Oel war sorgfältig rectificirt worden, hatte eine blassgelbe Farbe, den eigenthümlichen bekannten Geruch, war frei von Schwefelsäure, hatte bei 16°C. ein spec. Gew. von 0,8795 und fulminirte nicht mit Jod, wodurch es nur braun gefärbt wurde; Kalium und Natrium blieben ohne Veränderung mit glänzender Oberfläche in dem Oele liegen; löslich in Aether und Alkohol.

Die mit Kupferoxyd in dem Hess'schen Apparate in Sauerstoffgas unternommene Verbrennung eines über geschmolzenem Chlorcalcium gestandenen und nochmals rectificirten Oeles ergab dessen Zusammensetzung in 100 Th. aus:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 84,00 \\ \text{H} = 8,63 \\ \text{O} = 7,40 \\ \hline 100,03. \end{array}$$

Die Vergleichung mit der Zusammensetzung des in der Bleiverbindung enthaltenen Harzes zeigt deutlich, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das rectificirte Bernsteinöl ein gewisser Antheil Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben ausgeschieden, dagegen Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen werden, wodurch die Bildung des stickstoffhaltigen elektro-negativen Harzes bedingt wird. Ist das *Ol. succini* aus mehreren näheren Bestandtheilen zusammengesetzt, eine Voraussetzung, welche sogar durch die noch weiter unten folgenden Untersuchungen bestätigt wird; so ist freilich der Vorgang nicht so einfach, wie ich ihn so eben bezeichnet habe — aber dennoch bleibt das Gesamt-Resultat der Einwirkung der Salpetersäure auf das Oel immer dasselbe. — Als das *Ol. succini rectificat.*



In einer Glasretorte über der Lampe erhitzt wurde, kam es bei 130° C. in's Kochen, bei 140° C. war es im völligen Sieden; hierbei ging das Oel fast farblos über, der Kochpunct stieg immer höher; bei 260° C. wurde der Rückstand in der Retorte immer zäher, dickflüssiger und nahm eine braune Farbe an, aber noch ging ein farbloses Oel über, auch über 260° C. stieg die Temperatur. Nun wurde die Erwärmung unterbrochen und in der Retorte blieb eine braune dickflüssige Substanz zurück, welche ganz so wie *Colophonium succini* roth und auch gegen Lösungsmittel, wie Aether, Alkohol, ätherische Oele, wie dieses sich verhielt. — Schon diese Unbeständigkeit und Nicht-Constanz des Kochpunctes des Oeles liess die Vermuthung zu, dass letzteres nicht ein einfaches Oel sei, sondern aus mehreren näheren Bestandtheilen bestehen möchte, wie dieses mit allen Producten der trocknen Destillation organischer Körper der Fall ist.

Um das Oel auf andere, in ihm enthaltene nähere Bestandtheile zu untersuchen, wurde es mit seinem gewies 16-20fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure in hohen Cylindergläsern gemischt, wobei, wenn die Vermischung nach und nach geschieht, weder eine Erwärmung noch Bildung von Kohlensäure oder schwefliger Säure bemerkbar ist; — hierbei bildet sich eine dunkelbraune schwere Flüssigkeit, welche sehr häufig an den Wandungen des Glases schön violettrothe Streifungen zeigt, und ist das nöthige Quantum Schwefelsäure zu dem Oel gesetzt worden, so scheidet sich eine deutlich und scharf von der schweren braunen matten Flüssigkeit gesonderte, völlig wasserklare ölarartige Substanz oberhalb ab, welche scharfe Trennung durchaus nicht eher eintritt, bis die zur Scheidung nöthige Menge Schwefelsäure dem Oel zugesetzt worden ist. Man hat daher an dem Erscheinen dieser scharfen Absonderung ein sehr gutes Merkmal für den Zeitpunkt, von welchem an man nicht mehr nöthig hat, Schwefelsäure zum Oel hinzuzusetzen. Das sich absondernde Oel hat nicht mehr den penetranten Geruch des Bernsteinoeles, es riecht vielmehr angenehm — etwa wie reifes Obst — und man denkt unwillkürlich an den sogenannten „blumenhällichen“ Geruch des Eupions. — Diese ölarartige Substanz wurde mittelst einer Pipette von der braunen schweren Flüssigkeit getrennt und mit destillirtem Wasser

ser geschüttelt, wobei sich sehr bald zwei abgesonderte Flüssigkeiten bildeten, eine leichtere wasserklare und eine untere schwerere, weiss, milchig trübe. Beide wurden in einen hohen engen Glaszylinder gegossen und durch eine Pipette von einander getrennt. Die weissstrübe Flüssigkeit wurde abgedampft, sie hinterliess eine weissgraue Substanz, welche etwa bei  $40^{\circ}\text{C}$ . schmolz, stärker erhitzt, mit stark russender Flamme brannte, unlöslich war in kaltem sowohl als auch kochendem Alkohol, unveränderlich bei Erwärmung mit Aetzkalklösung und concentrirter Schwefelsäure, — sich daher wie Paraffin oder ein diesem ähnliches Brandstearin verhielt. — Da sich bei der Behandlung des *Ol. succ. rectific.* etwa nur der achte oder gar nur der zwölfte Theil des angewandten Oeles als das oben angeführte Oel ausscheidet, so stand mir nicht eine solche Quantität von ausgeschiedenem Brandstearin, welches in der ölartigen Flüssigkeit aufgelöst war, zu Gebote, um noch weitere Untersuchungen mit ihm anstellen zu können; sein Vorkommen in dem *Ol. succ. rectific.* ist wenigstens hierdurch bewiesen.

Die von dem Wasser durch eine Pipette abgenommene ölartige Flüssigkeit wurde über geschmolzenes Chlorcalcium gegossen und so lange damit in Berührung stehen gelassen, bis es klar und wasserhell geworden war; hierauf wurde es vorsichtig destillirt, wobei es ganz klar tropfenweise überging; der Kochpunct war nicht beständig, vielmehr stieg er bis über  $280^{\circ}\text{C}$ ., bei welcher Temperatur die Destillation unterbrochen wurde; in der Retorte blieb eine braune harzähnliche Masse zurück. Das spec. Gew. der vorsichtig destillirten Flüssigkeit war bei  $19^{\circ}\text{C}$ . = 0,645, demnach einer der leichtesten Körper.

Das zuletzt übergehende Oel hat schon einen schwachen empyreumatischen Geruch, das zuerst übergehende aber nicht.

Die erhaltene ölartige Flüssigkeit war wasserklar, löste Jod mit rothbrauner Farbe auf, ohne Fulmination, blieb, mit glänzenden Stückchen Kalium in Berührung gebracht, ohne alle Veränderung, selbst beim Erwärmen, machte Fettflecke auf Papier, welche jedoch beim Erwärmen desselben wieder verschwanden, löste sich in Alkohol von  $0,810^{\circ}$  und Schwefeläther, ätherischen und fetten Oelen leicht auf; mit Wasser gemischt, schied es sich in zwei klare Schichten, Wasser und ölartige Substanz;

mit 3 Th. rauchender Salpetersäure vermischt, färbt es sich dunkel braunroth, später klar rothbraun; diese Flüssigkeit wird beim Vermischen mit Wasser milchig trübe und setzt nach einigen Stunden ein gelbes Harz ab, welches *alle* Eigenschaften des sogenannten künstlichen Moschus besitzt, — die alkoholige Auflösung desselben riecht so stark, deutlich und anhaltend nach dem *besten Moschus*, dass meine Kleider *Monate* lang darnach rochen, — der Niederschlag mit essigsauerm Blei hatte *alle* die Eigenschaften, wie ich solche oben näher angegeben habe. Hieraus geht hervor, dass diese ölartige Substanz eigentlich die Ursache zur Bildung des künstlichen Moschus ist. — Da die ölartige Flüssigkeit vieles Aehnliche mit Eupion hat, aber doch auch wieder durch besondere Eigenschaften von letzterem unterschieden ist, so habe ich diesen im *Ol. succ. rectific.* enthaltenen Körper „*Succin-Eupion*“ genannt, und der sogenannte *Moschus artificialis* ist demnach als „*Succin-Eupion-Harz*“ zu bezeichnen.

Um die Zusammensetzung dieses neuen Körpers kennen zu lernen, wurde er im Hess'schen Apparate, wie oben schon erwähnt, im Oxygenstrome mit Kupferoxyd verbrannt. Hierzu wurde ein vorsichtig destillirtes und nochmals mit concentrirter Schwefelsäure behandeltes Oel genommen.

0,177 Gr. gaben bei der Analyse:

0,191 Wasser,

0,549 Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

84,548 Kohlenstoff,

11,983 Wasserstoff,

3,469 Sauerstoff

---

100,000.

Nach Atomverhältnissen berechnet, dürften sich etwa folgende zwei Formeln als passend anführen lassen:

$$C_{32} = 84,58$$

$$H_{54} = 11,89$$

$$O_1 = 3,53$$

---

100,00.

Nimmt man an, dass das Oel aus dem Kohlenwasserstoffe der sauerstofffreien ätherischen Oele und Wasser bestehe, so lässt sich folgende Formel berechnen:

$$C_{35} = 85,02$$

$$H_{58} = 11,74$$

$$O_1 = 3,24$$

---


$$100,00,$$

und seine rationelle Formel würde sich schreiben lassen als:



Die Beschäftigung mit anderen chemischen Untersuchungen erlaubt mir zur Zeit nicht, die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf diese ölarartige Substanz zu studiren. — Das Gesamtergebnis der Untersuchung ist daher folgendes:

1) Der sogenannte *Moschus artificialis* ist als ein stickstoffhaltiges elektro-negatives Harz zu betrachten.

2) Das *Ol. succini rectificatum* ist kein einfaches Oel, sondern besteht aus mehreren näheren Bestandtheilen, unter welchen das Succin-Eupion das bemerkenswerthe ist.

3) Der künstliche Moschus entsteht durch Oxydation des Succin-Eupions mittelst Salpetersäure, und sein richtiger Name ist daher *Succin-Eupion-Harz*. Von einem grössern oder geringern Gehalt an Succin-Eupion im *Ol. succ. rectific.* wird daher auch der mehr oder weniger deutliche Geruch nach Moschus in dem Harze abhängig sein, und hierin dürfte die Beobachtung Meyer's ihren Erklärungsgrund haben.

Betrachtet man schliesslich nochmals die Zusammensetzung des *Ol. succ. rectific.*, so geht deutlich hervor, dass es Bestandtheile enthält, welche im Allgemeinen viel Aehnliches haben mit den Producten der trocknen Destillation von Körpern aus dem Pflanzenreiche, was zum Theil schon vorauszusehen war; jedoch sind die bestimmten unterscheidenden Merkmale vom Eupion nicht unberücksichtigt zu lassen, eben so hatte das Brandstearin nichts Schuppig-Krystallinisches, und, spricht auch das Braun- und Violettrothgefärbtwerden des Oeles bei Vermischung mit concentrirter Schwefelsäure für das Vorhandensein von Kreosot, so ist doch wiederum nicht zu übersehen, dass Kreosot, mit Kalium in Berührung gebracht, zersetzt wird, da doch, wie ich gezeigt habe, Kalium mit *Ol. succ.* gar nicht verändert wird. — Im Holzgeist hat bekanntlich Kane auch schon früher ein eigenthümliches Oel gefunden, und sehr wahrscheinlich ist das riechende Princip in dem *Ol. Rusci* ein dem Succin-Eupion ähnliches Oel. — Mir scheint überhaupt die Annahme

nicht zu gewagt, dass in den Producten der trocknen Destillation der verschiedenen organischen Körper aus dem Pflanzenreiche zwar wohl unter einander ähnliche, aber doch durch bestimmte Merkmale unterschiedene Producte gewonnen werden, wodurch auch von diesem Gesichtspuncte aus wieder ein weites Feld für fernere Untersuchungen eröffnet wird.

## XVIII.

### *Nachträgliche Bemerkung über die blaue und grüne Färbung der künstlichen Ultramarine.*

Von

Dr. L. ELSNER.

Ich habe vor kurzer Zeit in dem XXIV. Bande, S. 385—397 dies. Journ. gezeigt, welches der Grund der blauen und grünen Färbung der künstlichen, im Handel vorkommenden Ultramarine sei. Seit Bekanntwerdung dieser Untersuchung theilte mir auch Hr. Dr. Rammelsberg mit, dass ebenfalls bei Untersuchung künstlicher Ultramarine in seinem Laboratorio die Beobachtung gemacht worden sei, dass die durch Salzsäure ausgeschiedene Kieselerde noch Schwefel enthalten habe, welcher sich deutlich durch Wegbrennen mit blauer Flamme beim Glühen der Kieselerde zu erkennen gegeben habe. Es scheint daher bei der chemischen Untersuchung der Ultramarine durchaus nöthig zu sein, dass mit einer und derselben Sorte zwei Analysen unternommen werden müssen, um den Schwefelgehalt darin richtig zu bestimmen, nämlich einmal den Totalschwefelgehalt durch Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure und das andere Mal durch Erhitzen mit Salzsäure, um auf diese Weise denjenigen Antheil Schwefel zu bestimmen, der sich als Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so wie ich es in der oben angeführten Untersuchung gethan habe.

Um alle möglichen Zweifel zu beseitigen, die etwa noch stattfinden könnten, ob wohl auch der geringe Schwefelgehalt, wie ich gezeigt und behauptet habe, der Grund der blauen und grünen Färbung in den Ultramarinen sein möchte,

erlaube ich mir noch folgende Beobachtung bekannt zu machen, welche mir Hr. Krassler, Kaufmann und technischer Chemiker hierselbst, gütig mitgetheilt hat.

Hr. Krassler hat die Versuche im *Kleinen* sowohl wie im *Grossen* in seinem Laboratorio anstellen lassen und die einzelnen, zu der Darstellung der Ultramarine erforderlichen Substanzen in den verschiedensten Formen, wie sie theils im Handel, theils in der Natur vorkommen, dazu verwandt, aber *jedes Mal* und *immer* gefunden, dass die *Anwesenheit des Eisens* *durchaus nöthig war*, um einen *blauen oder grünen Ultramarin* zu erzeugen.

Es wurde in *grösseren* Menge-Verhältnissen eine Mischung gemacht von 100 Th. *eisenfreiem* kieselerdehaltigem Thon, 200 Th. trockner Soda und 100 Th. Schwefel; diese Substanzen, innig gemengt, gaben nach dem Glühen nur eine *gelbliche* Masse. — Wurde dieser Masse aber Eisen (als Schwefeleisen oder sonst ein schwefelsaures Eisensalz) zugesetzt, so entstand nach Maassgabe des Zusatzes und der Temperatur, welche beim Glühen angewandt wurde, eine *schwarze, grüne und blaue* Färbung; ja schon durch diese Versuche wurden ganz *leidliche* Farbennüancen erhalten.

Diese Versuche zeigen aber im *Grossen ganz dasselbe*, was mir meine im *Kleinen* ausgeführten Versuche gezeigt hatten, und sie dienen nur zur Bestätigung dessen, was ich in der oben citirten Abhandlung ausgesprochen habe. Noch will ich hier anführen, dass ich auch eine im Handel unter dem Namen „*rother Ultramarin*“ vorkommende Farbe untersucht habe, in welcher ich nichts weiter fand als Thonerde, Kieselerde, Natron und Eisenoxyd, wodurch die fleischrothe Farbe hervorgebracht wird; wahrscheinlich sind zur Hervorbringung dieses *rothen Ultramarins* die *Ingredienzen* mit schwefelsaurer Eisenoxyd- oder Oxydlösung angerührt und *durchgeglüht* worden, wodurch die *rothe* Farbe durch die Bildung des Eisenoxyds hervorgerufen wird. Uebrigens ist keine Spur Schwefel darin enthalten, daher der Name *rother Ultramarin*, wenn man den letztern auf die Schwefelverbindungen bezieht, gar nicht passend; auch ist die fleischrothe Farbe gar nicht frisch und feurig, daher sie wohl wenig verlangt werden wird.

Unter dem Namen „*Gelbin*“ ist hier eine gelbe Farbe in

Anregung gekommen; sie ist aber nichts weiter als der gelbe Ultramarin, den ich auch früher schon untersucht hatte, wie ich in meiner frühern Abhandlung angeführt habe, und der nichts weiter als chromsaures Baryt ist. Aber auch diese Farbe dürfte wenig Anklang finden, da sie nachdunkelt und schon nach einem Jahre im Dunkeln sowohl wie im Lichte ihre ursprüngliche gelbe Färbung verliert.

## XIX.

### *Untersuchungen über die metallischen Säuren.*

Von

E. FRÉMY.

(*Compt. rend. Mars 1842. p. 442.*)

Bei einer allgemeinen Prüfung, der ich die metallischen Säuren unterwarf, fand ich neue Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff und gewann neue Salze, die durch ihre schöne Krystallform bemerkenswerth sind. Man kann die metallischen Säuren in 2 Classen eintheilen: in die erste Classe stellen sich die, welche durch unmittelbare Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff entstehen und die in der Kälte sich in Alkalien auflösen; in die zweite kommen die Säuren, die sich bilden, wenn ein Metalloxyd gleichzeitig dem Einflusse eines Alkali's und eines oxydirenden Körpers ausgesetzt ist.

Die Metallsäuren, die in dieser zweifachen Weise erzeugt werden, zeigen in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die ersteren sind meistens sehr beständig und können mit den Basen bestimmte schön krystallisirte Salze bilden, die anderen dagegen sind leicht zu zersetzen und verlieren einen Theil ihres Sauerstoffes bei sehr schwachen Einwirkungen. Um ein Beispiel von den Säuren der ersten Classe zu geben, wähle ich die höchste Vertheilungsstufe von Zinn und Sauerstoff, die den Namen *Zinnsäure* erhalten hat, und um die zweite Verbindungsreihe zu charakterisiren, habe ich eine neue Verbindung von Eisen und Sauerstoff, die *Eisensäure*, studirt.

Dadurch, dass ich als Beispiele solche metallische Säuren

nahm, welche wichtigen Metallen angehören; wollte ich andeuten, dass ähnliche Verbindungen für die weniger bekannten Metalle sich auch finden. Mit der Untersuchung der Eisensäure habe ich den Anfang gemacht. In meinem Berichte setze ich zuerst weitläufig die einzelnen Verfahrensorten auseinander, die ich anwandte, um eisensaure Salze zu bereiten; Ich zeige, dass man Verbindungen der Eisensäure mit den Basen auf trockenem und auf nassem Wege erhalten kann. Die Prozesse auf trockenem Wege kommen alle darauf hinaus, dass man Kaliumsuperoxyd mit Eisenoxyd glüht, und zwar in einem Gefässe, das auf das eisensaure Salz keine Einwirkung ausübt. Das Verfahren, durch welches man am leichtesten eisensaures Kali gewinnt, besteht darin, dass man auf Kleefelspäne, die man vorher zum Rothglühen erhitzt hat, getrockneten und gepulverten Salpeterschüttet, wobei man 5 Gr. Eisen und 10 Gr. Salpeter anwenden muss; dadurch erhält man eine röthliche Masse, welche grosse Mengen von eisensaurem Kali enthält.

Auf nassem Wege habe ich eisensaures Kali bereitet; indem ich Gebrauch von den schönen Versuchen machte, die Hr. Berthier über die Einwirkung angestellt hat, welche das Chlor auf Metallsäuren ausübt. Wenn ich einen Strom von Chlor in sehr concentrirte Kalilauge leitete, welche Eisenoxydhydrat in Suspension enthielt, so erhielt ich eisensaures Kali auf nassem Wege. Ich gehe bei dieser Gelegenheit in einige Einzelheiten über die Einwirkung des Chlors auf sehr concentrirte Kalilauge ein. Ich zeige, dass in diesem Falle sich nicht chloresäures Kali und Chlorkalium bilden, wie man gemeinhin annimmt, sondern vielmehr eine eigenthümliche Verbindung, der ich den Namen *gechlortes Kali* gebe, welche im Stande ist, durch eine geringe Temperaturerhöhung sich in Chlorkalium, Sauerstoff und Kali zu zersetzen; es ist ein Körper, der bei seiner Einwirkung auf Eisenoxydhydrat dasselbe in eisensaures Kali verwandelt. In meinem Berichte verweile ich bei den Vortheilen, die das gechlorte Kali zur Darstellung neuer Verbindungen der metallischen Säuren mit den Basen gewährt kann. Ich citire einige Anwendungen und beweise z. B., dass Kupferoxyd unter dem Einflusse des gechlorten Kali's sich in eine Verbindung des Kali's mit einer neuen Metallsäure verändert, welche ich *Kupfersäure* genannt habe.



Aber es war nicht mein Zweck, die Einwirkung, welche Chlor auf die Alkalien ausübt, speciell zu studiren; dies ist eine Frage, deren Lösung mit Recht den Chemikern zukommt, die in neuester Zeit über diesen Theil der Wissenschaft so interessante Denkschriften veröffentlicht haben.

Ich gehe darauf zur Prüfung der Eigenschaften eisensaurer Salze über; ich beweise, dass Wärme, Anwesenheit organischer Stoffe, fein-vertheilter Körper die eisensauren Salze zersetzen kann, und ich stelle diese Reactionen mit denjenigen zusammen, welche das oxydirte Wasser unter denselben Umständen zeigt. Ich gebe die Zusammensetzung der Eisensäure, welche durch die Formel  $\text{FeO}_3$  ausgedrückt wird, so dass diese Säure ihren Platz neben den Säuren des Chroms, Mangans, Schwefels u. s. w. einnimmt. Ich zeige durch Analysen, dass die auf nassem und auf trockenem Wege gewonnenen eisensauren Salze genau dieselbe Zusammensetzung haben, dass aber letztere oft mit salpetrigen Salzen vermischt sind, die im Augenblicke der Zersetzung der eisensauren Salze eine gewisse Quantität Sauerstoff absorbiren, um sich in salpetersaure Salze zu verwandeln. Endlich theile ich noch alle Versuche mit, die ich anstellte, theils um eine noch höher oxydirte Säure als die Eisensäure, theils um eine dem Mangansuperoxyd und dem Zweifach-Schwefel Eisen entsprechende Oxydationsstufe zu erhalten. Dann spreche ich von der Einwirkung, welche Baryumsuperoxyd auf Eisenoxyd ausübt, und zeige, dass in diesem Falle sich eine zwischen Eisenoxyd und Eisensäure intermediäre Oxydationsstufe des Eisens zu bilden scheint. Das sind die verschiedenen Fragen, welche ich in dem ersten Theile meines Berichtes behandelt habe; der zweite Theil ist einer Untersuchung der Zinnsäure gewidmet.

Ich beginne mit einer Erinnerung an die verschiedenen Arbeiten, die über diese Säure veröffentlicht sind, und verweile besonders bei den bemerkenswerthen Versuchen, die wir Berzelius verdanken, und den richtigen Betrachtungen, die Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit anstellte. Ausserdem spreche ich von einer Notiz, die Graham in Liebig's Journal hat einrücken lassen, um die Modificationen der Zinnsäure, welche Berzelius angegeben hatte, zu erklären. Die ersten Versuche, welche ich über Zinnsäure anstellte, hatten zum Zweck,

die wahre Stelle zu ermitteln, welche diese Säure unter den Verbindungen einnimmt; denn die Meinung der Chemiker ist noch darüber getheilt, ob man diese Verbindung als Säure oder als Basis betrachten soll, oder ob sie abwechselnd die Rolle einer Säure und einer Basis spielen kann. Diese sind die Fragen, denen ich oblag.

Alle Proben, die ich mit der Zinnsäure anstellte, haben mir bewiesen, dass diese Säure in keinem Falle als eine Basis betrachtet werden kann. Gewinnt man sie z. B. aus Zinnchlorid, indem man diesen Körper durch ein unlösliches Carbonat zersetzt, so schlägt man eine Säure nieder, die ganz entschiedene saure Eigenschaften zeigt, ja sogar in diesem Falle auch die Lakmuspflanze zu röthen vermag. Zinnchlorid, mit kohlensäurem Kali behandelt, schlägt nicht Zinnsäure, sondern zinn-saures Kali nieder, welches unter diesen Umständen unlöslich wird.

Weiter beweise ich durch eine Prüfung der Verbindungen von Zinnsäure mit den Säuren, dass diese Verbindungen nicht als Salze von Zinnoxid betrachtet werden müssen, sondern als Verbindungen von Zinnsäure mit den Säuren; es ist bekannt, dass die Chemie zahlreiche Beispiele von Säuren aufstellt, die sich unter einander verbinden und Doppelsäuren bilden. Zum Schlusse erinnere ich noch an die entscheidenden Versuche des Hrn. Chevreul. Hr. Chevreul hat bewiesen, dass, wenn man die Zinnsäure mit dem Farbstoffe des Campecheholzes zusammenbringt, sie sich als eine Säure verhält, während die eigentlichen Metalloxyde und auch das Zinnoxidul als Basen reagiren. Die letzte Verbindungsstufe von Zinn und Sauerstoff muss also in jedem Falle als eine Säure betrachtet werden.

Nach der Prüfung dieses ersten Punctes der Geschichte der Zinnsäure gehe ich zum Studium der Eigenschaften dieses Körpers über. Die ersten Eigenschaften, welche ich beschreibe, dienen zur Erkenntniss der Ursache der Modificationen, welche die Zinnsäure zeigt. Meine Versuche beweisen, dass die beiden Modificationen der Zinnsäure besondere Säuren bilden; ich habe diesen Säuren verschiedene Namen gegeben. Für die durch Salpetersäure dargestellte Zinnsäure habe ich diesen Namen: halbehaltene und halbe der Säure, die man aus Zinnchlorid

Erstellt, den Namen *Metazinnsäure* (*acide métastannique*) gegeben.

Eine vergleichende Bestimmung der in diesen beiden Säuren enthaltenen Wassermengen ergab, dass die Metazinnsäure mehr Wasser enthielt als die Zinnsäure. Da nun diese Säuren sich nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden, begreift man leicht, dass eine geringe Trocknung schon die Metazinnsäure in Zinnsäure verwandeln kann.

Indem ich nun die geistreichen Ansichten, welche Graham über die Phosphorsäure ausgesprochen hat, auf diese Säuren anwandte, musste ich denken, dass die zinn- und metazinn-sauren Salze nur durch die Menge ihrer Basis von einander verschieden seien. Diess ergab auch die Analyse; denn bezeichnet man die zinnsauren Salze allgemein mit der Formel  $\text{Sn}_2\text{O}_6, \text{MO}$ , so haben die metazinn-sauren Salze die Zusammensetzung  $\text{Sn}_2\text{O}_6, 3\text{MO}$ . Nach der Hypothese, die ich in meinem Berichte weitläufig auseinandersetze, muss also die Zinnsäure als eine einbasige und die Metazinnsäure als eine dreibasige Säure betrachtet werden. Das Verhältniss, das zwischen der Zusammensetzung zinnsaurer und metazinnsaurer Salze obwaltet, wird durch eine merkwürdige, von mir beobachtete Thatsache erklärt, dadurch nämlich, dass, wenn zinnsaure Salze mit überschüssigem Alkali erhitzt werden, sie sich augenblicklich in metazinnsäure verwandeln. Man erhält die zinnsauren Salze, wenn man in der Kälte die durch Salpetersäure bereitete Zinnsäure in Alkalien auflöst. Die metazinnsauren Salze entstehen auf zwei verschiedenen Wegen, 1) wenn man die durch unlösliche Carbonate aus Zinnchlorid gewonnene Metazinnsäure in Alkalien auflöst, 2) wenn man in einem Silber-tiegel Zinnsäure mit einem Ueberschusse von Basis erhitzt. Das metazinnsäure Kali und Natron krystallisiren leicht. Diese Verbindungen stehen den entschiedensten Salzen in nichts nach und bilden vielleicht die schönsten krystallinischen Verbindungen des Zinns.

Das Studium der Zinnsäure liess mich eine Verbindung von Zinn und Sauerstoff entdecken, welche zwischen dem Zinnoxid und der Zinnsäure steht, aber nicht mit dem neuerdings von Fuchs entdeckten Zinnsesquioxid zu verwechseln ist. Diese Verbindung erhält man, wenn man Zinnsäure in der Kälte

## Wagenmann, Meth., d. Essig a. sein. Gehalt zu prüfen. 113

mit Zinnchlorür behandelt. Die Säure nimmt augenblicklich eine schöne orangegelbe Färbung an; in der Auflösung bleibt reine Chlorwasserstoffsäure. Dieser Körper, dessen Eigenschaften ich in meinem Berichte angebe, muss als zinnsaures Zinnoxydul betrachtet werden und entspricht dem molybdänsauren Molybdänoxyd (blauen Molybdänoxyd), dem wolframsauren Wolframoxyd, dem chromsauren Chromoxyd u. s. w. Die Leichtigkeit, mit der sich die Zinnsäure durch Zinnchlorür gelb färbt, kann in vielen Fällen zur Erkenntniss der Säure dienen.

Endlich prüfte ich noch die Zersetzung, welche zinnsaure Salze unter dem Einflusse der Hitze erleiden, dehnte diese Versuche auch auf andere Metallsalze aus und kam zu dem allgemeinen Schlusse, dass gewisse Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoffe nur zu Säuren werden, wenn sie Wasser enthalten; in diesem Falle aber wird das Wasser nicht durch die Basen ausgetrieben, wie bei den anderen Säuren, sondern es tritt mit als constituirender Bestandtheil in das Salz. Hat man durch Hitze das Wasser aus der Metallsäure, wenn sie in ihren Verbindungen befindlich ist, ausgetrieben, so verliert sie die Eigenschaft, sich mit den Basen zu verbinden, und schlägt sich im wasserfreien Zustande nieder.

---

### XX.

#### *Methode, den Essig auf seinen Gehalt zu prüfen.*

Von

Dr. C. WAGENMANN \*).

Als ich im Jahre 1826 die neue Methode entdeckte, eine schwache spiritushaltige Flüssigkeit in Essig zu verwandeln, welche jetzt allgemein unter dem Namen Schnell-Essigbereitung bekannt ist, und meine Methode zur Schnell-Essigbereitung vielfach Anderen zur praktischen Benutzung mittheilte, musste ich natürlich auf ein Mittel bedacht sein, den Essig auf eine für Jeden

---

\*) Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen. Jan. u. Febr. 1842.

## 114 **Wagenmann, Meth., d. Essigh. sein. Gehalt zu prüfen.**

leicht verständliche und ausführbare Art auf seinen Gehalt zu prüfen, da von der genauen Kenntniss des jedesmaligen Säuregehaltes der richtige Gang der Essigbildung auf den von mir sogenannten Essigbildern und die Beurtheilung der richtig ausgeführten Operationen abhängig war.

Die bis dahin angewandte Methode, den Essig durch Neutralisation mit reinem kohlen-saurem Kali zu prüfen, war wegen der Unmöglichkeit, dieses Salz in vollkommen trockenem und reinem Zustande zu bekommen und unverändert zu erhalten, vollkommen unpraktisch, abgesehen von der Umständlichkeit der Untersuchung und dem Bedürfnisse genauer Wagen und Gewichte dazu. Da man jedoch allgemein gewöhnt war, als Maassstab des Säuregehaltes des Essigs die Anzahl Gran von reinem kohlen-saurem Kali, welche zur Neutralisation einer Unze (2 Loth) desselben erforderlich waren, zu benutzen, so wollte ich zugleich meine verbesserte Prüfungsmethode mit dem in ganz Deutschland eingeführten Gebrauch in Einklang bringen, der mir selbst durch meine als Apotheker verlebten Jahre zur Gewohnheit geworden war.

Da schon die Kohlensäure des kohlen-sauren Kali's oder des kohlen-sauren Natrons, dessen man sich in Frankreich allgemein mit nicht geringerer Unbequemlichkeit und Unsicherheit bedient, diese Salze ganz ungeeignet macht, so nahm ich meine Zuflucht zu einer Auflösung von Aetzkali, welches ich jedoch bereits vom Jahre 1827 an mit Aetzammoniak vertauschte. — Es kam nun darauf an, sich auf eine für jeden Ungeübten leichte Weise eine Probedüssigkeit zu erzeugen, welche einer gewissen Anzahl von Granen kohlen-sauren Kali's auf 1 Maass von dem Volumen einer Unze Wasser entsprach. Um diesem zu genügen, verschaffte ich mir zuerst eine Normalsäure, welche keiner Veränderung durch die Zeit unterworfen ist und überdies leicht an jedem Orte gleichmässig bereitet werden kann. Ich vermischte nämlich 2 Th. concentrirte (wässre englische) Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. mit 33 Gewichtsth. Wasser und erhielt dadurch eine verdünnte Schwefelsäure, wovon 1 Unzenmaass 40 Gran reines kohlen-saures Kali sättigen musste. Das Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure mit 33 Th. Wasser bekommt nämlich ein spec. Gew. von 1,036, mithin nehmen die 35 Ge-

## Wagenmann, Meth., d. Essig a. sein. Gehalt zu prüfen. 113

wichtsth. einen Raum von  $\frac{35}{1,036} = 33,8$  Th. destillirten Was-

sers ein. 1 Th. Schwefelsäure ist in einem Raume enthalten, den 16,9 Th. Wasser einnehmen. Nimmt man nun das Mischungsgewicht der Schwefelsäure zu 49, so wird dasselbe für einen Raumtheil der verdünnten Säure  $16,9 \times 49 = 828$ , welches ziemlich genau dem 12fachen Mischungsgewicht des reinen kohlensauren Kali's  $= 69,2 \times 12 = 830$  entspricht, mithin auf einen Essig passt, der den zwölften Theil seines Gewichtes kohlensaures Kali, also für die Unze  $\frac{480}{12} = 40$  Gr. neutralisirt.

Mein Essigprober ist ein etwa 10 Zoll langes Glasrohr von  $\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser, unten zugeblasen, oben offen. Etwa 3 Z. von unten ist ein Theilstrich mit 0 bezeichnet. Ein zweiter, dem untern Raume bis 0 vollkommen gleicher Raum wird gleichfalls durch einen Theilstrich begrenzt und mit 40 bezeichnet. Der Raum zwischen 0 und 40 wird in 40 gleich grosse, von 1 bis 40 bezeichnete Abtheilungen eingetheilt und diesen Abtheilungen vollkommen gleiche über 40 hinaus bis 60 oder mehr hinzugefügt und mit fortlaufenden Zahlen bezeichnet.

Um nun die Probeflüssigkeit aus Aetzammoniak zu bereiten, verfährt man auf folgende Weise: Man nimmt eine beliebige Quantität Aetzammoniak, prüft es in Ermangelung eines andern Instruments mit dem Alkoholometer und bemerkt die Procente, welche es an demselben zeigt. Nun nimmt man 7 Maassth. Aetzammoniak und setzt so viele Maassth. Wasser zu, als die gefundene Procentenzahl die Zahl 7 übersteigt. Zeigt z. B. das Ammoniak 30 p. C., so werden 7 Maassth. Aetzammoniak mit 23 Maassth. Wasser vermischt. Hierdurch erhält man eine Flüssigkeit, welche jedenfalls stärker ist als die gewünschte Probeflüssigkeit. Man gießt nun in den Essigprober von der Probensäure bis 0 und von der verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit bis 30, wirft ein kleines quadratisches Blättchen Lakmuspapier hinein und schüttelt, indem man die Mündung des Essigprobers mit dem Daumen fest zuhält, einige Zeit gut um. Ist das Lakmuspapier noch roth, so setzt man unter jedesmaligem Umschütteln so lange kleine Quantitäten von der verdünnten Aetzammoniak-Flüssigkeit zu, bis das Lakmuspapier lila oder schwach violett gefärbt erscheint. Man sieht nun an der

## 116 Wagenmann, Meth., d. Essig a. sein. Gehalt zu prüfen.

Scala, wie viele Maasstheile von der Ammoniak-Flüssigkeit verbraucht sind. Gesetzt, es wären 36 Th. verbraucht, so sieht man leicht, dass, um die Probeflüssigkeit zu erhalten, wovon 40 Th. die bis 0 enthaltene Probesäure neutralisiren sollen, 36 Th. des verdünnten Aetzammoniaks in einen Raum von 40 Th. ausgedehnt werden, mithin auf 36 Maasse noch 4 Maasse Wasser zugesetzt werden müssen, und allgemein auf so viel Maasse Aetzammoniak, als die Scala angiebt, so viel Maasse Wasser, als an 40 fehlen.

Man macht nun die Probe von Neuem, indem man wieder den Essigprober bis 0 mit Probesäure füllt und mit der annäherungsweise richtigen Probeflüssigkeit neutralisirt. Man findet dieselbe entweder jetzt genau richtig, oder, wenn die Messungen nicht mit aller Genauigkeit gemacht wurden, um eine Kleinigkeit differirend, welchem man durch einen entsprechenden Zusatz von Wasser oder Aetzammoniak abhelfen kann. Auf diese Weise bedarf man bei Bereitung der Probeflüssigkeit, wenn man nur richtige Probesäure hat, keines andern Instruments als des Essigprobers selbst, und die Genauigkeit ist so gross, als man überhaupt mit diesem Instrumente erreichen kann und bezweckt.

Die Prüfung des Essigs selbst ist nun einfach die, dass man den Essigprober bis 0 mit dem zu prüfenden Essig füllt und mit der Probeflüssigkeit neutralisirt, bis ein hineingeworfenes Stückchen Lakmuspapier lila oder schwach violett gefärbt erscheint. Die an der Scala befindliche Zahl, bis zu welcher die Flüssigkeit nach der Neutralisation reicht, giebt unmittelbar die Grane reinen kohlensauren Kali's an, welche eine Unze des probirten Essigs genau neutralisiren würden.

Ohne der umfassendern Arbeit des Hrn. Prof. Dr. Otto \*) über diesen Gegenstand ihre Verdiensteschmälern zu wollen, so finde ich dennoch weder die von ihm angegebene Methode, die Probeflüssigkeit zu bestimmen, noch die Bestimmung des Essigs nach Procenten des Gehaltes an reiner Essigsäure, so folgerichtig als auch ist, für den allgemeinen Gebrauch geeignet, da einmal

\*) S. dessen Abhandlung in Erdmann's Journ. f. techn. Ch. XV. 159, oder, dessen Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, 1838. S. 369.

nicht jedem Essigfabricanten die Mittel zu Gebote stehen, das spec. Gew. des Aetzammoniaks bis auf die dritte und vierte Decimalstelle genau zu bestimmen, zweitens aber, wie bereits erwähnt, es bis jetzt noch allgemein üblich ist, den Gehalt des Essigs nach seiner Eigenschaft zu bestimmen, reines kohlen-saures Kali zu neutralisiren. Ich glaube daher, so häufig ich auch meine Vorschrift zur Prüfung des Essigs mitgetheilt habe, dennoch Vielen, die sie nicht kennen, durch öffentliche Mittheilung derselben nützlich sein zu können.

## XXI.

### *Einfache Darstellungsweise von chemis reinem Kali und Natron.*

Von

Dr. F. SCHUBERT in Würzburg.

Die jetzige so billige Bereitungsart des Aetz<sup>191</sup>baryts durch Zersetzung des Schwefelbaryums mittelst Kupferasche gestaltet es, sich desselben zu bedienen, um schnell und billig chemisch reines Kali und Natron zu bereiten.

Man löst so lange Krystalle von neutralem schwefelsaurem Kali oder verwittertes schwefelsaures Natron in einer möglichst concentrirten Auflösung von Aetz<sup>191</sup>baryt, bis Chlorbaryum den Ueberschuss des erstern, in einer abfiltrirten Probe erkennen lässt, dann tröpfelt man vorsichtig so lange verdünnte Barytauflösung und dann nöthigenfalls wieder diluirte Lösung des schwefelsauren Alkali's zu, bis weder Schwefelsäure noch Baryt in der Auflösung nachzuweisen ist. Indessen dürfte man eher etwas Baryt als Schwefelsäure in der Auflösung lassen, da dieser beim Abdampfen als kohlen-saurer Baryt niederfällt, es muss aber dann das abgedampfte Alkali wieder aufgelöst, filtrirt und wieder abgedampft werden, wodurch das Präparat freilich auch ziemlich viel Kohlensäure anzieht. Wollte man aber bloß kohlen-saures Alkali haben, so dürfte Baryt immerhin vorwalten, da er sich beim Aussetzen an die Luft oder Einleiten von Kohlensäure leicht abscheiden würde.



Dieses Verfahren scheint mir dann um so gewisser anwendbar, wenn man das Schwefelbaryum nicht im Kleinen bereiten muss, sondern es auf dem Wege des Handels wird erhalten können.

## XXII.

### *Ueber die Identität des Camphokreosots mit dem Carvacrol.*

(Briefl. Mittheil. des Dr. Schweizer in Zürich an Erdmann.)

Vorerst beeile ich mich, eine unrichtige Angabe zu berichtigen, welche durch einen blossen Schreibfehler in meine Abhandlung über das Kümmelöl, d. J. Bd. XXIV, gekommen ist. Das Carvacrol ist nämlich nicht, wie ich Seite 271 angegeben habe, *schwerer*, sondern *leichter* als Wasser.

Claus hat bei der Einwirkung von Jod auf den Campher neben Camphin, Colophen und Camphoresin in geringer Menge einen Körper erhalten, den er wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Kreosot *Camphokreosot* nannte. Die Beschreibung dieses Körpers erinnerte mich sogleich an das Carvacrol, welches ich bei der Einwirkung von Kali, Phosphorsäurehydrat und Jod auf Kümmelöl erhielt; ich machte daher sogleich einige Versuche, um mich mit den Eigenschaften des Camphokreosots bekannt zu machen, welche meine Vermuthung bestätigten, dass das letztere identisch mit dem Carvacrol ist.

Ich liess nach den Angaben von Claus ungefähr gleiche Theile Jod und Campher innig gemengt einige Tage auf einander einwirken und unterwarf hierauf die braune Masse der Destillation, bei welcher ich ganz die Erscheinungen bemerkte, die Claus angegeben hat. Das braune Destillat wurde mit Kalilösung geschüttelt, welche das Jod aufnahm und ziemlich viel von dem Oel ungelöst liess, welches nach Claus grösstentheils aus Camphin besteht. In der klaren Kalilösung sollte nun das Camphokreosot enthalten sein. Ich sättigte dieselbe mit Schwefelsäure, die Flüssigkeit trübte sich und ich erhielt sogleich den ganz eigenthümlichen Geruch des Carvacrols. Bei der Destillation gingen jene stechenden, starkes Husten und Niesen erregenden Dämpfe über, deren Eigenthümlichkeit ich bei

der Destillation von Carvacrol mit Wasser, wenn auch die Menge des erstern noch so gering war, so oft erkannte. Das wässrige Destillat, auf welchem einige Tropfen von dem schwerflüssigen Oele schwammen, hatte vollkommen den eigenthümlichen scharfen Geschmack des Carvacrols. Wer nur ein einziges Mal die Eigenschaften des Carvacrols kennen gelernt hat, wird letzteres selbst in den kleinsten Quantitäten wieder erkennen können. Ohne daher eine directe Analyse von dem Camphokreosot zu besitzen, bin ich doch vollständig überzeugt, dass dasselbe mit dem Carvacrol identisch ist.

Aus meinen Untersuchungen über das Kümmelöl ging hervor, dass letzteres ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes, des Carvens  $C_{10}H_{16}$ , mit einem sauerstoffhaltigen Oel ist, aus welchem letztern durch Zersetzung mittelst Phosphorsäure, Kalihydrat und Jod das Carvacrol  $C_{40}H_{56}O_3$  gebildet wird. Da nun das Carvacrol auch durch Einwirkung von Jod auf Campher entsteht, so ist jener sauerstoffhaltige Körper im Kümmelöl wahrscheinlich eine dem Campher in seiner Zusammensetzung ähnliche Substanz. Die Isolirung derselben ist mir noch nicht gelungen.

### XXIII.

#### *Ueber die Indigverbindungen.*

(Aus einem Schreiben des Freiherrn v. Berzelius an Erdmann vom 8. Mai d. J.)

Ich bin sehr froh, zu erfahren, dass Sie die Idee nicht aufgegeben haben, die verschiedenen Indigschwefelsäuren zu untersuchen. Es knüpft sich in diesem Augenblicke ein größeres Interesse an diese Bestimmung als sonst, wie ich unten zeigen will. In meinem diessjährigen Jahresberichte habe ich mit besonderer Vorliebe Ihre und Laurent's Versuche über die Metamorphosen des Indigblau's bearbeitet und versucht, sie unter einen gemeinsamen wissenschaftlichen Gesichtspunct zusammenzufassen. Alles wird einfach, klar und leichtfasslich, wenn man nur von den metaphysischen Ansichten abweicht und die Verbindungen unter dem Gesichtspuncte der organischen Radicale und ihrer Vereinigungen mit Sauerstoff, Schwefel u. s. v.

auffasst. Ich lege hier ein solches Schema bei, das Sie ohne Weiteres verstehen werden. Zur Erläuterung desselben will ich nur bemerken, dass ich mich genöthigt gefunden habe, dafür eine neue Nomenclatur zu machen, da die Laurent'sche auch als empirische Nomenclatur so ganz verwerflich ist, indem ein einziger Vocallaut den ganzen Unterschied zwischen zwei halbe Zeilen langen Namen ausmacht. Ich lege zur Basis meiner Nomenclatur, dass bei der Bildung von Radicalnamen, wo Stickstoff einen Bestandtheil des Radicals ausmacht, der Name nach einem alten Vorschlage von mir mit *én* endigt, statt mit *yl*, was den nicht stickstoffhaltigen gehört. Zu den Symbolen für diese stickstoffhaltigen Radicale bediene ich mich des griechischen Alphabets, um durch die Formel gleich in die Augen fallen zu lassen, dass man es mit einem solchen Radical zu thun hat. So z. B. betrachte ich das Indigblau als das Oxydul eines Radicals  $C_{16}H_{10}N_2$ , das ich Indén nenne und gleich *Iv* setze. Das Radical  $C_{16}H_{12}N_2$  nenne ich Isatén = *Iσ*. Die abgeleiteten Radicalnamen sind vorschlagsweise aus Inden und dem Namen der Farbe der Verbindung geformt, Rosa, *πυρρός*, *πολιός* etc., z. B. Rosinden, Pyrrinden, Polinden u. s. w.

*Oxyde und Sulfüre.*

	$C_{16}H_{10}N_2 = Iv$	
Indenoxydul	$\ddot{Iv}$	Indigblau,
Indenoxyd	$\overset{\cdot\cdot}{Iv}$	Isatin.
	$C_{16}H_{12}N_2 = I\sigma$	
Isatén oxydul	$\ddot{I\sigma}$	Reducirtes Indigblau,
Isatén oxyduloxydul	$\overset{\cdot\cdot}{I\sigma} ?$	Isatyd E.,
Isatén oxyd	$\overset{\cdot\cdot}{I\sigma}$	Isathyde L.,
Isatén säure	$\overset{\cdot\cdot}{I\sigma}$	Isatinsäure,
Isatén oxydsulfür	$\overset{\cdot\cdot}{I\sigma} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{I\sigma}$	Sulfésathyde L.,
	$3\overset{\cdot\cdot}{I\sigma} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{I\sigma}$	Sulfasathyde L.
	$C_{32}H_{24}N_4 = P\sigma$	
Rosindén oxydul	$\ddot{P\sigma}$	Indin.



Rubindénsture  $\overset{\text{iii}}{P\beta}$  Acide imas-  
tique L.

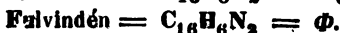


Pollindénoxyd oder Sesquioxyd  $\overset{\text{iii}}{\text{III}}$  Imasatine L.



Xanthindénoxyd  $\overset{\text{iii}}{X\theta}$  Hydrindine L.

*Verbindungen mit Chlor und mit Säuren.*



bas. unterchlorigsaur. Indénsequioxydul  $\overset{\text{iv}}{I} \text{Cl}$  Chlorisatyd,  
Indyl-chlorige Säure  $\overset{\text{iv}}{I} \text{Cl}$  Chlorisatinsäure,  
unterchlorigsaur. Pyrrindénoxydul  $\overset{\text{iv}}{II}q \text{Cl}_2$  Bichlorisatyd,  
salpetersaures Pyrrindénoxydul  $\overset{\text{iv}}{II}q \overset{\text{iii}}{N}$  Nitriindén L.,  
Pyrrindénoxydul-Amid  $\overset{\text{iv}}{II}q \text{NH}_2$  Imésatine L.,  
bas. unterchlorigs. Pyrrindénsequioxydul  $\overset{\text{iv}}{II}q \text{Cl}$  Chlorisatin,  
Pyrrindén-Chlorsäure  $\overset{\text{iv}}{II}q \text{Cl} + \overset{\text{iv}}{\text{Cl}}$  Bichlorisatin-  
säure,  
unterchlorigsaur. Flavindénoxydul  $\overset{\text{iv}}{\Phi} \text{Cl}_2$  Bichlorisatin.

*Alternative Ansichten der Chlorverbindungen.*

Chlorisatin  $C_2\text{Cl} + C_{12}H_6N_2 + 40$ ,  
Chlorisatinsäure  $C_2\text{Cl} + C_{12}H_{10}N_2 + 50$ ,  
Bichlorisatin  $C_2\text{Cl}_2 + C_{12}H_6N_2 + 40$ ,  
Bichlorisatinsäure  $C_2\text{Cl}_2 + C_{12}H_8N_2 + 50$ ,  
Chlorisatyd  $C_2\text{Cl} + C_{12}H_{10}N_2 + 40$ ,  
Bichlorisatyd  $C_2\text{Cl}_2 + C_{12}H_{10}N_2 + 40$ ,  
Chlorindoptensäure  $C_2\text{Cl} + \overset{\text{iv}}{\text{C}}$ ,  
Chloranil  $C_2\text{Cl}_2 + 2\overset{\text{iv}}{\text{C}}$ .

Sie werden in dem Schema zwei Alternativen finden für die Chlorverbindungen. Für die erste spricht die Zusammensetzung von Laurent's Nitriindin, so wie das Feuerphänomen bei den Zersetzungen der chlorisatinsäuren und bichlorisatinsäuren Salze, für die zweite die offenbare Zusammensetzung der Chlorindoptensäure und des Chloranils, so wie die leicht erklärliche Bildung der Chlorisatin- und Bichlorisatinsäure. Man

hat aber keinen Grund, die eine Ansicht der andern vorzuziehen. Es ist nun meine Hoffnung, dass die Zusammensetzung der gelben und rothen Indigschwefelsäure über das wahre Verhältniss Aufschluss geben wird.

Nach Dumas's Analyse ist die Indigschwefelsäure  $C_{16}H_8O\ddot{S}+\ddot{S}H$ , es ist  $H_2O$  herausgetreten. Eine so tiefe Veränderung in der Zusammensetzung des Indigblau's scheint mir doch eine wesentliche Veränderung, in der Farbe und den übrigen Eigenschaften des Indigblau's hervorrufen zu müssen. Diess ist aber nicht der Fall. Wenn man die Säure, in Wasser auflöst, mit Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme sättigt, so wird sie farblos und man bekommt  $C_{16}H_{10}O\ddot{S}+\ddot{S}H$ . Wollte man die Formel folgendermassen schreiben, nach der wahrscheinlichsten Zusammensetzungsart der Benzoëschwefelsäure  $= C_{16}H_6O_2\ddot{S}+\ddot{S}H$ , so hat man in der durch Wasserstoffzusatz gebleichten Säure  $C_{16}H_{10}O_2$ , d. b. Indigblau regenerirt, und doch ist sie farblos. Diess muss doch auf etwas deuten, was uns noch nicht recht klar ist. Wäre Indigblau  $= C_{16}H_8O + H$ , so ist der Paarling in der Indigschwefelsäure eine neutrale, doch durch Basen nicht, wie die Isäthionsäure, zerlegbare Verbindung des unveränderten Indigblau's mit Schwefelsäure, in welcher  $H$  durch  $\ddot{S}$  ausgetauscht worden, und dann ist Alles klar. Es wäre leicht, die Sache darzulegen, wenn das  $H$  in dem Indigblau sich durch andere Körper austauschen liesse, was aber nicht der Fall zu sein scheint. Nun ist aber Isatin ein höheres Oxyd des nämlichen Radicals und muss dann  $C_{16}H_8O_3 + H$  sein. Dieses Oxyd verbindet sich in der Kälte mit Kali und krystallisirt. Wie ist diese Verbindung zusammengesetzt? Ist sie  $K + C_{16}H_{10}N_2O_4$ , oder hat ein  $H$  sie verlassen und  $K + C_{16}H_8N_2O_3$  gegeben? Diess scheint nur durch Versuche ausgemacht werden zu können \*). Sie werden leicht finden, dass die Beantwortung dieser Frage nicht ohne Gewicht ist. Es würde daraus folgen, dass viele von diesen Oxyden Hydrate wären und dass die Formeln ihrer Hydrate darnach geändert werden müssten. Bei der Bildung

\*) Es ist mir nicht gelungen, die Verbindung von Isatin mit Kali krystallisirt zu erhalten. Die rothe Lösung geht immer sehr bald in isatinsaures Kalk über.

der Isatinsäure z. B. würden 2 At. H statt eines einzigen das Indenoxyd, welches dann  $C_{16}H_9O_3 + H$  sein müsste, in Säure verwandeln, welche dann das Radical  $C_{16}H_{12}N_2$  bekommt, indem das Isatén  $C_{16}H_{10}N_2$  sein muss. Ich habe diese Umstände in dem Jahresberichte als Wahrscheinlichkeiten angedeutet.

## XXIV.

### Ueber einige neue Verbindungen aus der Reihe des Indigo.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. Mus 1842. p. 490.)

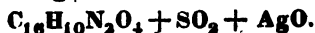
Wenn man einen Strom von schwefliger Säure über Isatin streichen lässt, findet keine Reaction statt, aber verbindet man vorher das Isatin mit Kali, oder vielmehr wenn man es vorher mit zweifach-schwefligsaurem Kali behandelt; erhält man ein schönes krystallirtes Salz, *isatoschwefligsaures Kali* (*isatosulfite de potasse*), wofür ich einen neuen Krystalltypus wahrgenommen habe.

Seine Zusammensetzung kann man durch folgende Formel darstellen:



d. h. es besteht aus Isatin, schwefliger Säure und Kali, es ist isomerisch mit dem indigachwefelsauren Kali, aber es besitzt durchaus verschiedene Eigenschaften.

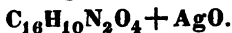
Unter dem Einflusse von Säuren liefert es einen Niederschlag von Isatin und entwickelt schweflige Säure. Mit Chlor verwandelt es sich in Isatin oder Chlorisatinase (Chlorisatin) und schweflige Säure. In eine Auflösung von salpetersaurem Silber geschüttet, bildet es einen Niederschlag, der ein Gemenge von Isatin und schwefligsaurem Silber ist; aber wenn man eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd anwendet, erhält man einen schön carminrothen Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch 1 Aeq. schwefligsauren Silbers plus einem Aeq. Isatin dargestellt werden kann:



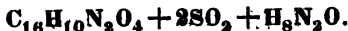
## 131 Laurent, üb. einige neue Indigverbindungen.

Durch Chlorwasserstoffsäure verwandelt es sich in Isatin, schweflige Säure und Chlorsilber.

Wenn man in eine kochende Auflösung von Isatin schwefligsaures Silberoxyd und einige Tropfen Ammoniak schüttet, so verschwindet das Silbersalz und macht einem carminrothen Niederschlag Platz, dessen Zusammensetzung durch 1 Aeq. Isatin und 1 Aeq. Silberoxyd dargestellt wird:



Das doppelt-schweflige saure Ammoniak löst Isatin auf und giebt ein krystallisirtes Salz, dessen Formel ist:

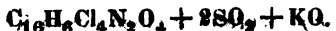


Mit den Silbersalzen und verschiedenen Reagentien zeigt es nicht immer dieselben Einwirkungen wie das Kalisalz.

Das Chlorisatin und das doppelt-schweflige saure Kali bilden ein Salz, dessen Zusammensetzung der des isatroschwefligsauren Kali's entspricht. Seine Formel ist:



Chlorisatinese (Bichlorisatin) und doppelt-schwefligsaures Kali oder auch Chlorisatineskali und Kali geben eine analoge Verbindung:



Bromisatinese (Bibromisatin) auf gleiche Weise:



Das neutrale schweflige saure Natron löst Isatin auf, während das gleiche Kalisalz ohne Einwirkung ist.

Das neutrale phosphorigsaure Natron löst, in gleicher Weise Isatin auf.

Alle durch schweflige Säure gebildeten Verbindungen beweisen auf's Klarste, dass die Ansichten, die ich über die Rolle ausgesprochen habe, welche Chlor, Brom u. s. w. bei den Substitutionen spielen, richtig sind, und dass die Moleculärzusammensetzung der gechlorten, gebromten u. s. w. Körper dieselbe ist wie die derer, von denen sie herkommen.

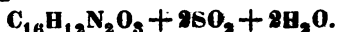
Das Isatin, Chlorisatin und Bichlorisatin verhalten sich mit allen Reagentien durchaus auf dieselbe Weise; dasselbe findet bei allen anderen Verbindungen statt, welche sie liefern, wenn keine äquivalente Substitution stattfindet. Eben so gleichen sich Isatyd, Chlorisatyd, Chlorisatydese (Bichlorisatyd), u. s. w. so genau wie die obigen.

Sulfesatyd  $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$ , mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak zusammengebracht, verhält sich anders als Isatin, weil die Moleculärbeschaffenheit nicht dieselbe ist; es besteht nämlich aus Isatin und Wasserstoff, ohne einen äquivalenten Verlust. Man erhält verschiedene Producte, bisweilen etwas Indin, und einen Körper, den ich *Isatan* genannt habe, und stets eine Menge eines neuen, schön krystallisirten Salzes, des sulfisatinigsauren Ammoniak's, dessen Zusammensetzung durch Isatan und doppelt-schwefligsaures Ammoniak dargestellt werden kann:

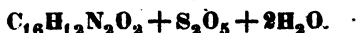


Dieses Salz verhält sich zu den Reagentien anders als das isatioschweflige Kali. So entwickelt es z. B. keine schweflige Säure, wenn man Salzsäure darauf giesst; Chlor gibt auch keine schweflige Säure.

Es scheint, dass man die sulfisatinige Säure erhalten kann, wenn man das Ammoniaksalz mit Platinchlorür behandelt. Die Zusammensetzung dieser Säure ist sehr nahe der Formel:



Man könnte sie auch darstellen als Unterschwefelsäure plus Indin:



Das Isatan, welches ein weisses krystallinisches Pulver bildet, findet sich gewöhnlich vermischt mit dem sulfisatinigsauren Kali. Seine Formel ist:



Das Indin und Nitridin, das Isatyd und Chlorisatydase scheinen Salze zu bilden, die den vorher genannten ähnlich sind, indem sie sich mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak verbinden; aber die geringe Menge dieser Stoffe, die ich zu meiner Disposition hatte, erlaubte mir nicht, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen.



**Erwiderung auf Herrn Poggendorff's literarische Vertheidigung.**

Vom

Prof. G. SUCKOW in Jena.

Die auf Verbesserung der volta'schen Säule sich beziehende Entdeckung des Hrn. M. Roberts kündigte Hr. Poggendorff in den von ihm herausgegebenen *Annalen der Physik* (1840. No. 3. S. 532) mit folgenden Worten an \*): „Hr. Martyn J. Roberts hat die für die Praxis wichtige Entdeckung gemacht, dass Zink, combinirt mit Eisen, in verdünnter Schwefelsäure einen weit (bei seinen Versuchen viermal) kräftigern Strom liefert, als unter gleichen Umständen eine Combination von Zink und Kupfer. — Ich habe diese auffallende, obwohl durch Schwäche des Uebergangswiderstandes beim Eisen erklärliche Thatsache vollkommen bestätigt gefunden. Sowohl in Schwefelsäure, als Salpetersäure, als Kochsalzlösung war der Strom von *Zink-Eisen* selbst nach Einschaltung eines beträchtlichen Widerstandes bedeutend stärker, als der von Zink, combinirt mit *Kupfer, Silber* oder *Platin*, doch schwächer als der der *Daniell'schen Kette*. Man kann also in allen gewöhnlichen Batterien das Kupfer mit *grossem Vortheil* durch *Eisen* ersetzen. Nächstens mehr hierüber.“ P.

Da also Hr. Poggendorff in dieser Ankündigung mehrere Worte, und zwar Eisen so wie Zink-Eisen cursiv drucken liess, so ergab sich, dass auf diesen Worten der Accent für die Erfindung lag, wofür auch die Schlussworte des Hrn. Poggendorff selbst sprechen: „Man kann also in allen gewöhnlichen Batterien das Kupfer mit *grossem Vortheil* durch *Eisen* ersetzen.“

Da mir aber vom sel. Prof. Göttling theils aus der *Jena'schen allgem. Literatur-Zeitung*, theils auch aus Gilbert's *Annalen der Physik* vom Jahre 1808 bekannt war, dass er

\*) Ich bitte die Leser, den Umstand nicht unbeachtet zu lassen, dass Hr. Poggendorff in jener Anzeige einige Worte durch cursive Schrift auszeichnete, welche auch hier mit solcher Schrift markirt worden sind.

auch schon vor 33 Jahren mit grossem Vortheile in der volta'schen Batterie das Kupfer durch Eisen ersetzt und Salmiakauflösung in derselben Weise effectvoll angewandt hatte, als Hr. Poggendorff von der verdünnten Schwefelsäure, so wie von der der Salmiaklösung so ganz analogen Kochsalzlösung erzählt zählt, so hielt ich es für zweckmässig (oder, wie Hr. Poggendorff sich ausdrückt: ich fühlte mich berufen), Götting's Recht der Priorität geltend zu machen, und liess im Doppelhefte No. 23 und 24 dies. Journals vom Jahre 1841 eine hierauf bezügliche physikalisch-historische Berichtigung abdrucken.

Dagegen sehe ich aus dem so eben mir zugekommenen 9. Hefte der Poggendorff'schen *Annalen*, 1842, dass Hr. Poggendorff gegen meine Berichtigung Einwendungen zu machen versucht hat, und zwar nach einer Methode, welche wohl nicht zu billigen sein dürfte.

Um sich nämlich aus der Verlegenheit zu retten, in welche er entweder aus früherer Unkenntnis oder geistlich begangener Vernachlässigung der Götting'schen Erfindung gerathen war, erzählt Hr. Poggendorff jetzt nur *fragmentarisch* den Hergang der Sache; er schaut sich nicht, bei dieser Wiedererzählung theils die in seiner frühern Anzeige cursiv gedruckten Worte, auf welchen also für die Bezeichnung der Erfindung ein Accent lag, nur in gewöhnlicher Weise abdrucken zu lassen, theils den frühern Zusatz, in welchem er geltend machte, dass in Salpetersäure und Kochsalzlösung der Strom von Zink-Eisen eben so bedeutend sei, als in verdünnter Schwefelsäure, und dass Kupfer mit *grossem Vortheile* durch *Eisen* ersetzt werden könne, gänzlich wegzulassen; er findet kein Bedenken, auf einmal zu behaupten, die Zink-Eisenkette sei auch als eine schon vor dem Jahre 1808 angewandte bekannt gewesen und das Wesentliche der neuen Robert'schen Erfindung bestehe überhaupt nicht in der Anwendung des Eisens zur Verbesserung der volta'schen Kette, sondern sie bestehe ausschliesslich im Gebrauche der verdünnten Schwefelsäure zu dieser Kette \*). Es dreht sich also nunmehr die ganze Contro-

\*) Die dahin bezüglichen Worte des Hrn. Poggendorff lauten nämlich, wie folgt: „Indess, wenn auch der sel. Götting im Jahre 1808 aus Zink und Eisen eine Säule erbaute, was hätte diess mit

verse zunächst um die verdünnte Schwefelsäure. Dass aber die frühere Angabe des Hrn. Poggendorff nicht die Anwendung der verdünnten Schwefelsäure als das Verdienstliche der Roberts'schen Erfindung geltend machte, diess geht schon aus den Umständen hervor:

1) dass der frühere Zusatz des Hrn. Poggendorff *nicht* dahin lautet, dass die verdünnte Schwefelsäure, sondern dass das *Eisen* mit grossem Vortheile zur Verbesserung der volta'schen Säule könne angewandt werden;

2) dass *nicht* die Worte „verdünnte Schwefelsäure“, sondern nur die Worte „*Eisen*“ und „*Zink-Eisen*“ durch curative Schrift ausgezeichnet waren;

3) dass die verdünnte Schwefelsäure nach Hrn. Poggendorff's eigener Angabe zur Erregung eines eben so starken Stromes auch ersetzt werden kann durch die von ihm hierauf geprüfte Kochsalzlösung.

Ist nun aber hierbei die Kochsalzlösung identisch mit verdünnter Schwefelsäure, so ist es auch die der Kochsalzlösung so ganz analoge, schon vom sel. Prof. Götting mit gutem Erfolge adhibirte Salmiaklösung, und es verliert die angewandte verdünnte Schwefelsäure alle-alleinige Beziehung zu dem vermeintlichen Verdienste.

Um nun endlich noch einen Blick auf des sel. Prof. Götting Verdienst um die Art und Weise der Construction der Zink-Eisenkette zu werfen, so können wir die Versicherung aussprechen, dass sich im Nachlasse des sel. Götting noch eine Menge Eisenplatten vorfinden, welche nur auf der einen Seite verzinkt sind. Wenn also Hr. Poggendorff die Erzählung von dergleichen Zink-Eisenplatten nur einer gutmüthigen Conjectur Gilbert's, nicht aber einer Erfindung des sel. Prof. Götting zuschreibt, so kann er sich nun überzeugen, dass sein würdiger Vorgänger Gilbert nicht allein richtig conjecturirt, sondern auch der *Wahrheit gemäss referirt* hatte.

---

Hrn. Roberts's Entdeckung zu schaffen? Für Hrn. Roberts wurde bloß die Beobachtung geltend gemacht, dass der Strom einer mit Schwefelsäure geladenen Zink-Eisenkette bedeutend stärker sei, als der einer ähnlichen Zink-Kupferkette; darüber findet sich bei Götting nichts.

## Ueber das überchlorsaure Aethyloxyd.

Von

CLARK HARE und MARTIN H. BOYLE.

(Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Nov. 1841. p. 370.)

Die energischen Verwandtschaften der Ueberchlorsäure und ihre Stabilität, in Vergleich mit den anderen Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, brachten uns auf den Gedanken, dass sich diese Säure mit der Substanz verbinden könnte, welche die Rolle einer Basis in derjenigen Classe von organischen Salzen spielt, welche im Allgemeinen mit dem Namen der zusammengesetzten Aetherarten und Aethersäuren bezeichnet werden und für welche Berzelius in Folge seiner theoretischen Ansichten den Namen Aethyloxyd angenommen hat. Es wurde daher eine concentrirte Auflösung von überchlorsaurem Baryt und ätherschwefelsaurem Baryt in äquivalenten Mengen der Destillation unterworfen. Der ätherschwefelsaure Baryt kann als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Baryt und von schwefelsaurem Aethyloxyd betrachtet werden, und wir vermutheten, dass bei Anwendung von Hitze eine doppelte Zersetzung zwischen dem letztern und dem überchlorsauren Baryt stattfinden würde. So lange die Salze aufgelöst blieben, erfolgte keine Reaction, sobald sie aber durch Abdestilliren des Wassers fest wurden, so trat eine gegenseitige Zersetzung ein und eine süsse ätherische Flüssigkeit destillirte in den Recipienten über. Diese Flüssigkeit ist das überchlorsaure Aethyloxyd.

Da diese Substanz äusserst leicht explodirt, so ist es nöthig, um sie mit Sicherheit zu bereiten, die Operation bloß mit geringen Mengen vorzunehmen. Wir gebrauchten von 70—80 Gran krystallisirten schwefelweinsäuren Baryt, nebst einer äquivalenten Menge von überchlorsaurem Baryt \*), aber wir ein-

\*) Der Barytgehalt des überchlorsauren Salzes sollte durch Versuche bestimmt werden, da es Wasser mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Ich will hierbei noch erwähnen, dass statt des überchlorsauren Baryts das überchlorsaure Kali nicht gebraucht werden kann, da der schwefelweinsäure Baryt ohne alle Reaction auf das Kalisalz zersetzt wird. Eben so wenig gelang es uns, den Aether durch Destillation von überchlorsaurem Baryt und concentrirter Schwefelweinsäure zu erhalten.

pfehlen, besonders beim ersten Versuche, den man damit anstellt, die Anwendung weit geringerer Mengen. Die Salze müssen in einem Mörser innig mit einander gemengt und in eine kleine Retorte gebracht werden, welche mit einem Eis enthaltenden Kühlapparate und einem gleichfalls kühl gehaltenen Recipienten in Verbindung steht. Die Retorte muss in einem Oelbade erhitzt werden, worin, um seine Temperatur zu kennen, ein Thermometer aufgehängt ist. Ein hölzerner Schirm, welcher dicke Glasfenster in solchen Zwischenräumen enthält, dass sich die verschiedenen Theile des Apparates völlig übersehen lassen, muss davor gestellt, es müssen Schnuren um den Schirm geschlungen und an eine auf einem Zapfen sich drehende Querstange befestigt werden, worauf eine Argand'sche Lampe befestigt ist, durch welche das Oelbad erhitzt wird, so dass man die Flamme der Lampe von dem Apparate entfernen oder unter ihn bringen kann, je nach dem Thermometerstande, ohne die Person des Operirenden der Gefahr auszusetzen. Wenn die Hitze  $212^{\circ}$  F. erreicht hat, unter welcher Temperatur die angewandten Salze nicht auf einander reagiren, muss man sie sehr allmählig steigern und die Destillation unter  $340^{\circ}$  F. beendigen. Unter diesen Umständen ist, nur wenig Gefahr von der Retorte zu besorgen. Der in dem Recipienten befindliche Aether aber muss mit der grössten Behutsamkeit behandelt werden, da er bei uns explodirte, wenn wir ihn vermittelst einer Pipette von der darüber befindlichen Wasserschicht befreien wollten. Es muss daher dieses Wasser durch vorsichtigen Gebrauch von Streifen Löschpapier entfernt werden, welche an den Eaden angefeuchtet sind und in die als Recipienten dienende Röhre hineingebracht werden.

Um die mit der Handhabung des Aethers in seinem reinen Zustande verbundene Gefahr zu vermeiden, muss man ihn in starken Alkohol leiten, da er in Alkohol aufgelöst nicht explodirt. Wird der Versuch mit 70 Gran schwefelsaurem Baryt angestellt, so sind 1—2 Drachmen absoluter Alkohol dazu hinreichend. Durch Zusetzen eines gleichen Volumens Wasser kann man nachher den Aether in geringen Mengen, um ihn zu untersuchen, aus der Auflösung abscheiden. Man erleidet aber in diesem Falle einen Verlust an Aether durch den zersetzenden Einfluss des angewandten Wassers.

Das auf diese Weise erhaltene überchlorsaure Aethyloxyd ist eine durchsichtige farblose Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, obwohl angenehmen Geruch und einen sehr süßsen Geschmack besitzt, der später einen beissenden Eindruck auf der Zunge zurücklässt, ähnlich dem des Zimmtöles. Es ist schwerer als Wasser, in dem es mit Schnelligkeit untersinkt. Es explodirt beim Erhitzen, bei Reibung oder Erschütterung und zuweilen, ohne dass sich eine Ursache dafür anführen lässt. Seine explosirenden Eigenschaften können mit geringer Gefahr dargelegt werden, wenn man eine geringe Menge seiner weingeistigen Auflösung in eine kleine Porcellanschale bringt und ein gleiches Volumen Wasser zusetzt. Der Aether sammelt sich in einem Tropfen am Boden und kann nachher durch Abgessen des grössern Theils des Wassers und indem man das Uebrige auf ein an einem Drahte befestigtes abgefeuchtetes Filter bringt, abgeschieden werden. Nach Entfernung des Wassers kann man den auf dem Filter zurückbleibenden Aethertropfen entweder durch Annäherung an einen glühenden Körper oder durch den Schlag eines Hammers explodiren lassen. Wir haben alle Ursache, zu glauben, dass es hinsichtlich der Heftigkeit, womit es explodirt, von keiner in der Chemie bekannten Substanz übertroffen wird. Beim Explodiren des kleinsten Tropfens zerbricht eine offene Porcellanschale in Stücke und bei einer grössern Menge zerfällt sie in Pulver. Wegen der Kraft, mit der die kleinen Stücke eines Gefässes, worin es explodirt, herumgeschleudert werden, muss der Operirende Handschuhe tragen und vor dem Gesicht eine Maske haben, die an den für die Augen bestimmten Oeffnungen mit dicken Glasplatten versehen ist, und bei diesen Manipulationen einen beweglichen hölzernen Schirm gebrauchen \*).

So wie die anderen Aetherarten ist das überchlorsaure Aethyloxyd in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, und seine Auflösung in dem letztern verbrennt bei hinreichender Verdünnung, ohne zu explodiren. Es kann einige Zeit aufbewahrt

---

\*) Da wir bei mehreren Gelegenheiten durch die unerwartete Explosion dieser Substanz uns Schaden zugefügt haben, so empfehlen wir dem Operirenden, die oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln ja nicht zu vernachlässigen.

werden, ohne sich zu verändern, selbst wenn es mit Wasser in Berührung ist. Aber das Zersetzen dieser Flüssigkeit, wenn sie angewandt wird, um es aus seiner weingeistigen Auflösung zu fällen, bewirkt eine theilweise Zersetzung desselben. Kali, in Alkohol aufgelöst und zu der weingeistigen Auflösung zugesetzt, erzeugt sogleich einen reichlichen Niederschlag von überchlorsaurem Kali, und wenn es in hinreichender Menge zugesetzt wird, so zersetzt es den Aether völlig. Es würde daher unmöglich sein, entweder ätherüberchlorsaure Salze oder Aetherüberchlorsäure zu bilden.

Wir unterwarfen das überchlorsaure Aethyloxyd der Hitze des siedenden Wassers, wobei Explosion oder Aufwallen erfolgte.

Wir bemerken hierbei noch, dass diess der erste Aether ist, welcher sich durch die Verbindung einer mehr als 3 At. Sauerstoff enthaltenden unorganischen Säure mit dem Aethyloxyd bildet, dass das Chlor und der Sauerstoff in der ganzen Verbindung gerade hinreichen, um Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Kohlenoxyd mit dem Wasserstoffe und Kohlenstoffe zu bilden.

Das Dasein einer Verbindung des Aethyloxyds mit einer 7 At. Sauerstoff enthaltenden Säure veranlasste uns zu dem Versuche, diese Basis nach demselben Verfahren mit Salpetersäure zu verbinden. Wir unterwarfen daher ein Gemenge von schwefelweinsäurem Baryt und salpetersäurem Baryt der oben angegebenen Behandlung. Die Reaction ist aber, selbst wenn sie mit der möglichst grössten Sorgfalt geleitet wird, zersetzend, und es werden Salpeteräther und gasartige Substanzen als Hauptproducte erhalten. Auch gelang es uns eben so wenig, schweflige sauren oder unterschwefelsauren Aether auf dieselbe Weise zu erhalten.

## XXVII.

*Ueber eine neue Verbindung von Chlor und Cyan.*

Von

JACOB STENHOUSE.

*(Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Jan. 1841. p. 29.)*

Diese einigermaassen merkwürdige Verbindung kann nach zweierlei Verfahrensarten erhalten werden, welche ich beide genau angeben will. Zuerst erhielt ich sie durch Zersetzung einer weingeistigen Auflösung des Quecksilbercyanids mittelst trocknen Chlorgases. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: 4 oder 5 Unzen von Quecksilbercyanid werden fein gepulvert, in eine tubulirte Retorte gebracht und ein gleiches Gewicht von starkem Alkohol darüber gegossen. Es ist gut, das Gemenge einige Zeit zu schütteln und selbst ein wenig zu erhitzen, um den Alkohol mit dem Salze völlig zu sättigen. Die Retorte muss alsdann so kühl als möglich gehalten werden, indem man sie in ein Gefäss mit kaltem Wasser stellt und einen reichlichen Strom von kaltem Wasser während des ganzen Processes darauf leitet. Das in die Auflösung des Quecksilbercyanids hineinzubringende Chlor muss getrocknet werden, indem es durch ein Schwefelsäure enthaltendes, dazwischen befindliches Gefäss geleitet wird. Es kann alsdann in die Auflösung mittelst einer durch den Tubulus der Retorte gehenden und fast bis auf den Boden reichenden Röhre geleitet werden. Der Chlorstrom muss sehr langsam durch die Flüssigkeit gehen. Wird diess nicht beobachtet, so steigt die Temperatur sehr hoch und das gasförmige Cyanchlorid entweicht so schnell als es sich bildet, statt von dem Alkohol absorbt zu werden; und die Menge der Verbindung, die man erhält, ist äusserst gering, wenn ihre Bildung nicht ganz verhindert wird. Ist das Letztere der Fall, so ist schwerer Salzäther fast das einzige Product, aber bei sorgfältiger Kühlung und vorsichtiger Entwicklung des Chlors kann dieses Resultat leicht verhindert werden.

Wenn der Chlorstrom einige Zeit hindurchgeleitet worden ist, zeigt sich eine sehr reichliche Menge von Krystallen in der Retorte unter einem heftigen Aufbrausen. Diese Krystalle sind Salmiak, dessen Menge, wenn nicht viel Alkohol in der Retorte sich befindet, so gross ist, dass sich das Ganze in eine



## 124 Stenhouse, neue Verbindung von Chlor u. Cyan.

festen Masse verwandelt. Wenn man fortfährt, Chlorgas durch die Flüssigkeit zu leiten, nachdem die Salmiakkrystalle erschienen sind, so bildet sich eine reichliche Menge von schwerem Salzäther, welcher sich an die Chlorcyanverbindung fest anhängt, wovon sie durch wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol und Fällen durch Wasser abgeschieden werden kann. Wenn eine Spur von diesem Aether an den Krystallen hängen bleibt, so wird ihnen dadurch ein eigenthümlicher Geruch und ein fettiges Anföhlen mitgetheilt und ihr Schmelzpunkt wird beträchtlich geringer.

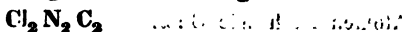
Wenn die weingeistige Auflösung alsdann mit Wasser behandelt wird, so löst sich der Salmiak auf und die Cyanverbindung fällt in reichlicher Menge in langen silberweissen Nadeln nieder. Geschieht diess mit heissem Wasser, so bilden sich die Krystalle langsamer und werden daher grösser und schöner. Hat die Flüssigkeit einige Zeit gestanden, so müssen die Krystalle gesammelt und auf einem Filter mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen werden, bis jede Spur von Säure entfernt ist. Sie ist alsdann ganz rein. Das in der Auflösung nach dem Krystallisiren der Cyanverbindung zurückbleibende Salz ist nicht Aetzsublimat, wie man erwarten sollte, sondern die Verbindung von Quecksilberchlorid und Salmiak, welche gewöhnlich unter dem Namen *Alembrothsals* bekannt ist. Es ist weit löslicher als das Aetzsublimat.

Ich werde jetzt die zweite Verfahrensart, welche weit weniger kostspielig ist, angeben.

Starke Cyanwasserstoffsäure wird zuerst auf die gewöhnliche Weise aus Schwefelsäure und Cyankalium bereitet. Sie muss alsdann wieder destillirt und in dem dazu zu verwendenden Alkohol condensirt werden, bis der letztere mit der Säure gesättigt ist. Im Uebrigen wird gerade so wie im ersten Falle verfahren, und man muss die zu schnelle Entwicklung von Chlor oder das Erhitzen der Auflösung völlig vermeiden. Das Chlor wird so lange durch die Flüssigkeit geleitet, bis die Salmiakkrystalle sich zu bilden anfangen, welches wegen des Entweichens von Kohlensäure, wie ich zuvor erwähnt habe, mit einem heftigen Aufbrausen begleitet ist.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist die Zersetzung des Cyanchlorids, indem sich seine Bestandtheile mit den Elementen

von 4. Atq. Wasser verbinden, und Salniak und Kohlensäure bilden, wie sich leicht aus folgender Darstellung ersieht:



*Eigenschaften der Verbindung.*

Die Verbindung krystallirt in langen weichen, völlig weissen Nadeln von reinem Silberglanze. Sie haben viele Aehnlichkeit mit dem schwefelsauren Chlorn. Sie ist neutral gegen Reactionspapier, geschmacklos und geruchlos, schmilzt bei 140° C., bei welcher Hitze sie zum Theil sublimirt wird. Beim Erhitzen bis zu 160° C. wird sie zersetzt und giebt einen Geruch von sich, der mit dem des Benzoëäthers Aehnlichkeit hat. Sie brennt leicht mit einer grossen gelben Flamme, die der des Alkohols gleicht und keinen Rauch von sich giebt. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, aber so sehr in siedendem, dass sie sich nach dem Abkühlen der Flüssigkeit in Krystallen absetzt. In Alkohol und Aether ist sie sehr löslich, sie kann aber aus beiden Auflösungsmittele durch Wasser gefällt werden. Nach Abdampfung derselben setzt sie sich in Krystallen ab.

Beim Erhitzen mit einer wässrigen Auflösung von Kali zersetzt sie sich unter Entwicklung von Ammoniak, und die Auflösung nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Beim Auflösen in Ammoniakflüssigkeit in der Kälte findet keine Reaction statt, sie löst sich aber bei Anwendung von Hitze auf und setzt sich nach dem Abkühlen der Flüssigkeit unverändert ab. Schwefelsäure löst sie bei einer geringen Wärme sehr leicht auf. Sie wird durchaus nicht schwarz; bei dem Abkühlen der Flüssigkeit fällt die Verbindung nicht nieder, wird aber durch Wasser in einem dem Anscheine nach unveränderten Zustande gefällt.

Die auf die gewöhnliche Weise ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

- 1) 0,7902 gaben 1,022 Kohlensäure und 0,360 Wasser;
  - 2) 0,505 gaben 0,658 Kohlensäure und 0,227 Wasser.
- A) 0,7925 gaben bei der Zersetzung in der Rothglühhitze durch gebrannten Kalk 0,833 Silberchlorid = 25,930 p.C. Chlor;
- B) 0,5245 gaben 0,555 Silberchlorid = 26,10 p.C. Chlor.

## 166 Stenhouse, üb. die Wirkung des Bleisuperoxyds

Der Stickstoff wurde qualitativ bestimmt. Die Kohlensäure verhielt sich zum Stickstoff dem Volumen nach wie 6:1, des Atomen nach wie 8:2.

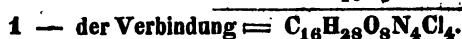
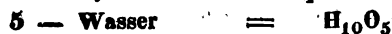
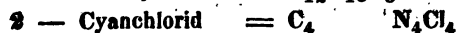
Dies gibt folgende Resultate:

	I.	II.
Kohlenstoff	35,760	36,02
Wasserstoff	5,038	4,99
Stickstoff	10,350	10,43
Chlor	25,930	26,10
Sauerstoff	22,922	22,46
	100,000	100,00.

Theoretische Zusammensetzung:

		In 100 Th.
16 At. Kohlenstoff	1222,06	35,00
28 — Wasserstoff	174,71	5,08
4 — Stickstoff	354,08	10,30
4 — Chlor	885,30	25,75
8 — Sauerstoff	800,00	23,87
	3437,05	100,00.

Prof. Liebig hat aus dieser Formel dargethan, dass sie als eine Verbindung von 3 At. Aldehyd, 2 At. Chlorcyan und 5 At. Wasser folgendermaassen betrachtet werden kann:



### XXVIII.

#### *Ueber die Wirkung des Bleisuperoxyds auf Zimmtsäure und Salicin.*

Von

JOHANN STENHOUSE.

(Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. July 1841. p. 38.)

Bekanntlich bildet sich beim Digeriren der Zimmtsäure mit Salpetersäure Bittermandelöl, das sich leicht an seinem Geruche erkennen lässt, und die Zimmtsäure verwandelt sich in Benzoesäure.

Wird jedoch starke Salpetersäure angewandt und das Digeriren lange fortgesetzt, so wird die Benzoesäure noch weiter in die Nitrobenzoesäure von Mulder verwandelt. Ich versuchte, ob Bleisuperoxyd auch die Wirkung haben würde, Zimmtsäure in Benzoesäure zu verwandeln. Beim Kochen einer Auflösung von Zimmtsäure zeigte sich sogleich ein Geruch nach Bittermandelöl, und das Bleisuperoxyd hatte eine helle Ocherfarbe angenommen. Diese Farbenveränderung rührte von der Reduction des Bleisuperoxyds zu Bleioxyd her. Um zu bestimmen, mit welcher Säure sich das Blei verbunden hatte, wurde das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die auf diese Weise in Freiheit gesetzte organische Säure wurde durch wiederholte Krystallisationen gereinigt. Sie hatte alle äusserlichen Charaktere der Benzoesäure. Folgendes waren die Resultate ihrer Analyse:

1) 0,2879 Gr. Substanz gaben 0,725 Kohlensäure und 0,1320 Wasser;

2) 0,2885 Gr. Substanz gaben 0,7295 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

	I.	II.	Ber.
C =	69,62	69,91	69,27
H =	5,07	5,00	4,84
O =	25,31	25,09	25,89
	100,00	100,00	

Diese kommen den berechneten Zahlen für die wasserhaltige Benzoesäure sehr nahe, wofür die Formel ist:

$$C_{14} = 69,27 \text{ p.C.}$$

$$H_{12} = 4,84 \text{ —}$$

$$O_4 = 25,89 \text{ —}$$

Der geringe Ueberschuss von Kohlenstoff rührt wahrscheinlich davon her, dass ein wenig Zimmtsäure der Zersetzung entgangen ist.

Das Bleisuperoxyd ist daher eine bessere Probe für Zimmtsäure als Salpetersäure, da keine Dämpfe sich erzeugen, wie es der Fall ist, wenn Salpetersäure angewandt wird, um den Geruch des Bittermandelöles zu verbergen, dessen Geschmack sich bei der Flüssigkeit leicht erkennen lässt.

Auch unterchlorigsaurer Kalk wandelt Zimmtsäure in Benzoesäure um, aber die sich alsdann bildende ölige Flüssigkeit

## 138 Stenhouse, *üb. die Wirkung des Bleisuperoxyds*

ist nicht Bittermandelöl, da ihr Geschmack und Geruch ganz verschieden und weit aromatischer sind. Jedoch verhinderte mich unglücklicher Weise die äusserst geringe Menge, in der ich dieselbe erhielt, sie zu untersuchen. Die von mir behandelte Zimmtsäure wurde durch Kochen des Perubalsams mit einer Auflösung von Kalk erhalten, wodurch diese Säure am wohlfeilsten erhalten wird.

### *Wirkung des Bleisuperoxyds auf Salicin.*

Wenn eine Auflösung von Salicin mit einer Menge von Bleioxyd gekocht wurde, so nahm das Bleisuperoxyd allmählig eine hellbraune Farbe an. Das Ganze wurde alsdann auf ein Filter gebracht und die durchlaufende klare Flüssigkeit hatte einen bitteren und zugleich auch einen süsslichen Geschmack, welcher an den des Salicins und der löslichen Bleisalze erinnerte. Ein Theil der Flüssigkeit wurde in eine Retorte gebracht und ein wenig Schwefelsäure zugesetzt. Diess bewirkte einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, und es erschien die rothfarbige Substanz, das *Rutilin*, welches sich bei der Wirkung der Schwefelsäure auf Salicin immer bildet. Bei Anwendung einer gelinden Wärme war die in den Recipienten übergehende Flüssigkeit stark sauer, und beim Erhitzen mit einigen Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd wurde das Silberoxyd reducirt, woraus sich die Anwesenheit von Ameisensäure ergab. Nachdem der andere Theil der Flüssigkeit einige Zeit gestanden hatte, wurde er trübe und setzte eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages ab. Nach Zusetzen einiger Tropfen Ammoniak fiel jedoch ein sehr voluminöser Niederschlag nieder, welcher in Essigsäure und Kalilösung löslich war. Er bestand aus der von Piria entdeckten und analysirten Verbindung von Blei und Salicin. Nachdem sie mit einem Strom von Schwefelwasserstoff so lange behandelt worden war, bis alles Blei niedertiel, und nachdem das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Salicin durch zwei oder drei Krystallisationen gereinigt worden war, fand ich, dass das Salicin keine Veränderung erlitten hatte. Bei der Analyse gaben:

1) 0,3247 Gr. Substanz 0,65 Kohlenstoff und 0,1865 Wasser.

Die Formel für das Salicin ist  $C_{42}H_{58}O_{22}$ :

		Ber.
C = 55,35 p.C.		C <sub>42</sub> = 55,69
H = 6,38 —		H <sub>58</sub> = 6,26
O = 38,27 —		O <sub>22</sub> = 38,05

100,00 p.C.                      100,00.

Es ergibt sich daher, dass bei der Behandlung des Salicins mit Bleisuperoxyd ameisensaures Bleioxyd und Salicin die Resultate sind.

*Salicon.* Wenn Salicin mit der Hälfte seines Gewichtes von gebranntem Kalk innig gemengt und der trocknen Destillation unterworfen wird, so gehen eine Menge von einem schweren röthlichen Oele und etwas Wasser in den Recipienten über, während kohlenaurer Kalk, mit Kohle gemengt, in der Retorte zurückbleibt. Das Oel hat einen sehr stechenden Geschmack und einen empyreumatischen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem des Kreosots hat. Es wurde farblos gemacht durch eine oder zwei Rectificationen, welche ihm größtentheils seinen empyreumatischen Geruch entzogen. Alkalien hatten in der Kälte keine Wirkung darauf, aber bei Anwendung von Wärme verwandelte sich das Oel in eine dunkle harzige Masse. Salpetersäure griff es heftig an, selbst in der Kälte, unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Durch Schwefelsäure wurde es in der Kälte geröthet, nahm bei Anwendung von Wärme eine schwarze Farbe an und gab schweflige Säure aus. Jod wurde sehr leicht dadurch aufgelöst, aber ohne Explosion, selbst bei Anwendung von Wärme. Beim Rectificiren wurden die ersten und letzten Portionen des Oeles bei Seite gesetzt. Die mittlere Portion hatte ein spec. Gew. von 1,0212. Es begann bei 260° F. zu sieden, aber der Siedepunct stieg allmählig bis 272° F. Einige Tage über geschmolzenem Chlorcalcium gelassen, wurde es wasserfrei. Bei der Analyse gaben:

- 1) 0,308 Gr. Substanz 0,842 Kohlensäure und 0,214 Wasser.
- 2) 0,3085 - — 0,849 — — 0,206 —
- 3) 0,326 - — 0,886 — — 0,228 —

	I.	II.	III.
C =	75,59	76,12	75,45
H =	7,72	7,41	7,77
O =	16,69	16,47	16,78
	100,00	100,00	100,00.

Es ist einigermassen merkwürdig, dass diese Zusammensetzung identisch ist mit der, welche Dr. Ettling für Kreosot fand.

**Analyse des Kreosots von Ettling:**

Kohlenstoff	75,56
Wasserstoff	7,78
Sauerstoff	16,66

100,00.

Da ich jedoch nicht im Stande war, das Atomgewicht des Salicins zu bestimmen, so halte ich es nicht der Mühe werth, eine Formel aus diesen Zahlen abzuleiten. Wenn Salicin der trocknen Destillation ohne Kalk unterworfen wird, so giebt es ebenfalls ein empyreumatisches Oel.

**XXIX.**

**Ueber die Zusammensetzung des Inulins.**

Von

E. A. PARNELL.

(Lond., Edinb. and Dublin, phil. Mag. Aug. 1840. p. 126.)

Diese Substanz, welche zuerst von V. Rose in der Wurzel von *Inula Helensium* im Jahre 1804 entdeckt wurde, ist seitdem, von Poyen und anderen Chemikern in mehreren andern Wurzeln, wie z. B. *Angelica Archangelica*, *Colchicum autumnale*, *Helianthus tuberosus* u. s. w., und einigen Flechten, wie z. B. *Lichen fraxineus* und *Lichen fastigiatus*, gefunden worden. Obgleich sie bekanntlich mit dem Stärkemehl eng verwandt und als ein wahrscheinliches Glied der Stärkemehlfamilie (besonders weil sie sich bei der Reaction verdünnter Säuren in Gummi und Stärkezucker verwandelt) interessant ist, so ist doch, so viel ich weiss, noch keine Untersuchung über ihre Zusammensetzung angestellt worden \*). Um diese Lücke auszufüllen, habe ich einige analytische Versuche über Inulin und seine Verbindungen angestellt, deren Resultate den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Das analysirte Inulin wurde aus der Wurzel der *Dahlia* folgendermassen bereitet: Die Wurzel, deren Haut zuvor ent-

\*) Vgl. die Untersuchung des Inulins von Mulder in dies. Journ. B. XV. S. 299. D. Red.

fernt worden war, wurde in feuchtem Zustande in kleine Stücke zerschnitten, eingeweicht und mit kaltem Wasser gewaschen. Sie wurde darauf in 5 Th. Wasser ungefähr anderthalb Stunden gekocht und filtrirt. Die Auflösung war fast farblos und verhielt sich gegen das Reactionspapier ganz neutral. \*) Sie wurde darauf abgedampft, bis ein Häutchen auf der Oberfläche sich zeigte, und nachdem sie zum Abkühlen bei Seite gesetzt worden war, setzte sich eine grosse Menge von Inulin in Gestalt eines weissen pulverigen Niederschlages ab. Dieser wurde auf einem Kattunfilter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis alle anwesenden Salze entfernt worden waren, Er war alsdann völlig geschmacklos. Bei einer gelinden Wärme getrocknet, wurde er gummiartig, durchsichtig und liess sich leicht pulvern, war sehr löslich in heissem, aber nur wenig in kaltem Wasser. Die aus dem ersten Absatze des Inulins filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen noch mehr Inulin, welches durch Waschen, Wiederauflösen und Abdampfen rein erhalten wurde.

Das bei den ersten beiden Analysen gebrauchte Inulin war durch Zusetzen von Alkohol zu einer starken wässrigen Auflösung bereitet. Nachdem es ruhig gestanden hatte, setzte sich das Inulin völlig rein ab. Das bei der dritten Analyse gebrauchte war ohne Alkohol bereitet worden.

1)	6,70 Gr.	gaben	10,65	Kohlensäure	und	3,824	Wasser.
2)	6,82	—	10,87	—	—	3,960	—
3)	7,38	—	11,72	—	—	4,260	—

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	43,95	44,07	43,90	43,97
Wasserstoff	6,34	6,45	6,41	6,40
Sauerstoff	49,71	49,48	49,69	49,63
	100,00	100,00	100,00	100,00

Dies kommt der Formel  $C_{24}H_{42}O_{21}$  sehr nahe \*\*). Daher:

\*) Payen schreibt vor, Kreide zuzusetzen, da eine freie Säure gegenwärtig sei.

\*\*) Nach M u l d e r's Analyse ist die Formel des Inulins  $C_{12}H_{20}O_{10}$ . Sie unterscheidet sich also von der des Hrn. Parnell nur um  $\frac{1}{2}$  At. Wasser. D. Red.



24 Kohlenstoff	=	1834,5	43,71
40 Wasserstoff	=	262,0	6,25
21 Sauerstoff	=	2100,0	50,04
1 Äq. Inulin		=	4196,5    100,00.

Die Analogie dieser Formel (die kleinsten ganzen Zahlen, welche gegeben werden können) mit Gummi, Stärkemehl, Traubenzucker und Rohrzucker ist zugleich einleuchtend, indem jede von diesen Substanzen die Moleculärgruppe 24 Kohlenstoff, verbunden mit Wasserstoff und Sauerstoff in den Verhältnissen, worin sie Wasser bilden, enthält. Da aber bei allen diesen (mit alleiniger Ausnahme der Verbindung von Chlorbaryum und Rohrzucker, welche kürzlich von Péligot untersucht wurde und  $C_{24}H_{42}O_{21} + BaCl_2$  oder  $C_{24}H_{36}O_{18} + 3H_2O, BaCl_2$  gab) die Anzahl der Atome sich dividiren lässt, so wird das Aequivalent zweifelhaft. Von krystallisirtem Rohrzucker kann z. B. die Formel  $C_{24}H_{44}O_{22}$  auch  $C_{12}H_{22}O_{11}$  sein; während beim Inulin diese Division unmöglich ist.

Um mich von der Constitution dieser Substanz zu überzeugen, suchte ich sie mit Metalloxyden zu verbinden, es gelang mir aber blos mit dem Bleioxyd. Weder das essigsaure noch das basisch-essigsaure Bleioxyd fällt die wässrige Auflösung des Inulins. Wenn man aber seine Auflösung mit dem ammoniakalischen essigsauren Bleioxyd mengt, oder zu den mit einander gemengten Auflösungen des Inulins und essigsauren Bleioxyds Ammoniak zusetzt, so erfolgt ein sehr voluminöser weisser Niederschlag, welcher wasserhaltiges Inulin-Bleioxyd ist. Nach dem Erwärmen und Umrühren löst es sich zum Theil auf, und der Rückstand tritt zu einer schweren zähen Masse zusammen, welche sich bei hinreichendem Wasser auch auflöst. Es wird leicht rein erhalten, wenn man den zuerst in der Kälte erzeugten Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht, da es unmöglich ist, ihn, nachdem er zu der Masse getreten ist, rein zu waschen. Es existiren aber zwei von diesen Inulinverbindungen, welche genau dieselben physikalischen äusseren Eigenschaften besitzen und sich blos durch die Elementaranalyse unterscheiden lassen. Ich habe beide durch dasselbe Verfahren erhalten und vergebens die eigenthümlichen Umstände kennen zu lernen gesucht, unter denen sich eine jede bildet.

Weder die Temperatur noch die Ordnung, in der die In-

gradienten gemengt werden, noch die relativen Mengen, noch die Stärke der Auflösungen haben den geringsten Einfluss darauf. Die eine, welche sich am meisten bildet, besitzt die Zusammensetzung  $C_{24}H_{42}O_{21} + 5PbO$ , die andere  $C_{24}H_{36}O_{18} + 3PbO$  und beide wurden bei  $212^{\circ}$  F. getrocknet.

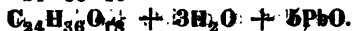
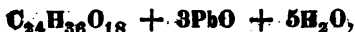
Ich will noch bemerken, dass ich entweder die eine oder die andere von diesen Verbindungen erhalten habe und niemals ein unbestimmtes Gemenge von beiden.

Das Mittel mehrerer Analysen der einen ist: Kohlenstoff 16,65, Wasserstoff 2,44 p. C., nebst 62,43 p. C. Bleioxyd; während die andere Kohlenstoff 22,46, Wasserstoff 2,94, nebst 51,26 p. C. Bleioxyd enthält. Folgende Formeln sind die nächsten, welche aus diesen Zahlen entwickelt werden können:

	Ber.	Gef.
24 Kohlenstoff =	1834,4	16,42
42 Wasserstoff =	262,0	2,35
21 Sauerstoff =	2100,0	18,81
5 Bleioxyd =	6242,5	62,43
	11168,9	100,00
und:	Ber.	Gef.
24 Kohlenstoff =	1834,4	22,81
36 Wasserstoff =	224,6	2,79
18 Sauerstoff =	1800,0	22,39
3 Bleioxyd =	4183,5	52,02
	8042,5	100,00

Diese Inulinverbindungen sind wasserhaltig. Sie behalten dieses Wasser, wenn sie an der Luft getrocknet werden; geben über Schwefelsäure es langsam ab, und schnell, wenn sie an der Luft bis  $212^{\circ}$  erwärmt werden. Die, welche  $5PbO$  enthält, gab bloß 2,00 p. C., die andere 7,00 p. C. Diese letztere Zahl kommt nach Abrechnung der hygrometrischen Feuchtigkeit 6,4 nahe, welches die berechnete Zahl für 6 Aeq. ist, wodurch die Formel  $C_{24}H_{36}O_{18} + 3PbO + 5H_2O$  entsteht. Auf diese Weise würde erhalten, dass wasserfreies Inulin  $C_{24}H_{36}O_{18}$  ist (isomerisch mit wasserfreiem Rohrzucker), welches, im Falle das Inulin bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, mit  $3H_2O$  verbunden ist. Dieses Wasser gibt es nicht ab, ohne sich zu zersetzen. In den zwei Bleiverbindungen ist das Inulin in der einen mit  $3H_2O + 5PbO$  und in der andern mit  $3PbO +$

$3H_2O$  verbunden. Es ist auch möglich, dass das in Auflösung befindliche Inulin mit 8 Aeq. Wasser verbunden sein kann, indem es so die Reihe bildet:



Dass die Gruppe von 3 At. Wasser in stärkerer Verbindung steht als die Gruppe von 5 At. Wasser, lässt sich zuerst daraus beweisen, dass trocknes Inulin 3 und nicht 5 At. Wasser in Verbindung mit  $C_{24}H_{36}O_{18}$  enthält, und zweitens daraus, dass die Verbindung  $C_{24}H_{42}O_{21} + 5PbO$  kein Wasser abgibt, ohne dass das Uebrige zersetzt würde, während die andere Bleiverbindung 5 Aeq. Wasser bei  $200^\circ$  verliert.

Die Constitution dieser Substanzen kann aus einem etwas verschiedenen Lichte betrachtet werden. Wasser, das als solches existirt und mit einer mit dem Stärkemehl verwandten Substanz verbunden ist, sei es nun basisches Wasser oder Constitutionswasser, wie weiter oben angenommen wurde, ist bekanntlich niemals so innig mit der Substanz verbunden, dass es nicht sollte durch Bleioxyd, besonders in einem so günstigen Falle, wie die Anwesenheit von freiem Ammoniak ist, ausgetrieben werden. Wenn die Substitution unmöglich scheint, so ist es daher vernünftig, zu schliessen, dass das Wasser, wenn es überhaupt existirt, weder basisches Wasser noch Constitutionswasser, sondern der Substanz selbst wesentlich ist.

Der merkwürdige Umstand, dass das Inulin zu einer Zeit 3 Aeq. Wasser abgibt und nicht zu einer andern, dem Anschein nach unter denselben Umständen, lässt vermuthen, dass zwei Arten von Inulin existiren, welche dieselbe Zusammensetzung haben, von denen aber die eine Wasser enthält, welches ausgetrieben werden kann, während diess bei der andern nicht der Fall ist. (Diese Substanz wurde in der That von den Chemikern in zwei verschiedenen Zuständen erhalten, in dem gummiartigen und pulverigen Zustande (obwohl ich immer nur die erstere im trocknen Zustande erhielt); und ich würde es für wahrscheinlich halten, dass diese die oben erwähnten

Constitutionen haben, d. h. dass die eine  $C_{24}H_{42}O_{21}$  und die andere  $C_{24}H_{36}H_{18} + 3H_2O$  ist, indem eine geringe, aber unbekannte Ursache hinreicht, eine in die andere zu verwandeln.

Dies ist nicht der einzige Fall, wo eine doppelte Constitution stattfindet. In der That kann man sich den Dimorphismus bloss dadurch befriedigend erklären, dass man eine Verschiedenheit in der Constitution derselben Substanz zu einer Zeit in Vergleich mit der zu einer andern Zeit annimmt, während die Elementarzusammensetzung dieselbe bleibt. Dies ist eine interessante und sehr weitläufige Untersuchung und würde wahrscheinlich über einige noch unerklärte Fälle des Isomerismus einiges Licht verbreiten.

### XXX.

#### Ueber die Constitution der Harze.

Von

JACOB F. W. JOHNSTON \*).

(The Lond., Edinh. and Dublin phil. Mag. Aug. 1840. p. 147 und Nov. 1840. p. 383.)

Diese Abhandlung wurde in der Royal Society vorgelesen. Sie berichtet über die Fortsetzung von des Verfassers früheren Untersuchungen über die Constitution der Harze, sowohl wie sie in der Natur vorkommen, als wie sie nach dem Ausziehen aus den natürlichen Producten durch Alkohol oder Aether erscheinen. Die grosse Schwierigkeit bei dieser Untersuchung liegt darin, zu bestimmen, ob das zu analysirende Harz in seinem normalen Zustande erhalten worden ist, und der Verfasser hat in jedem Falle diesen Punct durch wiederholte Analysen der unter verschiedenen Umständen bereiteten Harze zu bestimmen gesucht. Er gelangt auf diese Weise zu dem Schlusse, dass das aus rhem. Scammonium durch Alkohol ausgezogene und bis zu  $260^{\circ}$  F. erhitzte Scammoniumharz sich durch  $C_{40}H_{66}O_{20}$  darstellt, dass, so dass es die grösste Menge von Sauerstoff unter allen bisher analysirten Harzen enthält. Das Jalappenharz, welches durch Abdampfen des weingeistigen Auszuges

\*) Vgl. dies. Journ. XVII. 117.

und nachheriges Kochen in Wasser erhalten wird, lässt sich durch  $C_{40}H_{68}O_{18}$  darstellen und wird hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes bloß von dem Scammoniumharze übertroffen. Es ist interessant, zu bemerken, dass diese beiden Harze in ihren Wirkungen auf die thierische Oekonomie in so naher Verwandtschaft mit einander stehen, wie es hinsichtlich ihrer chemischen Constitution der Fall ist.

Das Ladanumharz, durch Alkohol aus dem rohen Ladanum ausgezogen und abgedampft, gab die Formel  $C_{40}H_{66}O_8$ . Wurde aber dieses Extract in der Luft und dem Wasser erweicht, so nahm letzteres eine bittere Substanz von brauner Farbe auf. Nach dem Kochen in Wasser lässt sich das reine Harz durch  $C_{40}H_{66}O_7$  darstellen.

Das Berengelaharz, welches analysirt wurde, ehe der Verf. die Bedingungen kannte, die nothwendig zu beachten sind, um ein Harz in seinem normalen Zustande zu erhalten, lässt sich durch die Formel  $C_{40}H_{60}O_7$  ausdrücken, und das Harz von Retinasphalt, welches auch früher vom Verf. analysirt wurde, durch  $C_{40}H_{54}O_6$ .

Das Ammoniakharz, welches aus dem rohen Gummiharze ausgezogen wurde, lässt sich durch  $C_{40}H_{50}O_6$  darstellen, das Harz von Opopanax durch  $C_{40}H_{50}O_{14}$  und das von *Asa foetida* durch  $C_{40}H_{28}O_{10}$ .

Ein auffallendes Verhältniss zeigt sich zwischen den Formeln für die Harze von Ammoniak und *Asa foetida*, indem das erstere  $C_{40}H_{50}O_6$ , das letztere  $C_{40}H_{28}O_{10}$  ist, als wäre das letztere bloß ein Hydrat von dem erstern. Der Verf. betrachtet dieses Verhältniss und zieht den Schluss, dass es bloß dem Anscheine nach besteht und dass wahrscheinlich in keinem von den beiden Harzen Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser vorkommt.

Dieses leitet den Verf. auf die Untersuchung über die Wirkung einer nur wenig erhöhten Temperatur auf die Harze im Allgemeinen und er schliesst, dass in allen Fällen, wo ein Harz in seinem normalen Zustande, einige Grade über seinem Schmelzpunkte erhitzt wird, es anfängt, eine stehende Dampfbildung zu erleiden; begleitet von einer Wasserabiegung und immer von einer grössern oder geringern Menge einer flüchtigen, gewöhnlich öligen Verbindung, welche bald weniger, bald mehr Sauer-

stoff enthält als das der Hitze unterworfenen Harz. Bei einigen Harzen, besonders solchen, die einen angenehmen Geruch besitzen und sich durch die zweite von des Verf. allgemeinen Formeln  $C_{40}H_{48} \pm xO_7$  ausdrücken lassen, ist Benzoesäure eine der Producte der Zersetzung bei einer mässigen Temperatur. So giebt das Harz von Drachenblat blos eine Spur von Benzoesäure nebst Wasser und einer rothen flüchtigen Verbindung, während das Benzoëharz viel Benzoesäure giebt. Einige Harze geben flüchtige Substanzen aus und nehmen an Gewicht ab, lange zuvor, ehe sie den Schmelzpunkt erreichen, wie es der Fall mit dem Benzoëharze ist, dessen Schmelzpunkt hoch ist. Hinsichtlich der speciellen Wirkung solcher Temperaturen auf Bewirkung einer Veränderung in der Atomconstitution der Harze findet der Verf., dass jedes Harz eine Veränderung erleidet, die ihm wahrscheinlich eigenthümlich ist und mit gleicher Wahrscheinlichkeit von der Natur des darin enthaltenen organischen Radicals abhängt. So wird die Formel für das Harz von Retinasphalt ( $= C_{40}H_{54}O_6$ ) bei längerem Erhitzen am Schmelzpunkte zu  $C_{40}H_{54}O_5$ . Ammoniakharz ( $= C_{40}H_{50}O_2$ ) kommt durch Erhitzen bei  $270^\circ F.$  der Formel  $C_{40}H_{48}O_3$  nahe, indem jedoch ein geringer Ueberschuss von Sauerstoff stattfindet und Wasser nicht die einzige flüchtige Verbindung ist, welche abdestillirt.

Wenn das Opopanaxharz auf diese Weise erhitzt wird, so bleibt der Wasserstoff, wie bei dem des Retinasphalts, ziemlich constant  $= C_{40}H_{50}O_{14}$ , was der Formel  $C_{40}H_{50}O_{12}$  nahe kommt. Dasselbe ist der Fall mit dem Harze von *Ass foetida* ( $= C_{40}H_{50}O_{16}$ ), welches bei längerem Erhitzen bei etwa  $250^\circ F.$  zu  $C_{40}H_{50}O_9$  wird. Werden noch mehrere dieser Beobachtungen gemacht, so wird dies wahrscheinlich wesentlich dazu dienen, auf eine rationelle Formel zu leiten, welche die Molecül-Composition der Harze ausdrückt.

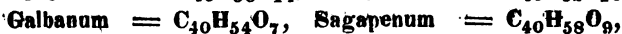
In Bezug auf die allgemeinen Fragen, zu deren Lösung der Verfasser diese Untersuchung übernahm, macht er folgende Schlüsse:

- 1) dass die Harze nicht als verschiedene Verbindungen eines und desselben Radicals zu betrachten sind, sondern vielmehr als analoge Gruppen von Verbindungen analoger Radicals;
- 2) dass, so weit sich unsere gegenwärtige Kenntniss er-

streckt, alle wirklichen Harze sich durch irrationale Formeln darstellen lassen, in denen  $C_{40}$  eine constante Grösse ist;

3) dass die in dieser Abhandlung enthaltenen Analysen eine geringe Modification in den zuvor angegebenen allgemeinen Formeln nothwendig machen. Die Formel für die Gruppe, von welcher das Colophonium der Typus ist, heisst  $C_{40}H_{64} \pm xOy$ , und die für die Gruppe, von welcher *Gummi guttae* oder Drachenblut der Typus ist,  $C_{40}H_{48} \pm xOy$ .

In einer fünften Fortsetzung seiner Arbeit theilt der Verf. seine Untersuchungen über die Harze mit, welche er stinkende nennt, und leitet aus wiederholten Analysen für das Sagapenumharz die Formel  $C_{40}H_{58}O_9$  und für das Galbanumharz  $C_{40}H_{54}O_7$  ab. Er vergleicht darauf die Formeln für die vier Harze:



und betrachtet es als wahrscheinlich, dass, obwohl keine auffallende Analogie unter den irrationellen Formeln für diese Harze bemerkbar ist, durch die ihre Analogie hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften erklärt werden kann, sie eine analoge rationale Constitution besitzen können, welche durch künftige Untersuchungen aufgefunden werden kann.

Euphorbium besteht aus zwei Harzen, von denen das löslichere A die Formel  $C_{40}H_{62}O_6$  gab. Elemi besteht auch aus zwei Harzen, von denen das löslichere A sich durch  $C_{40}H_{64}O_4$  und das weniger lösliche B durch  $C_{40}H_{64}O_1$  darstellen lässt, wie Hess und Rose bereits gezeigt haben. Das käufliche Bdelium enthält viel Gummi und ein Harz  $C_{40}H_{62}O_5$ .

Das Benzoëharz zeigte bei der Untersuchung eigenthümliche Schwierigkeiten wegen der Leichtigkeit, mit der es Zersetzung erleidet, selbst bei Temperaturen, die unter der sind, wobei es schmilzt. Mit Rücksicht auf dieses Harz gibt der Verf. Folgendes als das Resultat seiner zahlreichen Analysen:

1) dass das farblose Benzoëharz annäherungsweise durch  $C_{40}H_{44}O_9$  sich darstellen lässt;

2) dass es durch Wärme und verdünnte kohlensäure Alkalien in Wasser, Benzoesäure, ein nicht sehr flüchtiges Öl und ein Harz  $C_{40}H_{46}O_9$  oder  $C_{40}H_{48}O_9$  zersetzt wird;

3) dass es beim Kochen mit gebranntem Kalk oder con-

centrirten kohlensauren Alkalien zwei Harze giebt, eins in grosser Menge =  $C_{40}H_{48}O_8$ , und ein anderes in geringer Menge =  $C_{40}H_{60}O_7$ ;

4) dass durch Aetzkali das rohe Harz in zwei Harze zerlegt wird, die sich respective durch  $C_{40}H_{44}O_9$  und  $C_{40}H_{60}O_7$  darstellen lassen, von denen das erstere gefällt wird und das letztere in Auflösung bleibt, wenn eine gesättigte wässrige Auflösung von Aetzkali zu einer weingeistigen Auflösung des rohen Harzes zugesetzt wird;

5) dass durch Bleioxyd zwei Harze abgeschieden werden, für welche die Analyse respective die Formeln  $C_{40}H_{44}O_9$  und  $C_{40}H_{52}O_{10}$  gab.

Der Verf. sagt zuletzt noch, dass solche Umwandlungen keinesweges auf dieses Harz allein beschränkt sind, obgleich die genauere Kenntniss ihrer Natur, die er durch das unvollkommene Studium des Benzoëharzes erhielt, viele von ihm beobachtete Anomalien hinsichtlich des Verhaltens der Harze zu den Alkalien und den Metalloxyden erklärt hat. Er betrachtet die Gruppe, von der Drachenblut der Typus ist und die er durch die Formel  $C_{40}H_{48} \pm xO_9$  darstellt, für die Modification (oder Zersetzung) durch die Einwirkung der Basen für besonders empfänglich, und er führt unter anderen Resultaten, die er der *Society* in einer künftigen Abhandlung darzulegen gedenkt, an, dass Drachenblut, vor dem die Varietät in Stücken =  $C_{40}H_{42}O_8$  und die Tropfenvarietät (beim Erhitzen bis zu  $300^\circ F.$ ) =  $C_{40}H_{40}O_8$  ist, durch die Einwirkung von gebranntem Kalk und Bleioxyd unter anderen Producten zwei Harze giebt, welche sich annähernd durch  $C_{40}H_{40}O_{10}$  und  $C_{40}H_{40}O_{12}$  darstellen lassen, dass Gajacharz =  $C_{40}H_{46}O_{10}$  mit Bleioxyd ein Harz =  $C_{40}H_{42}O_{11}$ , Jalappeharz =  $C_{40}H_{68}O_{19}$  durch die Einwirkung desselben Oxyds ein Harz =  $C_{40}H_{88}O_{20}$ , und das von *Asa foetida* =  $C_{40}H_{52}O_{10}$  ein neues Harz =  $C_{40}H_{48}O_{13}$  giebt. Diese Umwandlungen leiten auf die zweite grosse Abtheilung der Untersuchung über die Natur und Constitution der Harze. Da gewisse Resultate, wenigstens annäherungsweise, hinsichtlich der irrationalen Constitution der Harze, und gewisse allgemeine irrationelle Formeln, durch welche dieselbe ausgedrückt werden kann, festgestellt worden sind, so sind wir auf das Studium ih-



rer rationellen Constitution vorbereitet. Diesen Theil des Gegenstandes will der Verf. in den folgenden Abhandlungen weiter erwägen.

## XXXI.

*Neue Platinverbindung.*

(*The Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Nov. 1840. p. 397.*)

Die Herren Rogers und Boyé haben der amerikanischen *Philosophical Society* das Dasein einer neuen Platinverbindung angezeigt. Sie wird durch Abdampfen einer Platinlösung in Königswasser bis zur Trockne und allmähliges, in kleinen Portionen erfolgendes Zusetzen eines grossen Ueberschusses von Königswasser bereitet. Die Verbindung kann auf diese Weise durch Filtriren und Pressen des Pulvers zwischen Lagen von Löschpapier leicht erhalten werden. Wird das Concentriren der Flüssigkeit zu weit getrieben, so ist es nöthig, gerade so viel Wasser zuzusetzen, als hinreicht, die Masse in einem halbflüssigen Zustande zu erhalten und die Fällung von Platinchlorid zu verhindern.

Das Salz ist ganz gut charakterisirt und besteht aus Platinchlorid und Stickstoffoxyd. Es besitzt die gelbe Farbe von *Gummi guttae* und krystallisirt deutlich, obgleich wegen der Kleinheit der Krystalle ihre Krystallform noch nicht bestimmt wurde. Es zerfliesst sehr leicht und zieht bei gewöhnlicher Temperatur die atmosphärische Feuchtigkeit äusserst gierig an. Es zersetzt sich schnell beim blossen Zusetzen von Wasser, welches ein lebhaftes Aufbrausen unter Entwicklung von Stickstoffoxyd bewirkt, und Platinchlorid bleibt in Auflösung.

Wird diese Verbindung bis 212° F. erhitzt, so giebt sie ihr chemisch gebundenes Wasser nicht ab. Um die Menge von Platin und Chlor zu bestimmen, wurde das Salz mit kohlen-säurem Kali geschmolzen, das auf diese Weise erhaltene Platin wurde gewogen und das Chlor durch eine Auflösung von sal-petersaurem Silberoxyd gefällt. Die Menge von Stickstoffoxyd wurde durch Hineinbringen eines Theils des Salzes in eine über Quecksilber umgekehrte graduirte Röhre und durch Zersetzen desselben durch Wasser bestimmt.

Das Mittel der auf verschiedene Weise angestellten Versuche gab für die Zusammensetzung dieser Substanz:

Chlor	43,89
Stickstoffoxyd	4,89
Platin	41,26
Wasser und Verlust	9,87
	<hr/> 100,00.

## XXXII.

*Neue Braunsteinprobe.*

Von

A. LEVEL.

*(Journ. de Pharm. et de Chim. Mars 1849. p. 210.)*

Da der Werth einer Braunsteinsorte in den Gewerben immer auf der Menge von Sauerstoff beruht, die sie verliert, um in die niedrigste Oxydationsstufe überzugehen, oder, was auf dasselbe hinausläuft, auf der Menge von Chlor, die sie aus der Chlorwasserstoffsäure zu entwickeln vermag, so geht daraus hervor, dass die Consumenten oft nöthig haben, die eine oder die andere dieser Mengen zu bestimmen. Mehrere Verfahrensarten, die meistens sehr genau und sehr sinnreich sind, wurden zu diesem Zwecke angegeben. Da aber diese Verfahrensarten einige Schwierigkeiten denen verursachen, die in den Manipulationen bei den Versuchen des Laboratoriums nicht sehr geübt sind, und da besonders ihre Ausführung eine ziemlich beträchtliche Zeit erfordert, so glaubte ich, und diess ist auch die Meinung von Personen, die mit den Bedürfnissen des Handels wohl vertraut sind, dass es nützlich sein könnte, eine neue einfache und schnelle Methode bekannt zu machen, welche ich für die ohne Zweifel zahlreichen Fälle vorschlage, worin es vortheilhaft ist, den Werth einer Braunsteinsorte schnell zu bestimmen, sollte diess auch auf Kosten der sehr genauen Schätzung ihres Sauerstoffgehaltes geschehen.

Ich erwähne sogleich, dass diese Methode gestattet, sehr leicht, höchstens in einer halben Stunde, den Werth einer Braunsteinsorte beinahe bis auf einen halben chlorometrischen Grad zu bestimmen.

Sie gründet sich auf folgende Thatsachen. Eisenchlorür, welches einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure enthält, giebt mit einem Chlor entwickelnden Körper keine Spur von Chlor, so lange seine Verwandtschaft zum Chlor nicht befriedigt worden ist, oder mit anderen Worten, so lange es nicht völlig in Chlorid verwandelt worden ist, und zweitens, dass chloresaures Kali, in der Wärme mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, daraus eben so viele Aequivalente Chlor entwickelt, als es Sauerstoffäquivalente hat.

Um dieses Verfahren in Ausführung zu bringen, bedient man sich:

1) eines Kolbens von ungefähr 3 Decilitern Inhalt, mit kurzem und etwas weitem Halse, der mit einem Korkstöpsel verschlossen werden kann, worin sich eine kleine gerade Trichterröhre befindet, die an ihrem untern Theile ausgezogen ist;

2) einer wässrigen Auflösung von chloresaurem Kali, die auf 100 Gr. 1,829 Gr. dieses ganz reinen Salzes enthält. Nach der Theorie und nach Versuchen würde diese Auflösung von 100 Gr. bei der Operation 3,170 Gr. Chlor oder 100 chlorometrische Grade geben.

Nichts ist einfacher als die dabei zu beobachtenden Manipulationen. Sie bestehen eines Theils darin, dass man 3,980 Gr. Braunstein, dessen Werth man bestimmen will, abwägt (bekanntlich würde diese Menge im reinen oder normalen Zustande aus der Chlorwasserstoffsäure genau 1 Liter trocknes Chlor bei 0° und 0,760 Meter entwickeln, welches 3,170 Gr. wiegt. Diese Menge Chlor stellt 100 chlorometrische Grade dar). Andererseits wägt man 4,858 Gr. sehr feinen und reinen Eisendraht ab (diese Menge von Eisen vermag, wenn sie in Eisenchlorür umgewandelt wird, um in Eisenchlorid überzugehen, alles Chlor zu absorbiren, welches unter dem Einflusse der 3,980 Gr. normalen Braunsteines erzeugt werden kann \*)).

---

\*) Die Spuren von Unreinigkeiten, welche dieses Eisen enthält, üssern keinen beträchtlichen Einfluss auf die Resultate der Versuche. Wollte man jedoch darauf Rücksicht nehmen, so könnte man sie nach der Angabe von Berzelius zu 0,034 Gr. ( $\frac{5}{1000}$ ) schätzen, und folglich müsste man 4,882 Gr. Eisen statt 4,858 Gr. nehmen. Uebrigens bietet dieses Verfahren ganz natürlich eine Probe dar, wodurch man

Man bringt das Eisen in den Kolben, giesst 80–100 Gr. reine und concentrirte Chlorwasserstoffsäure darüber, verschliesst den Apparat mit einem Stöpsel, der ein wenig ausgeschweifft ist, um dem Wasserstoffe zu gestatten, sich zu entwickeln, ohne dass die Luft zu leicht einströmen kann, und man giebt eine gelinde Wärme, um die Auflösung zu beschleunigen, nachdem man den Hals des Kolbens geneigt hat, so jedoch, dass jeder Verlust durch Spritzen vermieden wird. Wenn die Eisenlösung auf diese Weise bereitet ist, so setzt man die 3,980 Gr. Braunstein zu, welche, wie es weiter unten angegeben wird, in Papier eingewickelt sein müssen. Sogleich nach diesem Zusetzen schüttelt man den Apparat durch eine mässige kreisförmige Bewegung und verschliesst ihn mit dem Stöpsel, worin sich die Trichterröhre befindet. Man bringt alsdann das Ganze einige Minuten zum Sieden, wobei man das Schütteln immer noch fortsetzt. Nachher nimmt man es vom Feuer weg und bringt in den obern Theil des Kolbens ein feuchtes Streifchen von Lakmuspapier, oder noch besser, von mit Indigo gefärbtem Papier, was leicht dadurch geschieht, dass man das eine Ende des Papierstreifchens zwischen dem Halse des Kolbens und seinem Stöpsel hineinbringt \*).

In diesem Zeitpunkte ist das Eisen nur zum Theil in Eisenchlorid umgewandelt, weil der käufliche Braunstein niemals rein ist, was er hätte sein müssen, sollte aus der Chlorwasserstoffsäure das Chlor entwickelt werden, welches erforderlich ist, um alles anwesende Eisenchlorür völlig in Eisenchlorid umzuwandeln. Nun braucht man aber die weiter oben erwähnte, genau bekannte Auflösung von chlorsaurem Kali dazu, um zu

---

das Eisen und das chlorsaure Kali, deren man sich bedient, durch einander controliren kann, indem 4,858 Gr. reines Eisen, welche in Eisenchlorür verwandelt wurden, 1,829 Gr. reines chlorsaures Kali erfordern, um ganz in Eisenchlorid umgewandelt zu werden. Diese nützliche Probe kann in einigen Minuten in dem kleinen Apparate für Braunsteinproben angestellt werden.

\*) Das Indigopapier ist am empfindlichsten, und man bereitet es sehr leicht, wenn man geleimtes, ganz weisses Papier in schwefelsauren Indigo eintaucht, es darauf zuerst mit schwach alkalisirtem, nachher mit reinem Wasser wäscht und es an der Luft trocknen lässt.

bestimmen, wie viel von dem Eisenchlorür noch in Eisenchlorid umzuwandeln ist. Man giesst sie aus einer kleinen tarirten Burette durch das Trichterrohr in den Kolben bis zu dem Zeitpunkte, wo die Entfärbung des Lakmuspapiers anzeigt, dass das Chlor vorherrschend zu sein anfängt, und wo man gewiss sein kann, dass alles Eisenchlorür in Eisenchlorid umgewandelt ist \*).

Hat man diess erreicht, so braucht man nur das Gewicht der Auflösung des chlorsauren Kali's, die zur Erzeugung dieses Resultates angewandt wurde, abzusuchen, und da 100 Gr. von dieser Auflösung in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse 3,170 Gr. Chlor = 100 chlorometrische Grade geben, so ist es hinreichend, von 100 die Anzahl der Grammen der angewandten Auflösung des chlorsauren Kali's weniger 0,5 Gr. abzuziehen, um sogleich und ohne alle weitere Berechnung den Werth der der Probe unterworfenen Braunsteinsorte zu erkennen. Die Sache ist so einfach, dass es unnütz sein würde, Beispiele anzuführen. Da ich aber glaube, dass es bei der Angabe eines Verfahrens nicht ohne Nutzen ist, in die kleinsten Details einzugehen, so will ich noch erwähnen, dass, sowohl um die Operation mit Geschwindigkeit zu verrichten, als auch jeden Verlust von Braunstein zu vermeiden, es gut ist, wenn man ihn von der Wagschale in einen langhalsigen cylindrischen, etwas weiten gläsernen Trichter bringt, in den man zuvor ein kleines viereckiges Stück von starkem Papier hineingelegt hat, dessen untere Ränder zusammengedreht wurden. Auch den obern Theil des Papiers dreht man nach dem Hineinbringen des Braunsteins zusammen, so dass man auf diese Weise leicht und sehr geschwind ein Art kleiner Patrone erhält, welche die genaue Dosis von Braunstein enthält, den man alsdann, ohne Furcht vor einem Unfalle, leicht mitten in das Eisenchlorür bringen kann. Um die Operation noch mehr zu beschleunigen, besonders aber, um Irrthümer beim Wägen zu

\*) Der Versuch beweist, dass man in den Kolben von 3 Decilitern, welcher nur reine Chlorwasserstoffsäure enthält, 4—5 Decigr. von der Auflösung des chlorsauren Kali's hineingelassen muss, um die Entfärbung des Papiers zu bewirken. Man muss daher diese Menge absehen, oder, was dasselbe ist, den gefundenen Bruttogehalt um  $\frac{1}{2}$  Grad erhöhen.

vermeiden, ist es gut, zwei Collectivgewichte zu haben, eins von 4,268 Gr. für das Eisen und das andere von 3,980 Gr. für den Braunstein.

Ich bemerke zuletzt noch, dass sich das so eben beschriebene Verfahren in vielen anderen Fällen anwenden lässt, wo man freies Chlor bestimmen will.

### XXXIII.

#### *Mikroskopisch-chemische Analyse des Eiters.*

Von

Dr. LEHMANN u. Dr. MESSERSCHMIDT.

(Im Auszuge aus einer grössern, im Archiv für physiol. Heilkunde erschienenen Arbeit der HHrn. Verfasser „über Eiter u. Geschwüre.“ Als Einleitung haben wir den kurzen Abschnitt „Mikroskopisch-mechanische Analyse“ vorausgeschickt. D. Red.)

Unter dem Mikroskope erscheint der Eiter als eine Flüssigkeit, in der eine grössere oder kleinere Menge fester Körper schwimmt. Die Flüssigkeit selbst, welche aus dem Cytoblastem des Eiters und einer grössern oder geringern Menge von thierischem Wasser besteht, ist homogen und bietet durchaus nichts Besonderes dar; die festen Theile sind die Eiterkörperchen, mit welchen gleichzeitig bisweilen Zellen anderer Art, Fasern oder dergl. wahrgenommen werden. — Die Eiterkörperchen verrathen durch lichtere und dunklere Stellen, die sich deutlich wahrnehmen lassen, auch dem ungeübten Auge, dass ihre Zusammensetzung nicht gleichförmig sei. Ihre Form nähert sich mehr oder weniger der runden; ihre Grösse dagegen kann sehr verschieden sein, doch lässt sich der Durchmesser eines Körperchens, wie wir es vollkommen ausgebildet im guten Eiter sehen, =  $\frac{1}{200}$  angeben. Die Ränder sind meist scharf und genau umschrieben, bisweilen aber auch unregelmässig und matt gezeichnet. Die Oberfläche ist gewöhnlich wegen kleiner Excrescenzen rauh, bisweilen aber auch glatt; die Peripherie ist durchsichtig, weniger das Centrum. Die meisten Abweichungen von den so eben angegebenen Merkmalen finden sich bei frisch secernirtem und bei schlechtem Eiter, so dass man bei erstem nicht selten in den mannigfachen Formen die verschiedenen Entwik-

kefungsstufen der Eiterkörperchen beobachten kann. Bisweilen bewegen sich auch Infusorien auf dem Sehfelde, und B. Langenbeck beobachtete sogar Conferven im Eiter rotziger Pferde. Unserer Meinung nach sind diese lebendigen Erbschubagen ohne Bedeutung auf das Wesen und die Natur des Eiters, dem sie sich finden, sondern hängen mehr von äusseren Einflüssen, besonders aber der Temperatur ab. Es ist uns unbekannt, zu welcher Jahreszeit B. Langenbeck seine Beobachtung gemacht hat, doch glauben wir, dass sie unserer Meinung nicht entgegensteht, da uns wiederholte Beobachtungen, die wir zur Winterszeit mit dem Eiter rotziger Pferde, welche sich in verschiedenen Stadien jener Krankheit befanden, gemacht haben, nichts Aehnliches boten. Die bisweilen bald mehr, bald weniger zahlreich sich findenden Krystalle sind hinsichtlich ihrer Entstehung zwar auch von äusseren Einflüssen abhängig, doch glauben wir, dass dieselben meist in einem engern Zusammenhange mit dem Vegetationsprocesse der eiternden Fläche stehen, worüber wir uns unten ausführlicher verbreiten werden. Die Form nach sind diese Krystalle meist Prismen, bisweilen auch Würfel.

Durch gewisse chemische Mittel gelingt es, die Eiterkörperchen so zu zerlegen, dass wir ihre einzelnen Theile genau unterscheiden können, wobei eine Täuschung kaum möglich ist, da jene chemischen Agentien immer nur auf einen bestimmten Theil des Eiterkörperchens eine spezifische Wirkung zeigen. Die granulirte Oberfläche zeigt uns noch vor ihrem vollkommenen Verschwinden, dass sie die Hülle kleinerer Körperchen sei, die man als Zellenkerne, Nuclei, bezeichnet; ihre Zahl ist gewöhnlich drei; mehr als fünf sehen wir nie, dagegen bisweilen nur einen einzigen. Der Durchmesser beträgt  $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{700}$ ". In diesem Zellenkerne oder an seiner Peripherie sieht man die sogenannten Kernkörperchen, Nucleoli, als dunkle, immer gleichförmig erscheinende Punkte von  $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{1100}$ " Grösse.

Mit den Eiterkörperchen finden sich bisweilen auch Zellen anderer Art vermengt, die zwar immer nur von der eiternden Fläche und deren Umgebung abgestossen sind, aber doch in Bezug auf Diagnose bemerkt werden müssen. Schleimkörperchen sind entweder plattrundliche, ovale, zart granulirte Körperchen von ungefähr  $\frac{1}{300}$ " Durchmesser, in welchen sich nicht selten ein Nucleolus entdecken lässt, oder wirkliche Epithelium-

Zellen, welche hinsichtlich ihrer Erkenntnis nicht in Zweifel lassen können; doch muss dem Beobachter das verschiedene Epithelium an den verschiedenen Stellen des Körpers bekannt sein, da sonst Täuschungen möglich sind, besonders mit dem sogenannten Uebergangsepithelium. Blutkörperchen können mit Eiterkörperchen nicht verwechselt werden, da ihre Form und Färbung zu verschieden ist; eher kann es mit den Lymphkörperchen geschehen, welche zwar noch kleiner als die Blutkörperchen sind, aber mehr kugelförmig und auf der Oberfläche meist granulirt; im Innern sieht man auch einen dunkeln Kern. Fettbläschen sind zart, kugelförmig; nicht selten bilden eine grosse Menge kleiner Körperchen ein grösseres, welches dann wie granulirt erscheint; auffallend ist die starke Lichtbrechung, welche der Meinung, dass die Kerne der Eiterkörperchen aus Fett beständen, sehr entgegentritt.

#### *Mikroskopisch-chemische Analyse.*

Die mikroskopisch-chemische Untersuchung thierischer und pflanzlicher Stoffe, welche bekanntlich zuerst von Joh. Müller in Anregung gebracht und mit grossem Erfolge ausgeführt worden ist, hat unstreitig bei richtiger Anwendung sehr grosse Vorzüge vor der gewöhnlichen chemischen Untersuchung voraus; allein diese Vorzüge sind oft sehr geschmälert worden, indem man einerseits häufig, nur etwaige Veränderungen in der Natur der zu untersuchenden Körper im Auge, die verschiedensten chemischen Agentien auf gut Glück anwendet, und andererseits ganz rücksichtslos die Reagentien ohne Bezugnahme auf die verschiedensten Formen und Verdünnungen wirken lässt. Während der Chemiker organisierte Theile zusammenwirft, im Mörser zermalmt und die einzelnen Bestandtheile dann mühselig wieder herauszufischen sucht, dabei aber immer sorgfältig die chemischen Mittel, deren er sich bedient, und die Form ihrer Anwendung im Auge hat: sind bei mikroskopisch-chemischen Untersuchungen oft nur die Gestaltveränderungen des zu untersuchenden Körpers berücksichtigt, die Arten der Anwendung der eigenen chemischen Agentien aber fast ganz ausser Acht gelassen worden; ja man hat zuweilen auch Mittel unter dem Mikroskope angewandt, aus deren Wirkung, da sie chemisch aus verschiedenen constringirt sind, gar nichts geschlossen werden



konste. Dies ist der Grund, warum z. B. die mikroskopisch-chemischen Untersuchungen der Blutkörperchen oft so ganz verschiedene Resultate gegeben haben, und weshalb wir über deren wahre Constitution und Construction noch keinesweges ganz im Klaren sind. Wir werden aus dem Folgenden bei der Untersuchung der weit einfacher constituirten Eiterkörperchen ersehen, wie viel chemische Punkte zu berücksichtigen sind, ehe aus der Einwirkung eines chemischen Mittels auf einen mikroskopischen Körper etwas mit Sicherheit zu schliessen ist.

Bei der mikroskopisch-chemischen Untersuchung des Eiters wird sich natürlich unsere Aufmerksamkeit auf die Körperchen des Eiters und deren etwaige Veränderungen richten müssen, da die Eiterflüssigkeit zunächst dem Auge nichts Besonderes darbietet; allein bei Anwendung einzelner Reagentien ist immer fest zu halten, dass die Eiterflüssigkeit (*Liquor s. serum puris*) eine mehr oder weniger concentrirte Eiweisslösung ist; wir müssen uns immer der grossen Anzahl von Agentien erinnern, durch welche das Eiweiss bald in Körnchen, bald in Flocken, bald in Fäden ausgeschieden und dem Auge sichtbar gemacht wird, damit wir nicht Exoresenzen auf den Eiterkörperchen oder Auspressen des Zellinhaltes auf Anwendung dieses oder jenes Mittels wahrzunehmen glauben, wo die Erscheinung nur von einer simplen Coagulation der Eiterflüssigkeit herrührt. So unwahrscheinlich eine solche Täuschung ist, so leicht ist sie doch möglich.

Wir ziehen zuerst die Agentien in Betracht, bei welchen die Eiterflüssigkeit zugleich mit den Eiterkörperchen eine Veränderung erleidet.

Wird frischer Eiter mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, gehörig umgeschüttelt und bis zum *Siedepuncte* erhitzt, so zeigen sich unter dem Mikroskope zwischen den Körperchen Klümpchen geronnenen Eiweisses; die Körperchen selbst erscheinen etwas mehr tingirt, verzerrt und zerriessen.

Wird gutartiger Eiter mit 80 p. C. Alkohol übergossen, so scheidet sich das Eiweiss der Eiterflüssigkeit in längeren oder kürzeren Fäden und Fasern, aber weniger in Klümpchen aus; wendet man 48 p. C. Alkohol an oder schlechten Eiter, so entstehen zwischen den Körperchen nur einzelne Klümpchen. Ein 80 p. C. Alkohol bringt auf die Eiterflüssigkeit keine sicht-

late Einwirkung hervor; allein die Hüllen der Eiterkörperchen erscheinen theilweise ganz verzerrt, meist oblong, zusammengedrückt, oft nach den Enden hin zugespitzt, im Allgemeinen etwas dunkler, theils weil auf ihrer Oberfläche sich Eiweisspartikel niedergeschlagen haben, theils aber auch, weil der Inhalt der zerplatzten Körperchen mit geronnen ist.

Reiner alkoholfreier Aether bringt keine Coagulation in der Eiterflüssigkeit hervor; die Körperchen werden nach längerer Einwirkung nur wenig verzogen.

Eine Auflösung von 1 Theil Jod in 9000 Theilen Wasser bringt keine bemerkbare Fällung in der Eiterflüssigkeit hervor; die Körperchen werden aber davon gelb gefärbt, die Kerne durch die Hüllen hindurch deutlicher erkennbar. Eine Auflösung von 1 Th. Jod in 600 Th. kochsalzhaltigem Wasser macht die Eiterflüssigkeit in grösseren Klümpchen geronnen; die Körperchen werden fast gelbroth gefärbt, etwas dunkler und verzerrt; allein trotz dem sind hier die Kerne deutlicher zu erkennen, als in dem unvermischten Eiter. Ganz ähnlich wirkt eine Auflösung von Jod in Alkohol auf den Eiter ein.

Lässt man concentrirte Salzsäure (spec. Gew.  $\approx$  1,19) unmittelbar auf Eiter unter dem Mikroskope einwirken, so scheidet sich das Eiweiss in käsigen Klumpen aus der Eiterflüssigkeit aus und hält zum Theil die ganz verzerrten und zerstörten Körperchen mit ein. Die Anwendung einer verdünnteren Säure (Salzsäure von 1,18 spec. Gew. mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt) scheidet aus der Eiterflüssigkeit einzelne Klümpchen aus, macht die Körperchen früher, verzerrt sie bedeutend und sprengt sie grösstentheils, so dass man ab und zu manchmal zuweilen recht deutlich einen Kern hervortreten sieht. Lässt man so verdünnte Salzsäure auf Eiter wirken, dass in 100,000 Th. Flüssigkeit 36 Th. wasserfreier Salzsäure enthalten sind, so findet keine Coagulation der Eiterflüssigkeit statt, die Hüllen der Eiterkörperchen quellen aber so bedeutend auf, dass sie die Abstände zwischen den ursprünglichen Grösse verlängern; nach einiger Zeit platzt die Hülle, so dass sie bis und da sichtbar mit Klümpen erscheint; die Hüllen gleichen anfangs einem ausgebreiteten blauen Tuche, auf welchem die Kerne liegen, bilden später nur einen matten Hof um die Gruppen der Kerne und verschwinden endlich gänzlich, so dass nur noch die Gruppen

von 2, 3 oder 4 Kernen zu erkennen sind; die Kerne sind bei normalem Eiter meist zu dreien treffleartig gruppiert, scharf umschrieben und von gleicher Grösse; in *allen* lassen sich ein oder zwei excentrische Punkte, die wir einstweilen Kernkörperchen nennen wollen, bei günstiger Beleuchtung recht deutlich wahrnehmen. Nach Lösung aller Hüllen bringt diese verdünnte Salzsäure keine weitere Veränderung hervor.

Das zweite Hydrat der *Salpetersäure* (spec. Gewicht = 1,42) übt dieselbe Einwirkung auf den Eiter aus wie concentrirte Salzsäure, nur mit dem Unterschiede, dass hier die ganze coagulirte Masse zugleich etwas gelblich gefärbt wird. Verdünnt man diese concentrirte Salpetersäure mit dem achtfachen Volumen Wasser und bringt den Eiter damit in Berührung, so zeigt sich eine schöne Gerinnung der Eiterflüssigkeit in einzelnen Klümpchen, die Körperchen selbst erscheinen dunkler und bekommen auf ihrer Oberfläche ein granulirtes Aussehen. Würde eine so weit verdünnte Salpetersäure angewandt, dass in 10,000 Th. Wasser 5 Th. wasserfreie Salpetersäure enthalten sind, so zeigt sich keine Veränderung im Eiterserum; die Körperchen erleiden aber ganz dieselbe Veränderung wie durch höchst verdünnte Milchsäure; auch hier treten die Kerne auf der Hülle recht schön hervor.

Eine Auflösung frisch geglühter *Phosphorsäure* (welche 123 Theile Wasser auf 1 Theil wasserfreie Phosphorsäure enthält) macht die Eiterflüssigkeit gerinnen und lässt die Körperchen sehr verzerrt und besonders sehr zusammengeschrumpft erscheinen. Wird dagegen dieselbe Phosphorsäure mit so viel Wasser verdünnt, dass 1 Th. trockne Phosphorsäure auf 753 Th. Wasser kommen, so ist in der Eiterflüssigkeit keine deutliche Coagulation mehr wahrzunehmen; die Körperchen haben keine scharf umschriebenen Ränder mehr, erscheinen fast büllos und sind sehr verzogen; die Kerne treten nicht besonders deutlich hervor. Wendet man aber eine Flüssigkeit an, in welcher 1 Theil der *geglühten Phosphorsäure* mit 2500 Theilen Wasser vermischt ist, so tritt nicht nur keine Gerinnung der Eiterflüssigkeit ein, sondern die Körperchen quellen auf, ihre Hüllen platzen und werden endlich gelöst, bis nur die Kerne sich eben so schön wie bei Anwendung verdünnter Salzsäure darstellen.

Concentrirte *Essigsäure* (spec. Gewicht = 1,056) bringt

im Eiterserum keine Veränderung hervor, verzerrt aber schnell die Körperchen, macht deren Hüllen verschwinden und hinterlässt eine schleimige oder gallertartige Masse, in welcher eine Menge dunklerer Punkte zu erkennen sind; von einzelnen Körperchen bleiben bloss 3, 4 oder 5 wenig zusammenhängende Punkte zurück. Verdünntere Essigsäure (von einem spec. Gew. = 1,035 bis zum gewöhnlichen *Acetum destillatum*) bringt die schon längst bekannten, von Jul. Vogel und Henle beschriebenen Phänomene hervor, wie wir sie bei der Salzsäure und allen hinlänglich verdünnten Säuren gefunden haben; der einzige Unterschied, den wir etwa bei Anwendung der Essigsäure beobachteten, ist der, dass die Hüllen nicht so bedeutend aufquellen, ehe sie zerplatzen, als bei Anwendung von Salzsäure. Wir werden weiter unten zeigen, dass man nicht bei jedem Eiter die Kerne so scharf umschrieben, von gleicher Grösse und Anzahl in jedem Eiterkörperchen findet; denn die Anwendung verdünnter Essigsäure ist für die Diagnose des guten und schlechten Eiters von nicht untergeordneter Wichtigkeit.

Concentrirte *Milchsäure* (1 Theil wasserfreier Säure mit 86 Th. bis mit 200 Th. Wasser) wirkt wie concentrirte Essigsäure, macht die Hüllen und grösstentheils auch die Kerne der Eiterkörperchen schwinden; die Rudimente der Körperchen gruppieren sich zu einer schleimigen, stark punctirten Masse. Verdünnte *Milchsäure* (1 Th. Säure in 800 bis 6000 Th. Wasser) macht die Hüllen etwas durchsichtiger, bläht sie auf, macht die Kerne deutlicher und löst endlich die Hülle, wie alle erwähnten Säuren in verdünntem Zustande.

*Sauerklee säure* (1 Theil in 47 Theilen Wasser aufgelöst) bringt an den Eiterkörperchen dieselben Erscheinungen hervor wie die vorerwähnten verdünnten Säuren; eben so wirkt *Wein säure* (1 Th. in 195 Th. Wasser), *Traubensäure* (1 Th. in 215 Th. Wasser), *Citronensäure* (1 Th. in 400 Th. Wasser).

Lässt man eine concentrirte Lösung von *Citronensäure* (1 Th. in 3 Th. Wasser) auf Eiter wirken, so bemerkt man im Eiterserum keine Veränderung, die Körperchen werden aber anfangs verzerrt, die Hülle ist nicht mehr zu unterscheiden, endlich sind nur noch 4 bis 5 Punkte als Rudimente der Körperchen zu erkennen; eben so wirken die concentrirteren Lösungen

der *Bernsteinsäure* (1 Th. in 31 Th. Wasser) und *Benzoesäure* (1 Th. in 200 Th. Wasser).

Eine Auflösung von 1 Th. *Aetzkali* in 116 Th. Wasser wirkt auf die Körperchen schnell zerstörend; doch werden die Eiterkörperchen, selbst wenn man noch concentrirtere Lösungen anwendet, nie vollkommen aufgelöst; immer bleibt ein gallertartiger, stark punctirter grieslicher Rückstand. Wendet man aber sehr verdünnte Kalilösungen an (z. B. 1 Th. in 20000 Th. Wasser), so werden die sphärischen Eiterkörperchen anfangs nur etwas verzogen, der distincte Rand schwindet, sie werden etwas lichter, es treten einzelne Punkte stärker hervor, man sieht endlich nichts als die Conglomerate solcher Punkte; bei Bewegung der Flüssigkeit trennen sich allmählig einzelne solcher Punkte von ihren Gruppen; man sieht von einem Eiterkörperchen oft nur 2—3 Punkte übrig bleiben und endlich trennen sich, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt, alle diese Punkte, so dass sie nur einzeln suspendirt in der Flüssigkeit enthalten sind. Um diese Erscheinungen genau beobachten zu können, muss man noch gewisse Cauteleu berücksichtigen; zunächst darf man nicht zu viel Eiter auf das Objectglas bringen, weil sich sonst die einzelnen Körperchen zusammengruppiren und dann entweder gar nicht von dem Reagens angegriffen werden oder einen ziemlich gleichförmigen, nur von einzelnen Punkten durchsetzten Brei geben; andererseits ist auch darauf zu achten, dass das Reagens mit dem Eiter gehörig zusammengerrührt werde, damit dasselbe mit allen Theilen des Eiters gehörig in Berührung komme. Das Diffusionsvermögen der Salze in den dichten eiweißhaltigen Flüssigkeiten ist nur höchst gering; daher geschieht es sehr gewöhnlich, dass man neben einem ganz veränderten, oft völlig zerstörten Eiterkörperchen ein anderes, noch vollkommen erhaltenes sieht. Bei den Salzen ist die Einwirkung noch ungleichförmiger als beim Kali und den Säuren.

*Aetzammoniak*, im concentrirten Zustande auf den Eiter angewandt, wirkt ganz wie Aetzkali, nur etwas ungleichmäßiger. Wird Aetzammoniak mit der 12fachen Menge Wasser verdünnt und der Eiter wohl damit angerührt, so schwinden allmählig die Hüllen der Körperchen, einzelne Kerne lassen sich erkennen, doch auch diese verschwinden bald vor dem Auge

und lösen sich in eine wolkige Masse auf, in der einzelne dunkle Punkte wie in einem griesigen Brei zu erkennen sind.

Die Lösungen von *kohlensauren Alkalien*, einfach-kohlensaures Kali (1 Th. in 52 Th. Wasser), einfach-kohlensaures Natron (1 Th. in 61 Th.), anferthhalb-kohlensaures Ammoniak (1 Th. in 56 Th.) wirken auf die Eiterkörperchen etwas anders als die ätzenden Alkalien; sie machen zunächst die Hüllen schwinden, verziehen aber die Körperchen selbst ausserordentlich, so dass sie oft eckig und lappig werden, häufig ziehen sie sich sehr in die Länge und bilden zwei Spitzen u. dgl. m.; Kerne lassen sich nicht unterscheiden, unstreitig, weil ihre Oberfläche bald vom kohlensauren Alkali aufgelockert wird; nach längerer Einwirkung werden einzelne Körperchen blasser und zerrieben bei Bewegung der Flüssigkeit zu einzelnen dunkeln Punkten, die man selbst noch nach 5 bis 6 Stunden in der Flüssigkeit herumschwimmen sieht.

Wässrige Lösungen von *Kochsalz*, *Salniak* und *Chlorkalium* (1 Th. in 200 Th. Wasser) machen die scharfen Ränder der Eiterkörperchen schnell verschwinden, die Körperchen selbst werden kleiner, körnig und zackig, die Kerne sind nie deutlich mehr zu erkennen, selbst wenn man sie vor Anwendung der Salzlösung durch die Hülle hindurch recht gut unterschieden hat. Wendet man *gesättigte* Lösungen von denselben Salzen an, so verschwindet die Hülle eben so schnell und es treten die gleichsam gezahnten Ränder hervor, allein die Körperchen selbst werden dabei sehr verzerrt, namentlich werden sie mehr oblong und eckig.

Gesättigte Lösungen anderer Salze, z. B. von *schwefelsaurem Kali*, *Natron* und *Ammoniak*, *salpetersaurem Kali* und *Natron*, *milchsaurem Kali* und *Natron*, *Jodkalium*, *doppelt-kohlensaurem Kali* und *Natron* wirken ganz wie gesättigte Kochsalzlösung; die Hüllen der Eiterkörperchen sieht man auch hier schnell zu Grunde gehen, sie werden selbst aber sehr verzerrt, häufig birnförmig und trapezoidisch; von Kernen ist nichts zu erkennen. Verdünnte Lösungen derselben Salze machen blos die Hüllen schwinden und hinterlassen ein kleineres rundes Körperchen, das wie von einer gumösen Materie umgeben ist.

*Phosphorsaures Natron* und *phosphorsaures Natron-Am-*

*moniak* in gesättigter Lösung verziehen die Eiterkörperchen ganz ausserordentlich, wirken aber nicht lösend auf die Hüllen; die Körperchen schrumpfen zwar zusammen, behalten aber ihre scharf umschriebenen Ränder.

Eine Lösung von *doppelt-chromsaurem Kali* in 112 Th. Wasser macht die Eiterflüssigkeit gerinnen und färbt diese, nicht aber die Körperchen, gelb; das Eiweiss scheidet sich theils in Fäden, theils in Flocken aus; die Körperchen werden etwas verzerrt, behalten aber ihre scharf umschriebenen Ränder.

Bringt man eine Auflösung von 3 Th. *Aetzkali* und 50 Theilen *Salpeter* in 300 Th. Wasser, oder von 1 Th. *Borax* in 16 Th. Wasser mit Eiter in Berührung, so löst sich sehr schnell die Hülle der Körperchen; im Ganzen erscheinen diese selbst nur wenig verzogen, dagegen bei weitem kleiner als vorher. Lässt man diese Lösungen einige Zeit auf den wohl durchgerührten Eiter wirken, so erkennt man nur Klümpchen, in welchen einzelne Punkte wie durch eine leichte Gallerte zusammengehalten werden; man sieht hie und da einzelne noch unveränderte Kerne in der Flüssigkeit herumschwimmen; indessen sieht man nie so schöne Kernaggregate, wie bei Anwendung verdünnter Säuren; die Kerne sind unregelmässig zusammengeklumpt; diese Klumpen sind es, die sich allmählig auflockern, durchscheinend werden und endlich sich bis auf einzelne Punkte auflösen, welche letztere bei Bewegung der Flüssigkeit sich trennen und einzeln in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Bemerken müssen wir hier besonders noch, dass die Einwirkung dieser Lösungen auf die Eiterkörperchen nicht nur sehr langsam, sondern auch sehr ungleichmässig ist, aber sehr schön von Statten geht, wenn man bis 30—40° erwärmt.

Die Wirkungen von Lösungen der *Metallsalze* auf den Eiter sind nicht von besonderem Belange; durch die meisten derselben wird das Eiweiss der Eiterflüssigkeit zu Klümpchen coagulirt, die Körperchen selbst aber schrumpfen zusammen und werden mehr oder weniger verzerrt. Zuweilen werden die Hüllen gesprengt und die Kerne somit deutlicher erkannt. Ganz ähnlich wirkt *Gerbsäure* und *wässrige Kreosotlösung* auf den Eiter.

Werden mittelst verdünnter *Salzsäure* oder *Essigsäure* die Kerne der Eiterkörperchen sichtbar gemacht und man fügt dann eine *Salmiaklösung* hinzu, so verschwindet allmählig die

scharfe Begrenzung der Kerne, und diese verwandeln sich in gleichförmige granulöse Aggregate von rundlicher Form.

Bringt man Eiter mit nicht zu concentrirter *Salmiaklösung* in Berührung, so verschwinden, wie schon oben erwähnt, die scharfen Umrisse jedes einzelnen Körperchens; dasselbe wird meist ein wenig verzerrt, etwas kleiner und lässt selbst Kerne, die vorher durch die Hülle zu unterscheiden waren, nicht mehr erkennen; jedes Körperchen hat sich in eine rundliche granulöse Masse verwandelt; setzt man nun zu den so veränderten Körperchen verdünnte Salzsäure oder Essigsäure, so lassen sich durchaus keine Kerne mehr sichtbar machen.

Frische vom Schleim befreite *Rindsgalle* liess die Eiterflüssigkeit unverändert, machte aber die Hüllen der Körperchen schwinden, stellte keine scharf umschriebenen Kerne dar, sondern schien dieselben nur in eine granulöse Materie aufzulockern; selbst beim Erwärmen fand keine Auflösung statt; die granulösen Körperchen blieben selbst nach längerer Zeit unverändert.

Hünefeld \*) giebt mehrere Mittel an, durch die es ihm gelungen ist, die Eiterkörperchen vollkommen aufzulösen, namentlich die ätzenden und kohlelsauren Alkalien, insbesondere aber Salmiak und Rindsgalle; aus den oben mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass es uns nie gelungen ist, auch nur ein einzelnes Körperchen vollkommen ohne Rückstand aufzulösen. Wir haben insbesondere die von Hünefeld so sehr hervorgehobene Einwirkung der Galle unter den verschiedensten Verhältnissen geprüft; wir haben verschiedene Eiter angewandt, so wie frische und ältere, mehr verdünnte oder concentrirte Galle, aber nie gelang es uns, auch nur die Kernkörperchen sichtbar zu machen. Auch durch Salmiak brachten wir es, wie oben erwähnt, nie dahin, ein Eiterkörperchen so weit aufzulösen, dass nur die Kernkörperchen übrig blieben und sich, wie sonst gewöhnlich, in der Flüssigkeit vertheilten. Wir werden aber noch weiter unten zeigen, dass die Kernkörperchen selbst durch die stärkste Kalilauge unter dem Mikroskope bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelöst werden und eben so wenig von concentrirter kalter oder heisser Essigsäure; sie lösen sich nur in einer mässig verdünnten Kalilauge bei einer Temperatur von +50 bis 60°C.

\*) Chemie u. Medicin, Bd. II. S. 60 ff.



Es fragt sich nun, welche Schlüsse sich aus diesen chemisch-mikroskopischen Untersuchungen rücksichtlich der mechanischen und chemischen Verhältnisse der einzelnen Theile der Eiterkörperchen ziehen lassen. Gehen wir zunächst von der Hülle der Eiterkörperchen aus, so ergiebt sich aus den eben mitgetheilten Versuchen, dass fast alle organischen und mineralischen Säuren bei hinlänglicher Verdünnung diese Hülle wegen eingetretener endosmotischer Wirkung zwischen dem säuerlichen Eiterserum und dem flüssigen Inhalte der Eiterkörperchen stark aufblähen, verdünnen, platzen machen und endlich ganz auflösen. Wir haben ferner gesehen, dass durch verdünnte Lösungen von Salmiak, Kochsalz und einigen anderen Salzen die Hülle ebenfalls gelöst wird, und doch zeigt sich der Erfolg der Einwirkung beider Classen von Körpern in mikroskopisch-mechanischer Hinsicht höchst verschieden; denn abgesehen davon, dass die namhaft gemachten Alkalisalze nie deutliche, scharf begrenzte Körper erscheinen lassen, so wird die Hülle der Körperchen von den Salzen nicht erst aufgebläht wie von den verdünnten Säuren, sondern ohne weiteres aufgelöst. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt lediglich darin, dass die Salzlösungen im Allgemeinen weit mehr auflösende und auflockernde Kraft für die Proteinverbindungen besitzen als die verdünnten Säuren. Vorzüglich geht diess aus dem Versuche hervor, wo wir erst Essigsäure und dann Salmiak auf die Eiterkörperchen wirken liessen; die Kerne der Körperchen bleiben nämlich durch Essigsäure ganz unverändert; durch Salzsäure werden sie nun zwar nicht aufgelöst, allein stark aufgelockert und in eine grumöse Materie verwandelt, aus welcher sich nun nicht wieder durch verdünnte Säuren die Kerne herstellen lassen.

Fragen wir nun aber, aus welchem chemischen Stoffe diese Hülle der Eiterkörperchen bestehe, so haben wir es hier mit einer von den bei weitem noch nicht hinlänglich untersuchten und beschriebenen Modificationen des Proteins zu thun; sie ist ein dem Eiweiss noch am nächsten stehender Körper, der sich von dem gewöhnlichen Eiweiss nur durch eine geringere Menge Salze und freien Alkali's unterscheidet. Es gelingt nämlich, diesen Körper aus dem Eiereiweiss sowohl als aus dem Käsestoff auf verschiedene Weise darzustellen. Die hierauf bezüglichen Versuche sind folgende:

Verdünt man das Eiweiss aus Eiern, besonders solchen, die längere Zeit in Kalkwasser gelegen haben, mit viel Wasser, so scheiden sich eine Menge weisser Flocken aus, die von Salmiak und Kochsalzlösung sehr leicht wieder aufgelöst werden; verdünnt man diese Lösung wieder mit Wasser, so scheiden sich von Neuem Flocken aus, die auf Zusatz einer Salzlösung alsbald wieder verschwinden; besser noch lässt sich diess an mit Wasser angerührtem Eidotter trotz der durch das Fett bedingten Trübung beobachten.

Schlägt man Eiweisslösung mit verdünntem Spiritus nieder, so wird der Präcipitat bekanntlich wohl zum Theil wieder von reinem Wasser aufgelöst; durch Kochsalz und Salmiaklösung wird er aber selbst in der spiritushaltigen Flüssigkeit vollkommen wieder aufgelöst \*).

Versetzt man Eiweisslösung mit höchst verdünnter Milchsäure, so dass eine starke Trübung entsteht, die Flüssigkeit aber kaum merklich Lakmus röthet, so wird auch dieser Niederschlag sehr bald durch die erwähnten Salzlösungen vollkommen wieder aufgelöst.

Wird Käsestofflösung, sei diese aus der Milch als Educt oder aus Kali und Eiweiss als Product erhalten worden, durch verdünnte Milchsäure bis zur starken Opalescenz versetzt, so wird auch diese Flüssigkeit durch Zusatz einer Salzlösung alsbald wieder klar.

Ist das Eiweiss der Eier wirklich in Zellen enthalten, so besteht diese Zellenmembran aus derselben Materie, aus welcher die Hüllen der Eiterkörperchen zusammengesetzt sind; bekannt ist wenigstens, dass beim Filtriren des Eiereiweisses immer etwas auf dem Filter bleibt; dasselbe wird durch Auswässern mit Wasser nicht hinweggenommen, wenn man es aber mit einer Salmiaklösung übergiesst, so geht es schnell in Auflösung über und bildet eine klare, durch Kochen coagulirbare Lösung; durch blosse Verdünnung mit vielem Wasser scheiden sich auch hier aus der ungekochten Flüssigkeit einige Flöckchen wieder mit aus.

Die meisten Dotterkugeln schwimmen nicht wie blosse Fettblasen im Eiweiss herum, sondern sind von einer mehr

---

\*) Einen ähnlichen Versuch hat Scheerer angestellt. Liebig's Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. XL. S. 19.

oder weniger granulirten Haut umgeben; deren Existenz lässt sich gerade dadurch recht gut darthun, dass man Salmiak oder Kochsalz mit dem Objecte zusammenbringt; die Oberfläche des Dotterkügelchens verliert dann das granulirte Ansehen und wird völlig glatt und eben, oder es stellen sich aus Fetttropfchen gruppirte Körper dar, welche *nach* der Anwendung von Kochsalz den Kolostrumkörperchen gleichen. Im Eidotter vorzüglich solcher Eier, die längere Zeit gelegen haben, finden sich eine Menge granulirter Körperchen, welche ebenfalls von Kochsalz und Salmiak vollkommen aufgelöst werden.

Wir müssen hier noch einige Beobachtungen über Faserstoffgerinsel aus dem Herzen Verstorbener einschalten; es ist bekannt, dass diese Gerinsel, obgleich sie faserige Textur zu haben scheinen, doch unter dem Mikroskope sich gewöhnlich als granulöse, ganz structurlose Aggregate zeigen; so ähnlich die meisten dieser Gerinsel in mechanischer Hinsicht sind, so verschieden verhalten sie sich doch in chemischer Hinsicht. Zweimal beobachteten wir, dass solche Gerinsel bei gelinder Digestion mit einer Lösung von Salmiak oder Salpeter sich allmählig auflösten, nur blieben einige Körnchen zurück; hiernach wird die von Arnold zuerst gemachte Beobachtung bestätigt, dass mancher Faserstoff sich in concentrirter Salmiaklösung allmählig auflöse. Gewöhnlich fanden wir, dass die Faserstoffgerinsel in Salmiaklösung nur lockerer wurden und sich leichter aufrühren liessen; unter dem Mikroskope zeigte sich solcher mit Salmiak behandelter Faserstoff als feinkörnige flockige Masse. Diese zweite Art von Faserstoffgerinsel wurde auch von Salpeterlösung nicht aufgelöst, sondern nur wie aufgelockert; setzte man aber der Lösung etwas Kali zu, so wurde er besonders beim Erwärmen oder längerem Stehen aufgelöst; indessen blieben auch hier immer nur unter dem Mikroskope wahrzunehmende Körnchen zurück, welche von Aether nicht aufgelöst wurden, also auch nicht aus Fett bestanden.

Noch sei es erlaubt, eine Beobachtung hier beizufügen, die wir an einem Faserstoffgerinsel machten, welches sich im Herzen eines an Lungengangrän Verstorbenen fand. Warde nämlich etwas von dem innern, sehr blassgelben Theile abgeschabt und unter das Mikroskop gebracht, so zeigten sich hier nichts als unregelmässige runde Körperchen von ziemlich glei-

oher Grösse ( $\frac{1}{200}$ "); ihre Hüllen waren etwas dunkler und nicht so genau begrenzt wie die der Eiterkörperchen; alle zeigten sehr deutlich einen ziemlich runden Kern von  $\frac{1}{500}$ " Grösse; dieser Kern enthielt 2 oder 3 dunkle Punkte, sog. Kernkörperchen, die mehr oval als rund waren und ungefähr  $\frac{1}{900}$ " Grösse hatten. Das Merkwürdigste war aber, dass sich unter diesen Zellen einzelne Stücke mit der deutlichsten Längenfaserung fanden, auf welchen aber sich zugleich die bei Muskelfasern bekannte Querstreifung zeigte. Uebergossen wir diese Masse mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure, so wurden die Hüllen bis auf einzelne Körnchen gelöst, der Kern trat sehr schön hervor, blieb aber ganz unverändert, d. h. er lockerte sich weder auf, noch zersprang er in mehrere Theile. Wurden diese Zellen mit Salmiak-, Kochsalz- oder Salpeterlösung behandelt, so löste sich die Hülle vollkommen auf, so dass nur der Kern und wenig vereinzelte Pünctchen übrig blieben; nach längerer Einwirkung verschwanden die scharfen Grenzen des Kerns, er blähte sich dabei etwas auf, aber gelöst wurde er selbst nach 24 Stunden bei einer Temperatur von circa 30° C. durchaus nicht. Wurden aber die Zellen mit einer Auflösung von 3 Th. Kalium, 50 Th. Salpeter in 300 Th. Wasser übergossen, so lösten sich anfangs nur die Hüllen, allmählig aber auch der Kern bis auf die ovalen Kernkörperchen.

Diese Beobachtungen dürften hier genügend erscheinen, um sich wenigstens einen ungefähren Begriff von der chemischen Constitution der einzelnen Theile der Eiterkörperchen zu machen. Wir finden nämlich in der Hülle der Eiterkörperchen einen Stoff, den wir künstlich aus Eiweiss auf verschiedene Weise darstellen können und der sich auch zuweilen beim Gerinnen des Blutes im luftleeren Raume, d. h. in den Gefässen und im Herzen abscheidet; er ist nichts als ein modificirtes salzarmes Eiweiss, welches den Uebergang zum Faserstoff bildet und *"Fibrine"* genannt werden könnte. In der Substanz der Kerne der Eiterkörperchen finden wir den Faserstoff wieder, den uns Denis und Scheerer als dem venösen Blute angehörig kennen gelehrt haben; er findet sich auch in mehreren Faserstoffgerinnseln, die man nach dem Tode im Herzen findet, und wird durch Salmiak aufgelockert, aber nicht aufgelöst; wir könnten ihn bisweilen, bis wir noch mehr Modificationen gefunden

haben, <sup>b</sup>Fibrine nennen. Essigsäure wirkt auf diesen nur im concentrirten Zustande ein, lockert ihn aber im verdünnten Zustande durchaus nicht auf; wir finden hierin zugleich einen Grund, gegen Henle's Ansicht anzunehmen, dass die durch Essigsäure aus den Eiterkörperchen herzustellenden 2 bis 5 runden oder ovalen Körperchen einzelne wahre Kerne, nicht aber Theile des zersprungenen Kerns seien; wenn verdünnte Säuren die Kerne der Eiterkörperchen sprengten, so lässt sich ohne sehr gewagte Hypothese gar nicht erklären, wie diess überhaupt zugehe und warum wir sehr häufig auch nach der Behandlung mit verdünnten Säuren nur einen einzigen unverletzten Kern finden; wir erkennen übrigens oft auch in Eiterkörperchen, die eine schwache Hülle haben, durch diese hindurch mehr als einen Kern; weiter unten werden wir Versuche mittheilen, die das aprioristische Vorhandensein mehrerer Kerne in einem Eiterkörperchen noch wahrscheinlicher machen.

Dass die Salze auflockernd auf die <sup>b</sup>Fibrine wirken, geht aus dem Verhalten derselben gegen die Faserstoffgerinsel aus dem Herzen und aus venösem Blute überhaupt hervor, so wie auch aus der mitgetheilten Beobachtung des gallertartigen Faserstoffgerinsels. Es ist hiernach nicht mehr wunderbar, warum die Salze durchaus nicht im Stande sind, die Kerne der Eiterkörperchen so schön darzustellen wie die verdünnten Säuren, da letztere nicht auflockernd wirken. Diese Eigenschaft des Faserstoffes mag theils daher rühren, dass diese unlösliche Materie, sich mit den Salzen verbindend, nur gallertartig aufquillt, theils aber auch daher, dass noch zwischen den einzelnen unlöslichen Partikelchen Theile enthalten sind, welche von der Salzflüssigkeit aufgelöst werden, so dass die Cohäsion der unlöslichen Partikelchen natürlich darunter leidet.

Wir haben in dem Obigen gezeigt, dass es uns auf keine Weise gelungen ist, die in den Kernen enthaltenen Körperchen aufzulösen; dergleichen unlösliche Körperchen haben wir nicht nur ebenfalls in den Zellen des Faserstoffgerinsels getroffen, sondern auch in Krebszellen; die geschwänzten Zellen des *Carcinoma reticulare* sind bekanntlich mit einer Menge Punkte auch ausserhalb des Kerns besetzt, auch diese lösen sich nicht in concentrirter Kallilauge. Um über die Natur dieser Körperchen ins Klare zu kommen (die theils ihrer dunkeln Farbe halber, theils

ihre Unlöslichkeit in Aether wegen nie für Fett gehalten werden können), wurde Eiter erst wiederholt mit Salmiaklösung vermischt und die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand dann mit verdünntem Aetzammoniak behandelt, bis sich nur noch einzelne Conglomerate von jenen Körperchen in der Flüssigkeit zeigten; viele Punkte hatten sich conglomerirt und schienen wie durch eine gallertartige Masse zusammengehalten, theilweise stellten sie punctirte Membranen dar. Nachdem sich diese Theile ziemlich gut abgesetzt hatten, wurden sie auf ein Filter gegeben, wo sie sich nun, mehr zusammengetreten, als einzelne dünne durchsichtige Häute zu erkennen gaben; diese wurden nun mit Essigsäure von verschiedener Stärke behandelt; allein nur wenig davon löste sich auf; dass noch ein Theil der Substanz gelöst worden war, zeigten Ammoniak, Gerbsäure und Kaliumeisencyanür in der filtrirten Flüssigkeit an. Der Rückstand auf dem Filter bildete die klarste, selbst unter dem Mikroskope völlig homogen erscheinende Gallerte.

Diese Gallerte, in der wir nur die aufgequollenen Kernkörperchen zu erkennen glaubten, war völlig farblos, bildete beim Eintrocknen auf Papier einen ganz dünnen Schorf; sie löste sich selbst beim Kochen mit vielem Wasser nicht auf; Kallilauge von verschiedener Concentration liess sie in der Kälte völlig unverändert. Wurde aber die Gallerte bis beinahe zum Kochen mit verdünnter Kalilösung erhitzt, so färbte sich zunächst dieselbe lichtschwefelgelb, bei wiederholtem Erhitzen färbte sich auch die Flüssigkeit gelb und die Gallerte löste sich bis auf einen geringen schleimigen Rückstand, der sich als phosphorsaurer Kalk erwies, allmählig auf; hierbei war keine Ammoniakentwicklung wahrzunehmen. Nach dem Erkalten war die Lösung wieder farblos geworden. Diese Auflösung wurde durch Säuren nicht gefällt, mochten sie verdünnt oder concentrirt, in geringer oder grosser Menge zugesetzt werden; mit Salzsäure entwickelte sich aus dieser alkalischen Lösung keine Spur Schwefelwasserstoff; aus der mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit gaben Kaliumeisencyanür und neutrales essigsäures Bleioxyd nicht die geringste Reaction, durch Gerbsäure entstand ein geringer, durch basisch-essigsäures Bleioxyd ein bedeutender Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, färbte sich die ursprüngliche Gallerte allmählig an der

Luft violett. War die Gallerte mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen worden, so hinterliess sie beim Verbrennen eine nicht alkalische Asche, die fast nur aus phosphorsaurem Kalk bestand.

Fz. Simon \*) hat früher die Kerne der Eiterkörperchen, nachdem er sie durch Essigsäure dargestellt hatte, einer chemischen Untersuchung unterworfen; er hält diese für coagulirten Faserstoff, führt aber ausdrücklich an, dass Aetzkali einen flockigen Rückstand hinterlassen habe, der ihm unter dem Mikroskope wie kleine membranöse Theile erschienen sei. Diese sind es, die wir für die Grundlage der Kernkörperchen halten und deren chemische Reactionen wir oben mitgetheilt haben.

Fragen wir nun nach dem chemischen Werthe der eben untersuchten Substanz der Kernkörperchen, so sind der Gründe genug vorhanden, dieselbe nicht für den arteriellen coagulirten Faserstoff, etwa für Fibrine, zu halten, dagegen spricht die Unlöslichkeit des fraglichen Körpers in kalter Kalilösung und in kalter und heisser Essigsäure, so wie endlich die Nichtfällbarkeit der essigsauren Lösung der kalihaltigen Flüssigkeit durch Kaliumeisenoxyd. Dagegen besitzt dieser Körper aber das constanteste Zeichen aller Proteinverbindungen und insbesondere des Faserstoffes, nämlich durch concentrirte Salzsäure an der Luft violett gefärbt zu werden. Am nächsten kommt dieser Körper seinen chemischen Eigenschaften nach der wesentlichen Substanz der *Tela cornea*; dass auch diese Substanz selbst wieder sehr mannigfaltige Modificationen zeigt, lehren die in Einzelheiten oft sehr verschiedenen Untersuchungen über Horngewebe von Hatched, Vauquelin, Berzelius, Simon und Anderen.

An einem andern Orte werden wir ausführlicher den Uebergang des Eiweisses durch die Modificationen des Faserstoffes in Hornsubstanz auseinandersetzen; hier genüge es, nur darauf hinzuweisen, was schon Henle \*\*) beobachtet, dass die Primitivzellen der Oberhaut, der Nägel und Haare von chemischen Agentien meist sehr leicht aufgelöst werden und sich ganz eiweissähnlich verhalten, während das ausgebildete Horngewebe,

\*) Fz. Simon, medic. Chemie, Bd. I. S. 40.

\*\*) Henle, Hufeland's Journ. Mai 1839. S. 8.

je entfernter es seiner Bildungsstätte liegt, die Eigenschaften einer Proteinverbindung selbst bis auf die Reaction gegen Salzsäure abwirft.

Rücksichtlich der Kernkörperchen bleibt uns noch eine Frage zu beantworten übrig, nämlich die, ob die Annahme dieser Körperchen nicht etwa auf einer Täuschung beruhe, da es recht gut möglich sei, dass diese Körperchen erst in Folge der Einwirkung chemischer Agentien gebildet werden; es lässt sich nämlich recht gut denken, dass ganz kleine, gar nicht sichtbare Theilchen von dem angewandten Lösungsmittel nicht aufgelöst werden und diese sich nach dem Schwinden der Zwischensubstanz zu kleinen Körnchen zusammengruppiren, die nun erst dem Auge durch das Mikroskop sichtbar werden. Diese Annahme scheint für den ersten Blick um so weniger verwerflich, da man sehr häufig in den Kernen der Eiterkörperchen die sogenannten Kernkörperchen keinesweges deutlich unterscheiden kann. Bei sorgfältiger wiederholter Beobachtung verschiedenen Eiters gelingt es aber sehr häufig, die Kernkörperchen selbst durch die Hülle hindurch in den Kernen zu erkennen; deutlicher sieht man sie stets nach Anwendung der Essigsäure in den reinen Kernen; beobachtet man alsdann einen einzelnen Kern bei Anwendung von Borax, Salpeter und Kali oder Ammoniak, so gelingt es oft, die allmähliche Lösung des Kerns und das unveränderte Zurückbleiben des vorher schon deutlich erkannten Kernkörperchens zu beobachten. Die Möglichkeit einer solchen Täuschung wird aber auch durch das chemische Verhalten der Substanz der Kernkörperchen aufgehoben. Die nach Anwendung der angeführten Lösungsmittel zurückbleibenden Kernkörperchen werden durch das Lösungsmittel selbst zunächst an ihren Rändern etwas aufgelockert, man erkennt oft noch zwischen den einzelnen dunkeln Punkten, wenn sie sich zusammengruppirt haben, eine durchscheinende Gallerte; sie gruppieren sich in grösseren Mengen zusammen, werden noch mehr aufgelockert und bilden schon kleine, unter dem Mikroskope wahrnehmbare Häute, in welchen noch eine Menge Punkte erkannt werden können; endlich werden sie so aufgelockert, dass sie die oben beschriebene, ganz gleichartige durchsichtige Gallerte bilden. Hiermit sind wir aber noch keinesweges gesonnen, zu behaupten, dass diesen Körperchen selbst eine besondere Wich-



tigkeit für die Entstehung des Kerns oder der Zelle beizulegen sei; wir haben bei schlechtem Eiter solche Körperchen auch unter der Hülle ausserhalb der Kerne getroffen; schon oben ist auch angeführt, dass auf der Faser der Krebszelle sich gewöhnlich eine Menge solcher Körperchen abgelagert findet, und wir haben diess als ein besonderes Kennzeichen schlechten Eiters und bösartiger Gewebsbildung hervorgehoben.

Dagegen sind diese Körperchen nicht mit sehr kleinen Fettbläschen zu verwechseln, die sich oft auch zwischen Hülle und Kern vorfinden; diese Fettkörnchen sind meist nicht so ganz dunkel, etwas kleiner und werden schnell von Aether gelöst.

Unsere chemischen Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung des Eiters, so wie über einzelne Bestandtheile desselben werden wir später in einem andern Zusammenhange mittheilen; hier genüge nur noch Folgendes:

An Fett, welches ausser Elain, Margarin und fettsaurem Alkali auch *Cholestearin* enthält, fanden wir im gesunden Eiter 3,73 bis 4,87 p. C.

Rücksichtlich des von Güterbock aufgefundenen *Pyin* können wir uns zur Zeit noch kein bestimmtes Urtheil erlauben. Wir liessen aus dem Eiter eines Congestionsabscesses die Eiterkörperchen sich absetzen, filtrirten die Flüssigkeit davon ab und machten sie durch Kochen gerinnen; in der vom coagulirten Eiweiss abfiltrirten Flüssigkeit, die nur höchst schwach alkalisch reagirte, bewirkte Essigsäure so wie Alaun einen im Ueberschusse unlöslichen Niederschlag, Kaliumeisencyanür aber keinen; diesen Reactionen nach hätten wir wirklich Pyin vor uns gehabt; allein Kaliumeisencyanür giebt den die Proteinverbindungen charakterisirenden Niederschlag eigentlich nur aus sauren Auflösungen. Ein andermal haben wir im Eiter aus einem alten Abscess, der erst mit Salmiak behandelt, dann aber mit Ammoniak und dem zur Ausscheidung der Kernkörperchen angewandten schwefelsauren Kali behandelt worden war, aus der ammoniakalischen Lösung eine Substanz erhalten, welche durch Essigsäure nicht gefällt wurde und aus der sauren Lösung nicht durch Blutlaugensalz; dagegen wurde der Körper durch Mineralsäuren, Gerbsäure und Alaun präcipitirt. Es ist keine Hypothese, wenn wir glauben, dass sich aus Eiweiss durch verschiedene Agentien noch eine Menge unbekannter Modificationen des Proteins darstellen lassen,

an denen wir bald die eine, bald die andere Reaction der Proteinverbindungen vermissen. Eine dem Pysin analoge Substanz erhielt ich unter andern einmal, als ich Eiweiss mit verdünnter Kalilauge und Milchzucker versetzt hatte; die alkalische Flüssigkeit gerann anfangs nicht beim Kochen, erhielt aber diese Eigenschaft durch Sättigen des Alkali's; es bildete sich später ein Niederschlag, der sich in Alkalisalzen auflöste; diese salzreiche Lösung wurde durch Kochen coagulirt; in der Flüssigkeit blieb ein Körper, der nicht durch Kaliumeisencyanür, wohl aber durch Essigsäure gefällt wurde, so wie durch Mineralsäuren, Gerbsäure und Alaun.

Es ist schon oben angeführt worden, dass wir frischen Eiter nie von saurer Reaction gefunden haben, er müsste denn von Schleimflächen abgesondert worden sein, deren Secret eine saure Reaction besitzt; diess gilt z. B. von dem Trippereiter, der zuweilen sauer gefunden wird; wir wenigstens haben denselben, ausser dem angeführten Falle, nie sauer gefunden. Eiter, der lange gestanden hat, zeigt in der Regel freie Säure, durch welche die Hüllen so locker gemacht und endlich aufgelöst werden, dass man die Kerne so deutlich, wie auf Anwendung einer verdünnten Säure, erkennt.

Wood giebt an, dass durch Zusatz von Salmiak das Coaguliren des Eiterserums verhindert werde; Hünefeld \*) hat diess an Empyemeiter nicht bestätigt gefunden; auch uns ist das Wood'sche Experiment nie gelungen; wir finden uns hier veranlasst, gerade noch besonders hierauf aufmerksam zu machen, da Jemand aus unseren eben mitgetheilten Versuchen über die Löslichkeit mancher Proteinverbindungen in Salmiak und anderen Salzen schliessen könnte, dass Salmiak auch die Gerinnung verhindern könne, und wir müssen dagegen ausdrücklich erklären, dass Salmiak und ähnliche Salze unsrerer Versuchen nach gerade die Coagulirbarkeit der Proteinverbindungen in der Hitze bewerkstelligen. Wir haben nämlich gefunden, dass Eiweiss, mit so viel fixem Alkali versetzt, dass es in der Hitze nicht mehr gerinnt, diese seine Coagulirbarkeit durch Zusatz von Kochsalz, Salmiak, Salpeter u. s. w. gerade wieder erlangt und dann

\*) Chemie u. Medicin, Bd. II. S. 68.

sich gerade recht vollständig in grossen Klumpen ausscheidet. Merkwürdig ist, dass derselbe Fall stattfindet, wenn man Eiweiss mit so viel Milchsäure oder Essigsäure versetzt, dass es in der Hitze nicht mehr gerinnt; Kochsalz und Salmiak machen es dann trotz der freien Säure sehr leicht gerinnen. Eiweiss, welches verdünnte Lösungen beim Kochen nur opalesciren macht, wird auf Zusatz von Salzen zur Lösung durch Kochen in kleinen Klümpchen ausgeschieden; wie die Blutkörperchen, so setzen sich auch die Kernkörperchen des Eiters aus albuminösen Flüssigkeiten besser ab, wenn dieselben mit schwefelsaurem Kali oder einem andern Alkalisalze versetzt werden.

## XXXIV.

*Notiz über eine neue gefärbte Verbindung, hervorgebracht durch Verbindung von Eiweiss mit Kupferoxydhydrat und den Alkalien.*

Von

LASSAIGNE.

*(Compt. rend. Avril 1842. p. 529.)*

In einem der Paris. Academie der Wissenschaften 1840 vorgelegten Berichte haben wir bereits dargethan, dass das thierische Eiweiss bei seiner Einwirkung auf die metallischen Salze sich mit denselben vereinigt und Verbindungen liefert, welche mehrere merkwürdige Eigenschaften zeigen.

Wir haben die Untersuchung einiger damals von uns angedeuteter Thatsachen wieder aufgenommen und sind besonders darauf gelehrt, specieller diejenigen löslichen Verbindungen zu studiren, welche das Eiweiss mit mehreren Oxydhydraten unter dem Einflusse der Alkalien liefert, welche schon von Berzelius und Schübler beobachtet; aber mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung noch nicht untersucht wurden.

Der Gegenstand dieser Notiz ist die Verbindung, welche Kupferoxyd mit Eiweiss und Kali liefert.

*Albuminat von Kupferoxyd und Kali.*

Wir schlagen vor, mit diesem Namen die lösliche Verbindung zu bezeichnen, welche man direct erhält, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Kupferoxydhydrat in einer wässrigen Lösung von Eiweiss oder Blutserum zerrührt und allmählig eine schwache Kalilauge hinzugiesst. Der Zusatz dieses Alkali's bewirkt die Auflösung der Verbindung von Eiweiss mit Kupferoxyd, welche sich gleich anfangs bildete, und das Resultat ist eine Verbindung von schön violetter Farbe.

Diese durch ihre Farbe merkwürdige Verbindung entsteht auch, wenn man nach und nach Kalilösung auf den bläulich-weißen Niederschlag schüttet, welchen Eiweiss oder Blutserum in den Kupferoxydsalzen hervorbringt. Sobald der Niederschlag von dem Kali berührt wird, wird er löslich und färbt die Flüssigkeit augenblicklich.

Diese Verbindung, welche wir schon 1840 beobachteten, indem wir Kalk- und Barytwasser auf die Verbindungen von Eiweiss und Kupferoxydsalzen einwirken liessen, bereitet man besonders rein nach dem ersten Verfahren, nämlich durch directe Einwirkung des Kali's auf einen Ueberschuss von Kupferoxydhydrat, das in Eiweisswasser zerlassen ist. Die entstehende Verbindung scheidet man dann durch Filtriren ab, und ihre Auflösung muss im trocknen luftleeren Raume der Luftpumpe verdunstet werden.

*A. Eigenschaften dieser Verbindung,*

Hat man diese Verbindung 24 Stunden lang im luftleeren Raume getrocknet, so stellt sie sich in brüchigen durchscheinenden Blättern von schön violetter Farbe dar. Der Luft ausgesetzt, absorbirt sie langsam die Feuchtigkeit derselben und wird etwas weich. Kaltes Wasser schwellt sie an und löst sie endlich ganz auf, wobei es sich violett oder dunkelblau färbt. Diese Auflösung hat keinen merklichen Geschmack, worin sie sich von den Auflösungen der Kupferoxydsalze unterscheidet, die einen zusammenziehenden unangenehmen Geschmack haben.

Bis  $+100^{\circ}$  erhitzt, entfärbt oder coagulirt sich diese Verbindung nicht, nur ihre Färbung schwächt sich ein wenig wenn man das Kochen einige Minuten lang fortsetzt; nach Ver-

lauf dieser Zeit trübt sie sich, ohne ganz farblos zu werden, und setzt ein Kupferoxydulhydrat in Gestalt eines orangegelben Pulvers ab.

Diese Einwirkung, welche die Wärme auf die Auflösung in theilweiser Zersetzung äussert, zeigt, wie wichtig es ist, sie im Vacuum abzdampfen, wenn man keine Veränderung derselben hervorbringen will. Durch dieses Mittel haben wir uns die feste Verbindung verschafft, auf welche unsere Untersuchungen gerichtet waren.

### B. Einwirkung der Säuren auf dieses Albuminat.

Alle Sauerstoffsäuren und viele Pflanzensäuren zersetzen die Auflösung des Albuminats von Kupfer und Kali und entfärben sie augenblicklich. Sie wirken auf das Eiweiss, welches sie in Flocken ausscheiden, und bilden Salze mit dem Kupferoxyd und dem Kali. Einige Wasserstoffsäuren, wie Chlor- und Bromwasserstoffsäure, verhalten sich in derselben Weise, aber Schwefelwasserstoffsäure beraubt dasselbe seiner violetten Farbe und ertheilt ihm eine gelblich-bräune in Folge der Bildung von Doppelschwefelkupfer, welches in dem Eiweiss und Schwefelkalium gelöst bleibt.

Wenn die Auflösung des Albuminats von Kupfer und Kali durch eine Säure zersetzt worden ist, so kann man sie wieder hervorrufen mit Hilfe von etwas Alkali (Kali oder Natron), welches den Eiweissniederschlag wieder auflöst und das Kupferoxyd wieder frei macht.

Die Analyse, welche wir mit einem Theile dieses Doppelalbuminats anstellten, nachdem es im luftleeren Raume getrocknet war, lieferte:

Eiweiss	89,40
Kali	7,56
Kupferoxyd	3,04
	<hr/>
	100,00.

### C. Albuminat von Kupfer und Kalk; Albuminat von Kupfer und Baryt.

Die Auflösungen von Kalk und Baryt reagieren in Gegenwart des Eiweisses eben so auf Kupferoxyd wie Kali, sie bilden Doppelaluminat, welche bis auf die Intensität der Farbe in

allen Eigenschaften dem Albuminat von Kupfer und Kali nahe kommen.

Magnesia, in Berührung mit Kupferoxydhydrat und stüsigem Eiweiss, bildet, ohne Zweifel wegen ihrer geringern Löslichkeit, nur eine unlösliche Verbindung von heller Lilafarbe.

Die neutralen und sauren Carbonate von Kali und Natron machen die Verbindung von Kupferoxyd mit Eiweiss in Wasser auflöslich, aber die schwefel- und borsauren Salze derselben Basen sind ohne Einwirkung.

Wenn Fibrin durch Maceration in einer Auflösung von Salpeter auflöslich gemacht ist, so verhält es sich zu den Kupferoxydsalzen wie eine Auflösung von Eiweiss, was noch einen Beitrag zu den Beziehungen der chemischen Eigenschaften dieser beiden Körper liefert, welche nach den Versuchen von Liebig und Denis isomerisch sind. Gelatina in Auflösung hat unter dem Einflusse des Kali's gleichfalls die Eigenschaft, Kupferoxydhydrat aufzulösen und eine auflösliche, dunkelblau gefärbte Verbindung zu liefern, die den mit Albumin und Fibrin erzeugten ähnlich ist.

### XXXV.

#### *Ueber die organischen Phosphorverbindungen.*

Von

Z E I S E.

(Mitgetheilt vom Verf. aus der *Översigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskab's Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder in Aaret 1841.*)

In der Uebersicht der „*Verhandlungen der königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften*“ vom Jahre 1841 hat der Prof. Zeise eine Fortsetzung seiner schon früher in der Versammlung der skandinavischen Naturforscher (Sommer 1840) mitgetheilten Versuche über die Einwirkung des Phosphors auf Aceton und Aether und über die hierbei sich bildenden drei phosphorhaltigen Säuren gegeben \*). — Bis jetzt war die Untersuchung hauptsächlich auf das Verhalten des Acetons gegen

\*) Dies. Journ. S. 79 des. Bandes.

Phosphor gerichtet. Die gewöhnlich angewandte Methode zur Bereitung jenes sauren Productes war folgende: Reines Aceton wurde mit einem grossen Ueberschusse von Phosphor versetzt und 18—24 Stunden in einer Temperatur, dem Koebpuncte der Masse nahe, erhalten. Der Destillirkolben hatte einen langen und engen Hals und war durch eine in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre mit einer Vorlage verbunden; die Kugel der Röhre wurde durch eiskaltes Wasser in einer dieselbe umgebenden Kapsel fortwährend abgekühlt und hierdurch das in der angegebenen Zeit Verdampfte zurückgehalten. Nun wurde nach Wegnahme des Abkühlungsmittels eingedampft, bis zur Dicke eines dünnen Syrups. Die Flüssigkeit, vom übrig bleibenden Phosphor abgegossen, wurde darauf bis zur dicken Sirupsconsistenz eindestillirt. Die mit 5—6 Maass Wasser verdünnte und durch Filtriren geklärte Flüssigkeit liess man jetzt mit Bleioxyd (natürlich mit der nothwendigen Ausschliessung der Luft und wiederholtem Umschütteln) stehen, bis die Auflösung neutral geworden war, oder doch nur noch sehr schwach sauer reagierte. Was unauflöst blieb, war ein weisser, voluminös pulverförmiger Körper; in diesem sind zwei, in der Auflösung die dritte der hier näher untersuchten Säuren enthalten. Der letztern giebt der Verf. vorläufig den Namen *Acephorsäure*. Diese, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und wieder mit Kalk neutralisirt, giebt ein sowohl in Wasser als in Alkohol auflösliches Salz, welches jedoch aus der alkoholischen Auflösung mittelst Aether gefällt werden kann. Man kann dieses Verhalten benutzen zur vollständigen Trennung von den beiden anderen Säuren, welche gleichfalls, wenn auch in geringer Menge, in jener Auflösung zugegen sind und von denen die eine ein in Alkohol unauflösliches, die andere ein in ätherhaltigem Alkohol auflösliches Salz giebt.

Von den mit Bleioxyd gefällten Säuren giebt die eine mit Kalk ein unauflösliches, die andere mit derselben Basis ein leichtlösliches Salz. Das auflösliche Kalksalz wurde, weil es beim Verdampfen sich leicht verändert, mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das unauflösliche Kalksalz enthält etwas Phosphorsäure; der Verfasser hat versucht, diese dadurch fortzuschaffen, dass er dem Kalk Natron substituirt und darauf das phosphorene Natron von dem Natronsalze der neuen Säure durch Krystallisation trennte. — Von diesen zwei Säuren, welche beide mit

Eleioxyd unauflöslche Salze geben, nennt er vorläufig die, welche mit Kalk das leichtlösliche Salz bildet, *Phosphacetsäure*, und die, welche mit Kalk das unauflöslche Salz giebt, *Acephogensäure*.

Alle diese drei Säuren enthalten Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die auflöslchen Salze jeder Säure geben mit salpetersaurem Silberoxyd ein Präcipitat, welches in der Flüssigkeit, wenigstens bei Erwärmung derselben, schwarzbraun wird, oder sogar schwarz; diese Phänomene zeigen sich bei jeder der 3 Säuren etwas verschieden. *Acephorsaurer* Kalk giebt nämlich nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit eine bräunlich-schwarze Ausscheidung, in der Wärme aber augenblicklich. Das *phosphacetsaure* Natron und der *phosphacetsaure* Kalk geben mit salpetersaurem Silberoxyd zuerst einen reichlichen weissen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von einer halben Stunde bei der Erwärmung augenblicklich schwarz wird. Das *acephogensaure* Natron giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Präcipitat, ähnlich wie das phosphorsaure Silberoxyd, aber auch dieses verändert seine Farbe in's Braunschwarze, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell. Eine deutliche Reduction von Silber liess sich in keinem von diesen Fällen beobachten.

Diese Säuren haben ferner gemein, dass sie bei der Erhitzung eine Menge Luft geben, während eine kohlige Masse zurückbleibt; keine von ihnen giebt, an Basen gebunden, ein sich von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas.

Die Säuren in ihrem *freien* Zustande, durch Schwefelwasserstoff aus ihrem Bleisalze ausgeschieden, bilden beim Eindampfen firnissartige hellgelbe Massen, sehr leichtlöslich in Wasser, mit einem stark sauren Geschmacke und starker Wirkung auf Lakmuspapier. Fast bis zum Glühen erhitzt, werden sie zersetzt unter Entwicklung eines dicken weissen Nebels und hinterlassen nach dem Glühen zuletzt eine sehr kohlereiche Masse, aus welcher, mit Wasser behandelt, Phosphorsäure sich auflöst, während die Kohle flockenartig zurückbleibt. Die *Acetophorsäure* giebt hierbei kein sich von selbst entzündendes Gas und die *Phosphacetsäure* zeigt nur zuweilen ein schwaches Verbrennungsphänomen.



Die *acephorsäuren* Salze geben im Allgemeinen entweder gummiartige oder pulverförmige Massen; sie sind leicht auflöslich und werden deshalb von anderen Salzen, Silbersalze ausgenommen, nicht gefällt, nicht einmal von basisch-essigen Oxyd; auch in Alkohol sind sie auflöslich. Das Bleisalz geht beim Eindampfen zum Theil in einen unauflöslichen Zustand über. Das Barytsalz reagirt stets sauer. Das Kalksalz erhält man vollkommen neutral; durch die Wärme zersetzt, giebt es sauer reagirende Körper. Nicht einmal lange anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure bewirkt die vollständige Oxydation des Phosphors in diesem Salze; durch's Verpuffen mit Salpeter oder chlorsaurem Kalk und kohlensaurem Natron geschieht dless hingegen leicht. Das Natronsalz reagirt, selbst in Alkohol gelöst, schwach alkalisch; das Ammoniaksalz wird durch Eindampfen im Vacuum sauer.

Die auflöslichen *phosphacetsäuren* Salze können krystallisirt erhalten werden und sind unauflöslich in Alkohol; sie werden nicht allein von Bleisalzen gefällt, sondern auch von Eisen-, Kupfer- und Quecksilberoxydsalzen. Das Barytsalz giebt beim Eindampfen im Vacuum blattförmige Krystalle. Aber auch nur bis 60° erwärmt, setzt sich ein weisser pulverförmiger Körper ab; ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abgedampft, ist es zum Theil in einen unauflöslichen Zustand übergegangen. Das Kalksalz erträgt besser das Eindampfen und giebt gleichfalls Krystalle. Das Natron- und Ammoniaksalz krystallisiren undeutlich.

Die *Acephogensäure* giebt viele unauflösliche oder schwerlösliche Salze, weswegen auch ihr Natronsalz durch die meisten anderen Salze gefällt wird.

Es hat bei der Einwirkung des Phosphors auf Aceton kein eigener verdampfender Stoff wahrgenommen werden können und viel weniger noch eigentlich luftförmige Körper, namentlich nicht Phosphorwasserstoff. — Aber nach längerer Behandlung eines Antheils Phosphor mit neuen Antheilen von Aceton auf die angeführte Weise bei erhöhter Temperatur wurde in nicht unbedeutender Menge eine graugelbe, wie Terpentin halbfließende zähe Masse erhalten. Erwärmt man diese mit Wasser, nachdem die letzte Portion jener dünnen sirupartigen, die neuen Säuren enthaltenden Acetonflüssigkeit abgegossen ist, so erhält

man eine Auflösung, welche wesentlich nur dieselben Säuren enthält, und es bleibt jetzt ein hellgelber voluminös-pulverförmiger Körper zurück, welcher selbst von kochendem Wasser nicht aufgelöst wird. Behandelt man diesen Körper darauf mit Schwefelkohlenstoff, so löst sich nur der freie Phosphor auf und es bleibt ein etwas dunklerer gelber Körper zurück, welcher bei einer etwas erhöhten Temperatur an der Luft nicht verändert wird, bei starker Hitze aber Phosphor und ein kohliges Residuum giebt.

Dieser Kohlenstoff enthaltende Phosphor ist folglich das vierte Hauptproduct der hier besprochenen Einwirkung, und dessen Bildung scheint anzudeuten, dass, indem ein Theil des Phosphors einen Theil des Kohlenstoffes vom Aceton in sich aufnimmt, der Rest der zersetzten Bestandtheile des Acetons sich auf verschiedene Weise und in verschiedenen Verhältnissen mit Phosphor vereinigt und die beschriebenen neuen Säuren bildet. In jener terpeninartigen Masse scheint ein Theil der neuen Säuren in Verbindung mit einer gewissen Menge Wasser sich zu befinden, und da man diese Masse selbst bei der Anwendung von Aceton erhält, welches auf's Sorgfältigste vom Wasser befreit ist, so scheint auch dieses ein Product der Einwirkung des Phosphors auf Aceton zu sein.

Prof. Zeise hat ebenfalls gefunden, dass *Schwefel* durch längeres Stehen mit Aceton analoge Producte giebt, wie Phosphor, aber erst durch eine noch längere Einwirkung. — Endlich kündigt er noch eine Reihe von begonnenen Versuchen an über die Wirkung von *Schwefelphosphor* auf Aceton (mit Anwendung von Schwefel und Phosphor in verschiedenen Verhältnissen) und bemerkt, dass die Producte der hier eintretenden Wechselwirkung eine eigenthümliche Säure und ein stark riechender indifferenten ölartiger Körper sind. Da man beide Körper ziemlich leicht in nicht unbedeutender Menge erhält, so hofft er, ziemlich bald über diesen Gegenstand eine ausführliche Untersuchung mittheilen zu können.

## XXXVI.

**Bericht über die Anwendung des Eisens im Marsh'schen Apparate und über den Eisenwasserstoff:**

Von

ALPH. DUPASQUIER.

*(Compt. rend. Avril 1842. p. 511.)*

In den neuesten Druckschriften, in denen von Auffindung des Arsens durch den Marsh'schen Apparat die Rede ist, selbst in denen, die seit dem der Paris. Academie der Wissenschaften über diesen Gegenstand vorgelesenen Berichte erschienen sind, heisst es: man könne Zink oder Eisen zur Entwicklung von Wasserstoff anwenden, vorausgesetzt, dass man durch einen vorgängigen Versuch sich überzeugt habe, dass diese Metalle keine Arsenflecken geben. Der Gebrauch, das Zink anzuwenden, hat immer die Oberhand gehabt, ohne dass man jedoch sich Rechenschaft über diesen Vorzug gegeben hätte. Ist nun aber diese Ausdehnung, welche die speciellen Arbeiten in gerichtlicher Medicin und chemischer Analyse gelassen haben, dass man Zink oder Eisen anwenden könne, wohl begründet? Sollten nicht Unannehmlichkeiten oder selbst Irrthümer entstehen können, wenn man das Eisen dem Zink substituirt, was doch möglicherweise dann geschieht, wo die Kunstverständigen Mangel an hinreichend reinem Zink leiden?

Diese Frage, schien mir, müsse nothwendig durch Versuche entschieden werden. Die gewonnenen Resultate haben gezeigt, dass sie nicht ohne einige Wichtigkeit war. Aus den über diesen Gegenstand von mir angestellten Untersuchungen kann man nur folgende Schlüsse ziehen:

1) Wenn man Wasserstoff mittelst Schwefel- oder Salzsäure auf Eisen (kleinen Nägeln, Nadeln, Draht oder Eisenfelle) entwickelt, so brennt dieses Gas, das einen metallischen Geruch hat, mit einer Flamme, die am Umkreise gelb, in der Mitte grün ist, und giebt Flecken von Rostfarbe, bisweilen röthlicher, mit einem irisirenden Metallglanze, dem des Eisens sehr ähnlich, und zwar geschieht diess so lange, als die Säure noch auf das Metall einwirkt. Diese Flecken sind gemeinlich mit

Chlorwasserstoffsäure etwas leichter zu erhalten als mit Schwefelsäure.

2) Die Flecken, welche das Eisen liefert, sind nicht blos, wie Hr. Liebig meinte, das Resultat einer Zersetzung von kleinen, mechanisch mit dem Gasstrome fortgerissenen Tröpfchen des Eisensalzes durch den Wasserstoff, denn sie erzeugen sich in eben so reichlichem Masse und das stets noch überbleibende Gas brennt mit gelber und grüner Flamme auch dann, wenn es in vier Flaschen mit Kalilösung gewaschen ist, wenn es ausserdem durch eine mit Amiant gefüllte Röhre ging und man sich durch verschiedene Mittel ausserdem noch überzeugt hat, dass es nicht die geringste Spur von schwefelsaurem oder chlorwasserstoffsauerm Eisenoxyd enthält.

3) Die Flecken, welche das Eisen liefert, werden hervorgebracht durch Verbrennung von Eisen- und Phosphorwasserstoff, welche mit dem rechten Wasserstoffe vermengt sind und auf welche das Kali ohne Einwirkung ist, während dasselbe vollständig den Schwefelwasserstoff, der sich etwa bildet, wie auch die Spuren von Eisensalzen, die der Gasstrom mit fortreisst, zurückbehält. Lässt man das mit Kalilauge gewaschene Gas mehrere Stunden lang in Salpetersäure von 45° treten, so findet man hernach in der Flüssigkeit ein wenig Eisen und Phosphorsäure.

Die Existenz von Eisenwasserstoff hat man vermuthet, aber nie durch Experimente nachgewiesen. Fourcroy nahm an, aber blos der Analogie nach, dass sich der Wasserstoff mit vielen Metallen verbinden könne; Vauquelin sagte, wie Hr. Pelouze erinnert, dass das Eisen durch Wasserstoff aufgelöst werde, allein die einzige Thatsache, worauf er diese Meinung stützte, war folgende: Wenn man, sagt Vauquelin, eine Zeit lang Wasserstoffgas, welches auf Eisen entwickelt wurde, über dem Wasser einer pneumatischen Wanne aufgefangen hat, so nimmt dieses einen tintenartigen Geschmack an und am Ende bedeckt sich seine Oberfläche mit einem irisirenden Häutchen, welches bald ein wirklicher Rost wird (*Journ. de la Soc. des Pharmaciens de Paris. 2. année p. 241*). Der tintenartige Geschmack des Wassers, in welchem man eine Zeit lang Wasserstoff entbludet, welches auf Eisen gewonnen wurde, und die

Schicht von Rost, die sich auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit bildet, konnten viel natürlicher den mechanisch mit dem Ströme fortgerissenen Theilen schwefelsauren Eisenoxyds zugeschrieben werden, die sich beim Waschen des Gases auflösen: Das wenigstens ist die Meinung, die sich hierüber bis heute behauptet hat.

4) Die Bildung eines Eisenwasserstoffes ist ausserdem durch andere Beweise festgestellt: so ist z. B. das mit Kalü gewaschene Gas ohne Einwirkung auf die Reagentien für Eisen, selbst wenn man es sich in denselben mehrere Stunden lang entwickeln lässt. Ferner wenn man die Flecken durch Salpetersäure oder durch die blosse Berührung von gasförmigem Chlor, welches sie im Augenblicke verschwinden lässt, auflöst, so lassen sie einen trocknen Rückstand, welcher durch Cyaneisenkalium blau und durch Schwefelammonium braun gefärbt wird; eben so fädet man das Eisen, wenn auch, wie zu vermuthen war, in sehr geringen Quantitäten, doch in den Lösungen der metallischen Salze wieder, welche durch den Eisen- und Phosphorwasserstoff zersetzt wurde, so wie auch in den Lösungen von Brom, Chlor und Jod, welche gleichfalls diese zersetzende Kraft auf diese Gase ausüben.

5) Der Eisen- und Phosphorwasserstoff, die mit dem auf Eisen entwickelten Wasserstoffe vermengt sind, verhalten sich also zu den metallischen Lösungen, zu Chlor, Brom und Jod wie die Wasserstoffverbindungen von Arsenik und Antimon; so z. B. zersetzen sie salpetersaures Silber, Goldchlorür und die Salze des Queckaltbers, indem sie Silber, Gold und Quecksilber in metallischen Zustande ausscheiden; so auch versetzen sie Chlor, Brom und Jod in den Zustand der Wasserstoffsäuren.

6) Das Queckaltberchlorid zersetzt vollständig den Eisen- und Phosphorwasserstoff unter Bildung eines weissen oder gelblich-weissen Niederschlages. Das in einer Lösung dieses Salzes gewaschene Gas ist ohne Geruch, brennt mit einer leichten, kaum gelblichen Flamme, zeigt durchaus keine Reaction mehr, selbst unter Einwirkung des Lichtes auf salpetersaures Silber und Goldchlorür, und giebt keine Flecken mehr; es ist reines Wasserstoffgas. Unterbricht man einen Augenblick das Waschen in Queckaltberchlorid, so nimmt das Gas wieder alle seine früheren Eigenschaften an, um es wieder zu verlieren, wenn man

nie einer erneuerten Waschung unterwirft. Das Waschen mit Quecksilberchlorid liefert also ein sehr einfaches Mittel, um reinen Wasserstoff zu erhalten; der durch Zink gewonnene ist nie ganz rein, ich werde bald zeigen, warum, er kann übrigens durch dasselbe Mittel gereinigt werden. Das salpetersaure Silber- und Quecksilberoxyd zeigen eine ähnliche Einwirkung wie das Chlorid des letztern Metalles.

7) Wendet man statt des Eisens Stahl (engl. Stahdraht) an, so brennt das Gas mit einer gelben Flamme, ohne irgend einen Stich in's Grüne, es giebt viel weniger leicht Flecken und diese haben weit mehr das metallische Ansehen des Eisens, der Geruch des Gases ist weit eher empyreumatisch als metallisch. Es behält diesen ganz entschiedenen empyreumatischen Charakter, wenn es auch mit Silber- oder Quecksilbersalz gewaschen wird, und offenbar verdankt das Gas seine Eigenschaften der Bildung eines Kohlenwasserstoffes.

8) Aus dem Umstande, dass sich stets ein Eisenwasserstoff bildet, wenn man Schwefel- oder Salzsäure auf Eisen einwirken lässt, erhellt, dass man dieses Metall niemals in dem Apparate von Marsh anwenden darf.

9) Diese Ausschliessung des Eisens wird ausserdem noch durch den Umstand notwendig gemacht, dass die Flecken, die von diesem Metalle herrühren, nach ihrer in Wahrheit schwierigen und unvollständigen Auflösung durch Salpetersäure eine Reaction geben, welche von weniger geübten Arbeitern mit derjenigen verwechselt werden kann, welche durch die Arsenikflecken hervorgebracht wird, wenn man ihre salpetersaure Auflösung mit ammoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd behandelt.

10) Endlich ist es überhaupt von der höchsten Wichtigkeit, dass man das Eisen ganz aus dem Apparate von Marsh verbanne, aus dem Grunde, weil dieses Metall beinahe vollständig der Bildung von Arsenik- und Antimonwasserstoff entgegenwirkt; denn gebraucht man wirklich eine arsenikhaltige Schwefelsäure, oder fügt man einige Tropfen einer Lösung von arseniger Säure (was in einem Zinkapparate schon grosse Flecken oder einen Ring von Arsenik liefert) hinzu; so erhält man blos rostige Flecken und keinen Arsenikring. Macht man denselben Versuch, indem man 25 — 50 Cgr. arseniger Säure in wäss-

triger Lösung hinzuschüttet, so erhält man in 2. oder 3. Minuten einige Flecken von etwas arsenigem Ansehen, aber nach dieser ersten Reaction liefert das Gas nur Flecken von Eisen oder Phosphor und keine Spur eines Ringes von Arsenik. Ungeachtet es mit der durch Alkoholflamme stark erhitzten Glasröhre in Berührung steht, so brennt das Gas doch am Ende der Röhre mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Fügt man in den Apparat zu dem Eisen ein Antimonasalz, so giebt diess ganz ähnliche Resultate.

### XXXVII.

*Ueber die Einwirkung von Kaliumeisencyanür auf Jodsilber, welche ein sehr empfindliches photographisches Präparat liefert.*

Von

B. HUNT.

(*Athenäum* 1841. p. 597.)

Da sich der Verfasser mit Versuchen über die besondere photographische Zeichnung, welche durch Einwirkung jodwasserstoffsaurer Salze auf geschwärztes Chlorsilber hervorgerufen wird, in der Absicht beschäftigte, das durch den Process entstehende Jodid vom Papiere zu entfernen, hatte er Gelegenheit, einige merkwürdige Veränderungen zu beobachten, welche durch den vereinigten Einfluss des Lichtes und des Kaliumeisencyanüres hervorgerufen wurden.

Er fand, dass, wenn man gewöhnliches photographisches Papier sich in der Sonne schwärzen lässt und dann langsam durch ein jodwasserstoffsaurer Salz darauf einwirkt, darnach aber, wenn es getrocknet ist, mit Kaliumeisencyanür wäscht, es ausserordentlich empfindlich gegen das Licht wird, so dass es, einen Augenblick dem Sonnenscheine ausgesetzt, vom Hellbraunen in volles Schwarz übergeht. Bei weiterer Verfolgung dieses Resultates entdeckte er, dass die Einwirkung auf reines Jodsilber noch viel kräftiger ist, und so wurde es leicht ein sehr empfindliches photographisches Papier anzufertigen. Das empfohlene Verfahren ist folgendes:

Stark geglättetes Druckpapier wäscht man mit einer Lösung von 1 Drachme salpetersaurem Silber auf 1 Unze destillirten Wassers, man trocknet es schnell und wäscht es mit derselben Lösung noch einmal. Darnach, wenn es getrocknet ist, legt man es 1 Minute lang in eine Lösung von 1 Drachme Jodkallium in 6 Unzen-Wasser, breitet es auf ein glattes Bret und wäscht es sanft, indem man reines Wasser darüber fließen lässt, worauf man es bei gewöhnlicher Temperatur im Finstern trocknet. So zubereitetes Papier lässt sich aufbewahren, so lange man will, und ist in jedem Augenblicke viel empfindlicher als irgend ein photographisches Präparat, ausgenommen das Kalytyp, dem es völlig gleich kommt, wenn man es bloß mit einer Lösung von 1 Drachme Kaliumeisencyanür in 1 Unze Wasser wäscht. Man kann dieses Papier auch gleich mit Kaliumeisencyanür waschen und im Finstern trocknen. In diesem trocknen Zustande ist es ganz unempfindlich, aber es wird im Augenblicke empfindlich, wenn man es bloß mit etwas kaltem Wasser abwäscht. — Wieder unempfindlich wird das Papier, wenn man es mit der obigen Jodkaliumlösung wäscht, und von dem so fixirten Bilde können viele Copien gemacht werden.

Darnach beschreibt der Verf. die Wirkung des Spectrums auf dieses Präparat und macht darauf aufmerksam, dass die grösste Wirkung durch die mindest brechbaren Strahlen hervorgerufen wird, dass aber alle Strahlen bis auf den äussersten rothen mit grosser Energie einwirken. Das Spectrum war in allen Fällen vom einen zum andern Ende verschieden gefärbt, und es fand sich, dass die Farben aufgelegter Medien eine entsprechende Färbung zurückliessen, die aber leider sich abschwächten, als das Papier trocknete. Diese Resultate machen es noch wahrscheinlicher, dass wir im Stande sein werden, eventualiter photographische Bilder in ihren natürlichen Farben hervorzubringen; die auf diesen Papieren gebildeten Spectra waren alle umgeben durch einen begrenzten Raum, der vor dem Einflusse des zerstreuten Lichtes geschützt blieb und so einen neuen Beweis von der Ansicht lieferte, die früher von Sir John Herschel und dem Verf. ausgesprochen wurde, dass eine Classe von Strahlen mit besonders negativen Eigenschaften von den Bändern der Sonne ausgehe. Einige Spectra und zahlreiche Zeichnungen wurden vorgelegt.



## XXXVIII.

*Ueber einige Beispiele von gehemmter chemischer Einwirkung.*

Von

E. A. PARNELL.

*(Athenäum 1841. p. 624.)*

Der Gegenstand dieser Abhandlung ist, zu den Umständen, welche die chemische Verwandtschaft modificiren oder hindern, eine Kraft hinzuzufügen, die durch die Anwesenheit des Wassers in der Zersetzungssphäre ausgeübt wird, welche von grosser Gewalt ist und deren Einwirkung bisher noch nicht erkannt wurde. Ihr Dasein wurde durch die Beobachtung entdeckt, dass gewisse Gase, und besonders Schwefelwasserstoff, auf die Körper, die sie bei Anwesenheit des Wassers mächtig afficiren, wenn sie vollkommen trocken sind, keinen Einfluss ausüben. So wurden Papiere, die mit Auflösungen von Blei-, Quecksilber- und Kupfersalzen getränkt waren, vor dem Einflusse des Schwefelwasserstoffes geschützt, wenn man sie vollständig trocken machte. Dass der Einfluss des Wassers, der eine Reaction dieser Körper auf einander gestattet, nicht blos auf Verminderung der Cohäsionskraft beruht (indem es entweder das Gas oder das Salz auflöst), wird durch mehrere Umstände dargethan. 1) Zeigt sich diese fehlende Einwirkung nicht bei allen Salzen. 2) Um die Einwirkung hervorzurufen, braucht das Wasser blos mit dem Salze verbunden zu sein und kann dann keine auflösende Kraft ausüben. 3) Befuchtet man verschiedene Salze mit absolutem Alkohol, der sein sechsfaches Volumen Schwefelwasserstoff auflöst, so tritt doch keine Wirkung ein. Betrachtet man die Natur der Salze, auf welche das Schwefelwasserstoffgas unter diesen Bedingungen nicht einwirkt, so zeigt sich, dass die Function des Wassers, indem es diese Wirkung gestattet, darin besteht, dass es sich mit der Säure verbindet, die durch das Schwefelwasserstoffgas aus dem Salze frei wird. 1 Aeq. Wasser ist nicht immer genög für die Säure, denn alle wasserfreien Salze von Quecksilber, Kupfer und Blei liefern mit Schwefelwasserstoff 1 Aeq. Wasser. Die Einwirkung des Wassers kann man gewissermaassen mit der vergleichen, welche Schwefelsäure von verschiedener Stärke auf Eisen oder Zink

ausübt. Diese Metalle erleiden, wie bekannt, keine Veränderung in Vitriolöl, während doch in diesem Falle, wie in dem, wo trocknes schwefelsaures Blei dem trocknen Schwefelwasserstoffgase angesetzt wird, man sagen würde, es seien alle Erfordernisse einer Zersetzung gegeben. Aber in beiden Fällen muss Wasser hinzukommen, um eine Wirkung hervorzubringen, im einen Falle, um sich mit dem zu bildenden Zinkvitriol, im andern, um sich mit Schwefelsäure zu verbinden. Aber es giebt einige Salze dieser Metalle, auf welche Schwefelwasserstoff auch nicht einwirkt und deren Säure doch nur geringe Verwandtschaft zum Wasser zeigt, auf welche also diese Erklärung nicht passen will. Betrachtet man hier die Ursache der mangelnden Einwirkung, so muss man bedenken, dass Schwefel eigentlich ein schwaches Radical ist, und dass, wenn das Salz auflöslich ist und eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das gelöste Salz stattfindet, eine Kraft in Thätigkeit gesetzt wird, welche über die Resultate der chemischen Reactionen grosses Gewicht besitzt, nämlich die Unlöslichkeit der Schwefelverbindung. Ausserdem, wenn auch Wasser gegenwärtig ist, mit dem sich die frei gewordene Säure verbinden kann, so folgt noch nicht, dass in dem einen Falle Zersetzung eintreten muss, weil in dem andern unter ganz andern Kräften eine solche eintritt. Der Verf. schliesst mit der Mittheilung einer Erklärung der eigenthümlichen Reaction zwischen Kali und kohlen-saurem Kalk, wenn wenig Wasser zugegen ist, welche von Liebig beobachtet wurde. Beide, Kali und kohlen-saurer Kalk, haben grosse Verwandtschaft zum Wasser, aber von ihnen hat kaustisches Kali die grössere; hier ist Wasser genug, um den Forderungen des kohlen-sauren, nicht aber, um denen des kaustischen Kali's zu genügen. Das Resultat ist, dass sich kohlen-saures Kali und kaustischer Kalk bilden.

## XXXIX.

*Ueber die verdampfende Kraft verschiedener Arten von Kohle.*

Von

A. F Y F E.

(Athenäum 1841. p. 364.)

Gute Versuche über die verschiedenen, zur Dampfenwickelung angewandten Kohlen hat man lange Zeit vermisst, — sehr widersprechende Resultate sind bisher gewonnen; theils sind die Versuche in kleinem Maassstabe angestellt, theils in Zusammenstellungen und Anwendungen, welche von dem grossen Maassstabe der gebräuchlichen Dampfmaschinen sehr abweichend waren.

Nach Despretz ist die höchstmögliche verdampfende Kraft einiger elementaren Stoffe folgende:

1 Pfd. Kohle	verdampft Wasser von 32°	12,3 Pfd.,
1 — Wasserstoff	— — — —	37,0 —

weshalb das Vorwalten dieser Bestandtheile in den Brennmaterialien ihnen Werth und Kraft ertheilen müsste. Die Resultate zeigen jedoch, dass der Werth des angewandten Brennstoffes, wie in der That schon lange dargethan und besprochen ist, fast ganz allein von der Menge seines Kohlenstoffes abhängt. Die wichtigsten praktischen Resultate sind folgende:

*Gute englische Bäckkohle.* — 51 Pfd. Kohle verdampften 400 Pfd. Wasser; diess macht 7,84 Pfd. Wasser auf 1 Pfd. Kohle.

*Gute schottische Kohle.* 68 Pfd. Kohle verdampften 400 Pfd. Wasser. Diess macht 5,88 Pfd. Wasser auf 1 Pfd. Kohle.

*Anthracitische Kohle.* 467 Pfd. Kohle verdampften 3560 Pfd. Wasser. Diess macht 8,73 Pfd. Wasser auf 1 Pfd. Kohle.

## L i t e r a t u r.

Farbenchemie. 2. Thl.: Die Kunst zu drucken, gegründet auf das chemische Verhalten der Baumwollenfaser zu den Salzen und Säuren. Mit 116 gefärbten Probemustern, welche im Texte eingeklebt sind. Von Dr. F. F. Runge, ausserordentl. Prof. d. Technologie an d. Univ. zu Breslau. Berlin, Posen, Bromberg, bei Mittler. 1842. 8. 301 S. 5 Rthlr. A. u. d. T.:

Lehrbuch der prakt. Baumwollendruckerei nach chemischen Grundsätzen. Von Runge etc.

## XL.

### Ueber das Hämatoxylin.

Von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

Das Campecheholz oder Blauholz (*Hämatoxyton campechianum* L.) ist bereits vor länger als 30 Jahren von Chevreul mit der bekannten Gründlichkeit dieses Chemikers untersucht worden \*). Es gelang ihm, den darin enthaltenen Farbstoff krystallisirt darzustellen, indem er das eingetrocknete Wasserextract des Holzes mit Alkohol oder Aether auszog und den Auszug, nach Vermischung desselben mit Wasser, verdunstet liess. Chevreul nannte den krystallisirten Farbstoff *Hématine*, *Hématin*, welcher Name später von Mehreren, um Verwechselungen mit dem Blutroth zu vermeiden, mit Beziehung auf den Namen der Stammpflanze, in *Hämatoxylin* abgeändert worden ist.

Chevreul scheint indessen das Hämatoxylin noch nicht im völlig reinen Zustande erhalten zu haben; überdiess beziehen sich die meisten seiner Angaben über das Verhalten des Farbstoffes gegen Reagentien nicht auf den reinen Farbstoff, sondern auf den wässrigen Auszug des Campecheholzes, dessen Verhalten von dem der Hämatoxylinlösung sehr bedeutend abweicht.

Ich habe das von Chevreul angewandte Verfahren zur Darstellung des Hämatoxylins fast ohne Abänderung beibehalten, nur wandte ich statt des Alkohols, der ein schwerer zu reinigendes Product liefert, Aether an. Um das Ausziehen des Holzes mit Wasser und die Abdampfung und Eintrocknung des Extractes zu ersparen, benutzte ich zur Gewinnung des Farbstoffes das im Handel vorkommende trockne Blauholzextract. Dieses wird gepulvert, mit einer bedeutenden Menge Quarzsand gemengt, um das Zusammenbacken des Extractes zu verhüten, und das Gemenge mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Aether unter öfterem Umschütteln mehrere Tage zusammengestellt. Der Aether nimmt das Hämatoxylin nebst einer gewissen Menge anderer Substanzen auf und färbt sich braungelb. Die klare

---

\*) *Ann. du museum d'hist. nat. 1811. Ann. de chim. 1812. Fevr.*  
Deutsch: Schweigger's Journ. f. Chemie u. Physik. Bd. IV. u. VIII.  
Journ. f. prakt. Chemie. XXVI. 4.

Auflösung wird abgegossen, zur Wiedergewinnung des Aethers bis auf einen kleinen, fast sirupdicken Rückstand abdestillirt und letzterer, mit Wasser vermischt, in eine lose bedeckte Schale gegossen. Ohne den Zusatz von Wasser trocknet die Flüssigkeit zu einer gummiartigen Masse ein; hat man aber das Verhältniss des Wassers richtig getroffen, so schießt das Hämatoxylin im Verlaufe einiger Tage in Krystallen an, die man ohne bedeutenden Verlust durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fliesspapier von der braungelben Mutterlauge befreien kann. Die mit dem Waschwasser vereinigte Mutterlauge liefert, wenn sie der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, einen zweiten Anschuss von Krystallen. Auch das ausgezogene Extract enthält noch viel Hämatoxylin, und wenn man den abdestillirten Aether darauf zurückgiesst, so wird noch eine der ersten gleiche Menge von Hämatoxylin gewonnen. Aus 2 Pfd. Blauholzextract, die mit 10 Pfd. Aether wiederholt behandelt wurden, erhielt ich 3—4 Unzen Hämatoxylin.

Das Hämatoxylin ist im reinen Zustande durchaus nicht roth; es ist an sich kein Farbstoff, sondern nur, wie das von Schunck \*) entdeckte Lecanoria, das Orcin und selbst das Phloridzin, eine farbstoffgebende Substanz; es erzeugt die schönen Farben, welche damit hervorgebracht werden können, unter dem gleichzeitigen Einflusse der stärkeren Basen, besonders der Alkalien, und des Sauerstoffes der Luft. Hierbei erleidet es einen Verwesungsprocess (in dem bestimmten Sinne, welchen Liebig mit dem Worte verbindet), der in einigen Fällen bei der Bildung blauer und rother Producte stehen bleibt, in anderen aber fortschreitend die zuerst gebildeten farbigen Stoffe wieder zerstört und mit der Verwandlung des Farbstoffes in eine braune, in Wasser lösliche Substanz endigt, die Aehnlichkeit mit einigen Modersubstanzen besitzt. Dabei erinnere ich daran, dass auch das frische Campecheholz nur gelbroth erscheint, und dass die schwarzrothe Farbe, welche dasselbe allmählig, besonders äusserlich, annimmt, von der Einwirkung der Luft und der darin enthaltenen Substanzen auf das Holz herrührt.

Die Farbe der Krystalle des Hämatoxylins wechselt, je

\*) Ann. d. Chemie u. Pharm. Febr. 1842.

nach der Grösse derselben, vom blassen Strohgelb bis zum Honiggelben, ohne alle Beimischung von Roth. Zerrieben, geben sie ein weisses oder blassgelbes Pulver. Sie sind durchsichtig, meist stark glänzend und können bis zur Länge einiger Linien erhalten werden. Die Krystallform derselben ist von Hrn. Emil Wolff in Berlin untersucht worden, welcher mir Folgendes darüber mittheilte:

Fig. 1.



Fig. 2.

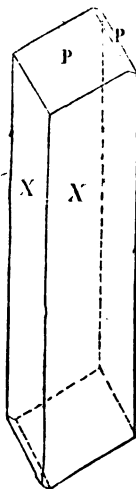
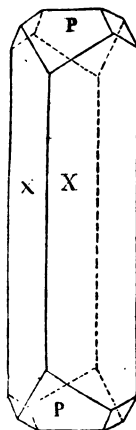


Fig. 3.



„Die Säule scheint, mit dem Reflexionsgoniometer gemessen, genau rechtwinklig zu sein; zuweilen treten auch die Abstumpfungsfächen der Seitenkanten X sehr untergeordnet hinzu. Die Endigung hat, ungeachtet der rechtwinkligen Säule, ein durchaus zwei- und eingliederiges Ansehen; sie zeigt eine augitarartige Zuschärfung, auf den Flächen der Säule gerade aufgesetzt. Die Neigungswinkel dieser Flächen sind nicht genau zu messen wegen der zu geringen Grösse der Krystalle und wegen der Eigentümlichkeit, dass fast alle Krystalle ihrer ganzen Länge nach röhrenförmig durchbohrt sind. Die Neigung von P gegen die Axe beträgt reichlich  $45^\circ$ ; zuweilen ist die eine Fläche sehr vorherrschend und die andere erscheint nur als Abstumpfung der einen Ecke; von den hinteren Flächen, welche mit jenen Flächen P ein viergliederiges Octaëder bilden würden, ist wenigstens an den zur Beobachtung vorliegenden Krystallen keine Spur zu

hemerken. — Einige andere Krystalle, die nicht aus derselben Auflösung wie die vorigen erhalten sind, zeigen eine andere Combination von Flächen. Die herrschende Erscheinung ist die Fig. 2: eine schiefe Endfläche, auf einer Seitenkante gerade aufgesetzt, und die zugehörige des augitartigen Paares sehr untergeordnet hinzutretend, nie im Gleichgewicht. An einem einzigen Krystalle zeigte sich die Form Fig. 3, combinirt aus zwei Zuschärfungen des Endes, von denen aber wieder die eine Zuschärfung durchaus vorherrschte, während die anderen Flächen sehr klein und kaum mit der Loupe zu erkennen waren; die Neigung von P, Fig. 3, gegen die Axe scheint der von P in Fig. 1 gleich zu sein, nach einer Messung zu urtheilen, die wegen der Unvollkommenheit der Krystalle keine grosse Genauigkeit zuliesse. — Es lässt sich also hiernach kaum mit Entschiedenheit bestimmen, ob die Krystalle des Hämatoxylics, wie sie hier vorliegen, dem zwei- und eingliedrigen oder dem viergliederigen Systeme angehören, obgleich die Endigung allerdings auf das erstere schliessen lässt.“

Teschemacher hat früher die Krystallform eines Hämatoxylics beschrieben, das krystallinisch gebildet in Campecheholz vorkam und in Weingeist umkrystallisirt wurde (*Phil. Mag. III. p. 28. Daraus: Poggend. Annalen. Bd. XII. S. 526*).

Nach Teschemacher scheint das Hämatoxylin zum viergliederigen oder pyramidalen Systeme zu gehören. Er beschreibt die Krystalle als rechtwinklige vierseitige Prismen mit geraden Abstumpfungen der Seitenkanten, gerade angesetzten Endflächen und drei Flächen, welche die Kanten zwischen der Endfläche und den Seitenflächen ersetzen und sich gegen die Endflächen respective um  $122^{\circ} 10'$ ;  $118^{\circ} 15'$  und  $116^{\circ} 15'$  neigen.

Der Geschmack des Hämatoxylics ist intensiv süßholzartig und sehr lange im Munde anhaltend, ohne alle Beimischung von adstringirendem oder bitterem Geschmacke. Die ganz abweichende Angabe Chevreul's, welcher das Hämatoxylin von schwachem Geschmacke, etwas zusammenziehend, scharf und bitter beschreibt, kann wohl nur in der Unreinheit des von ihm untersuchten Präparates ihren Grund haben.

In kaltem Wasser löst sich das Hämatoxylin nur langsam und in geringer Menge auf. Die concentrirte Lösung zeigt eine blasse Struhfarbe. In der Siedehitze löst es sich sehr reichlich

mit gelber Farbe auf. Beim Erkalten krystallisirt das Hämatoxylin sehr leicht, wobei es, je nach der Concentration der Lösung, wie man weiter unten sehen wird, verschiedene Mengen von Krystallwasser aufnimmt. Beim Umkrystallisiren muss die grösste Sorgfalt darauf verwandt werden, dass die Flüssigkeit nicht mit freiem oder kohlensaurem Ammoniak in Berührung kommt; durch die geringste Spur von Ammoniak wird die Flüssigkeit gelbroth gefärbt, man muss deshalb ausgekochtes Wasser zur Auflösung anwenden und die Lösung in einer reinen Atmosphäre vornehmen; etwas Tabakrauch, welcher eine dünne Schicht der Flüssigkeit trifft, reicht hin, ihr eine Purpurfarbe zu ertheilen. Setzt man die Lösung der freien Luft aus, so färbt sie sich vom Rande aus allmählig roth. Diess geschieht aber nicht, wenn man zu einer über Quecksilber in einer Glocke befindlichen Hämatoxylinlösung reines Sauerstoffgas oder durch ein Chlorcalciumrohr geleitete, folglich ammoniakfreie Luft treten lässt. Auch entfernt von Wohngebäuden, in der Luft eines Gartens, sah ich die Röthung der Hämatoxylinlösung vor sich gehen. Wir haben daher in der Lösung des Hämatoxylins das empfindlichste Reagens für Ammoniak und das leichteste Mittel, uns von der Anwesenheit des Ammoniaks in der Atmosphäre zu überzeugen. In noch höherem Grade als die Auflösung zeigt das feste Hämatoxylin im feuchten Zustande diese Empfindlichkeit für die Einwirkung des Ammoniaks. Die aus der Flüssigkeit genommenen, noch feuchten Krystalle laufen gewöhnlich sehr schnell röthlich an, wenn man sie in der Luft des Laboratoriums offen liegen lässt; dagegen lassen sie sich sehr gut zwischen Fliesspapier trocknen, ohne sich zu färben, da die in das Papier eingesogene Lösung, indem sie sich röthet, die Einwirkung der ammoniakhaltigen Luft auf die Krystalle hindert.

Zum Filtriren der Lösung des Hämatoxylins muss ein von Kalk u. s. w. ganz freies Papier angewandt werden; bei Benutzung von gewöhnlichem Druckpapier nehmen die zuerst durchgehenden Portionen der Flüssigkeit eine dunkle Färbung an, wahrscheinlich veranlasst durch den Gehalt des Papiers an basischen Stoffen. Bei dem schwedischen Filtrirpapier findet diess nicht statt.

Ist die Lösung des Hämatoxylins durch den Einfluss von



Basen und Sauerstoff gefärbt worden, so liefert sie auch mehr oder weniger dunkel rothgelb oder braungelb gefärbte Krystalle. Man kann diese Färbung wieder vernichten, indem man durch die heisse Lösung etwas Schwefelwasserstoffgas leitet; das Hämatoxylin krystallisirt dann nach dem Erkalten ungefärbt; dieses ist die unter Anderen von Kuhlmann beobachtete angebliche Reduction des Farbstoffes, auf welche ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen werde.

In Alkohol und Aether, leichter in ersterem, ist das Hämatoxylin löslich. Aus der mit Wasser vermischten Aetherlösung wird es beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt erhalten; die Lösung in wasserfreiem Aether hinterlässt das Hämatoxylin als eine gummiartige Masse.

Wird das Hämatoxylin in einem verschlossenen Glase dem Sonnenlichte ausgesetzt, so färbt es sich an der dem Lichte zugekehrten Seite röthlich; am auffallendsten tritt die Röthung bei dem Pulver ein. Diese Farbenveränderung erfolgt sowohl in zugeschmolzenen Röhren als im luftleeren Raume; wenn dabei eine Zersetzung erfolgt, so kann sie nur sehr partiell sein; wenigstens fand ich die Zusammensetzung des durch das Licht gerötheten Hämatoxyllins nicht von der des farblosen verschieden.

Die wässrige Lösung des Hämatoxyllins nimmt im Lichte eine tiefere gelbe Farbe an; röthet sich aber nicht.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzt sich das Hämatoxylin unter Zurücklassung von vieler Kohle, ohne Spuren von Sublimation. Mit Kali erhitzt, liefert es kein Ammoniak; es gehört also zu den stickstofffreien Pflanzenstoffen, und die von Chevreul bemerkte Ammoniakentwicklung beim Erhitzen muss wohl der Unreinheit des angewandten Präparates zugeschrieben werden.

Das so eben beschriebene krystallisirte Hämatoxylin ist wasserhaltig. Es beginnt schon bei niederen Temperaturen Krystallwasser abzugeben; grössere Krystalle werden in unvollkommen verschlossenen Gläsern leicht trübe, indem sie Wasser zu verlieren scheinen, wenn nicht diese Erscheinung vielleicht auf einer Umsetzung in der Lage der Theilchen beruht. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure, so wie in der trocknen Luft über Schwefelsäure, fangen die Krystalle sehr bald an zu verwittern und geben nach und nach den grössten Theil ihres

Wassers ab. Die Trocknung erfolgt vollständig bei 100 bis 120°. Erhitzt man das krystallisirte Hämatoxylin sogleich auf 100°, so schmilzt es in seinem Krystallwasser zu einer röthlichen Masse, die aber beim Zerreiben ihre Farbe fast vollständig wieder verliert. Am besten beginnt man das Trocknen bei 60—70° und steigert nur allmählig die Temperatur über 100°.

1,423 Gr. der oben beschriebenen Krystalle verloren beim Erhitzen bis zu 109° im luftleeren Raume 0,233 Gr. = 16,37 p. C. Wasser.

1,449 Gr., bei 100° getrocknet, verloren 0,2393 Gr. = 16,51 p. C. Wasser.

1,479 Gr., bis 125° erhitzt, wobei das Pulver an den Wänden des Kölbchens eine Fleischfarbe annahm, verloren 0,238 Gr. = 16,09 p. C. Wasser.

Immer zeigte sich, dass 11—12 p. C. Wasser sehr leicht entwichen, während die letzten Antheile längerer Zeit und einer höhern Temperatur, selbst bei anhaltendem Auspumpen der Luft, bedürfen.

1) 0,845 Gr., bei 100° getrocknet, gaben:

0,354 Wasser = 4,65 p. C. H,

1,958 Kohlensäure = 63,19 — C.

2) 0,649 Gr. von einer andern Bereitung, bei 100° getrocknet, gaben:

0,275 Wasser = 4,76 p. C. H,

1,514 Kohlensäure = 63,62 — C.

3) 0,472 Gr. (einer dritten Bereitung) gaben:

0,200 Wasser = 4,69 p. C. H,

0,103 Kohlensäure = 63,72 — C.

4) 0,487 Gr. derselben Bereitung gaben:

0,2055 Wasser = 4,68 p. C. H,

0,137 Kohlensäure = 63,66 — C.

5) 0,581 Gr., bei 110° getrocknet (vom Lichte getöbhet), gaben:

0,225 Wasser = 4,70 p. C. H,

1,230 C = 63,17 — C.

Aus diesen Zahlen lässt sich folgende Formel berechnen

	In 100 Th.:	
	Ber.	Gef. Mittel.
C <sub>40</sub> = 3000,00	63,66	63,47
H <sub>34</sub> = 212,15	4,50	4,68
O <sub>15</sub> = 1500,00	31,84	31,85
	<hr/>	<hr/>
	4712,15	100,00 100,00.

Der gefundene Wassergehalt entspricht 8 At.

		Ber.	Gef. Mittel.
1 At. Hämatoxylin	4712,15	—	—
8 — Wasser	899,84	16,03	16,32
	<hr/>		
	5611,99.		

Zur Controle wurde lufttrocknes krystallisirtes Hämatoxylin analysirt.

0,597 Gr. gaben 0,311 Wasser und 1,177 Kohlensäure.

	Ber.	Gef.
C <sub>40</sub> = 3000,00	53,45	53,78
H <sub>50</sub> = 311,98	5,55	5,78
O <sub>23</sub> = 2300,00	41,00	40,44
	<hr/>	<hr/>
	5611,98	100,00 100,00.

Ausser dem so eben beschriebenen Hydrate habe ich noch ein zweites untersucht, was ich zuerst zufällig erhielt, als ich eine Lösung von Hämatoxylin, die etwas geröthet war, mit Schwefelwasserstoffgas in der Wärme behandelt hatte. Das Schwefelwasserstoffgas ist aber dabei ganz unwesentlich. Man erhält dieses zweite Hydrat jedesmal, wenn man eine bei Siedehitze gesättigte Lösung von Hämatoxylin in einer verkorkten Flasche erkalten lässt. In diesem Falle scheidet sich das Hämatoxylin erst längere Zeit nach dem vollständigen Erkalten in hellgelben, zu harten Krusten vereinigten, körnigen, aber der Form nach nicht bestimmbarern Krystallen aus. Diese Krystalle sind weit empfindlicher gegen die Einwirkung des Lichtes als das zuerst beschriebene Hydrat. Sie nehmen schon am gewöhnlichen Tageslichte sehr bald eine blasse Fleischfarbe an; im directen Sonnenlichte erfolgt die Veränderung der Farbe in wenigen Minuten. Diese Röthung hängt nicht mit einem Verluste von Wasser zusammen. Die Krystalle verwittern selbst beim Stehen über Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur nicht.

1) 0,744 Gr. lufttrockner Krystalle gaben:

0,340 Wasser = 5,07 p. C. H,

1,698 Kohlensäure = 59,67 — C.

2) 0,536 Gr. gaben:

0,240 Wasser = 4,97 p. C. H,

1,175 Kohlensäure = 59,78 — C.

3) 0,581 Gr. von einer andern Bereitung, welche eine Nacht über Schwefelsäure gestanden hatte, gaben:

1,272 Kohlens. = 59,70 p. C. C,

0,263 Wasser = 5,02 — H.

Dies entspricht sehr nahe der Formel:

	Ber.	Gef. Mittel.
$C_{40} = 3000,0$	59,41	59,71
$H_{40} = 249,6$	4,95	5,02
$O_{18} = 1800,0$	35,64	35,26
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00,

d. i. Hämatoxilin mit 3 At. Wasser. Hiernach müsste die Verbindung beim Trocknen 6,6 p. C. Wasser abgeben.

0,688 Gr., welche einige Stunden über Schwefelsäure gestanden hatten, verloren bei  $100^{\circ}$  nur einige Mgr. Wasser; beim Erhitzen bis auf  $120^{\circ}$  begann die Substanz zusammenzubacken und eine röthliche Farbe anzunehmen, sie musste deshalb herausgenommen und zerrieben werden, wodurch der Versuch ungenau wurde. Die röthliche Farbe verschwand beim Zerreiben und schien nur von der beginnenden Schmelzung herzuführen. Der gesammte Gewichtsverlust betrug 0,043 Gr. = 6,25 p. C.

0,578 Gr. der getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,244 Wasser = 4,69 p. C. Wasserstoff,

1,354 Kohlensäure = 63,88 — Kohlenstoff,

übereinstimmend mit der oben gefundenen Zusammensetzung des Hämatoxylins.

Es ist mir nicht gelungen, die Formel des Hämatoxylins durch die Bestimmung seines Atomgewichtes zu controlliren.

Das Verhalten des Hämatoxylins gegen die Reagentien zeigt manche sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten.

Die Säuren, mit Ausnahme der kräftig oxydierenden, aussern nur eine verhältnissmässig geringe Wirkung auf das Hämatoxylin. In verdünnter *Schwefelsäure* löst es sich mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Der grösste Theil des Hämatoxylin krystallisirt unverändert aus der erkaltenden Lösung, doch bleibt die Mutterlauge roth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Hämatoxylin in der Kälte mit braungelber Farbe, wie es scheint ohne wesentliche Veränderung auf. Wird die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt, so zeigt sie gegen Kali dasselbe Verhalten wie eine wässrige Hämatoxylinlösung. Hat man sie aber längere Zeit, besonders in der Wärme, stehen lassen, so giebt sie beim Sättigen mit Kali einen bräunlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Bei stärkerem Erhitzen des Hämatoxylin mit Schwefelsäure wird dasselbe in eine schwarze, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche, in reinem Wasser aber mit brauner Farbe etwas lösliche Substanz verwandelt.

*Salzsäure* färbt sich mit Hämatoxylin purpurroth, beim Abdampfen giebt die Lösung unverändertes Hämatoxylin.

*Salpetersäure*, sehr verdünnt, röthet die Hämatoxylinlösung. Im concentrirten Zustande zerstört sie dasselbe, selbst in der Kälte, unter heftigem Aufbrausen. Aus der gelben Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen Kleesäure.

*Chromsäure* giebt mit dem Hämatoxylin heftiges Aufbrausen und löst es zu einer braunen Flüssigkeit auf, in der kein Hämatoxylin mehr enthalten ist.

*Chlor*, in einer Lösung von Hämatoxylin geleitet, zerstört dasselbe sehr bald und bildet damit eine gelblich-braune Flüssigkeit, welche beim Abdampfen dunkelbraungelb wird, schwarze Häute absetzt, aber keine krystallisirbare Substanz liefert. Der gebildete Absatz löst sich in Kali und Ammoniak und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren nicht niedergeschlagen. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen braunen schleimigen Niederschlag, der nach wochenlangem Ausässen noch das Waschwasser bräunlich färbt.

Mit *Hausenblasenauflösung* giebt das Hämatoxylin eine schwache weissliche Fällung, die beim Erhitzen verschwindet und nach dem Erkalten mit grauer Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die Erzeugung der blauen und rothen Farben, welche das Hämatoxylin liefert, geht, wie schon im Eingange erwähnt, unter dem gleichzeitigen Einflusse der Basen und des Sauerstoffes vor sich. Ohne Luftzutritt giebt das Hämatoxylin mit mehreren Basen ungefärbte Verbindungen.

*Barytwasser* giebt mit der Lösung des Hämatoxylins in luftfreiem Wasser im ersten Augenblicke einen weissen oder blassblauen Niederschlag, der aber bald an der Luft dunkelblau und später braunroth wird. Durch Zersetzung des braunrothen Productes mit Schwefelsäure erhält man eine braunrothe Flüssigkeit, welche ein Oxydationsproduct des Hämatoxylins enthält. Bei der Auflösung der rothen Barytverbindung in Säuren entwickelt sich keine Kohlensäure.

*Kali* färbt die Auflösung des Hämatoxylins sogleich veilchenblau, kann aber die Luft zutreten, so verändert sich diese Farbe zuerst von den Rändern des Gefässes aus in Purpurroth, darauf in Braungelb und zuletzt in ein schmutziges Braun. Man kann diese Veränderungen am besten auf einer Porcellanschale beobachten, auf deren Boden man eine dünne Schicht von Hämatoxylinlösung mit etwas Kali versetzt. Bringt man die Hämatoxylinlösung in einer Glocke über Quecksilber bei abgehaltener Luft mit Kali zusammen, so tritt nur eine helle veilchenblaue Färbung ein, und ich glaube fast, dass bei völligem Ausschlusse des Sauerstoffes gar keine Färbung stattfinden würde. Lässt man Luft hinzutreten, so wird der Sauerstoff, wie schon Chevreul bemerkt hat, mit grosser Lebhaftigkeit vollständig absorhirt. Durch vorsichtiges Hinzulassen von Sauerstoff in die Glocke kann man nach Willkühr die verschiedenen, an freier Luft nach einander erscheinenden Farben festhalten. Es ist mir indessen nicht gelungen, eins der verschiedenen Producte, welche sich bei der Oxydation des Hämatoxylins unter dem Einflusse des Kali's bilden, zu isoliren. Am leichtesten würde man die blaue Kaliverbindung erhalten können, die in absolutem Alkohol unlöslich ist und in schwarzblauen Flocken sich ausscheidet, wenn eine Lösung von Hämatoxylin in Alkohol mit einer Kalilösung in absolutem Alkohol an der Luft zusammengebracht wird. Kohlensäure scheint sich bei der Oxydation des Hämatoxylins unter dem Einflusse des Kali's nicht zu bilden; die erwähnte blaue Kaliverbindung, löst sich in Säuren ohne Brausen,

enthält also kein kohlensaures Kali beigemengt. Das braune Endproduct wird durch Säuren nicht ausgefällt. Schwefelsaures Kupferoxyd, zu der mit Essigsäure versetzten Lösung desselben gebracht, giebt einen schleimigen, sehr schwer auszuwaschenden braunen Niederschlag, ähnlich dem aus der gechlorten Flüssigkeit erhaltenen.

*Kohlensaures Kali* wirkt ähnlich dem reinen, aber weit weniger kräftig, die anfangs blass-violette Mischung wird allmählig roth und zuletzt braun. In sehr concentrirter Lösung bildet sich ein brauner flockiger Niederschlag.

*Essigsäures Bleioxyd*, sowohl neutrales als basisches, giebt mit der Hämatoxylinlösung einen vollkommen weissen Niederschlag, der sich aber an der Luft sehr schnell unter Sauerstoffaufnahme blau färbt und getrocknet dunkelblau erscheint. Auch bei dieser Oxydation des Hämatoxyllins wird keine Kohlensäure gebildet, der in kohlensäurefreier Luft schnell gewaschene blaue Niederschlag braust mit Säuren nicht auf.

*Salpetersaures Silberoxyd* wird vom Hämatoxylin fast augenblicklich, selbst bei niedriger Temperatur, reducirt; wobei die Lösung, aus welcher das metallische Silber sich abgesetzt hat, eine gelbe Farbe annimmt. Die gelbe Flüssigkeit wird durch Ammoniak nicht wieder roth, mit Kalt nimmt sie eine etwas dunklere braune Färbung an. Nach Entfernung des überschüssigen Silbersalzes trocknet sie zu einer gelbbraunen, nicht krystallinischen Masse ein.

*Goldchlorid* wird allmählig reducirt, beim Erwärmen geschieht die Ausfällung des Goldes augenblicklich.

Mit *Platinchlorid* erfolgt keine Zersetzung.

*Salpetersaures Quecksilberoxydul* erleidet nur eine unvollständige Reduction.

*Quecksilberoxyd* wird beim Erwärmen mit der Hämatoxylinlösung schwarz.

*Quecksilberchlorid* bleibt unverändert.

*Bleioxyd* färbt sich mit der Lösung des Hämatoxyllins zuerst blau, bei längerem Stehen grau, indem metallisches Blei reducirt wird.

*Schwefelsaures* und *essigsäures Kupferoxyd* geben anfangs schmutzig grünlich-graue Niederschläge, die sich aber sehr schnell schön dunkelblau mit kupferigem Schelne färben.

Die getrockneten Niederschläge erscheinen bronzefarben, metallisch glänzend.

*Zinnchlorür* giebt einen rosenrothen, sich nicht verändernden Niederschlag.

*Eisenalaun* erzeugt erst nach einiger Zeit einen geringen schwarzvioletten Niederschlag.

*Chlorbaryum* färbt sich roth und giebt nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag.

*Alaun* giebt eine hellrothe Färbung, bringt aber *keinen* Niederschlag hervor.

### *Wirkung des Ammoniaks auf das Hämatoxylin.*

Eine der interessantesten Veränderungen erleidet das Hämatoxylin unter dem gleichzeitigen Einflusse des Ammoniaks und des Sauerstoffes. Wird Hämatoxylin unter eine geräumige Glocke gestellt, unter welcher sich zugleich eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit befindet, so färbt es sich dunkel purpurroth, ohne jedoch bedeutend sein Gewicht zu vermehren. Die Einwirkung bleibt unvollständig. Uebergiesst man dagegen Hämatoxylin mit wässrigem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse, so löst es sich mit anfangs rosenrother, später prachtvoll purpurrother Farbe auf. Hat man dabei die Luft abgehalten, bringt man z. B. das Hämatoxylin in Ammoniakflüssigkeit, die über Quecksilber abgeperrt ist, so erhält sich die helle Purpurfarbe der Lösung unverändert. Lässt man das Ammoniak aus derselben im luftleeren Raume über Schwefelsäure, abdunsten, so krystallisirt unverändertes Hämatoxylin heraus, die Mutterlauge bleibt aber tief roth gefärbt. Auch die in der Wärme bereitete Lösung des Hämatoxylins in Ammoniakflüssigkeit verhält sich auf gleiche Weise. Wird aber die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff, und zwar um so rascher, je mehr freies Ammoniak vorhanden ist. Die Flüssigkeit wird anfangs immer tiefer roth, zuletzt fast undurchsichtig schwarzroth.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung, so lange sie noch rein purpurfarbig ist, mit Essigsäure, so wird sie gelb, giebt aber keinen Niederschlag. Hat dagegen die Lösung unter dem Einflusse der Luft und des Ammoniaks bereits eine dunklere kirschrothe Farbe angenommen und man versetzt dann



eine Probe derselben mit Essigsäure, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats. Ersetzt man, sobald diese Reaction sich zeigt, vorsichtig und mit Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses das abdunstende Ammoniak, so krystallisirt aus der Flüssigkeit eine Ammoniakverbindung in violett-schwarzen Körnern, die sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe auflöst und deren Lösung mit Säuren, vorzüglich mit Essigsäure, den erwähnten braunrothen Niederschlag liefert. Ich will den Körper, welcher diesen Niederschlag bildet, *Hämatein*, die Ammoniakverbindung *Hämatein-Ammoniak* nennen, um an Phloridzein und Orcein zu erinnern, obwohl das Hämatein nur hinsichtlich seiner Bildungsweise, keinesweges aber hinsichtlich seiner Zusammensetzung den genannten Verbindungen analog ist.

Bei der Bildung des Hämateins aus dem Hämatoxylin findet keine Kohlensäurebildung statt. Die rothe Lösung giebt mit Säuren kein Brausen. Ausserdem habe ich Hämatoxylin mit Ammoniak und Sauerstoff über Quecksilber zusammengebracht und nach beendigter Einwirkung Säure in die Glocke treten lassen, welche keine Kohlensäure austrieb.

Die Darstellung des Hämatein-Ammoniaks gelingt am besten, wenn man sie mit nicht zu kleinen Mengen ausführt. Man übergiesst z. B. 20—25 Grm. Hämatoxylin in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mit so viel Ammoniakflüssigkeit, als zur Auflösung erforderlich ist. So lange ein grosser Ueberschuss von Hämatoxylin vorhanden ist, kann man die Auflösung unbedenklich durch Anwendung gelinder Wärme unterstützen. In der Kälte erfolgt sie etwas langsam, da das Hämatoxylin sich beim Uebergiessen mit Ammoniak in eine zähe weiche Masse verwandelt. Die Auflösung wird nun unter öfterem Umrühren an der Luft stehen gelassen und ihr von Zeit zu Zeit in kleinen Portionen so viel Ammoniak zugesetzt, dass sie beständig nach Ammoniak riecht. Wenn man versäumt, das verdunstende Ammoniak zu ersetzen, ehe die Reaction beendigt ist, so giebt die Flüssigkeit Krystalle von unverändertem Hämatoxylin, die bei erneuertem Ammoniakzusatz wieder verschwinden. Giesst man aber auf einmal zu viel Ammoniak hinzu, so nimmt die Flüssigkeit an den Rändern eine braungelbe Farbe an, oder wird auch wohl durchaus braun und giebt dann kein

**Hämatein-Ammoniak.** Bei angemessenem Zusatz von Ammoniak tritt im Laufe von einigen Tagen die schon erwähnte dunkel-kirschrothe Färbung ein, wobei die Flüssigkeit, in Masse gesehen, schwarz erscheint. Sie giebt jetzt mit Essigsäure Hämatein. Bald darauf erscheinen die körnigen Krystalle des Hämatein-Ammoniak, die man durch schnelles Abfiltriren, Abwaschen mit etwas kaltem Wasser und Auspressen zwischen Papier von der Mutterlauge trennt. Letztere wird am besten sogleich mit möglichst wenig Essigsäure gefällt, um daraus Hämatein zu gewinnen. Das stark ausgepresste und von schädlicher Mutterlauge befreite Hämatein-Ammoniak wird mit Papier umwickelt und in trockner Luft getrocknet, wobei es sich unzersetzt erhält. In der Wärme würde es Ammoniak verlieren.

Lässt man die Mutterlauge, aus welcher das Hämatein-Ammoniak krystallisirt ist, an der Luft verdunsten, so erstarrt sie zuletzt zu einem Brei von rothschwarzen Körnern, die man einen Augenblick für einen neuen Anschuss von Hämatein-Ammoniak halten kann, und zuletzt trocknet sie zu einer schwarzgrünen, metallisch glänzenden, im durchfallenden Lichte rothen Masse ein. Uebergiesst man diese mit Wasser, so löst sie sich nur wenig mit gelber Farbe auf, sie hat alles Ammoniak verloren und ist fast vollständig in Hämatein verwandelt. Soll aus der Mutterlauge ein neuer Anschuss von der Ammoniakverbindung erhalten werden, so muss man sie fortwährend ammoniakalisch erhalten.

Kohlensaures Ammoniak giebt mit der Hämatoxylinlösung, ebenfalls eine purpurrothe Flüssigkeit, die an der Luft blutroth und zuletzt braun wird, wenn das kohlensaure Ammoniak vorwaltet.

### *Hämatein.*

Im frisch gefällten Zustande erscheint das Hämatein als ein aufgequollener Niederschlag von rothbrauner Farbe, dem des Eisenoxydhydrats ähnlich. Beim Trocknen wird dasselbe dunkelgrün, metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend; das Strichpulver dagegen erscheint beständig rothbraun; je feiner die grüne Masse zerrieben wird, um desto heller und reiner roth wird die Farbe, der des Rotheisensteines

ählich. In kaltem Wasser ist das Hämatein nur langsam löslich, leichter in siedendem, ohne sich jedoch beim Erkalten wieder auszuscheiden. Die Lösung hat eine gelbbraune Farbe. Dampf man die siedend bereitete Lösung schnell ab, so erscheinen an der Oberfläche metallisch glänzende schmutzig-grüne Blättchen von Hämatein, die beim Umrühren untersinken und durch neue ersetzt werden. Die bis auf ein kleines Volumen abgedampfte Lösung liefert beim Erkalten krystallinische Körner von Hämatein, oder sie erstarrt zu einer gallertartigen Masse von rothbrauner Farbe, in der sich beim Zerrühren in Wasser kleine glimmernde krystallinische Blättchen wahrnehmen lassen, die unter dem Mikroskope als durchsichtige abgerundete und übereinandergehäufte Schuppen von röthlicher Farbe erscheinen. In Alkohol ist das Hämatein mit rothbrauner Farbe löslich und zwar in der Wärme wenig mehr als in der Kälte. In Aether löst es sich wenig mit bernsteingelber Farbe.

Beim Glühen giebt es eine voluminöse Kohle.

In Kali löst sich das Hämatein mit blauer, an der Luft bald in Roth und Braun übergehender Farbe, in Ammoniak mit prächtig purpurrother Farbe auf, die bei Luftzutritt sich bald in Braun verändert. Das Hämatein ist nicht stickstoffhaltig.

In Salpetersäure löst es sich anfangs mit purpurrother Farbe, die aber bald in Gelb übergeht. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt der grösste Theil wieder als hellbraunes Pulver nieder. Essigsäure löst das Hämatein weniger reichlich auf als die Mineralsäuren.

1) 0,403 Gr. in Blättchen krystallisirtes Hämatein, bei 100° getrocknet, gaben:

$$0,150 \text{ Wasser} = 4,135 \text{ H,}$$

$$0,928 \text{ Kohlensäure} = 62,799 \text{ C.}$$

2) 0,263 Gr. von einer andern Bereitung, in mikroskopischen Schüppchen, bei 100° getrocknet, gaben:

$$0,099 \text{ Wasser} = 4,18 \text{ H,}$$

$$0,607 \text{ Kohlensäure} = 62,93 \text{ C.}$$

3) 0,377 Gr., durch Essigsäure ausgefällt, bei 120° getrocknet, gaben:

0,142 Wasser = 4,18 H,

0,861 Kohlensäure = 62,23 C.

4) 0,596 Gr., durch Eintrocknen der wässrigen Lösung von Hämatoxylin-Ammoniak im Vacuum und Abwaschen mit Wasser erhalten, bei 120° getrocknet, gaben:

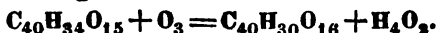
0,223 Wasser = 4,15 H,

1,370 Kohlensäure = 62,68 C.

Diese Zahlen führen auf die Formel:

	Ber.	Gef. Mittel.
C <sub>40</sub> = 3000,0	62,66	62,65
H <sub>30</sub> = 187,2	3,91	4,16
O <sub>16</sub> = 1600,0	33,43	33,19
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Das Hämatoxylin nimmt hiernach unter dem Einflusse des Ammoniaks 3 At. Sauerstoff auf, wovon 2 At. sich mit 4 At. Wasserstoff vereinigen und als Wasser austreten:



Die Lösung des Hämatoxylins, selbst wenn sie freie Essigsäure enthält, giebt mit den Salzen des Bleioxyds und Kupferoxyds blaue Niederschläge.

#### *Hämatoxylin-Ammoniak.*

Diese Verbindung erscheint dem blossen Auge als ein blauschwarzes oder richtiger violettschwarzes körniges Pulver. Unter dem Mikroskope erkennt man die Körner als durchsichtige violette viersseitige Prismen. In Wasser ist das Hämatoxylin-Ammoniak leicht mit intensiver Purpurfarbe löslich, mit Alkohol giebt es eine braunrothe Lösung, die aber bei Wasserzusatz purpurroth wird. Beim Erhitzen bis auf 100° verliert das Hämatoxylin-Ammoniak Ammoniak und Wasser, es kann deshalb nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet werden, und selbst hierbei wird es bisweilen, wenn es noch sehr feucht war, theilweise zersetzt, so dass es beim Auflösen in wenig Wasser Hämatoxylin zurücklässt, welches weit schwieriger in Wasser löslich ist. Um es unzersetzt zu erhalten, muss es, ehe es in den trocknen Raum gebracht wird, so stark als möglich zwischen Papier ausgepresst werden. Im trocknen Zustand zersetzt es sich, unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht, durchaus nicht, selbst im luftleeren Raume bleibt es un-

zersetzt. Dagegen wurde schon früher angeführt, dass die wässrige Lösung des Hämatein-Ammoniaks beim freiwilligen Verdunsten an der Luft Ammoniak verliert und sich in Hämatein verwandelt. Noch leichter erfolgt die Zersetzung beim Verdampfen der Lösung in gelinder Wärme, am schnellsten in der Siedehitze. Die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung unter dem Einflusse des verdunstenden Wassers zeigt sich am auffallendsten, wenn man eine dünne Schicht der concentrirten wässrigen Lösung des Hämatein-Ammoniaks in den luftleeren Raum über Schwefelsäure bringt. Nach kurzer Zeit ist mit dem verdunstenden Wasser das Ammoniak entwichen, der trockne Rückstand ist fast reines Hämatein, das man durch Abwaschen mit etwas kaltem Wasser von noch anhängenden Spuren der Ammoniakverbindung trennen kann, welche der Zersetzung entgangen sind. Die mit 4.) bezeichnete Analyse von Hämatein war mit einem auf diese Weise dargestellten Präparate ausgeführt. Es gab mit Natronkalk und Platinchlorid nach der Methode von Varnetrapp und Will nur schwache Spuren von Ammoniakgehalt. Diese Erscheinung, das Eintreten einer Zersetzung in Folge der Verdunstung des damit verbundenen Wassers, steht, wie man sieht, in der Mitte zwischen den Fällen, wo eine Zersetzung durch rein mechanische Ursachen (Knallsilber, Jodstückstoff) hervorgerufen wird, und denen, wo eine Zersetzung eintritt in Folge des Impulses, welcher den Bestandtheilen einer Verbindung dadurch gegeben wird, dass sie in Berührung mit Stoffen kommen, die in einer chemischen Action begriffen sind (s. *Liebig's organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Phys. u. Agricultur. S. 202 u. f.*). Wenn beim Zusammenbringen der Brenztraubensäure mit kohleensaurem Silberoxyd das Entweichen der Kohlensäure begleitet ist von einer Zerlegung des Silberoxyds, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure zugleich entweicht, so ist diese Erscheinung ganz der Zerlegung des Hämatein-Ammoniaks analog, bis auf den Unterschied, dass dort die Kohlensäure, welche dem Sauerstoffe des Silberoxyds ihre Bewegung mittheilt, unter dem Einflusse einer Säure sich entwickelt, während die Bildung des Wasserdampfes, dessen Bewegung sich auf das Ammoniak fortpflanzt, von einer chemischen Einwirkung unabhängig ist. Auch die Lösung des Hämatein-Ammoniaks in absolutem Alkohol erleidet beim Verdun-

sten im Vacuum über Schwefelsäure eine Zersetzung, indessen entweicht hier das Ammoniak weniger vollständig als aus der wässrigen Lösung.

1) 0,407 Gr. Hämatein-Ammoniak, welche, nachdem sie zwischen Papier lufttrocken geworden waren, einige Stunden über Schwefelsäure gestanden hatten, gaben:

$$0,194 \text{ Wasser} = 5,29 \text{ H,}$$

$$0,838 \text{ Kohlensäure} = 56,15 \text{ C.}$$

0,359 Gr. gaben 21 Cb. C. Stickstoff bei 9° und 0,725 Mm. B.  $\leftarrow$  6,92 p. C. Stickstoff.

2) 0,483 Gr. von einem andern Präparate, welches längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte und sich in Wasser vollständig auflöste, gaben:

$$0,2275 \text{ Wasser} = 5,22 \text{ H,}$$

$$1,003 \text{ Kohlensäure} = 56,51 \text{ C.}$$

3) 0,559 Gr. eines Hämatein-Ammoniaks, das Spuren von Hämatein beim Auflösen in Wasser hinterliess, gaben:

$$0,253 \text{ Wasser} = 5,02 \text{ H,}$$

$$1,147 \text{ C} = 56,12 \text{ C.}$$

4) 0,547 Gr. gaben 31 Cb. C. Stickgas bei 11° und 0,750 Mm. B. = 6,72 p. C.

Als bei einem Versuche das noch etwas feuchte Hämatein-Ammoniak in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gebracht wurde, erfolgte offenbar Zersetzung, das vorher leicht in Wasser lösliche Präparat gab beim Uebergiessen mit Wasser einen wahrnehmbaren Rückstand von Hämatein.

0,450 Gr. gaben:

$$0,199 \text{ Wasser} = 4,91 \text{ H,}$$

$$0,968 \text{ C} = 56,44 \text{ C.}$$

Hämatein-Ammoniak, das im luftleeren Raume auf 100° erhitzt worden war, gab bei der Analyse:

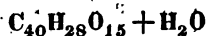
$$62,70 \text{ C, } 4,37 \text{ H,}$$

war also fast ganz in Hämatein verwapdet. Eine ungefähre Stickstoffbestimmung gab nur gegen 2 p. C. Stickstoff.

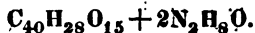
Aus den zuerst angeführten vier Analysen ergibt sich für das Hämatein-Ammoniak folgende Formel:

	Ber.	Gef. Mittel.
$C_{40} = 3000,0$	56,29	56,26
$H_{44} = 274,5$	5,15	5,17
$N_4 = 354,0$	6,64	6,82
$O_{17} = 1700,0$	31,92	31,75
	100,00	100,00.

Hiernach nimmt 1 At. Hämatein 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser auf, um Hämatein-Ammoniak zu bilden. Da aber 2 At. Ammoniak 2 At. Wasser erfordern, um Ammoniumoxyd zu bilden, so muss das Hämatein bereits 1 At. Wasser fertig gebildet enthalten und als



betrachtet werden, das Hämatein-Ammoniak aber als:



Wollte man das Hämatein zu  $C_{40}H_{32}O_{16}$  berechnen, was mit den Analysen noch besser stimmt als die aufgestellte Formel, so würde das Hämatein-Ammoniak  $C_{40}H_{48}N_4O_{17}$  sein und 5,37 p. C. Wasserstoff enthalten müssen. Da aber die beiden ersten Analysen mit einem Präparate angestellt wurden, das unter dem Mikroskope keine Spur von Verunreinigung mit Hämatein zeigte, sondern nur aus deutlichen Krystallen der Ammoniakverbindung bestand, so kann ich nicht glauben, dass dieselben, etwa vermöge eines erlittenen Ammoniakverlustes, einen zu geringen Wasserstoffgehalt geliefert haben. Auch stimmen die weiter unten angeführten Bleioxydverbindungen nicht mit der Formel  $C_{40}H_{32}O_{16}$  überein.

Das Hämatein-Ammoniak giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge, namentlich

mit essigsauerm Bleioxyd einen dunkelblauen Niederschlag,

mit Chlorbaryum eine dunkel purpurrothe Fällung, die sich an der Luft bald schmutzigbraun färbt;

mit salpetersauerm Silber erfolgt sogleich Reductio von metallischem Silber,

mit schwefelsauerm Kupferoxyd bildet sich ein blauer, in's Violette geneigter Niederschlag,

mit Zinnchlorür violetter Niederschlag,

mit salpetersauerm Quecksilberoxydul anfangs schwacher Niederschlag, später Reduction,

mit schwefelsauerm Zinkoxyd schmutzig-braunvioletter Niederschlag,

mit salpetersaurem Wismuthoxyd prächtvoll violetter Niederschlag,

mit Eisenaun schwarzer Niederschlag,

mit Eisenchlorid violetter Niederschlag;

Quecksilberchlorid ist ohne Wirkung.

Kali löst das Hämatein-Ammoniak mit blauer Farbe unter Ausreibung des Ammoniaks auf.

Es liess sich erwarten, dass der mit Bleisalzen erzeugte blaue Niederschlag ein Mittel abgeben werde, um die gefundene Zusammensetzung der Ammoniakverbindung zu controliren. Diess fand sich jedoch nicht bestätigt. Beim Zusammenbringen der Lösung des neutralen Hämatein-Ammoniaks mit neutralem essigsäurem Bleioxyd wurde die Flüssigkeit stets sauer, gleichviel, ob die Bleilösung in die Lösung des Ammoniaksalzes oder umgekehrt gegossen wurde, der Niederschlag musste also ein basisches Salz sein.

Beim Auswaschen der Niederschläge zeigte sich ferner, dass das Waschwasser nur in der ersten Zeit farblos abließ, bald aber bräunlich gefärbt. Diese Färbung nahm zu in dem Maasse, als der Niederschlag der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft ausgesetzt blieb. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Hämatein unter dem Einflusse des damit verbundenen Bleioxyds in derselben Weise einen fortdauernden Verwesungsprocess erleidet, wie in Berührung mit den Alkalien. In der That verhielt sich das eingedampfte Waschwasser ganz der Lösung des Productes ähnlich, welches durch die oxydierende Wirkung der Luft bei Gegenwart von Alkalien auf Hämatoxylin entsteht; es wurde von Kali und Ammoniak nicht wieder blau oder roth gefärbt.

Um die Zusammensetzung der in der blauen Bleiverbindung enthaltenen organischen Substanz wenigstens ungefähr kennen zu lernen, wurde der Niederschlag von einer Bereitung nur oberflächlich gewaschen, getrocknet und analysirt;

0,512 Gr. gaben:

0,255 Bleioxyd und

0,066 Blei,

oder 50,78 p.C. Oxyd.

0,671 Gr. dieser Bleiverbindung gaben beim Verbrennen:



0,110 Wasser = 1,82 H,

0,774 Kohlensäure = 31,45 C.

0,324 Gr. gaben:

0,052 Wasser = 1,78 H,

0,373 Kohlensäure = 31,39 C.

Nach Abzug des Bleioxyds erhält man für die organische Substanz in der Verbindung ziemlich nahe:

	Versuche.		
	Ber.	1.	2.
$C_{40}$	= 64,2	63,71	63,9
$H_{28}$	= 3,6	3,68	3,64

$O_{15}$ .

Die Analysen der blauen, länger gewaschenen Niederschläge von mehreren anderen Bereitungen gaben sehr abweichende Resultate. So erhielt ich einmal 43,60, ein andermal 46,70 und endlich 51,0 p.C. Bleioxyd. Die organische Substanz in dem ersten dieser Niederschläge gab:

Kohlenstoff 64,03

Wasserstoff 3,44,

was sich mehr der Formel  $C_{40}H_{26}O_{15} = C 64,34, H 3,43$  nähert.

Die Substanz in der Verbindung mit 46,7 Bleioxyd gab:

Kohlenstoff 63,27

Wasserstoff 3,51.

Es ist deutlich, dass dem Hämatein Wasserstoff entzogen worden und Sauerstoff in die Verbindung eingetreten ist.

Eine Veränderung derselben Art scheint das Hämatoxylin in Verbindung mit Bleioxyd beim Blauwerden des weissen Niederschlages zu erleiden; auch dieser blaue Niederschlag färbt wochenlang das Waschwasser bräunlich.

0,426 Gr. gaben:

0,178 Bleioxyd,

0,080 Blei,

= 43,19 Bleioxyd.

1,070 Gr. gaben:

0,191 Wasser = 1,96 H,

1,379 Kohlensäure = 35,14 C.

Hiernach enthält die organische Substanz in der Verbindung:

3,4 p.C. Wasserstoff,

61,8 — Kohlenstoff.

Eine andere Bereitung gab ein Product mit 50,57 p.C. Bleioxyd. Die organische Substanz lieferte bei der Analyse:

3,58 Wasserstoff,

59,40 Kohlenstoff.

Das Mittel beider Zahlen kommt der Formel  $C_{40}H_{26}O_{17}$  nahe.

Dass der Kohlenstoff bei der Oxydation der Bleiverbindungen an der Luft nicht in Kohlensäure verwandelt wird, geht daraus hervor, dass die blauen Bleiverbindungen sich ohne Aufbrausen in Salpetersäure lösen.

Bei der Unmöglichkeit, diese Bleiverbindungen von constanter Zusammensetzung zu erhalten, hielt ich es für zwecklos, die Zahl der angeführten Analysen zu vermehren. Jedenfalls unterstützt die gefundene Zusammensetzung die Formel  $C_{40}H_{26}O_{15} + H_2O$  des Hämateins; die Formel  $C_{40}H_{30}O_{15} + H_2O$  würde in dem wasserfreien Hämatein 3,9 p.C. Wasserstoff voraussetzen, was sehr weit von den erhaltenen Mengen abweicht.

Schliesslich habe ich noch der angeblichen Reduction des Hämatoxylin durch Schwefelwasserstoff, Wasserstoff im Entwicklungsmomente u. s. w. zu gedenken. Da das Hämatoxylin an sich nicht roth ist, so müssen sich die Angaben Kuhlmann's \*) auf eine hämateinhaltige Lösung des Farbstoffes beziehen. In der That wird eine unter Einfluss von Ammoniak und Sauerstoff geröthete Lösung von Hämatoxylin durch Schwefelwasserstoff bald entfärbt und giebt bei gehöriger Concentration fast vollkommen farblose Krystalle von Hämatoxylin. Leitet man ferner durch eine Auflösung von Hämatein in Wasser Schwefelwasserstoff, so hellt sich ihre Farbe bedeutend auf und sie scheint kaum mehr Hämatein zu enthalten. Indessen findet in der That bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das Hämatein keine Reduction zu Hämatoxylin statt. Lässt man die hell gewordene Flüssigkeit bei abgehaltener Luft verdunsten, so nimmt sie in dem Maasse, als das Schwefelwasserstoffgas entweicht, wieder ihre dunkle Farbe an; beim Eintrocknen erhält man einen Rückstand von Hämatein und keine Spur von Hämatoxylinkrystallen. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt also, wie schon Chevreul angegeben hat, nur wie jede andere schwache Säure, sie modificirt die Farbe, indem sie sich mit dem gerö-

\*) Dies. Journ. II. 248.

theten Farbstoffe verbindet. Um noch mehr Gewissheit hierüber zu erlangen, zerlegte ich die blauen Niederschläge, welche durch Fällung von Hämateinlösungen mittelst Kupfer- und Bleisalzen erhalten worden waren, so wie den an der Luft blau gewordenen Niederschlag, welcher durch Fällung von Hämatoxylin mit Bleizucker entstanden war, durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelkupfer und Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten erschienen hell gelbbraun. Beim Abdampfen hinterliessen sie sämmtlich Hämatein, welches zu glänzenden grünen Krusten eintrocknete. Eben so wenig vermochte ich eine Reduction von Hämatein durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu bewirken. Hämatein-Ammoniak wurde in Schwefelwasserstoff-Ammoniak gelöst und die Lösung durch Salzsäure zersetzt und eingetrocknet. Sie lieferte Hämatein. Was das Verhalten des Wasserstoffes im Entwicklungsmomente anbelangt, so habe ich darüber nur einige oberflächliche Versuche angestellt, welche keine ganz positiven Resultate lieferten. Bringt man Hämatein, in Wasser zerrührt, mit Zink und Salzsäure zusammen, so löst sich das Hämatein allerdings bald mit hell gelbbrauner Farbe auf, und die Wasserstoffentwicklung scheint viel geringer zu sein, als man nach den angewandten Mengen von Zink und Säure erwarten sollte. Die helle bräunliche Flüssigkeit setzt nach dem Abfiltriren an der Luft bald eine kleine Menge eines violetten zinkhaltigen Niederschlages ab, indessen kann hierbei nur eine sehr geringe Sauerstoffabsorption stattfinden; die Luft in einer Glocke, in welcher ich die Lösung über Quecksilber stehen liess, verringerte ihr Volumen nicht merklich. Am meisten spricht für eine wirkliche Reduction des Hämateins durch Wasserstoff der Umstand, dass die mit Wasserstoff in der oben angegebenen Weise behandelte Lösung des Hämateins beim Versetzen mit Alkalien sogleich einen reichlichen, fast weissen oder doch sehr blässvioletten zinkhaltigen Niederschlag giebt, der erst an der Luft sich schmutzig-dunkelviolet färbt, ähnlich dem Niederschlage, welchen die Zinksalze mit dem Hämatein-Ammoniak geben.

## XLI.

## Ueber die Indigprobe.

Von

HEINRICH SCHLUMBERGER.

(Im Auszuge a. d. *Bullet. de la Société industrielle de Mulhouse. No. 73.*)

Ich theile in diesem Aufsätze das Verfahren und die Resultate einer Indigprobe mit, deren ich mich, um den Werth der Indigosorten genau bestimmen zu können, bediente.

Im Allgemeinen besteht diese Probe darin, den Indigo in rauchender Schwefelsäure aufzulösen und die mit vielem Wasser versetzte Auflösung durch Chlorkalk zu entfärben, denn dieser wirkt nur auf den blau färbenden Stoff und nicht zugleich mit auf die fremdartigen Körper, welche der Indigo enthält, und die zur Entfärbung nöthige Menge Chlorkalk stimmt, wie ich später darthun werde, genau mit dem Gehalt an Farbstoff überein.

Die einzelnen Operationen in diesem Versuche sind folgende. Zuerst bereite ich mir eine Partie reinen Indigo oder Indigblau dadurch, dass ich den Schaum, der sich fortwährend auf dem durch Kalk und Eisenvitriol desoxydirten Küpenblau bildet, abschöpfe, mit einem Ueberschusse von verdünnter Salzsäure behandle, den Absatz wasche, bis alle löslichen Theile gelöst sind, hierauf trockne und den Indigo in wohl verschlossene Flaschen bringe, um ihn vor allen Veränderungen im Feuchtigkeitszustande zu schützen. Wenn man keine Küpen zu seiner Verfügung hat, so macht man ein Gemenge von 3 Th. gebranntem und gelöschtem Kalk, 3 Th. Eisenvitriol, 1 Th. mit Wasser fein geriebenem Indigo und 50 Th. Wasser. Man rührt dieses während einiger Stunden öfters um und lässt es sich setzen, um die helle Flüssigkeit abzugießen. Diese wird stark mit einem Besen umgerührt, um sie in Berührung mit der Luft zu bringen, bis der ganze Indigo oxydirt und niedergeschlagen ist. Der erhaltene Niederschlag wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf gleiche Weise, wie ich es bei dem Küpenblau beschrieben habe, behandelt. Dieser reine Indigo dient mir in allen meinen Versuchen zur Norm und zum Vergleich der Resultate, welche die der Probe unterworfenen Indigosorten liefern. Angenommen, die Menge des Farbstoffes in dem reinen Indigo sei 100, so drücke ich den Werth des geprüften Indigo's durch

Zahlen aus, welche die Procente an reinem Farbstoffe angeben. Ich bediene mich gern bei jedem einzelnen Versuche zum Vergleich mit dem käuflichen des Normal-Indigo's, da man nicht genöthigt ist, die Auflösung des Chlorkalkes dem Gehalte nach vorher festzustellen, und ausserdem gewinnt auch der Versuch an Genauigkeit. In diesem Falle beruhen die Ursachen von der Verschiedenheit der Resultate auf Umständen, die stets dieselben bleiben, mag der Normal-Indigo, oder der Indigo, dessen Grad der Reinheit man sucht, angewandt werden.

Man wägt nun von jeder Indigosorte, die fein gerieben und gepulvert sein muss, 1 Gr. ab, bringt dieses in eine Schale von ungefähr 8 Cm. im Durchmesser, giesst 12 Gr. Nordhäuser Schwefelsäure zu, jedes vermittelt einer für diese Quantität abgemessenen Pipette. Dieses Gemenge wird nun zusammengerieben, die Schale 4 Stunden lang an einen 50—60°C. warmen Ort gestellt, oder, was für die Genauigkeit des Versuches noch besser ist, man setzt sie, wohl bedeckt, an einen 20—25°C. warmen Ort.

Unterdessen bereitet man so viele Gläser von 1 Litre Inhalt mit destillirtem Wasser vor, als man schwefelsaure Lösungen hat, und setzt zu jeder Indigolösung ihr gleiches Volumen Wasser aus dem Glase hinzu. Die Flüssigkeit erhitzt sich, man reibt sie von Neuem, setzt hierauf nach und nach Wasser hinzu, bis die Schale voll ist, giesst das Ganze in das Glas und spült die Schale mit einem Theile von dem Litre Wasser aus. Hierauf bereitet man eine Lösung von Chlorkalk, 1° B. stark, und verschafft sich eine Pipette, die zu 2 oder 4 Millilibern eingetheilt ist.

Die wohl umgerührte blaue Flüssigkeit des schwefelsauren Indigo's misst man hierauf in einer zu 100° eingetheilten Röhre, wie das Alkalimeter von Descroizilles ist, giesst hierauf einen Theil in eine Schale, rührt ihn um und setzt mit einem Male die ganze Menge von Chlorkalk, welche die abgemessene Pipette enthält, zu. Hat die Flüssigkeit unmittelbar eine gelbe Färbung angenommen, so ist diess ein Zeichen von Ueberschuss an Chlorkalk, und man setzt nun gradweise schwefelsauren Indigo hinzu, bis man eine schwach ollvengrüne Färbung erlangt hat. Man wiederholt nun den Versuch und giesst zu dem ersten Falle für nöthig gefundenen Grade von schwefelsau-

rem-Indigo die Menge von Chlorkalk, damit mit einer einzigen Mischung, ohne dass ein Ueberschuss an Chlorkalk oder schwefelsaurem Indigo da ist, die Flüssigkeit jene Färbung erlangt hat. Wenn aber nach der ersten Mischung die Flüssigkeit eine blaue Färbung beibehalten hat, was ein Zeichen von Ueberschuss an schwefelsaurem-Indigo ist, so nimmt man hiervon weniger Grade, bis ebenfalls mit einer einzigen Mischung die richtige Färbung erlangt worden ist.

Wenn man die einzelnen Indigproben auf diese Art behandelt hat, so stellt man folgende Berechnung an, um den wahren Werth des geprüften Indigo's zu erhalten; die Reichhaltigkeit des Indigo's steht im umgekehrten Verhältnisse mit der Menge von schwefelsaurem Indigo, welche zur Entfärbung angewandt wurde.

P sei die Zahl der Grade, welche zur Entfärbung von dem reinen schwefelsauren Indigo angewandt wurde.

C sei die Zahl der Grade, welche vom käuflichen Indigo hierzu angewandt wurden. So erhalten wir den Ansatz: C:P

= 100:x, wo dann  $\frac{100 \times P}{C} = x$  oder gleich der gesuchten

Zahl der wahren, zum Versuche angewandten Grade ist, oder gleich der Menge des reinen Farbstoffes, welche 100 Theile des zur Probe genommenen Indigo's enthalten.

Wenn man z. B. fände, dass reiner Indigo 54 Th. seiner schwefelsauren Lösung braucht, um durch die bestimmte Menge Chlorkalk entfärbt zu werden, dagegen der zur Untersuchung genommene Indigo 64 Th. seiner schwefelsauren Lösung nöthig hätte, so würde, nach dem Ansätze  $64:54 = 100:x$ ,

$\frac{100 \times 54}{64}$

= x oder gleich 84,5 sein, was die Menge von Indigblau anzeigt, welche 100 Th. des untersuchten Indigo's enthalten.

Es ist für die Genauigkeit des Versuches sehr wichtig, dass der reine Indigo und die der Probe unterworfenen Indigosorten denselben Feuchtigkeitsgrad besitzen; daher ist es gut, alle Proben, um alle Feuchtigkeits-Anziehung oder auch Austrocknung vor dem Wägen zu verhüten, sobald sie aus der Kiste genommen werden, in Glasflaschen zu verschliessen. Wenn eine Kiste mehrere Indigosorten, die nur in geringem Grade verschiedene Nuancen zeigen, enthält, so wählt man einzelne Stük-

ken aus, theilt sie in mehrere Partien, pulvert sie zusammen und nimmt dann das mittlere Resultat an. Wenn man aber, wie es sich zuweilen trifft, in einer Kiste Indigostücke von ganz verschiedenen Nuancen findet, so ist es besser, die so gemengten Sorten einzeln zu untersuchen.

Ich habe bis jetzt bei allen meinen Versuchen und Proben nur 12 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Indigo zu seiner Auflösung angewandt. Es würde vielleicht vortheilhafter sein, eine grössere Quantität, vielleicht 15 Th. Säure, anzuwenden, um unter allen Umständen die Bildung von Phöniceinschwefelsäure oder von Indigopurpur völlig zu verhindern und den ganzen blau färbenden Stoff in Indigschwefelsäure zu verwandeln. Für diese Operation ist es daher sehr wichtig, dass die aus Indigo und Schwefelsäure bestehende Mischung gut zerrieben werde, um eine vollkommene Lösung des Indigo's zu erhalten.

Auch verdüane ich die Lösung sowohl des schwefelsauren Indigo's als auch die des Chlorkalkes, da der Versuch auf diese Weise den dabei stattfindenden Fehlern weniger ausgesetzt ist, als bei einer concentrirteren Lösung. Ausserdem ist es bei einer schwachen Bläuung der Flüssigkeit leichter, den Grad der Entfärbung, wo man dieselbe unterbrechen muss, zu erkennen.

Unreines oder Kalksalze enthaltendes Wasser bringt einen mehr oder minder starken Niederschlag des blau färbenden Stoffes, mit schwefelsaurem Indigo gemengt, hervor; man muss daher Regen- oder destillirtes Wasser anwenden.

Die letzte Stufe der Entfärbung oder der Punct, wo es zweckmässig ist, dieselbe zu unterbrechen, wird um so leichter erkannt, je reiner der Indigo und je vollkommener seine Lösung ist. Und in diesem Falle kann man sehen, wie empfindlich die Reaction des Chlorkalkes auf Indigo ist, denn eine mit Chlorkalk versetzte und gelb gefärbte Indiglösung, in welcher also ein Ueberschuss an Chlorkalk ist, wird durch einen einzigen Grad Indiglösung blau gefärbt, was ein Beweis ist, dass dieses Mittel noch das halbe Procent anzieht. Bei käuflichen Sorten des Indigo's ist es weniger leicht, den Punct, wo man mit der Entfärbung aufhören muss, festzuhalten, denn in diesem Falle nimmt die entfärbende Flüssigkeit eine Olivenfarbe

an und man muss 2—3° Indiglösung hinzusetzen, dass die gelbe Farbe in die blaue übergeht.

Ich habe die Methode, eine bestimmte Quantität des Chlorkalkes zu nehmen und die Menge des schwefelsauren Indigo's sich ändern zu lassen, aus dem Grunde dem umgekehrten Verfahren, wo eine bestimmte Menge des schwefelsauren Indigo's ist und eine sich vermindernde oder vermehrende des entfärbenden Stoffes, vorgezogen, weil die Flüssigkeit der Indiglösung mit vielem Wasser verdünnt werden kann und den Vortheil darbietet, dass die Grade grösser sind.

Chevreul hat schon in seinen Vorträgen über Chemie, auf Färberei angewandt, unter mehreren Untersuchungsmethoden für den käuflichen Indigo auch die vorgeschlagen, den Indigo in Schwefelsäure zu lösen und die blaue Lösung durch Chlorkalk zu entfärben; doch Chevreul glaubte, dass diese, obgleich leicht ausführbar, nicht absolute Resultate liefere, und dass, um sich mit Gewissheit des Werthes vom Indigo zu versichern, es nöthig sei, den einen Versuch durch den andern zu controliren.

Bevor ich daher diese eben beschriebene Prüfungsmethode des Indigo's annahm, musste ich die Genauigkeit derselben durch mehrere Proben prüfen, welche gegen mein Erwarten mir die günstigsten Resultate lieferten: Zu diesem Zwecke setzte ich Blauküpen an mit gereinigtem Indigo zu 100°, mit Indigo von Java zu 84,3° nach der Bestimmung durch Chlorkalk, endlich mit Indigo von Caracas zu 56°. Ich liess 1 Gr. von jeder dieser drei Indigosorten desoxydiren und auflösen durch 3 Gr. Eisenvitriol, 3 Gr. ungebrannten Kalk und 1000 Gr. Wasser. Die Färbung von kleinen baumwollenen Mustern in diesen Küpen lieferte Nüancen von grosser Verschiedenheit in Bezug auf die Intensität, welche im Verhältnisse zu stehen schien mit den durch die Prüfung mit Chlorkalk gefundenen Graden des Gehaltes. Auf gleiche Weise erhielt ich Farben von einer streng gleichen Aehnlichkeit in Bezug auf die Intensität, wenn ich dieselben Küpen mit mehr oder weniger Wasser nach dem Verhältnisse ihrer durch die Probe mit Chlorkalk gefundenen Reinheit und Reichthum an Farbstoff verdünnte. Die Küpe mit reinem Indigo enthielt z. B. 1756 Gr. Wasser, die mit Indigo von



Java 1506 Gr., und die mit Indigo von Caracas blieb mit 1000 Gr., wodurch die verschiedenen Massen von Wasser in demselben Verhältnisse zu einander zu stehen kommen, wie die Grade der Reinheit von den Indigosorten, nämlich wie 100:84,3:56. Jede dieser Küpen enthielt also 17,56 Gr. Wasser für jeden Grad Indigblau.

Indem ich 5 Gr. Javanischen Indigo zu 84,3° der Reinheit, ferner 5 Gr. Indigo von Caracas zu 56° vermittelt Alkali, Eisenvitriol und Wasser desoxydirte und auflöste, die klare Flüssigkeit durch einen Luftstrom wiederum oxydirte, den gefällten Farbstoff mit verdünnter Salzsäure behandelte, endlich mit Wasser auswusch und hierauf trocknete, erhielt ich vom Javanischen Indigo 3½ Gr. Indigblau und vom Indigo von Caracas 2,23 Gr. Indigblau. Obgleich der Eisenrückstand mit Wasser, durch Aetzkali alkalisch gemacht, gut ausgewaschen wurde, so enthielt er nichtsdestoweniger eine grosse Quantität Indigo. Mit Salzsäure behandelt, verloren diese Rückstände einen grossen Theil ihres Eisenoxyds, und es blieben Indigo enthaltende Rester zurück, welche ich von Neuem mit Aetzkali und Eisenvitriol desoxydirte. Das aus dieser neuen Lösung niedergeschlagene Indigblau gab, nachdem es auf dieselbe Weise, wie ich es oben beschrieben habe, behandelt worden war, bei dem Javanischen Indigo 0,44 Gr. und bei dem Indigo von Caracas 0,30 Gr. Farbstoff. Der Eisenrückstand von dieser zweiten Desoxydation enthielt noch eine Partie Indigblau, welche jedoch nicht beachtet wurde.

Nehmen wir nun das durch diese beiden Operationen gewonnene Indigblau zusammen, so erhalten wir bei dem Javanischen Indigo 3,94 Gr., welche den 78,6 p.C. Indigblau entsprechen. Wird nun der mit dem letzten eisenhaltigen Rückstande verbundene Farbstoff in Anschlag gebracht, so wird man sich sehr den 84,3 p.C. reinen Farbstoffes, welche durch den Versuch mit Chlorkalk gefunden wurden, nähern.

Ein ähnliches Resultat erhielt ich von den Versuchen, welche mit 5 Gr. Caracas zu 56° angestellt wurden. Diese lieferten bei den zwei Desoxydationsprocessen 2,59 Gr. Indigblau, welche den 51,8 p.C. Indigblau entsprechen. Diese Zahl nähert sich der, welche durch den Versuch mit Chlorkalk gefunden wurde.

Ueberdies ist noch das Indigblau in Anschlag zu bringen, welches, wie ich es schon angeführt habe, mit dem eisenhaltigen Rückstande der zweiten Operation verbunden bleibt.

Endlich unternahm ich zuletzt noch einen Versuch, welcher den entscheidendsten Beweis für die Genauigkeit und Sicherheit meiner Indigprobe lieferte. Zu diesem Zwecke nahm ich 5 Gr. Javanischen Indigo zu 84,3°, durch Chlorprobe bestimmt, rieb, pulverte und kochte ihn bis zur Erschöpfung aller löslichen Theile. Der unlösliche Rückstand wurde wiederholt mit siedendem Alkohol, der sich sogleich purpurn färbte, behandelt und so lange damit fortgeföhren, bis der Alkohol nicht mehr gefärbt wurde. Dieser in Alkohol unlösliche Rückstand, mit verdünnter Salzsäure behandelt und dann zum zweiten Male mit Alkohol ausgekocht, gab nach dem Trocknen 4,31 Gr. Indigblau, welche 86,2 p. C. gleich sind und den 84,3 p. C., durch Chlorprobe gefunden, sehr nahe stehen.

Hierzu gebe ich noch eine Tabelle, auf welcher die Resultate, welche einige neuerlich in Untersuchung genommene Sorten geliefert haben, aufgezeichnet sind.

Indigosorten *).	Preis eines Klotzr. Indigo zu Mülhau- sen im Mai 1841.		Preise e. Grades In- digolan in e. Kilogr.
	Francs.	Procente an Indigblau.	
<i>Indigo de Java, beau violet</i> . . . . .	19	71	26,8
— — <i>fin violet</i> . . . . .	24	88	27,3
— — <i>fin violet</i> . . . . .	22	78	28,2
— — <i>surfin violet</i> . . . . .	25	85	29,4
— — <i>surfin violet</i> . . . . .	26	84	31
— — <i>pourpre</i> . . . . .	28	89	31,5
— — <i>surfin violet</i> . . . . .	25 50	81	31,5
— — <i>beau violet</i> . . . . .	23	71	32,4
— — <i>pourpre</i> . . . . .	29	89	32,8
— — <i>surfin pourpre</i> . . . . .	32	96	33,3
— — <i>surfin violet</i> . . . . .	26	74	35,1
— — <i>surfin pourpre</i> . . . . .	30	84	35,7
— — <i>beau bleu</i> . . . . .			88
— — <i>bleu violet</i> . . . . .			85
— — <i>bleu violâtre</i> . . . . .	22 50	84	26,4
— — <i>bleu violet foncé</i> . . . . .		77	29,2
— — <i>bleu violet terne</i> . . . . .		72	31,2
— — <i>bleu noir</i> . . . . .		64	35,1
— — <i>beau bleu</i> . . . . .		73	26,7
— — <i>fin violet pourp.</i> . . . .	19 50	63	31
— — <i>bleu noir</i> . . . . .		56	35
<i>Indigo de Bengale, fin violet</i> . . . . .	23	85	27
— — <i>fin violet</i> . . . . .	22	78	28,2
— — <i>fin violet</i> . . . . .	23 25	82	28,3
— — <i>fin violet</i> . . . . .	23	79	29,1
— — <i>surfin violet</i> . . . . .	23 90	82	29,2
— — <i>fin violet</i> . . . . .	22	74	29,7
— — <i>fin violet</i> . . . . .	21 50	70	30,7
— — <i>surfin violet</i> . . . . .	25	80	31,2
— — <i>surfin violet</i> . . . . .	26	83	31,3
— — <i>fin violet</i> . . . . .	25	78	32
— — <i>surfin pourpre</i> . . . . .	31 75	95	33,4
— — <i>fin violet rouge</i> . . . . .	25 50	75	34
— — <i>bas cuivré (très-dur)</i> . . . . .	16	45	35,5

\*) Da die verschiedenen Indigosorten unter französischen Namen und Bezeichnungen allgemein im Handel vorkommen, so sind diese nicht in deutsche verwandelt worden. D. Red.

Indigosorten.	Preis eines Kilogr. Indigo zu Mühlhau- sen im Maßf. l.	Procente an Indigobau.	Preis e. Grades In- dighau in e. Kilogr.		
			Francs.	Cent.	
<i>Indigo de Bengale, violet</i>	24 —	66	36,3		
— — <i>fin violet pourpre</i>	28 —	73	38,3		
<i>Indigo Caraque</i>	20 50	81	25,3		
— —	18 —	70	25,7		
— —	16 —	59	27,1		
— —	20 50	75	27,3		
— —	19 50	66	29,5		
— —	17 50	56	31,2		
<i>Indigo Guatimala flor</i>	18 —	55	32,7		
<i>Indigo de Kurpah</i>	15 50	74	20,9		
— —	18 —	78	23		
— — <i>bleu</i>	13 50	68	20		
— — <i>bleu violâtre</i>				54	25
— — <i>bleu violâtre</i>	14 50	64	22,6		
— — <i>bleu foncé</i>				64	22,6
— — <i>bleu violet</i>	16 50	63	26,2		
— — <i>bleu viol. fon.</i>				60	27,5
<i>Indigo de Madras</i>	12 80	58	22		
— —	12 10	42	28,8		
— —	14 —	32	43,7		
<i>Indigo de Manille, bleu</i>	16 —	50	32		
— — <i>bleu foncé</i>				42	38,1
— — <i>bleu ord.</i>	14 50	42	34,5		
— — <i>bleu t.-fon.</i>				40	36,2
<i>Indigo de Bombay, bleu clair</i>	9 —	35	25,8		
— — <i>bleu terne</i>				31	29
— — <i>taché, tr.-sale</i>				29	31
— — <i>brun noir</i>				27	33,3
<i>Indigo des Philippines</i>	18 —	43	41,9		
<i>Indigo du Polygonum tinctorium</i> *)	— —	43	—		
— —	— —	34	—		
— —	— —	28	—		
— —	— —	14	—		

\*) Diese Indigosorten von *Polygonum tinctorium* wurden der *Société industrielle* zu Mühlhausen von Hrn. Spoerlin zu Vienne überschickt.

## XLII.

*Ueber das Rhamnin.*

(Auszug aus dem *Journ. de Pharm. No. XI. 27. année.*)

Hr. Fleury, Pharmaceut zu Pontois, hat in den Kreuzdornbeeren einen krystallisirbaren Stoff, den er *Rhamnin* nennt, gefunden, und giebt über dessen Eigenschaften und Verhalten gegen andere Körper Folgendes an.

Das Rhamnin krystallisirt bald in leichten zusammenschwindenden Flocken, bald in Körnern, auch kommen blumenkohlartige Krystallisationsformen vor, und ein einziges Mal hat er sehr feine Nadeln, zu Bündeln vereinigt, bemerkt. Es ist blassgelb, hat einen eigenthümlichen, wenig ausgesprochenen Geschmack, wie Mehlteig ungefähr, ist der geistigen Gährung nicht fähig, löst sich nicht in Aether und kaltem Alkohol, dagegen in siedendem in hohem Grade, von dem es bei der Krystallisation viel einschliesst. In kaltem Wasser ist es gänzlich unlöslich und quillt nicht auf, während diess Letztere bei siedendem geschieht, jedoch ebenfalls, ohne sich aufzulösen. In Kali löst sich das Rhamnin schön safrangelb und hat einen deutlichen Zuckergeschmack; Ammoniak, kohlensaures Kali und Natron lösen es auf gleiche Weise auf und werden schön gelb gefärbt, aus der Lösung aber wird durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure das Rhamnin wieder ausgeschieden. Von Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure wird es auf gleiche Weise aufgelöst, nur mit dem Unterschiede, dass, wenn die salpetersaure Lösung durch Wasser verdünnt wird, aus dieser sich nicht das Rhamnin ausscheidet, was bei den anderen der Fall ist. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Rhamnin in der Wärme gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus; von Salpetersäure dagegen wird es in der Hitze zersetzt und es bilden sich unter folgenden Erscheinungen drei andere Stoffe: Oxalsäure, eine gelbe bittere Substanz, welche Pikrinsalpetersäure sein kann, und eine krystallisirte Masse, welche er für neu hält. Im Anfange löst sich das Rhamnin mit starker Bräunung auf, bei weiterem Erhitzen entfärbt es sich und wird endlich blassgelb. Wird die Lösung verdunstet, so erhält man eine krystallisirte Masse, deren grösserer Theil sich in Wasser schön gelb auflöst, der andere unlösliche bildet eine pul-

verförmige oder aus Fäden bestehende Masse von starker anhaltender Bitterkeit. Wenn man den aufgelösten Theil zu einem hohen Grade abdampft und schnell etwas Wasser hinzusetzt, bildet sich eine Menge von kleinen gelben Krystallen, und die aufgelöst gebliebene Masse besteht grösstentheils aus Oxalsäure. Diese von der Oxalsäure und dem Bitterstoffe getrennten Krystalle haben folgende Eigenschaften. Sie sind schön gelb, bestehen aus kurzen, farrenkrautartig gruppirten Nadeln, sind stark löslich in kaltem Alkohol, welcher gelb gefärbt wird, wenig löslich in kaltem Wasser, dagegen bedeutend in warmem, und in dieser Auflösung entsteht kein Niederschlag, noch erleidet sie irgend eine Veränderung durch Lösungen von schwefelsaurem Eisen, -Kali, Natron, Kupfer (wo jedoch eine grüne Färbung durch die Mischung von Gelb und Blau eintritt), durch Lösungen von Alaun, Bleizucker, Jodkalium, salzsaurem Baryt, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid. Schwefel- und Salzsäure entfärben sie augenblicklich, und die Lösung verdunstet, giebt farblose Krystalle, jedoch von derselben Krystallisationsform. Ammoniak löst sie sehr gut auf und färbt sich schön safrangelb; die an der Sonne verdunstende Lösung scheidet sich in zwei Theile, der eine krystallisirt in schönen goldgelben Krystallen und der andere bildet eine nicht krystallisirbare orangefarbene Masse. Die Methode, nach welcher das Rhamnin bereitet wird, ist folgende.

Man nimmt die noch etwas grünen Früchte des Kreuzdorns, presst sie aus, lässt die Trester mit Wasser kochen und giesst die Flüssigkeit durch ein Haarsieb, wo sich nach dem Erkalten eine blumenkohlartig krystallisirende Masse, die nicht unbedeutend erscheint, absetzt. Man lässt sie während einiger Tagen krystallisiren, kocht die Trester drei- bis viermal aus, wobei man jedesmal eine neue Portion unreinen Rhamnins erhält, bringt endlich das Ganze auf ein leinenes Tuch und presst es aus. Die erst so beträchtlich erschienene Masse schwindet zusammen und wird mit kochendem Alkohol behandelt, filtrirt, und beim Erkalten krystallisirt das Rhamnin heraus. Um es vollkommen zu reinigen, lässt man es in Wasser weichen, dann wiederholt in schwachem Alkohol, welcher kalt nichts löst. Endlich behandelt man es mit starkem kochendem Alkohol, der es auflöst und aus dem es bei dem Erkalten kry-

228 Rose, üb. d. Einwirk. d. Wassers auf d. alkalischen  
stallisirt. Man kann zu seiner Reinigung auch etwas anima-  
lische Kohle anwenden. Während der Gährung des Saftes von  
den Kreuzbeeren krystallisirt ebenfalls, aber in geringerer Menge,  
unreineres Rhämin, als man durch Abkochung der Trester  
erhält, heraus.

### XLIII.

#### *Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und auf die Haloidsalze.*

Von

H. R O S E.

(Aus d. Ber. der Berl. Academie.)

Ob die alkalischen Schwefelmetalle bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, lässt sich schwerer entscheiden, als bei den Schwefelverbindungen der alkalischen Erden. Wenn indessen jene sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, so geschieht die Zersetzung auf eine andere Weise, als man sie bisher angenommen hat; es bilden sich hierbei nicht schwefelwasserstoffsäure Alkalien, sondern Sulphydrür und freies Kali. Dass diess wirklich der Fall ist, lässt sich in sofern nicht unmittelbar durch Versuche beweisen, als beide eine ähnliche Auflösbarkeit in Wasser und Alkohol besitzen.

Nur aus einigen Eigenschaften der Auflösung des einfachen Schwefelkaliums kann geschlossen werden, dass dasselbe bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werde. Es spricht dafür die alkalische Reaction der Auflösung gegen Lakmuspapier, welche bei der Auflösung des Chlor-, Brom- und Jodkaliums nicht stattfindet, so wie ferner die Thatsache, dass Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthier bei seiner Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung zeigt.

Was die Fluorverbindungen betrifft, so ist es nicht zu läugnen, dass Fluor fast eben so gut Verbindungen bildet, welche man Fluorsalze nennen könnte, wie sie der Schwefel in den Schwefelsalzen zeigt. Fluorkiesel, Fluorbor, und andere

stark elektro-negative Fluorverbindungen bilden mit basischen Fluormetallen so viele und so ausgezeichnete Reihen von krystallisirbaren Salzen, dass man in der That bei diesen dieselbe Mannigfaltigkeit wieder finden kann, wie wir sie bei den Verbindungen stark elektro-negativer Schwefelverbindungen mit basischen Schwefelmetallen antreffen. Die Darstellung der wichtigsten Verbindungen dieser beiden grossen Classen von Salzen, der Schwefelsalze und der, welche man Fluorsalze nennen könnte, so wie die genaue Untersuchung derselben, verdanken wir bekanntlich Berzelius. Es ist wohl nur die grosse Aehnlichkeit, die in anderer Hinsicht zwischen den Fluor- und den Chlorverbindungen stattfindet, welche ihn bestimmt hat, die Salze, welche man Fluorsalze nennen könnte, für Doppelhaloidsalze zu halten.

So wie die alkalischen Schwefelmetalle Sulphydrüre mit Schwefelwasserstoff bilden, so verbinden sich die alkalischen Fluormetalle mit Fluorwasserstoff. Ob aber bei der Auflösung der alkalischen Fluormetalle in Wasser dieselben in solche Verbindungen und in Alkali zerfallen, lässt sich gewiss in sofern schwer entscheiden, als, wenn diess wirklich stattfinden sollte, diese sehr leicht wieder alkalisches Fluormetall bilden. Alle Versuche, welche ich angestellt habe, sprechen entscheidend dafür, dass aus Fluorkalium bei seiner Auflösung in Wasser nicht jene Verbindungen dargestellt werden können. Nur einige Eigenschaften, welche Berzelius von den alkalischen Fluormetallen angiebt, können uns auf die, aber immer nur sehr entfernte Vermuthung bringen, dass dieselben dennoch unter gewissen Umständen die oben erwähnte Zersetzung erleiden können. Dahin gehört, ausser der auffallenden alkalischen Reaction der Auflösung des Fluorkaliums gegen Lakmuspapier auch die Eigenschaft derselben, das Glas stark anzugreifen, so wie auch, dass das Fluorammonium in seiner Auflösung leicht durch Abdampfen in Ammoniak, das sich verflüchtigt, und in die Verbindung von Fluorammonium und Fluorwasserstoff zerfällt.

Man kann indessen jetzt die Annahme, dass die alkalischen Fluormetalle bei ihrer Auflösung das Wasser zersetzen, nur als eine sehr entfernte und gewagte Hypothese aufstellen. Sollte sie sich indessen bestätigen, so zersetzen dieselben dasselbe auf ähnliche Weise, wie es die Schwefelverbindungen der Metalle



der alkalischen Erden thun, eine Zersetzung, die auf eine ganz andere Weise vor sich geht, als man bisher angenommen hat, und die durch die Neigung dieser Verbindungen, Schwefelsalze und Fluorsalze zu bilden, bedingt wird.

Eine ähnliche Neigung finden wir bei den Chlormetallen nicht. Bei der Einwirkung des Wassers auf dieselben werden daher ähnliche Verbindungen nicht erzeugt, wie sie bei den auflöslichen Schwefelmetallen gebildet werden und vielleicht auch bei den auflöslichen Fluormetallen gebildet werden könnten. Es kann bei der Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle nur davon die Rede sein, ob dieselben sich unzersetzt in demselben auflösen, oder durch dasselbe chlorwasserstoffsäure Oxyde bilden.

Der Streit hierüber ist so alt wie die von Davy, Gay-Lussac und Thénard aufgestellte Ansicht von der Einfachheit des Chlors. Aber er ist für keine Ansicht vollkommen entschieden worden. In neueren Zeiten hat er die Chemiker nur wenig beschäftigt, weil er nicht geschlichtet werden konnte. Er wurde auch in sofern von geringerem Interesse, als man immer mehr zu der Ueberzeugung kam, dass unsere Kenntnisse über die Art und Weise, wie salzartige Verbindungen überhaupt in wässrigen Auflösungen enthalten sein können, sehr mangelhaft sind.

Selbst die eifrigsten Anhänger von der Ansicht, dass die Chlorverbindungen sich unzersetzt in Wasser auflösen können, müssen zugeben, dass diess nicht bei allen stattfindet. Jeder Chemiker ist gewiss der Meinung, dass namentlich die stark flüchtigen Chloride, wie die des Phosphors, des Bors, des Kiesels, das Wasser zersetzen und eine Sauerstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Ueberhaupt nimmt man an, ohne es allgemein bestimmt ausgesprochen zu haben und ohne eine scharfe Grenze zu ziehen, dass alle Chloride, die starken, Säure bildenden Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen. Der Streit betrifft daher nur die Chlormetalle, welche basischen Oxyden entsprechen.

Die genannten flüchtigen Chloride, auch wenn sie von einem festen Aggregatzustande sind, wie das der Phosphorsäure entsprechende feste Phosphorchlorid, erzeugen bei ihrer Zer-

setzung durch Wasser ohne sehr bedeutende Temperaturerhöhung. In einigen, aber seltenen Fällen könnte die Temperaturerhöhung, aber nur zum Theil, dem Umstande zugeschrieben werden, dass einige wenige dieser Chloride vom flüssigen Aggregatzustande mit wenig Wasser ein festes Hydrat bilden. Dies ist bei dem Zinchloride der Fall, aber von den meisten der übrigen flüchtigen und flüssigen Chloride ist ein solches festes Hydrat nicht bekannt und existirt wohl nicht.

Diese Temperaturerhöhung kann daher nur der Ursache zugeschrieben werden, dass die Bestandtheile der erwähnten Chloride mit den Bestandtheilen des Wassers Verbindungen bilden. Bei jeder chemischen Verbindung entsteht Wärme, und die Erhöhung der Temperatur ist dabei um so grösser, je energischer die chemische Verbindung vor sich geht.

Die Temperaturerhöhung ist, wie ich erwähnt habe, so stark, dass bei der Zersetzung des festen Phosphorchlorids durch Wasser die Erniedrigung der Temperatur nicht bemerkt werden kann, die nothwendig durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entstehen muss.

Bemerken wir daher eine Temperaturerhöhung bei der Auflösung eines Chlormetalls in Wasser, so können wir daraus schliessen, dass es durch die Bestandtheile des letztern zersetzt worden ist und neue chemische Verbindungen gebildet hat. Dies ist um so mehr der Fall, wenn das Chlormetall von einem festen Aggregatzustande ist.

Bemerken wir hingegen bei der Auflösung eines festen Chlormetalls in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, so haben sich hierbei keine chemischen Verbindungen gebildet, wenigstens ist das Wasser hierbei nicht zersetzt worden. Die Verbindung, welche durch die blosse Auflösung erfolgt, ist in jedem Falle so schwach, dass, wenn wirklich dadurch eine Erhöhung der Temperatur bewirkt werden sollte, diese so unbedeutend ist, dass sie durch die Erniedrigung der Temperatur, welche durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entsteht, nicht bemerkt werden kann.

Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium lösen sich unter Entstehung von Kälte in Wasser auf; wir können daraus mit Recht schliessen, dass diese Chlormetalle das Wasser zu zersetzen nicht im Stande sind.

Es tritt indessen hierbei noch ein Umstand ein, der in vielen Fällen die Anwendung dieser Methode, wenn auch nicht unmöglich, doch schwierig macht. Sehr viele feste Chlormetalle, welche gewiss nicht das Wasser zu zersetzen im Stande sind, entwickeln oft eine sehr bedeutende Wärme bei ihrer Auflösung, wie z. B. Chlorcalcium, auf welche Eigenschaft Thénard und Gay-Lussac in sofern Gewicht legten, als sie dadurch die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser als bewiesen annehmen. — Aber diess sind nur solche Chlormetalle, welche sich mit Krystallisationswasser verbinden, und die Temperaturerhöhung rührt von der Aufnahme desselben her, das aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, also aus demselben Grunde, weshalb auch wasserfreie Sauerstoffsalze sich erhitzen, wenn sie Krystallisationswasser aufnehmen.

Die wasserfreien Chlormetalle, welche bei der Auflösung eine Temperaturerniedrigung zeigen, haben diese Eigenschaft mit denjenigen Sauerstoffsalzen gemein, die, wie jene, Krystallisationswasser aufzunehmen nicht im Stande sind. Ich fand, dass Erzeugung von Kälte stattfindet bei der Auflösung von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Ammoniumoxyd, chloresäurem Kali, einfach- und zweifach-chromsaurem Kali, salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali.

Bei der Auflösung dieser Salze findet indessen ein bemerkenswerther Unterschied statt. Die erstgenannten bewirken hierbei eine Temperaturerniedrigung von nur wenigen Graden, während dieselbe bei der Auflösung des salpetersauren Natrons und des salpetersauren Kali's sehr beträchtlich ist. Die grössere und geringere Löslichkeit in Wasser kann zum Theil Ursache von dieser Verschiedenheit sein, aber sie ist nicht die alleinige, da gerade chloresaures Kali eine stärkere Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser hervorbringt als schwefelsaures Ammoniumoxyd und chromsaures Kali, obgleich letztere Salze bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslicher sind als ersteres.

Bei den wasserfreien Chlormetallen findet ein ähnlicher, aber noch stärkerer Unterschied statt; wir können vielleicht aber gerade eine Erklärung der erwähnten Anomalie aus dem Verhalten dieser Chlorverbindungen bei der Auflösung in Was-

ser erhalten. Von allen Salzen, welche ich zu prüfen Gelegenheit hatte, erzeugt Chlorammonium bei der Auflösung in Wasser die stärkste Kälte. Auch Chlorkalium erzeugt eine starke Temperaturerniedrigung, jedoch eine weit geringere als Chlorammonium. Dagegen ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des Chlornatriums sehr gering.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, dass Chlornatrium allerdings unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist. Wir wissen, dass es mit 4 At. Wasser bei niedriger Temperatur anschiesst, dass aber die Verwandtschaft zum Krystallwasser beim Chlornatrium so gering ist, dass das wasserhaltige Salz nur bei niedriger Temperatur bestehen kann. Aber diese, wiewohl geringe Verwandtschaft zum Krystallwasser ist Ursache, dass, statt einer bedeutenden Erniedrigung der Temperatur, welche die Auflösung des Chlornatriums erzeugen würde, wenn es, wie Chlorammonium, unter keinen Umständen Krystallwasser aufnehmen könnte, nur eine geringe erfolgt.

Ähnliche Ursachen finden wahrscheinlich auch bei der Auflösung der Sauerstoffsalze statt. Wenn daher bei einem Salze, das wir nur im wasserfreien Zustande kennen, bei der Auflösung in Wasser, besonders wenn es leicht auflöslich ist, eine nur unbedeutende Temperaturerniedrigung stattfindet, so haben wir Grund, zu vermuthen, dass es dennoch eine gewisse Verwandtschaft zu einer bestimmten Menge Wasser hat und dass es unter Umständen, welche wir bisher hervorzubringen nicht im Stande waren, im wasserhaltigen Zustande anschliessen könnte.

Die wasserfreien Sauerstoffsalze verhalten sich vollkommen eben so gegen Wasser wie andere Salze, welche die ganze Menge von Krystallisationswasser, mit welcher sie sich verbinden können, aufgenommen haben. Sie zeigen eine Erniedrigung der Temperatur, während, wenn man sie im wasserfreien Zustande mit Wasser behandelt, eine Temperaturerhöhung dadurch stattfindet. So löst sich krystallisirtes kohlen-saures Natron unter Erniedrigung, wasserfreies unter Erhöhung der Temperatur in Wasser auf.

Die Chlormetalle, welche das Wasser nicht zersetzen, haben die grösste Aehnlichkeit mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Sauerstoffsalzen, in sofern auch sie, wenn

sie sich mit Krystallwasser verbunden haben, eine Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser zeigen. Krystallisiertes Chlorcalcium entwickelt Kälte bei der Auflösung, während wasserfreies dabei eine bedeutende Wärme zeigt.

Diese grosse Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und den ihnen entsprechenden Chlormetallen, sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande, ist bemerkenswerth. Auch durch sie könnte man bewogen werden, der bekannten Ansicht von Davy und Dulong über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze vor der bisherigen den Vorzug zu geben, eine Ansicht, welche auch noch durch die Versuche von Daniell an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Unter denjenigen Chlorverbindungen, welche bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, giebt es einige, welche, wie ich schon oben angeführt habe, sich mit Wasser zu einem festen Hydrate verbinden können, wie z. B. Zinnchlorid. Wenn das Hydrat desselben in Wasser aufgelöst wird, so entsteht dadurch eine Temperaturerniedrigung, während bekanntlich eine bedeutende Wärme durch Behandlung des wasserfreien Zinnchlorids mit Wasser erzeugt wird. Es ist diess ein Beweis, dass das Hydrat aus chlorwasserstoffsauerm Oxyd besteht.

Dass zwischen den Chlormetallen, welche das Wasser zersetzen, und denen, welchen diese Eigenschaft abgeht, eine ziemlich scharfe Grenze gezogen werden kann, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

Die Salze gewisser Oxyde, wie die des Antimon- und des Wismuthoxyds, so wie auch die des Quecksilberoxyds, werden bekanntlich durch Wasser zersetzt, indem dasselbe aus ihnen entweder ein basisches Salz, oder selbst bisweilen reines Oxyd abscheiden kann. Diese Eigenschaft rührt offenbar davon her, dass, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe, das Wasser in diesen Fällen als Base auftritt und jene Oxyde aus dem Grunde abscheidet, weil sie als Basen schwächer sind als das Wasser, wenigstens gegen gewisse Säuren.

Die dem Antimon- und dem Wismuthoxyd analog zusammengesetzten Chlorverbindungen des Antimons und des Wismuths verhalten sich gegen Wasser wie die ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Es ist diess eine natürliche Folge davon, dass das Wasser sie erst in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyd

verwandelt, welches letztere durch mehr Wasser abgeschieden wird. Und in der That, es gehören auch jene Chloride zu denen, welche bei der Behandlung mit Wasser, ungeachtet ihres festen Aggregatzustandes, eine gar nicht unbedeutende Wärmenentwicklung zeigen.

Die Quecksilberoxydsalze werden, wie die Salze des Antimon- und des Wismuthoxyds, durch Wasser zersetzt; aber aus dem dem Quecksilberoxyd analog zusammengesetzten Chloride wird selbst bei erhöhter Temperatur kein Oxyd gefällt oder ein basisches Salz gebildet. Aber das Quecksilberchlorid wird auch nicht durch Wasser zersetzt; es erzeugt bei Behandlung mit Wasser, da es zugleich auch nicht Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande ist, eine Erniedrigung der Temperatur, obgleich, wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids in kaltem Wasser, dieselbe nicht sehr bedeutend ist.

Ähnliche Betrachtungen, wie ich sie beim Verhalten der Chlormetalle gegen Wasser angestellt habe, lassen sich bei den Brom- und Jodmetallen, ja auch bei den Cyan- und selbst bei den Schwefelcyanmetallen anstellen, wenn sie mit Wasser behandelt werden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, lösen sich ohne Zersetzung in Wasser auf; auch erzeugen dieselben, wenn sie kein Krystallwasser aufzunehmen im Stande sind, bei der Auflösung eine Erniedrigung der Temperatur wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Ich habe dieselbe beobachtet bei der Auflösung des Brom- und des Jodkaliums, auch bei der des Schwefelcyankaliums und selbst bei der des Cyankaliums, das sich also unzerlegt in Wasser auflöst. Dass dasselbe in dieser Auflösung später so leicht zersetzt wird, hängt mit den Betrachtungen, die uns jetzt hier beschäftigen, nicht zusammen.

Dahingegen wird geschmolzenes Fluorkalium in Wasser unter Erhöhung der Temperatur aufgelöst. Als ich indes den Grund dieser Erscheinung aufsuchte, fand ich, dass dasselbe Krystallwasser aufnimmt und mit 4 At. davon angeschlossen kann.

Dass Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthier bei der Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmenentwicklung zeigt, ist mir, wie ich dies schon oben erwähnt habe, ein Beweis, dass es durch das Wasser zersetzt werde,

da wir keine Verbindung des Schwefelkaliums mit Krystallwasser kennen, wie sie nach Berzellus beim Schwefelnatrium existiren kann. Auch Schwefelbaryum zeigt eine bedeutende Temperaturerhöhung, wenn man es mit wenig Wasser übergiesst. Es bildet sich aber dadurch wasserhaltiges Schwefelbaryum, das durch mehr Wasser auf die Weise zerlegt wird, wie ich es früher gezeigt habe.

#### XLIV.

### *Bericht über eine Arbeit des Hrn. Ebelmen: Untersuchungen über die Zusammensetzung und Anwendung der Gase der Hohöfen\*).*

(Im Auszuge aus d. *Compt. rend. Mars 1842. p. 461.*)

Ehe wir die Prüfung der Arbeit des Hrn. Ebelmen unternehmen, wird es nicht ohne Nutzen sein, an die Unterscheidung der verschiedenen Theile zu erinnern, die den innern Raum des Hohofens bilden, und an den Gang, welchen die dort reagirenden Stoffe nehmen.

Das Innere eines Hohofens begreift vier verschiedene Theile, welche zu gemeinschaftlicher Axe eine Verticale haben und von oben herab der Reihe nach folgende sind:

- 1) Der *Schacht (la cuve)*;
- 2) die *Rast (les étalages)*. Diese beiden Theile haben die Gestalt zweier abgestumpfter Kegel, die an ihrer grossen Basis verbunden sind, aber die Höhe des Schachtes zu der Höhe der Rast verhält sich wie  $2\frac{2}{3}$  oder  $3\frac{1}{2}$  zu 1;
- 3) das *Gestell (l'ouvrage)*, ein prismatischer Raum, dessen unterer Theil eine oder mehrere Formen (*tuyères*) aufnimmt, durch welche die Gebläse dem Ofen Luft zuführen;
- 4) der *Herd (le creuset)*, ein unterhalb der Formen gelegener Raum zur Aufnahme der Schlacken und des durch Reduction der Eisenerze gewonnenen flüssigen Metalles.

Durch die *Gicht*, die obere Oeffnung des Schachtes, bringt man in den Hohofen das Brennmaterial, das Erz und das Flussmittel, und von der Basis des Ganzen strömt unaufhörlich die zum Verbrennen nöthige Luft zu.

\*) Vgl. die früheren Arbeiten über denselben Gegenstand von Bunsen (d. J. XXII. 390), welche den Verfassern des vorliegenden Berichtes nicht bekannt zu sein scheinen.

Die Kohle spielt eine dreifache Rolle; ein Theil entwickelt die zur chemischen Wirkung und zur Schmelzung der Körper, welche flüssig werden müssen, nöthige Hitze; ein anderer Theil entzieht dem Erze seinen Sauerstoff und stellt das Eisen metallisch dar; ein dritter Theil verbindet sich mit dem Metalle, um es zu Roheisen zu machen.

Demnach ist es klar, dass in einem thätigen Hohofen zwei Säulen in Bewegung sind, die eine nach oben, die andere nach unten; die erstere, vollkommen gasartig, entsteht ursprünglich aus der atmosphärischen Luft, die ihren Theil Wasserdampf enthält, besteht aber beim Entweichen aus Stickstoff, allen den flüchtigen Theilen, die aus dem Erze, dem Flussmittel und dem Brennmaterial sich entwickeln konnten, und aus den Producten der Verbrennung; die absteigende Säule, welche anfangs aus festen Körpern bestand, besteht zuletzt aus flüssigen, welche sich in Schlacken und Gussmetall sondern.

Die Untersuchungen des Hrn. Ebelmen haben besonders drei Hauptpuncte zum Gegenstande:

1) durch directe Versuche die chemische Zusammensetzung der aufsteigenden Säule von dem Austritte aus der Gicht bis zu ihrem Ursprunge vor der Form zu ermitteln;

2) die Theorie der Hohöfen durch die Zusammenstellung der von ihm bestimmten Thatsachen mit den schon bekannten Thatsachen, welche besonders die absteigende Säule betreffen, genau auszubilden;

3) die Resultate einiger Versuche, welche die Anwendung der combustibeln Gase der aufsteigenden Säule betreffen, und einige Andeutungen mitzutheilen, durch welches Mittel man beim Ausbringen des Eisens von einem beliebigen Brennmaterial Gebrauch machen könne, das aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe.

### 1) Ueber die Zusammensetzung der aufsteigenden Säule im Hohofen.

Hr. Ebelmen hatte einige Schwierigkeiten zu überwinden, ehe er mit Sicherheit das Gas, welches er analysiren wollte, in den verschiedenen Theilen des Ofens, welche die aufsteigende Säule von der Form bis zur Gicht durchläuft, auffangen konnte.



Er erreichte seinen Zweck, indem er in jeden dieser Theile eine hinreichende Zeit lang eine Saugröhre senken liess, deren Material mit Rücksicht auf die Temperatur, die sie auszuhalten hatte, gewählt war. So konnte er in der Gicht, dem Schacht und unterhalb das Gas mittelst einer gusseisernen Röhre schöpfen, während bei der Form er seine Zufucht zu einer Porcellanröhre nehmen musste, welche gegen die unmittelbare Einwirkung des Feuers durch eine doppelte Hülle von Eisen und uneschmelzbarer Erde geschützt war, und selbst bei dieser Vorsoht war man noch genöthigt, nur einen Theil des normalen Windes zu geben.

Die Saugröhre stand in fortwährender Verbindung mit einer Röhre voll Bimsstein, der mit Schwefelsäure getränkt war, bestimmt, um den Wasserdampf zurückzuhalten und dessen Gewicht kennen zu lehren; aber bisweilen würde das so getrocknete Gas in einen Quecksilber-Gasometer von 1600 Cb.C. Inhalt geleitet, bisweilen wurde es vorher in einen gläsernen Recipienten voll Wasser geleitet, das mit einer Oelschicht bedeckt war, die stark genug schien, um das Gas vor jeder Berührung mit dem Wasser zu sichern. In beiden Fällen wurde das vollständig getrocknete Gas in einem System von Glasröhren einer Reihe von Operationen unterworfen, durch welche es

1) an Kali seine Kohlensäure abgab,

2) die verbrennende Einwirkung glühenden Kupferoxyds erlitt, für den Fall, dass es Kohlenstoff und Wasserstoff im verbrennlichen Zustande enthalte;

3) darnach sammelte man die hierdurch erzeugte Kohlensäure und das Wasser;

4) nun konnte man direct den Stickstoff als Rückstand nach den vorbergehenden Operationen bestimmen.

Bevor das Gas aus dem Ofen in den Apparat gebracht wurde, war dieser einem Stickstoffstrome ausgesetzt gewesen, der im Stande war, alle atmosphärische Luft daraus zu verdrängen.

Bei jeder Analyse wurde mit  $1\frac{1}{2}$  Litre Gas operirt, und die Verbrennung durch Kupferoxyd währte 1 Stunde lang. Die Quantität des analysirten Stoffes und die Dauer der Verbrennung in einem sonst wohl ersonnenen Apparate geben jede erwünschte Gewähr für die Genauigkeit der Resultate.

Durch dieses Verfahren konnte sich Hr. Ebelmen über-

zeuges, dass das Gas der Hohöfen im Zustande der größten Gemengtheit aus Wasserdampf, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff (ohne Kohlenwasserstoff), Stickstoff und, wenn man Holz brennt, überdiess aus Essigsäure und Oxycarbür oder Carbür des Wasserstoffes besteht, welche Verbindungen durch die Schwefelsäure aufgenommen werden.

Hr. Ebelmen hat zwei Reihen von Versuchen angestellt; in der einen untersuchte er das Gas des Hohofens von Clerval (Depart. du Doubs), der mit Holzkohle und mit erhitzter Luft von 175—190° geheizt wurde, welche letztere aus einer Form von 0,065 Meter Durchmesser mit einem Drucke von 0,015—0,18 Meter Quecksilberhöhe ausströmte.

In der andern Reihe untersuchte er das Gas des Hohofens von Audincourt (Depart. du Doubs), der mit Kohle und Holz und Luft von 250° geheizt wurde, welche aus einer Form von 32 Quadratcentim. unter einem Drucke von 0,070—0,074 Meter Quecksilberhöhe ausströmte.

*Erste Reihe. Untersuchung der Gase im Hohofen zu Clerval; Gase, aufgefangen im Niveau der Gicht.*

Diese Gase ohne allen freien Sauerstoff werden im Mittel ausgedrückt durch folgendes Schema:

Kohlensäure	12,88
Kohlenoxyd	23,51
Wasserstoff	5,82
Stickstoff	57,79.

Der Gehalt an Wasserdampf, welcher 100 Vol. des trocknen Gases entsprach, variierte von 14,38 auf 9,42 Vol., je nachdem die Gase aufgesammelt waren, wenn die Beschickung des Ofens bis an's Niveau der Gicht reichte oder sich unterhalb befand.

Das Verhältniss des Wasserstoffes und Stickstoffes war beinahe constant.

Die Summe der Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd war constant, aber in ihrer relativen Menge variierten sie ein wenig.

*Gase aus dem Innern des Schachtes.*

Durch Analyse von Gasen, welche 1,33, 2,67, 4,00 und 5,33 Meter unterhalb der Gicht aufgefangen waren, hat Hr. Ebelmen gefunden:

## 240 Ebelmen, üb. die Zusammensetzung und

1) dass von 1,33—2,67 M. die Menge des Wasserdampfes reissend abnimmt, während die anderen Bestandtheile des Gemenges in wenig abweichenden Verhältnissen da sind;

2) dass von 2,67—5,67 M. die Menge des Kohlenoxyds zunimmt, während Kohlensäure und Wasserstoff abnehmen.

### *Gase aus der Basis des Schachtes oder dem obern Theile der Rast.*

Ihre Zusammensetzung muss die Aufmerksamkeit fesseln einerseits durch die Beständigkeit, andererseits durch die Abwesenheit von Kohlensäure und Wasserdampf; sie stellen sich folgendermaassen dar:

Kohlenoxyd	35,01
Wasserstoff	1,92.
Stickstoff	63,07.

Man muss bemerken, dass der Sauerstoff, welcher die durch den Stickstoff bestimmte Menge des atmosphärischen Sauerstoffes übersteigt, wenn man von der Gicht zu der Basis des Schachtes geht, von 10 auf 1 abnimmt, weshalb das Erz im Schachte Sauerstoff verloren haben muss.

### *Gase aus der Basis der Rast.*

Ihre Zusammensetzung ist nicht so constant wie die der vorhergehenden, aber Hr. Ebelmen giebt eine sehr wahrscheinliche Ursache davon an. Wie dem auch sei, so ist ihre mittlere Zusammensetzung:

Kohlensäure	0,31
Kohlenoxyd	41,59
Wasserstoff	1,42
Stickstoff	56,68.

*Gase von unterhalb des Tümpels, einer Oeffnung, durch welche etwas oberhalb der Form die Schlacken ausfliessen.*

Diese Gase bestanden aus:

Kohlenoxyd	51,35
Wasserstoff	1,25
Stickstoff	47,40.

Man sieht, dass der Sauerstoff des Kohlenoxyds beträchtlich die durch den Stickstoff angedeutete Menge des atmosphärischen

Sauerstoffes und des Sauerstoffes aus einer Wassermenge, die durch 1,25 Wasserstoff bezeichnet wird, übertrifft. Wir werden auf dieses Resultat zurückkommen, aber wie dem auch sei, man muss doch schon die Abwesenheit aller Kohlensäure in der aufsteigenden Säule nahe bei der Form bemerken.

#### *Gase von der Oeffnung der Form.*

Diese Gase liefern nur atmosphärische Luft, von der einige Hunderttheile Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt sind.

Nach diesem Resultate kann man nicht umhin, anzunehmen, dass der Sauerstoff der Atmosphäre, indem er direct auf die Kohle trifft, Kohlensäure bildet; aber es ist wichtig, zu bemerken, dass nach den Analysen der Gase von der Oeffnung des Tümpels die Kohlensäure schnell in Kohlenoxydgas übergeht unter dem Einflusse des überschüssigen Kohlenstoffes und der hohen Hitze in der Nähe der Form, welche einen Flintenlauf in 1 oder 2 Minuten schmelzt und in der selbst eine Porcellanröhre schmilzt, wenn sie nicht vor dem ersten Andränge der Hitze zersplittert.

#### *Zweite Reihe. Untersuchung der Gase aus dem Hohofen von Audincourt.*

Dieser Ofen wurde, wie schon gesagt, mit Kohlen geheizt und mit Holz, das an wärmegebender Kraft einem Drittheil seines Volumens Kohle entsprach.

Hr. Ebelmen, der wissen wollte, in welcher Tiefe des Schachtes das Holz zu Kohle verändert würde, vergewisserte sich, dass Holz, welches  $\frac{1}{4}$  Stunden in einer Tiefe von 3 M. unterhalb der Gicht in dem Schachte dieses Ofens sich befand (welcher 6 M. Höhe hat), sein Ansehen behielt, und dass das damit vermengte Erz noch seine Feuchtigkeit bewahrte; während 1 M. unterhalb, d. h. 4 M. von der Gicht entfernt, das Holz durch ein  $3\frac{1}{4}$ stündiges Brennen in Kohle und das Erz in magnetisches Oxyd (Oxyduloxyd) verwandelt wurde.

Die Analyse der Gase aus dem Hohofen von Audincourt stimmt vollkommen mit der der Gase aus dem Hohofen von Clerval überein, bios dass in der obern Hälfte des Audincourt'schen Schachtes die Gase beinahe zweimal so viel Wasserdampf enthielten, was eine einfache Folge der Anwendung von

Holz ist, welches in diesem Theile des Ofens getrocknet wird; ausserdem enthielten die Gase Essigsäure und Oxycarbüre oder Carbüre von Wasserstoff, welche durch Schwefelsäure condensabel waren; aber es ist bemerkenswerth, dass der Wasserstoff, welcher der Condensation durch diese Säure entging, frei von allem Kohlenstoffe war; er ähnelte daher seiner chemischen Beschaffenheit nach durchaus dem Gase aus einem blos mit Kohlen gefeuerten Ofen.

Endlich hat noch Hr. Ebelmen, da er durch Umstände in den Stand gesetzt war, das Gas der aufsteigenden Säule aus der Gegend der Form im Ofen zu Audincourt besser aufzufangen zu können als in Clerval, ganz entschieden beobachtet, dass durch die Einwirkung der Luft auf die Kohle vor der Bildung des Kohlenoxydgases Kohlensäurebildung vorhergeht. Er hat sich von einer wichtigen Thatsache überzeugen können, dass nämlich der atmosphärische Sauerstoff ein wenig oberhalb der Form sich in der Kohlensäure und dem Kohlenoxydgase wiederfindet, so dass man erkennen kann, dass in diesem Theile des Ofens kein beträchtlicher Theil des Eisens durch den Einfluss der Luft und der Hitze verbrannt wird.

Endlich überzeugte sich noch Hr. Ebelmen, dass in einem Stückofen (*cubilot*) von 1,67 M. Höhe, der mit Coaks geheizt wurde, die bei 0,1 M. unterhalb der Gicht aufgefangenen Gase

Kohlensäure	12,11
Kohlenoxyd	11,98
Wasserstoff	0,95
Stickstoff	74,96

enthielten, woraus hervorgeht, dass die Conksäule nicht hinreicht, um alle Kohlensäure in Kohlenoxyd zu verwandeln, und dass ausserdem eine bestimmte Menge Sauerstoff an das Eisen tritt und dasselbe verschlackt, ein Resultat, das von dem vorhergehenden sehr abweichend ist.

## 2) Theorie der Hohöfen.

Um mit Leichtigkeit die Veränderungen in der Zusammensetzung, welche die aufsteigende Säule des Hohofens erfährt, übersehen zu können, muss man als Vergleichungsausdruck eine bestimmte Menge Stickstoff annehmen, z. B. 100 Vol., welche

26,26 Vol. von atmosphärischem Sauerstoffe entsprechen. Geht man hiervon aus, so ist es, weil der bei seinem Eintritte durch 100 Vol. bezeichnete Stickstoff bei seinem Austritte aus der Gicht noch dieselbe Zahl ausmacht, leicht, wenn man die Zusammensetzung jedes Abschnittes der aufsteigenden Säule darauf bezieht, den Veränderungen zu folgen, welche in den respectiven Verhältnissen der Gase eintreten, die die Säule bilden.

Die Analysen des Hrn. Ebelmen zeigen klar, dass die Zusammensetzung der Säule in bestimmter Höhe constant ist, wenn man nur jedesmal das Aufschöpfen des Gases hinreichend lange fortsetzt, und wenn ausserdem der durch's Gebläse eingeführte Luftstrom constant ist.

Jedoch kann die Analyse der Gase die mittlere Zusammensetzung der Gassäule, welche in dem Ofen sich einige Decimeter oberhalb der Form findet, nicht angeben, und hier ist der Ort für die Mittheilung von Hrn. Ebelmen's Erklärung, die wir oben ankündigten, um nachzuweisen, weshalb sich eine so grosse Menge Kohlenoxyd in den Gasen findet, welche in diesem Theile des Ofens geschöpft sind.

Nach Hrn. Ebelmen enthalten die Materien, welche das flüssige Roheisen auf dem Herde bedecken, und die, welche den inneren Wänden des Gestelles anhängen, kieselsaures Eisenoxyd im weichen Zustande und Kohle, es findet daselbst also ununterbrochen eine Reduction von Eisenoxyd statt, welche die Bildung von Kohlenoxyd bewirkt, welches durch die Röhre, die zum Aufsengen der aufsteigenden Säule dient, mit dieser in grosser Menge aufgenommen wird.

Folgen wir nun der Umbildung der Luftschicht, welche durch die Form in den Ofen tritt und durch die Gicht wieder herausgeht; ihr Sauerstoff, der anfangs in Kohlensäure verwandelt wurde, ändert sich bald durch eine Kohlenmenge, welche der in der Kohlensäure enthaltenen gleich ist, in Kohlenoxyd um; das Volumen des Sauerstoffes wird dadurch verdoppelt. Diese Umwandlung geht in einem Raume vor, der demjenigen, wo die Säure gebildet wurde, sehr nahe liegt.

Zu gleicher Zeit wird der mit der Luft eingeführte atmosphärische Wasserdampf in Kohlenoxyd und reinen Wasserstoff umgesetzt.

Wenn sich nicht ein Eisensilicat bildet und wenn man

## 244 Ebelmen, üb. die Zusammensetzung und

nicht dem Mineral Schlacken zugesetzt hätte, welche schwer zu reduciren sind, so würde die Luftschicht, welche oberhalb der Rast ankommt, aus 100 Stickstoff und 52,5 Kohlenoxyd bestehen, wozu noch das durch den Sauerstoff des Wassers gebildete Kohlenoxyd und der reine Wasserstoff kämen.

Von der Basis des Schachtes bis zu der Gicht kommt die Kohlensäure wieder zum Vorschein, und zwar zunehmend bis zu der Mitte des Schachtes, von wo die Menge derselben constant bleibt. Zu gleicher Zeit nimmt das Verhältniss von Kohlenoxyd ab, weil auf dessen Kosten die Kohlensäure gebildet wird, so dass in dem obern Viertel der untern Hälfte des Schachtes kein anderes chemisches Phänomen auftritt als diese Umwandlung, welche die Menge des dem Mineral entzogenen Sauerstoffes von 12,7 bis auf 17 erhöht.

Der Wasserstoff nimmt von der Rast an bis 1,33 M. unterhalb der Gicht zu.

Es versteht sich von selbst, dass in der untern Hälfte des Schachtes Wasser, Kohlensäure und mit einem Worte die flüchtigen Bestandtheile des Erzes, des Flussmittels und des Brennmaterials sich entwickeln.

Bringt man alle Stoffe in Anschlag, welche in einem Hohofen wirken, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

1) Der Schacht des Hohofens ist ein Apparat, in welchem die Kohle ihre Feuchtigkeit, ausserdem Wasserstoff und Kohlenoxydgas verliert, wo ferner Holz Feuchtigkeit und Wasserstoff verliert und ausserdem Essigsäure mit Oxycarburen und Carburen des Wasserstoffes entwickelt, wo auch der Zuschlag und das Erz ihre Feuchtigkeit und ihre Kohlensäure verlieren.

2) Zwischen der Kohle und dem Erze findet durchaus keine chemische Reaction statt.

3) Zwischen Kohle und Kohlensäure findet durchaus keine Reaction statt, mag letztere von dem Zuschlage oder dem Sauerstoffe des Erzes und Brennmaterial herrühren.

4) Die einzige chemische Reaction, deren Schauplatz der Schacht sein mag, ist die Verwandlung des Erzes in Eisen oder magnetisches Oxyd durch die Einwirkung des in den unteren Regionen des Ofens erzeugten Kohlenoxyds auf den Sauerstoff des Erzes.

5) Der Wasserstoff, der aus der Destillation des Brennma-

terials entsteht, sammt demjenigen, der durch Zersetzung des atmosphärischen Wasserdampfes, der mit der Luft durch die Form einströmt, entsteht, scheint durchaus keine chemische Reaction im Hohofen hervorzubringen. Dieses Resultat stimmt völlig mit den Versuchen des Hrn. W. Henry überein, welche darthun, dass Sauerstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff und Kohlenoxyd sich lieber mit dem letztern verbindet, mag die Verbindung unter dem Einflusse des Platinschwammes oder der Hitze vor sich gehen.

Es steht ausserdem im Einklange mit dem, was man von dem Einflusse der chemischen Masse zweier Körper weiss, die einzeln fähig sind, sich mit einem dritten zu verbinden, und die im Verhältnisse zu diesem letztern in sehr verschiedenen Quantitäten vorhanden sind, — dass unter diesen Umständen der Körper, der am reichlichsten vorhanden ist, sich vorzugsweise mit dem andern verbindet. — Dieses Verhältniss findet nun hier in der aufsteigenden Säule zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff statt; das erstere ist in viel grösserer Menge gegenwärtig als das letztere.

6) Die Kohlenmenge, welche von der Rast an bis zu dem Orte, wo der letzte Antheil Kohlensäure sich in Kohlenoxyd umsetzt, verzehrt wird, beträgt 6 p. C. der ganzen Kohlenmasse.

7) Das Erz verliert in dem Schachte  $\frac{29}{33}$  seines Sauerstoffes durch die Reaction des Kohlenoxyds und verliert die übrigen  $\frac{5}{33}$  zwischen der Rast und der Form durch die directe Einwirkung der Kohle. Es ist wahrscheinlich, dass das Eisen in der untern Hälfte der Rast Kohlenstoff aufzunehmen anfängt, und es ist gewiss, dass 0,3 Meter oberhalb der Form die Schmelzung des Roheisens und der Schlacken beginnt.

Nach Hrn. Ebelmen ist der Raum des Hohofens, in welchem sich das Maximum der Hitze findet, sehr klein, und zwar in Folge der Schnelligkeit, mit welcher die Kohlensäure dadurch zu Kohlenoxyd wird, dass sie eine Kohlenmenge aufnimmt, welche der in ihr enthaltenen gleich ist.

Weiter stellt Hr. Ebelmen, gestützt auf Dulong's Versuche, ein Resultat auf, das beim ersten Anblicke sehr ausserordentlich erscheint, welches man aber schwerlich abweisen kann, dass nämlich die Verwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd von einer beträchtlichen Abkühlung begleitet sein müsse;



demgemäss kann der Raum der grössten Hitze nur eine sehr geringe Ausdehnung haben, und über diesen Raum hinaus muss die Einwirkung der aufsteigenden Säule auf die absteigende viel schwächer sein, als wenn die Kohlensäure der erstern nicht in Kohlenoxyd verwandelt würde.

Es entwickeln nämlich 2 Liter Sauerstoff, wenn sie 2 Liter Kohlensäure bilden, eine Temperatur von  $2232^{\circ}$ , während sie, wenn sie 4 L. Kohlenoxyd bilden, nur  $780^{\circ}$  Hitze entbinden. Es ist also eine Ursache da, welche unaufhörlich bewirkt, dass die Temperatur von  $2232$  auf  $780^{\circ}$  sinke.

Es ist klar, dass die vorhergehende Beobachtung uns in den Stand setzt, sehr genau die Schachtöfen, in welchen die zu behandelnden Stoffe mit einer hinreichenden Menge Brennmaterial vermengt sind, um die Kohlensäure in Kohlenoxyd zu verwandeln, von den Reverberiröfen zu unterscheiden, wo das Brennmaterial, von den zu behandelnden Stoffen getrennt, in einer dünnen Schicht auf dem Roste liegt.

Verfolgen wir nun mit Hrn. Ebelmen die Untersuchung der Ursachen, welche für die Darstellung des Eisens eine so hohe Temperatur nothwendig machen, als sie im Hohofen entwickelt wird, so sehen wir zuerst, dass das Gewicht des Erzes, des Flussmittels und des Brennmaterials, welche hineinkommen, nur die Hälfte des Gewichtes der aufsteigenden Säule beträgt, welche austritt, und dass folglich die spec. Wärme der drei genannten Bestandtheile der absteigenden Säule viel geringer ist als die der Gase in der aufsteigenden Säule; mithin ist es nicht die Erhitzung des Erzes, Flussmittels und Brennmaterials, welche die Nothwendigkeit der so hohen Temperatur des Hohofens erklärt.

Die Hauptursachen der Abkühlung der aufsteigenden Säule im Schachte sind die Austrocknung des Minerals, des Flussmittels und des Brennmaterials und dann die Austreibung der Kohlensäure aus dem kohlen sauren Kalke des Zuschlages.

Von der andern Seite haben wir gesehen, wie grossen Einfluss auf die Abkühlung des obern Theils des Gestelles der Umstand hat, dass die Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt wird.

Nun giebt es noch eine dritte Ursache für die Abkühlung der aufsteigenden Säule, nämlich die ganze Hitze, welche durch die Reduction des Eisens, oder in anderen Worten, durch die

Uebertragung des Sauerstoffes aus dem Oxyde auf die Kohle und das Kohlenoxyd verschwinden muss, welche Einwirkung allmählig in dem Schachte, der Rast und besonders in dem Gestelle vor sich geht.

Da Dulong gezeigt hat, dass 1 Litro Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Eisen 6216 Wärmeinheiten entwickelt, so muss ihm bei der Reduction des Oxyds diese Wärme zurückgegeben werden. Da man nun weiss, dass 1 Lit. Sauerstoff, wenn er 2 Lit. Kohlenoxyd verbrennt, 6260 Wärmeinheiten entbindet, so kommt man zu folgendem merkwürdigen Resultate, dass in dem Schachte, wo das Kohlenoxyd sich zu Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffes im Eisenerze umändert, fast eine genaue Ausgleichung zwischen den beiden Temperaturursachen eintritt, deren eine 6216 Wärmeinheiten latent zu machen strebt, während die andere 6260 frei macht; demgemäss wird in dem Schachte das Eisen reducirt, ohne einen merklichen Einfluss auf die Wärme von Seiten des Kohlenoxyds.

In dem untern Theile, wo die Reduction des oxydirten Eisens unter Bildung von Kohlenoxyd stattfindet, muss, weil 1 Lit. Kohlendampf bei seiner Verbindung mit 1 Lit. Sauerstoff nur 1598 Wärme hervorbringt, während 6216 Wärmeinheiten nöthig sind, um das Eisen vom Sauerstoffe zu trennen, offenbar die mangelnde Wärme, welche 4618 Einheiten beträgt, durch directe Verbrennung der Kohle mit Sauerstoff ersetzt werden.

Diese Betrachtungen zeigen klar, dass man nur gewinnt, wenn man das Eisenoxyd in dem Schachte durch Kohlenoxyd reducirt, anstatt es in der Rast und dem Gestelle durch directe Einwirkung der Kohle zu reduciren, und in Folge dessen machen sie den Vortheil bemerklich, der damit verbunden ist, wenn man fein vertheilte Erze anwendet, deren Reduction durch Kohlenoxyd viel besser zu bewerkstelligen ist als die der natürlichen wasserfreien Oxyde und noch mehr der Eisensilicate, welche, wenigstens bei der Temperatur des Schachtes, durch Kohlenoxyd nicht zu reduciren sind.

Die Untersuchungen des Hrn. Ebelmen setzen ihn in den Stand, eine genügende Erklärung von der Uebereinstimmung der Form des Hohofens mit seinem Zwecke zu liefern, eine Erklärung, die nicht ohne alles Interesse ist, weil sie den Beweis liefert, dass die Praxis nach zahlreichen Versuchen dahin

gelangt ist, denjenigen pyrotechnischen Apparat zu construiren, der am besten zur Reduction der Eisenerze, die man darin behandelt, geeignet ist, wenn man nämlich diejenigen Brennmaterialien anwendet, die heut zu Tage im Gebrauche sind.

Die Luft, welche durch die Gebläse horizontal bis zum Windstein (*contrevent*) geblasen wird, erhebt sich gleich darauf vertical in dem Gestelle, dessen ganze Weite sie füllt, und die Höhe dieses Theils des Ofens muss um so grösser sein, je mehr die Schwerflüssigkeit der Erze auf eine höhere und gleichmässiger vertheilte Temperatur dringt.

In der Rast, wo man annehmen darf, dass das Eisen Kohle aufzunehmen und durch Kohle reducirt zu werden beginnt, ist die genaue Berührung des Gases mit den Bestandtheilen der absteigenden Säule nicht mehr so nothwendig als in dem Gestelle, wodurch sich die Erweiterung dieses Theils des Ofens gerechtfertigt findet.

Da endlich das Erz den grössten Theil seines Sauerstoffes durch die Berührung des Kohlenoxyds im Schachte verliert, so sieht man, wie die Gestalt dieses Theils des Ofens als abgestumpfter Kegel, dessen grössere Basis unten ist, die Gase der aufsteigenden Säule einzwängt und dadurch, dass dieselben zu einer innigern und längern Berührung mit dem Erze gezwungen werden, die reducirende Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Eisenoxyd begünstigt.

### 3) Anwendung der Gase des Hohofens als Brennmaterial.

Zwei unterschiedene Umstände treten ein, wenn es sich darum handelt, von den Gasen des Hohofens als Brennmaterial Gebrauch zu machen.

Der erstere ist der, wo man auf eine mittlere Temperatur Massen erheben will, deren Oberfläche mehr oder weniger Ausdehnung hat, wie dieses stattfindet, wenn die Gebläseluft oder das Wasser einer Dampfmaschine zu erwärmen ist, wenn Erze und Brennmaterialien getrocknet, Holz gedörrt, Kalk oder Ziegel gebrannt werden sollen.

Der zweite ist der, wo man eine bedeutende Hitze entwickeln will, wie sie das Frischen des Roheisens und die Bearbeitung des gefrischten Eisens erfordert. Bei diesem letzten Umstände muss man die Gase so viel als möglich von Wasser-

dampf befreien und sie in constanter Menge zuführen, eben so wie die Luft, welche sie verbrennen soll. Diess muss in einem sehr verengten, der Ausströmungsmündung nahe liegenden Raume geschehen, damit die Temperatur dieses Raumes ununterbrochen sehr hoch sei.

Besonders zu dem erst angegebenen Gebrauche hat Hr. Aubertot von 1809—1811 die brennbaren Gase seines Hohofens verwendet.

Die Anwendung desselben Brennmaterials zum Frischen des Eisens und zur weitem Verarbeitung des Stabeisens, eine natürliche Folge von Hrn. Aubertot's Arbeit, fesselt jetzt ernstlich die Aufmerksamkeit der Eisenhüttenleute, und um sie zu erweitern und den Gegenstand durch die Wissenschaft klarer zu machen, hat Hr. Ebelmen den letzten Theil seiner Untersuchungen diesem Gebiete zugewandt.

Er giebt zunächst einen Ueberblick des von Hrn. Faber-Dufour zu Wasseraffingen zum Puddeln des Roheisens eingerichteten Apparates, wendet dann die Ergebnisse seiner Analysen auf die Wärmeproduction an, welche durch Verbrennung der Gase des Hohofens von Clerval und Audincourt bewirkt wird, wenn man die Gase bei der Gicht und in den verschiedenen Theilen des Schachtes bis inclusive zu dem Gipfel der Rast auffängt.

*Hohofen von Clerval.*

Die Wärmemengen, welche sich jede Minute entwickeln würden, wenn man die aufgefangenen (trocknen) Gase verbrennte, würden betragen:

An der Gicht	8849,5	Wärmeeinheiten =	1360	Centigr.
bei 2,67 M. unterhalb	8483,2	—	=	1462 —
bei 4 — —	9484,0	—	=	1637 —
bei 5,33 — —	10765,0	—	=	1836 —
bei 5,67 — —	10247,0	—	=	1832 —

*Hohofen von Audincourt.*

Eben so:

An der Gicht	13910,0	Wärmeeinheiten =	1298	Centigr.
bei 3,33 M. unterhalb	13923	—	=	1693 —
bei 4,33 — —	14990	—	=	1732 —

## 250 Ebelmen, üb. die Zusammensetzung und

bei 5,50 M. unterhalb	14529	Wärmeeinheiten =	1850	Centigr.
bei 6,67 — —	16080	— =	1850	—
bei 8,04 — —	15084	— =	1877	—

Hr. Ebelmen kommt zu einem sehr merkwürdigen Resultate, nämlich, dass die brennbaren Gase, welche sich in der aufsteigenden Säule beim Austritte aus der Gicht befinden, eine Quantität Brennstoffmaterial enthalten, dessen Hitze in dem Hohofen von Clerval durch 62, in dem von Audincourt durch 67 ausgedrückt wird, wenn man die des angewandten Brennstoffmaterials gleich 100 setzt. So ist also die nutzenbringende Wirkung des im Hohofen zu Audincourt angewandten Brennstoffmaterials auf  $\frac{1}{3}$  seines wahren Werthes reducirt.

Dieses Resultat ist eher ein Minimum als ein Maximum, weil der Hohofen von Audincourt nach einem guten Modell construirt ist, weil ferner Hr. Ebelmen in seinen Rechnungen die anfängliche Temperatur der Luft, die in den Ofen tritt, gleich Null gesetzt hat, wie ebenfalls die der brennbaren Gase, welche aus dem Ofen treten, weil er ferner die aus dem Holze entwickelten brennbaren Materien, welche die Schwefelsäure condensirt, nicht mit in Anschlag gebracht hat. Demnach ist es klar, dass, da Roheisen bei  $1200^{\circ}$  schmilzt, die durch Verbrennung der Gase des Hohofens erzeugte Temperatur genügen wird, um das Eisen zu frischen und zu strecken. Aber, fragt sich nun, wo soll man in den Hohöfen die Gase auffangen? Wollte man sie aus der untern Hälfte des Schachtes nehmen, so würde man Gefahr laufen, den Unterhalt des Ofens zu stören; wollte man sie aus der Nähe der Gicht nehmen, so würde man sich eines Theils ihrer nützlichen Wirkung berauben. Hr. Ebelmen meint, dass es doch vorzuziehen sei, sie an dieser letzten Stelle zu schöpfen, dass man aber dann Erze in den Ofen bringen müsse, die vorher bei  $300^{\circ}$  geröstet seien. Nähme man diess Verfahren an, so könnte man die gute Wirkung noch dadurch erhöhen, dass man das feinvertheilte Erz mit Holzspänen oder Kohlenstaub vermengte, dann zu Steinen formte und endlich brennte, wie es Hr. Berthier seit langer Zeit angerathen hat.

Nachdem Hr. Ebelmen seine Untersuchungen zu dem Punkte fortgeführt hat, bei dem wir jetzt angekommen sind, hat er sich folgende Frage gestellt: Wäre es nicht in vielen Zweigen

der Metallurgie vortheilhaft, das Brennmaterial statt im festen, im luftförmigen Zustande anzuwenden?

Es ist nämlich die Temperaturgrenze, welche man auf Herden erreichen kann, wenn man Kohle mit einem Ueberschusse an Luft von  $0^{\circ}$  verbrennt,  $2232^{\circ}$ , und, wenn die Luft von  $300^{\circ}$  ist,  $2518^{\circ}$ .

Aber diese Temperatur ist auf einen kleinen Raum beschränkt, weil die im ersten Augenblicke entstehende Kohlensäure im nächsten Augenblicke mit reissender Schnelligkeit zu Kohlenoxyd verwandelt wird.

Verbrennt man die Kohle auf dem Roste eines Flammenofens mit Hilfe eines scharfen Luftstromes, so ist, wenn die Schicht des Brennmaterials dick ist, nur in einem sehr kleinen Bezirke erhöhte Temperatur, da die alsbald in Kohlenoxyd umgesetzte Kohlensäure einer Abkühlung Raum giebt; ist hingegen die Kohlschicht dünn, so ist es sehr schwer, einen Luftüberschuss zu vermeiden, und dann erniedrigt dieser Ueberschuss die Temperatur, welche durch Bildung der Kohlensäure entsteht. Schliesslich sieht man also aus der Schwierigkeit, womit diese Extreme vermieden werden, wie schwer es ist, den ganzen Nutzen der Kohle zu gewinnen.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, hat Hr. Ebelmen einen kleinen Ofen construirt, in welchem Kohlenoxyd durch atmosphärischen Sauerstoff, welcher eine hinlänglich dicke Kohlschicht durchstreicht, gebildet wird, welches dann in der Folge, noch versehen mit seiner ganzen thermometrischen Wärme, auf einem passend construirten Herde verbrannt wird, zu welchem heisse Luft zuströmt. Die so hervorgebrachte Temperatur war hinreichend, um Roheisen zu schmelzen.

Nachdem ferner Hr. Ebelmen eingesehen hatte, dass es unmöglich sei, die Kohle eines Hohofens mit Wasser zu verbrennen, weil bei der Reaction der Körper dann zu viel Wärme latent wird, ist er darauf gefallen, einen Strom von Wasserdampf unmittelbar oberhalb des Rostes in dem obengenannten Herde eindringen zu lassen, während Luft von unterhalb des Rostes zuströmt. Mit Hilfe dieses Kunstgriffes erhielt er ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, dessen Verbrennung Hitze genug gab, um Roheisen zu schmelzen. Aber die Thatsache, die aus diesem letztern Versuche klar wird, ist die Mög-

lichkeit, die für Eisenarbeiten nöthige Temperatur durch Anwendung von Anthraciten, trocknen erdigen Steinkohlen schlechter Qualität, Lösche (*fraisil des halles*), Kohlenstaub, Torf u. s. w. zu erzielen, die bei den gewöhnlichen Verfahrungsweisen der Verbrennung wenigstens nicht mit Vortheil angewandt werden können.

Es ist zu wünschen, dass Hr. Ebelmen seine Versuche fortsetze; würde der Erfolg sie krönen, so gäbe diese eine schöne Erfüllung des ersten Gedankens einer Anwendung der verlorenen Flamme der Hohöfen. Es ist auch zu wünschen, dass Hr. Ebelmen sich den Versuchen hingeben könne, die er über Bestimmung der Temperatur in verschiedenen Theilen des Hohofens im Sinne hat, denn wie wahrscheinlich auch die Genauigkeit der Temperatur sein mag, die er ihnen, ausgehend von den genauesten Angaben, welche die Physik besitzt, angewiesen hat, so kann doch eine experimentelle Controle, welche Resultate sie auch bringen mag, immer nur von höchstem Nutzen sein.

Das sind die Untersuchungen, die unserer Prüfung zugestellt worden sind. Die Ausdehnung des Berichtes, den wir davon gegeben haben, ist sonder Zweifel durch die Wichtigkeit des Gegenstandes, die Schwierigkeiten, welche er darbot, die Gewandtheit, mit welcher diese beseligt sind, und die Genauigkeit der erhaltenen Resultate gerechtfertigt. Wir haben jetzt, Dank sei es diesen Untersuchungen, eine richtige Vorstellung von dem, was wirklich ein Hohofen ist, wir wissen, dass die hohe Temperatur der untern Hälfte des Gestelles nur unter der Bedingung einer starken Abkühlung eintritt, welche aus der Verwandlung der Kohlensäure, des ersten Verbrennungsproductes, in Kohlenoxyd entspringt, und wir wissen ausserdem, dass durch eine Art von Compensation dieses gasige Oxyd im Stande ist,  $\frac{4}{5}$  des Erzes in dem Schachte zu reduciren; endlich wissen wir, dass weniger als  $\frac{1}{3}$  der entwickelten Hitze nützlich angewandt wird, und sind folglich im Stande, alle nützlichen Folgen des glücklichen Gedankens zu überschauen, den Hr. Aubertot gehabt hat, Nutzen von der verlorenen Flamme seiner Hohöfen zu ziehen.

## XLV.

*Verbrennung im luftverdünnten Raume.**(Athenäum 1841. p. 678.)*

Hr. Hearder machte aufmerksam auf eine Selbstentzündung eiserner Bomben, wovon neuerdings Beispiele vorgekommen waren, und erwähnte einige Versuche, welche er vor mehreren Jahren über Verbrennung im Vacuum angestellt, die aber mit Genauigkeit fortzusetzen, ihm nicht vergönnt war, weil ein Unfall ihn des Gesichtes beraubte. Sie bezogen sich auf die Veränderung und Verhinderung des Verbrennungsprocesses durch verminderten Druck. Folgende sind einige von den Versuchen, welche er näher angab: Verschiedene Gemenge von chlorsaurem Kali mit Hutzucker, Schwefel, Arsenik, schwarzem Schwefelantimon u. s. w. wurden nach einander unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, sammt einem kleinen Gefäss mit Schwefelsäure. Die Glocke wurde entleert, und mittelst eines durch den Obertheil beweglichen Metalldrahtes wurde ein Garnbündelchen zuerst in die Schwefelsäure getaucht und dann damit das Gemenge von chlorsaurem Kali berührt, doch in keinem Falle konnte eine Verbrennung erzielt werden. Eine kleine Effervescenz und im Finstern sehr schöne Lichtfunken wurden jedoch wahrgenommen. Das Experiment wurde umgekehrt, indem man das Gemenge in die Säure schüttete, aber auch ohne Verbrennung.

In ein Champagnerglas wurde ungefähr 1 Unze Salpetersäure gegossen, dann einige Gran chlorsaures Kali und Phosphor hineingeworfen; in wenigen Secunden erzeugten sich glänzende Lichtblitze unter der Säure; setzte man aber das Glas unter die Glocke und leerte diese aus, so hörte das Leuchten nach wenigen Pumpenzügen auf. Bei erneuertem Luftzutritt trat das Leuchten wieder hervor, und so umgekehrt. Um die Experimente mannigfaltiger zu machen, unternahm es Hr. Hearder, ein Stück Platindraht durch eine starke galvanische Batterie in heftigem Glühen zu erhalten. Dieser wurde nach Entleerung der Glocke mit Schiesspulver in Berührung gebracht, ohne dass dieses sich entzündete. Die Theile, die den Draht berührten, schmelzen und hefteten sich an ihn an, und man sah, dass sie beim Rothglühen den Drahtes kochten und allmählig



verdampften. Während dieses Vorganges fiel ein dicker brauner Rauch auf den Boden des Recipienten. Darnach wurde Luft hinzugelassen, und sobald das Barometer einen halben Atmosphärendruck anzeigte, entzündete sich das Pulver mit einem hellen Scheine. Das Experiment wurde wiederholt, aber Stickstoff wurde statt der atmosphärischen Luft hineingelassen, und die Entzündung fand statt, als  $\frac{1}{4}$  von der Capacität des Recipienten hineingelassen war. Ein Gemenge von chloresurem Kali und Arsenik verbrannte, wenn das Quecksilber 2 Zoll gefallen war. Chloresures Kali und Schwefelantimon forderten eine viel grössere Luftmenge, um zu verbrennen. Welche brennbaren Gemenge man auch anwandte, die Verbrennung geschah stets mit einer viel geringern Quantität Stickstoff als Luft. Bei den Versuchen mit Antimon und Arsenik wurde Eisendraht statt des Platins angewandt, da letzteres durch die Verbrennung jener Körper jedesmal zerstört wurde. Hr. Hearder meint, dass die so beobachtete Wirkung daher entsteht, dass die gebildeten Gase im Augenblicke ihrer Entstehung so verdünnt sind, dass sie sich im ganzen Recipienten verbreiten müssen, wodurch ihrer concentrirten Einwirkung auf die anderen Ingredienzen vorgebeugt wird.

---

## XLVI.

### *Ueber die Verbrennung des Anthracits und seinen Werth als Brennmaterial für Dampfmaschinen und andere Oefen.*

Von

A. F Y F E.

(*Athenäum* 1841, p. 831.)

Da der Verf. beschäftigt war, den Werth von Hrn. Bell's Patentofen zu prüfen, so verfiel er darauf, einige Versuche über den Gebrauch des Anthracits in Verbindung mit diesem Systeme zu machen. Was man mit dem Apparate zu erreichen beabsichtigt, ist die Sicherheit einer bedeutenderen Verdampfung, indem man erhitzte Luft, gemengt mit den Producten der Verbrennung, durch Röhren in den Kessel leitet, welche, vom Wasser umgeben, so die Verdampfung befördern; und dann

eine einträgliche Benutzung des aus dem Brennmaterial gewonnenen und beim Durchgange durch das Wasser nicht abgegebenen Wärmestoffes zur Förderung des Verbrennens unter dem Kessel.

Es hat sich bei der Eisenbearbeitung gefunden, dass Anthracit mit Hülfe erhitzter Luft vortheilhaft benutzt werden kann; der Verf. zog deshalb in Erwägung, dass die Versuche mit diesem Apparate (dessen innere Vorzüge er in dieser Mittheilung aber durchaus nicht erörtert) eine vortheilhafte Gelegenheit darböten, um Gewissheit zu erhalten, in welcher Weise dieses Brennmaterial mit Erfolg unter Dampfkesseln könne angewandt werden. Der dem Verf. vorliegende Anthracit war leider von geringer Qualität, da die Analyse nur 71,4 festen Kohlenstoffes und 13,3 einer flüchtigen brennbaren Substanz lieferte; die Experimente wurden auch unter anderen erschwernenden Umständen angestellt. Dennoch werden die Resultate eines Versuches, der ununterbrochen  $8\frac{1}{2}$  Stunden dauerte, vorgelegt. Bei diesem Versuche wurden 448 Pfd. Anthracit in vier gleichen Mengen und Zeiträumen von 2 Stunden auf das Feuer geschüttet. 3560 Pfd. Wasser von  $45^{\circ}$  wurden in den Dampfkessel gepumpt und unter einem Drucke von 17 Pfd. auf den Quadratzoll verdampft. Zieht man  $40\frac{1}{2}$  Pfd. unverbrannter Kohle ab, welche durch den Rost fielen, so fand sich, dass die Menge des verdampften Wassers für jedes Pfd. Kohle sich auf 8,78 Pfd. belief. Wenn das Wasser, womit gespeist wurde, eine Temperatur von  $212^{\circ}$  Grad gehabt hätte, so würde die Verdampfung 10,03 Pfd. betragen haben. Während dieses Versuches überstieg die Luft in den Röhren des Kessels nie die Temperatur von  $430^{\circ}$ , aber bei späteren Gelegenheiten erhob sie sich bis auf  $700^{\circ}$ .

Die Meinung des Verfassers geht dahin, dass, wenn Anthracit vollständig verbrannt wird, man die wirkliche verdampfende Kraft desselben in geradem Verhältnisse zu der in ihm enthaltenen Menge festen Kohlenstoffes finden wird, und dass diese mit Abzug des Verlustes an Wärme, welche an das Mauerwerk des Ofens abgegeben und durch den Kamin entlassen wird, um den Zug zu unterhalten, die ganze Wärme, die sich aus dem festen Kohlenstoffe entbindet, an das Wasser abgegeben werden wird, weil aus gutem Brennmaterial nur ein

unbedeutendes oder gar kein Entweichen von Gasen stattfindet; daher rührt die gesteigerte Wirksamkeit des Anthracits.

Aus der Analyse einer Anzahl Anthracitproben fand der Verf., dass der Gehalt an festem Kohlenstoff bis auf 90 p. C. steigt. Die verdampfende Kraft dieses Materials, nach Berthier's (*la voie sèche*) Process bestimmt, würde 12,3 Pfd. Wasser auf jedes Pfd. Kohle betragen. Er berechnet, dass 6 Pfd. Anthracit 1 Cubikfuss Wasser verdampfen würden, und zwar unter den gewöhnlich obwaltenden Umständen eines Dampfkessels, wobei er das höchste spec. Gew. der bituminösen Kohle auf 1,280 annimmt, während das des Anthracits 1,410 beträgt, was einen Unterschied von beinahe 10 p. C. zu Gunsten des letztern ausmacht, wenn man den Raum in Betracht zieht, in welchem er aufgeschüttet werden kann.

Es ist wesentlich, dass der Verbrennungsprocess dergestalt vor sich gehe, dass der Dampf schleunig entwickelt werde. Die Fähigkeit des Anthracits, diess zu bewirken, untersucht der Verf. und zeigt durch Experimente, dass die Verbrennung des Anthracits so beschleunigt wurde, dass sie eine bedeutendere Verdampfung in gegebener Zeit bewerkstelligte, als man mit bituminöser Kohle erreichen kann. Dieses Resultat wird in gewisser Weise dem Gebrauche der erhitzten Luft zugeschrieben.

Der Verf. empfiehlt, dem Ofen den Anthracit durch den Kessel hindurch mittelst einer Röhre zuzuführen, damit er daselbst erhitzt werde, ehe er den Rost erreicht, wodurch denn auch die Decrepitation vermieden und Regelmässigkeit in der Dampfentwicklung gesichert wird.

---

### L i t e r a t u r .

- Beiträge zur Naturgeschichte des Diamants. Von Dr. A. Petzholdt. Dresd. u. Leipz., in d. Arnold'schen Buchhandl. 1842. 8. 56 S.
- Physikalisch-chemisches Hülfsbuch, die verschiedenen Eigenschaften u. chemischen Prozesse aller ökonomisch-pharmaceutisch und technisch wichtigen Körper auf anschauliche Art zu bequemer Uebersicht darstellend. Von Zenneck, Prof. d. Naturgesch. u. Chemie in Stuttgart. Berlin 1842, bei C. F. Amelang. 8. 300 S.
- Populäres Handbuch der organisch-technischen Chemie. Nach den neuesten Quellen bearbeitet von C. G. Quarizius, Apotheker in Dessau. Berlin 1842, bei C. F. Amelang. 8. 640 S.
-

## XLVII.

# Ueber die Verschiedenheit der Form bei isomorphen Krystallen.

Von

M. L. FRANKENHEIM.

In der so eben erscheinenden zweiten Abtheilung der *Act. Acad. Nat. Cur.* habe ich den Versuch gemacht, sämmtliche bisher beobachtete Krystalle zu charakterisiren und systematisch zu ordnen. Die Charakteristik besteht aus der chemischen Formel und den Dimensionen der Grundform, die Eintheilung enthält die Stufen der Classe, Ordnung, Familie, Gattung und Art. Die Charaktere der vier höheren Abtheilungen beruhen auf dem Grundgesetz der Krystallographie, dem Gesetze der Rationalität, und ihre Anzahl wird daher durch die Theorie bestimmt. Auch die Gattung, welche alle einander isomorphen Körper enthält, beruht ausschliesslich auf den Dimensionen der Grundform; aber ihre Anzahl hängt von den beobachteten Krystallen ab, obgleich ich nicht glaube, dass sie sich noch beträchtlich, z. B. mehr als das Doppelte, vermehren wird. Eine eigene Art endlich macht jeder chemisch oder krystallographisch sich vor anderen unterscheidende Körper aus. Ihrer werden daher, wenn alle noch fehlenden Beobachtungen angestellt sein werden, so viele sein, wie die der krystallisirten, d. h. erstarrten unorganischen Körper.

Ausser der systematischen Zusammenstellung der Krystalle enthält die Abhandlung mehrere theoretische Untersuchungen, von denen ich diejenigen, welche sich auf die Unterschiede der Winkel innerhalb der Gattung beziehen, hier zusammenstellen will.

### 1. Verbindungen isomorpher Krystalle in jedem Verhältnisse.

Die Arten einer Gattung sind entweder *rein* oder *gemischt* (Zwischenarten). In jenen sind die Bestandtheile nach den gewöhnlichen Gesetzen der Chemie mit einander verbunden, so im Kalkspath, Talkspath und vielleicht auch in demjenigen Braunspath, der aus gleichen Mischungsgewichten kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Talk besteht. Die Zwischenarten sind krystallisirte Verbindungen von zwei oder mehreren isomorphen Körpern in sehr verschiedenen, vielleicht jedem Verhältnisse;

ihre Eigenschaften stehen zwischen denen der reinen Arten und bilden einen Uebergang zwischen ihnen, da sie je nach der relativen Menge der Bestandtheile der einen oder der andern näher liegen. Da die gemischten Arten sich in ihren physischen Eigenschaften wie homogene Körper zu verhalten scheinen, so nimmt man in ihnen, wie bei flüssigen Verbindungen von Alkohol oder Salzen mit Wasser, eine *moleculäre* Verbindung, d. h. eine innige Durchdringung der Bestandtheile an.

Aber diese Analogie ist nicht vorhanden. In den Auflösungen ist eine zwar nicht chemische, aber sehr energische *cohääsive* Verwandtschaft zwischen den Körpern, welche im Stande sind, den Aggregatzustand aufzuheben, und Producte hervorbringt, deren relative Quantitäten in der Regel für jede Temperatur vollkommen fest sind. Bei den festen Körpern ist gar keine Verwandtschaft vorhanden, ihre Verbindung hängt von den zufälligen Umständen bei der Erstarrung ab; ist diese schnell, so bleibt eine grösse Quantität der zusammenkrystallisirenden Stoffe mit einander verbunden, wird sie langsam und vorsichtig geleitet, so krystallisiren sie isolirt von einander, und man würde den Zustand, in dem sich die Verbindung isomorpher Körper befindet, gewiss nicht von dem, in welchem sich andere zusammenkrystallisirte Salze befinden, unterschieden haben, wenn sie sich nicht durch ihre Durchsichtigkeit und ihre Krystallisation beinahe wie homogene Körper verhielten.

Aber *Durchsichtigkeit* ist kein Beweis von Homogenität. Sie ist bei der als Tabaschir bekannten sehr porösen Kieselerde so grös, dass man das Brechungsverhältniss messen konnte, und sie würde unstreitig noch vollständiger gewesen sein, wenn die Kieselerde statt mit Luft mit einem andern ihr in der Lichtbrechung nahe stehenden Körper gemengt gewesen wäre. Aehnliche Erscheinungen sind an anderen, theils porösen, theils mit anderen festen oder flüssigen Stoffen gemengten Körpern gar nicht selten; sie sind durchsichtig, wenn sie nicht bei hoher Polirung spiegeln, weil diejenigen Theile der Lichtwelle, welche nicht in der Richtung der regelmässigen Reflexion oder Refraction liegen, grösstentheils durch Interferenz vernichtet werden. Auch ist die Durchsichtigkeit bei den gemischten Arten nur eine seltene Ausnahme. Der reine kohlensaure Kalk ist als Kalkspath wie als Arragonit wasserhell, aber eine ge-

ringe Quantität eines an sich eben wasserhellen kohlensauren Salzes macht den Krystall trübe; zuweilen fast undurchsichtig. Der natürliche Arragonit, der immer kohlensauren Strontian enthält, ist auch nie ganz wasserhell. Dasselbe ist bei dem Schwerspath, dem Apatit und beinahe allen natürlichen Verbindungen der Fall, von denen sonst gut ausgebildete und von fremden, nicht isomorphen Körpern freie Krystalle sehr selten durchsichtig sind, ohgleich ihre Bestandtheile es für sich im hohen Grade sind. Dagegen sind künstliche Krystalle, die man vor Einmengungen sowohl isomorpher als heteromorpher Körper bewahrt hat, durchsichtig, wie Doppelspath oder Bergkrystall.

Auch die *Krystallisation* ist bei den gemischten Arten selten so vollkommen wie bei den reinen Arten. Der reine Kalkspath hat eine weit grössere Anzahl von Nebenflächen als die mit isomorphen Salzen gemischten Kalkspäthe, überhaupt findet sich in diesen an sich wasserhellen Salzen Reichthum in der Ausbildung, gewöhnlich mit Durchsichtigkeit verbunden. Aber der Durchgang, der im Kalkspath so vollkommen ist, ist in den gemischten Arten oft unterbrochen, ja zuweilen in krystallographisch gleichen Richtungen nicht gleich stark. Dass die Krystallform darnach im Ganzen regelmässig bleibt, darf nicht befremden. Auch der Quarz bedeckt trotz der Titanadeln, die er umschliesst, ganz regelmässige Höhlungen. Einflüsse aller Art verhindern im Topas, Gips, Kalkspath und Diamant keinesweges eine regelmässige Form. Bei den isomorphen Körpern tritt noch ein Umstand hinzu, der selbst sehr starke Beimengungen fast unerschädlich macht, nämlich die regelmässige Lagerung der isomorphen Krystalle (s. meine Abhandl.: *Poggendorfs Ann.* 1836. XXXVII. 516). Wo, wie in der ternären Classe oder bei Aggregirung von rechteckigen oder hexagonalen Prismen die Krystallformen vollständig übereinstimmen, wird auch der Raum ganz ausgefüllt, und der Krystall kann so regelmässig sein wie in den reinen Arten; wo aber zwischen den Winkeln ein gewisser, immer kleiner Unterschied ist, da wird die Krystallisation zwar etwas gestört und es bleiben immer einige kleine Zwischenräume übrig, aber die Oberfläche und die Durchgänge bleiben eben und spiegelnd und auch die Durchsichtigkeit wird in einem höhern Grade bewahrt. Indessen ist die Bildung in den gemischten Arten nur

ausnahmsweise ganz regelmässig, gewöhnlich ist sie mehr oder weniger gestört. Die Oberfläche und die Durchgänge sind oft gekrümmt, oft rauh, zuweilen sogar wie gebrochen; Durchgänge und Winkel, die einander gleich sein sollten, werden ungleich, und gar manche secundäre Fläche von abnormem Zeichen, manche als selbstständig aufgeführte Art verdankt ihr Dasein blos dieser zwar parallelen, aber doch nicht jede Störung vermeidenden Gruppierung. Es ist nicht schwer, diejenige Gruppierung der Kryställchen der reinen Arten anzugeben, aus denen jede an den gemischten Arten beobachtete Anomalie hervorgehen musste.

Man ist also nicht genöthigt, anzunehmen, dass die gemischten Arten homogene Verbindungen von eigenthümlicher Krystallform seien und dass das Gesetz der festen Proportionen bei der Verbindung isomorpher Körper nicht allgemein gültig sei, sondern dieses wichtige Gesetz bleibt — mit Ausnahme der Auflösungen, wo die Verbindung von einer nicht chemischen, sondern von der Cohäsion abhängenden Ursache herrührt — unangetastet. Also

1) nur die reinen Arten sind homogen, nur sie haben eine eigenthümliche Krystallform;

2) die Krystalle der gemischten Arten sind regelmässige Gruppierungen der Krystalle der reinen Arten. Die Grösse der Gemengtheile ist nicht kleiner als bei Gemengen von Krystallen verschiedener Gattungen;

3) der Mangel an Durchsichtigkeit und an Glätte, die Krümmung der Durchgänge, die scheinbare Brechung der Flächen und die Verschiedenheit krystallographisch gleicher Winkel und Durchgänge rührt gewöhnlich von einer Ungleichförmigkeit in der Gruppierung von Krystallen her, die sich nicht in ihrer ganzen Oberfläche an einander lagern können und deren relative Menge nicht an allen Theilen eines Krystalles gleich gross ist.

Ein Argument anderer Art, das auf dieselben Resultate führt, aber hier blos angedeutet werden kann, bieten die Versuche von Rudberg, Svanberg und meine eigenen über die Abkühlung von Legirungen dar.

## 2. Einfluss der Wärme auf die Krystallwinkel.

Um einen Krystall vollständig zu bestimmen, müsste man

seine Winkel und Dimensionen für eine gewisse Temperatur, z. B. 0°, angeben und dann als Function der Temperatur die Veränderungen, welche sie durch Wärme erleiden. Man ist aber noch sehr weit von der dazu nothwendigen Kenntniss der Elemente entfernt. Die einzigen genauen Beobachtungen, die wir besitzen, sind von Mitscherlich an dem Kalkspath, einigen ihm isomorphen Arten und an dem Arragonit angestellt. Am *Kalkspath*, den er untersuchte, hatte der Scheitelwinkel 165° 4' bei 0° und 8'34" weniger bei 100°C. Die *erste* Columne der Tabelle ist die Grösse, um welche die Scheitelwinkel der genannten Krystalle bei 0° grösser sind als beim Kalkspath. Die *zweite* enthält die Differenz der Winkel bei 0° und 100°; die *dritte* die Grösse, um welche die Scheitelwinkel der übrigen Krystalle dem Winkel am Kalkspath bei 0° näher stehen als bei 100°. Die *vierte* ist der Quotient der ersten und dritten Columne.

	1.	2.	3.	4.
Bitterspath	71'	46"	4'28"	16
Eisenspath	116'	2'22"	6'12"	19
Bitterspath vom Pfätschthal	138'	3'29"	5'5"	27.

In dem letzten dieser Krystalle war die Zusammensetzung sehr gemischt und die Flächen vielleicht nicht ganz glatt. Daher rührt vermuthlich die Abweichung in der Tabelle. Die Krystalle entfernen sich von einander mit dem Steigen der Temperatur, durch Abkühlung werden also die Unterschiede kleiner und bei den ersten zwei Krystallen beinahe in einem der Differenz ihrer Winkel vom dem Kalkspathwinkel gleichen Verhältnisse.

Bei dem *Arragonit* werden die Winkel durch Erwärmung so verändert, das sie sämmtlich denen des Weissbleierztes näher rücken, und zwar um eine der Differenz der Winkel nahe proportionale Grösse (s. *System der Krystalle*, S. 95). Nun ist zwar das kohlen saure Blei nicht untersucht, es wird aber wahrscheinlich durch Wärme stärker verändert als der kohlen saure Kalk. Diese Krystalle würden sich daher durch Abkühlung einander nähern. Auf so schwacher Grundlage ist es unmöglich, eine Theorie zu bauen. Das Folgende kann daher blos als Vermuthung gelten.

1) Die entsprechenden Winkel von zwei oder mehreren isomorphen Krystallen verändern sich mit der Temperatur so, dass sie entweder alle zu- oder alle abnehmen.



2) Durch Abkühlung treten die Arten einander näher; sie werden aber bei keiner endlichen Temperatur einander gleich, dieses würde erst bei einer unendlich niedrigen Temperatur stattfinden.

3) Die Form, welcher sich die Krystalle einer Gattung durch Abkühlung asymptotisch nähern und die nur durch Rechnung gefunden werden kann, ist allen Arten gemeinsam und als *Urform* der Gattung anzusehen.

4) Die Unterschiede zwischen den Winkeln isomorpher Krystalle stammen hies aus der ungleichförmigen Wirkung der Wärme auf Körper von verschiedener Zusammensetzung \*).

5) Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein allseitig gleicher Druck den Winkel in derselben Richtung verändert wie die Abkühlung.

### 3. Die krystallische Reihe der Körper.

Wenn man die dem Calcium im Kalkspath isomorphen Metalle nach der Grösse des Endkantenwinkels im Rhomboëder ordnet, so findet man die Reihe:

(Ca, Pb) und (Ca, Ba); Ca; Fe und Mn; Mg.

Eine solche Reihe mag *krystallische Reihe* heissen. Aehnliche Reihen können leicht aus den zu den tetragonalen und hexagonalen Classen gehörenden Gattungen abgeleitet werden. In den minder symmetrischen Classen, deren Charakteristik aus zwei oder mehreren Gliedern besteht, ist es nur dann möglich, eine krystallische Reihe aufzustellen, wenn die Krystalle immer dieselbe Reihenfolge behalten, nach welchem Winkel oder welcher Dimension man sie auch ordnen mag. Dieses ist auch in vielen Gattungen der Fall, z. B. der Gattung, zu welcher der Arragonit gehört. Sie hat die krystallische Reihe:

Ba; Sr und Ba; Ca.

Diese, mit der des Kalkpaths vereinigt, führt auf:

Ba; Sr und Pb; Ca; Fe und Mn; Mg,

wobei die wärmeren Krystalle vor den kälteren stehen. Durch Verbindung mehrerer krystallischer Reihen, wenn die Beobachtungen dazu ausreichen, könnte man eine sich über alle

\* Ich habe diese Ansicht schon 1829 bekannt gemacht. Später hat Johnston eine ähnliche Hypothese aufgestellt.

unzersetzte Körper ausdehnende *allgemeine krystallische Reihe* erlangen, in der eiförmige Körper, die sich in verschiedenen isomeren Zuständen fänden, an mehreren Orten vorkommen würden. Allein die Messungen sind dazu lange nicht genau genug. Die Gattungen haben sehr häufig Ausnahmen von jener Regel, indem ihre Arten für verschiedene Winkel verschiedener Reihen zu folgen scheinen. Sind nun auch diese Ausnahmen um so seltener, je besser die Beobachtungen sind, so ist es doch für jetzt unmöglich, in der Theorie weiter zu gehen. In der Krystallographie, wie in jeder Natur-Wissenschaft bei ihrem Beginnen, hat man seine Aufmerksamkeit vornehmlich auf das Uebereinstimmende in den Formen gerichtet. Für das Abweichende sind die Beobachtungen nur in verhältnissmässig geringer Anzahl und selbst diese nur selten zuverlässig.

Wenn die Existenz jener krystallischen Reihen sich bestätigen sollte, so würden sie wahrscheinlich in mehreren Punkten mit denjenigen Reihen übereinkommen, welche man erlangt, indem man die Körper nach dem Einflusse der Wärme auf ihr spec. Gewicht und nach dem neuerlich mit so vielem Scharfsinne von H. Kopp untersuchten Mischungs-Volumen ordnet. Ich werde auf diesen Gegenstand an einem andern Orte zurückkommen.

---

## XLVIII.

### *Ueber die Anwendung der Krystallkunde auf die Bestimmung der Mischungsgewichte \*).*

Von

M. L. FRANKENHEIM.

Die Isomorphie bietet dem Anscheine nach das sicherste Mittel dar, um die relativen Mischungsgewichte zweier Körper zu bestimmen; denn wenn zwei isomorphe Verbindungen sich chemisch nur dadurch unterscheiden, dass für die Quantität *a* des einen Körpers die Quantität *b* des andern eintritt, so dürfte man, man möchte von den Principien der Atomistik ausgehen

---

\*) Aus meinem System der Krystalle in den *Act. Acad. Nat. Cur. V. XIX. P. II. p. 139*, mit einigen Abänderungen.

oder nicht, wohl annehmen, dass nicht nur der erste Körper dem zweiten gleich krystallisiren kann, sondern dass die Menge  $a$  des einen und die Menge  $b$  des andern gleiches Volumen haben, und dass verschiedene isomorphe Verbindungen auch auf dasselbe Verhältniss für die einfachen Stoffe führen müssen. Dass dieses der Fall nicht ist und man vielmehr auf einander widersprechende Resultate gelangt, will ich in den folgenden Blättern nachweisen. Die Beobachtungen, auf die ich mich dabei stütze, stehen in dem *System der Krystalle*, auf welches durch Zeichen (wie 4. C. 10) verwiesen wird, d. h. Classe IV. Ordnung III. Gattung 10. Das Zeichen U bedeutet, dass die Ordnung unbekannt ist, also den Anhang zu einer Classe.

### 1. Mischungsgewichte des Silbers und Kupfers.

Kupfer und Silber sind zwei in mehrfacher Beziehung einander nahe stehende Körper. Sie krystallisiren in derselben Form (I. B. 1); sie gehen auch viele isomorphe Verbindungen theils mit demselben, theils mit isomorphen Körpern ein und bieten mehrere Mittel dar, um ihr relatives Mischungsgewicht zu bestimmen. Aber die Resultate, die man auf diese Weise erlangt, sind einander widersprechend. Diese sehr merkwürdige Erscheinung wollen wir nun näher betrachten.

Das *Silberoxyd* ist dem Na isomorph, und dieses in vielen Verbindungen dem K, Ca u. s. w., und zwar so, dass

100,0 Calcium durch 113,6 Natrium und 528,0 Silber vertreten werden. Wenn man sich daher bei der Bestimmung der Mischungsgewichte nur auf die Beobachtungen an Krystallen stützt, und man nimmt aus Gründen, die wir hier nicht zu untersuchen haben,  $\text{Ca} = 256,0$ , so muss man  $\text{Na} = 290,9$  und  $\text{Ag} = 1351,6$  setzen.

Das *Kupferoxyd* ist in mehreren Verbindungen bald dem Mn, Fe, bald dem Ca isomorph, und es würde daher  $\text{Cu} = 395,7$  gesetzt werden, wenn  $\text{Ca} = 256,0$  ist.

Es verhalten sich also  $\text{Cu} : \text{Ag} = 395,7 : 1351,6 = 1 : 3,416$ . So ist es in den Oxydsalzen, die, da sie niemals unmittelbar isomorph vorkommen, nur durch Vermittelung des Natrons und des Kalces mit einander verglichen werden können. In den *Schwefelverbindungen* vertreten sich dagegen Kupfer und Silber unmittelbar, so dass:

$1351,9 \text{ Ag} + 201,2 \text{ S} = 791,4 \text{ Cu} + 201,2 \text{ S}$ ,  
 nämlich im *Glaserz* und *Kupferglaserz* (I. A. 1), im *Fahlerz*  
 (I. B. 2), im *Polybasit* (III. A. 4), im *Kupferglanz* und *Silberkupferglanz* (IV. C. 10) und vielleicht auch im *Bournonit*  
 und *Weissgültigerz* (IV. A. 5). Kupfer und Silber verhalten  
 sich also hier wie 1:1,708. Die relativen Zahlen für das Silber,  
 je nachdem man, das Kupfer als Einheit genommen, sein  
 Mischungsgewicht aus dem Oxyd oder aus der dem Oxyd ent-  
 sprechenden Schwefelverbindung ableitet, verhalten sich wie 2:1.  
 Dieses ist ein Widerspruch, der sich durch keine Abänderung  
 eines Mischungsgewichtes des Kupfers und des Silbers beseitigen  
 lässt. Wenigstens eins der beiden Metalle tritt aus den Regeln,  
 denen die Körper sonst zu gehorchen pflegen, heraus; ob aber  
 das Kupfer oder Silber, oder beide Metalle anomal sind, kann  
 nur aus der Vergleichung mit anderen Metallen hervorgehen.  
 Ich beschränke mich dabei auf die Resultate, die sich aus den  
 Tabellen ergeben. Man hat zwar zur Bestimmung der Mi-  
 schungsgewichte auch andere Eigenschaften benutzt, namentlich  
 die Mischungswärme und das Mischungsvolumen \*). Aber  
 wenn schon ein Princip auf Widersprüche zu führen scheint,  
 so hat man von der Anwendung mehrerer, dem Anscheine nach  
 aus sehr verschiedenen Quellen stammender Principien nur Ver-  
 wirrung zu erwarten.

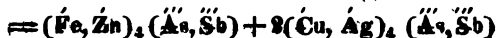
Wir wollen nun zuerst die Stellung des *Silbers* im Ver-  
 gleich zu denjenigen Stoffen betrachten, bei welchen keine Anom-  
 alie gefunden ist. Das Silber, in seinem Berzelius'schen  
 Mischungsgewicht genommen, hat, wie erwähnt, in vielen Fäl-  
 len mit dem Natron gleiche Formen, also  $\text{Ag} = \text{Na}$ . Ferner ist  
 $\text{AgCl} \text{ und } \text{AgBr} = \text{NaCl} = \text{KCl}$  (I. A. 1);  
 $\text{AgS} + \text{AgSe} = \text{AgTe} = \text{PbS} = \text{MnS}$  (I. A. 1);  
 $\text{AgNC} \cdot \text{KNC} = \text{RNC} \cdot \text{KNC}$  [R = Hg, Cd, Zn] (I. U. 1).

Auch hat das Schwefelsilber überall, wo es als Basis in ein  
 Schwefelsalz eintritt, die Form  $\text{AgS}$ , welches überhaupt bis jetzt

\*) Diese beiden Ausdrücke habe ich schon seit vielen Jahren ge-  
 braucht, um die Quotienten des spec. Gewichtes in die Wärmecapa-  
 cität und das Mischungsgewicht zu bezeichnen. *Mischungsvolumen* ist  
 dasselbe, was man jetzt Atomvolumen oder spezifisches Volumen zu  
 nennen pflegt.

die einzige vom Silber bekannte Schwefelstufe ist; die einen Bestandtheil von Krystallen bildet. Also, von seinem Verhältnisse gegen Kupfer abgesehen, verhält sich das Silber überall so normal wie das Natrium oder das Blei, mit denen es manche Aehnlichkeit hat.

Bei dem Kupfer kommt  $\text{Cu}$  und  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Cu}$  und  $\text{Cu}$ , theils für sich, theils in Verbindungen, krystallinisch vor. Die Kupferoxydsalze gleichen den Salzen des  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$  und anderen ähnl. Oxyden. Aber ein dem  $\text{KCl}$  isomorphes  $\text{CuCl}$  oder  $\text{CuI}$  ist nicht bekannt. Es soll vielmehr ein  $\text{CuI}$  in Würfeln krystallisiren.  $\text{CuS}$  scheint hexagonal zu sein, dagegen kommt  $\text{CuS}$  (I. A. 1) in einer dem  $\text{PbS}$  gleichen Form vor, und hier und noch in einer zweiten Gattung (IV. C. 10) wie  $\text{AgS}$ . Es gleicht also, wenn man unter  $\text{R}$  die gewöhnlichen Metalle  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  versteht,  $\text{R}$  dem  $\text{Cu}$ , aber  $\text{R}$  dem  $\text{Cu}$ . Dieses wird noch bestätigt durch die Analysen des Fahlerzes. Die Formel desselben wird zwar, seitdem H. Rose es analysirt hat,



gesetzt, aber diese Formel entspricht den Analysen nicht ganz.

Ich theile, um dieses zu zeigen, die zuverlässigen Analysen sämmtlich mit, ziehe aber, da eben durch diese Arbeit von H. Rose die Isomorphie von  $\text{Ag}$  und  $\text{Cu}$  erwiesen ist, diese beiden Bestandtheile zusammen, eben so  $\text{Zn} + \text{Fe}$  und  $\text{As} + \text{Sb}$ . Danach ist, wenn man die in Procenten angegebenen Quantitäten der Stoffe durch ihre Mischungsgewichte dividirt:

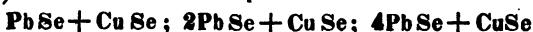
$\text{As} + \text{Sb}; \text{Fe} + \text{Zn}; \text{Cu} + \text{Ag}; \text{Fe} + \text{Zn} + \text{Cu} + \text{Ag}$					
11,5	14,3	32,3	46,6	H. Rose	Fahlerz
11,1	12,9	30,2	43,1	—	—
11,2	13,3	31,5	44,8	—	—
11,2	13,4	30,7	44,1	—	—
10,9	12,8	29,4	42,2	—	—
10,2	11,6	28,1	39,7	—	—
9,5	12,5	26,1	38,7	—	—
10,0	15,9	29,7	45,6	Bromeis	—
12,6	6,6	38,6	45,2	Kudernatsch	Tennantit
14,4	2,8	31,6	34,4	Jordan	—

Nach der Formel müsste die Summe  $\text{Fe} + \text{Zn}$  etwa halb

so gross sein wie  $\text{Cu} + \text{Ag}$ , aber dieses ist nicht immer der Fall; das Verhältnis ist offenbar in verschiedenen Varietäten ungleich, und nur das haben sie mit einander gemein, dass sie sämtlich Verbindungen von  $(\text{Fe}, \text{Zn})_4 (\text{As}, \text{Sb})$  und  $(\text{Cu}, \text{Ag})_4 (\text{As}, \text{Sb})$  in verschiedenen Verhältnissen sind. In dem eigentlichen *Fahlerz* beträgt das erste der beiden Schwefelsalze immer noch mehr als  $\frac{1}{3}$  des zweiten. Aber im *Tennantit* tritt jenes Salz gänzlich zurück, und er besteht beinahe ausschliesslich aus dem zweiten Salze. Der *Tennantit* ist in allen seinen sich auf die Krystallform beziehenden Eigenschaften dem *Fahlerz* gleich und offenbar nur eine Varietät desselben; wir können daher die allgemeine Formel dieses Schwefelsalzes setzen:  $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ag}, \text{Cu})_4 (\text{As}, \text{Sb})$ .

In dem *Fahlerz* vertreten also  $\text{Ag}$  und  $\text{Cu}$  das  $\text{Fe}$  und  $\text{Zn}$ . Das Silber tritt auch in diese Schwefelverbindungen mit demselben Mischungsgewicht ein, wie in die Sauerstoffverbindungen; das Kupfer dagegen verdoppelt in diesen Verbindungen sein Mischungsgewicht, wenn es dem  $\text{Zn}$  und  $\text{Fe}$  isomorph wird.

Eine Ausnahme von dieser Regel scheint das Kupfer in den Verbindungen des *Selenkupfers* mit *Selenblei* (I. A. 1) zu machen, indem für diese Körper die Formeln



gegeben werden. Aber die Analysen von H. Rose und Kersten geben solche feste Verbindungen keinesweges, sondern zeigen erstens, dass man statt  $\text{CuSe}$  wenigstens mit demselben Rechte  $\text{Cu}_2\text{Se}$  setzen kann, und zweitens, dass sich beide Körper nicht immer in rationalen Verhältnissen verbinden. Diese Analysen sind:

$\text{Cu} =$	6,3	12,4	12,6	15,1	24,4
$\text{Pb} =$	30,8	28,8	25,8	27,5	22,8
$\text{Ag} =$	—	—	—	—	0,6
$\text{Fe} =$	—	1,2	—	—	3,7
$\text{Se} =$	37,0	37,8	37,8	?	43,2

Man sieht erstens, dass weder  $\text{PbSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , noch  $\text{Pb}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}$  mit den Analysen vollkommen übereinstimmt, man müsste denn, was jedoch gar kein genügender Grund angegeben wird,  $\text{Fe}$  oder  $\text{Fe}$  als eingemengt ansehen. Nimmt man an, dass eine dem *Baukupfererz* oder dem Schwefelkies ähnliche Selenver-

bindung beigemischt ist, wie es bei den Schwefelverbindungen beinahe allgemein der Fall ist, so würde die Formel der Tabelle mit den Analysen sehr nahe übereinkommen. Zweitens finden sich die Verhältnisse von Pb:Cu wie 4,9, 2,3, 2,0, 1,8, 0,9, was selbst, wenn man diese Verbindung als fest ansehen wollte, nur bei einer Isomorphie von Selenkupfer und Selenblei zulässig wäre. Aber das dem Schwefelblei isomorphe Schwefelkupfer ist nicht  $\text{CuS}$ , sondern  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Das Silber verhält sich also in allen von uns untersuchten Verbindungen vollkommen normal. Sie führen sämmtlich auf das ursprünglich von Berzelius angenommene Mischungsgewicht, nämlich 1351,6. Die Anomalie liegt im Kupfer. Es ist sogar von unserem begrenzten Standpunkte aus unmöglich, ihm ein festes Mischungsgewicht anzuweisen; man gelangt zu zweien, die sich wie 1:2 verhalten. Was bei dem Kupfer erwiesen ist, beschränkt sich nicht auf diesen Körper, der sonst keine Spur von Anomalie zeigt. Auch bei anderen Körpern, der Kohle, dem Schwefel, dem Phosphor, mehreren Metallen und wahrscheinlich auch dem Silber selbst ergeben sich bei einer genaueren Kenntniss ihrer Formen ähnliche Resultate. Man wird finden, dass sie mehrere in rationalem Verhältnisse gegen einander stehende Mischungsgewichte annehmen, oder mit anderen Worten:

Die Körper, einfache wie zusammengesetzte, kommen in verschiedenen Zuständen vor, die zwar das mit einander gemein haben, dass sie ohne Hinzutreten eines wägbaren Stoffes in einander verwandelt werden können und ihre Mischungsgewichte in rationalen Verhältnissen haben, sich aber sonst als ganz verschiedene Körper verhalten.

So giebt diese scheinbare Anomalie, obgleich sie bis jetzt in voller Strenge nur am Kupfer nachgewiesen werden kann, uns einen Blick in die Lehre von der Isomerie, der für die Constitution der Verbindungen und das Verhältniss, in welchem einige der vornehmsten quantitativ zu bestimmenden Eigenschaften der Körper: Mischungswärme, Mischungsvolumen, spec. Gew. der Dämpfe, Krystallform u. a. m. gegen einander stehen, grosse Aufklärung verheisst. Aber diese Untersuchungen müssen mit sorgfältiger Kritik geführt werden, damit man bei einer Theorie, die Alles zu erklären scheint, nicht eben dadurch, wie

früher bei der Elektrizität und dem Galvanismus, jede Erklärung in ein vages Raisonnement auflöse.

## 2. Der Wasserstoff.

Die Eintheilung der Körper in *elektrisch-positive* und *elektrisch-negative* bezieht sich auf's Wasser, nicht weil Wasser an sich elektrisch-indifferent wäre, sondern weil das Wasser, wie bei dem spec. Gewicht und der Wärmecapazität, eine passende Eiubeit darbot. Wie es nicht leichte und schwere, sondern nur, im Vergleich gegen andere Körper, leichtere und schwerere giebt, so kann man einen Körper nur im Verhältnisse zu einem andern positiv- oder negativ-elektrisch nennen. Jeder Körper, mit Ausnahme der an der äussersten Grenze der elektrischen Reihe stehenden, kann daher positiv oder negativ werden, und dieses wird auch an dem Wasser beobachtet, das bald die Stelle einer Säure, bald die einer Basis annimmt. Ein drittes, dass sich Wasser mit einem andern Körper als neutraler Stoff verbindet, ist, wissenschaftlich streng genommen, nicht möglich, denn zwei in der elektrischen Reihe an demselben Orte stehende Körper können sich nie verbinden; zu einer jeden Verbindung ist ein elektrischer Unterschied der Körper nothwendig, und je grösser dieser ist, desto inniger ist die Verbindung; indessen kann man, wenn man nur über die Principien einig ist, von jener Strenge im Ausdrucke absehen und die zuerst von Graham vorgeschlagene Eintheilung der Wasserverbindungen in saure, basische und salinische beibehalten.

Es ist nun die Frage, ob jene auf dem rein chemischen Standpunkte aufgestellte Vergleichung des Wassers mit einer Säure, einer Basis und einem Salze sich auch auf dem Gebiete der Krystallkunde bestätigt; ob das Wasser Verbindungen eingeht, die den Verbindungen jener Körper isomorph sind. Bis jetzt ist noch kein Beispiel davon bekannt geworden. Die Untersuchung wird dadurch schwierig, dass die Wassergehalte sehr oft unrichtig angegeben sind. Als ich vor einigen Jahren die krystallographischen Tabellen zuerst entwarf, konnte ich kein einziges zuverlässiges Beispiel finden. Seitdem haben genauere Analysen die Uebereinstimmung der Form in einigen Krystallen auch an der chemischen Zusammensetzung hergestellt. Ich will diejenigen herausheben, die sich in den Tabellen finden.



1) Die phosphorsaure Yttererde  $Y_3 \ddot{P}$  (II. B. 2),  
das saure phosphorsaure Kali  $K\ddot{H}_2 \ddot{P}$

sind isomorph, nämlich die Logarithmen der Grundverhältnisse der normalen 9,850 und 9,834. Jenes besteht nach Berzelius aus 96,1  $Y_3 \ddot{P}$ , 3,9  $Fe_3 \ddot{P}$  und einer Spur von Fluor. Das Fluor findet sich in den meisten natürlichen phosphorsauren Salzen in verschiedener Menge, die nirgends genau bestimmt, aber immer nur gering ist. In unserem Salze ist die Menge des Fluors so klein, dass man bei der Entwerfung der Formel davon absehen und  $Y_3 \ddot{P}$  als die wesentliche Zusammensetzung ansehen darf.  $Y_3$  also =  $K\ddot{H}_2$ .

2) Pikrinsalpetersaures Kali  $KN_3C_{12}H_2O_{13}$  (IV. U. 3),  
Pikrinsalpetersäure  $\ddot{H}N_3C_{12}H_2O_{13}$ ,  
jenes 0,1707 0,4834 0,3197,  
dieses 1590 4350 2770.

Man nahm noch vor Kurzem in der Säure das eine Mischungsgewicht Wasser nicht an. Genauere Analysen haben aber seine Anwesenheit bestätigt.

3) Haidingerit  $Ca_2 \ddot{H}_3 \ddot{As}$  (IV. D. 2),  
saures arseniksaures Natron  $Na \ddot{H}_4 \ddot{As}$ ,  
jenes 0,3051 0,3871 0,0820  
dieses 3012 3889 0877,

also  $Ca_2 = Na \ddot{H}$ .

4) Phosphorkupfererz  $Cu_5 \ddot{H}_5 \ddot{P}$  (V. A. 24),  
phosphorsaures Natron-Ammoniak  $Na \ddot{H}_4 \ddot{H}_9 \ddot{P}$ ,  
jenes 9,5483 0,0284 0,4801; 72° 25'  
dieses 5459 0367 4908; 80° 42'.

Das Grundverhältniss und die Ausbildung, die sich unter andern dadurch auszeichnet, dass 100 fehlt, sind also in beiden fast identisch. Nur die Winkel 010—001 sind etwas mehr von einander verschieden, als man es bei isomorphen Körpern zu finden pflegt, nämlich über 8°. Aber dieser Winkel ist nicht selbst beobachtet, sondern nur aus den Prismen berechnet, diese sind wenigstens im Phosphorkupfererz nur annähernd beobachtet, und eine Abweichung von 1° in den Prismen reicht schon hin, um einen Unterschied von fast 8° in dem Winkel 010—001 hervorzubringen. Aus diesem Grunde habe ich mich nicht geschaut,

beide Salze in eine Gattung zu vereinigen, obgleich diese Uebereinstimmung immer weniger zuverlässig bleibt als bei den vorhergehenden drei Gattungen. Wenn man im Phosphorkupfererz  $6H$  annimmt, so ist  $Cu_3 = Na \ddot{N} H_4 \ddot{H}_3$ .

Diese Beispiele werden hinreichen, um zu beweisen, dass das Wasser den Basen  $\ddot{B}$  isomorph sein kann. Die Isomorphie ist nämlich hier, wie überall, nur eine Fähigkeit, gleiche Gestalt anzunehmen, keine Nothwendigkeit, und schliesst eine Verschiedenheit der Form in vielen, ja den meisten Verbindungen nicht aus. Indessen finden sich auch beim Wasser noch einige Beispiele von Isomorphie, die zwar dem Zweifel Raum lassen, aber einer Erwähnung wohl werth sind.

5) Huraulit  $(Fe Mn)_3 \ddot{P} + H_3 \ddot{P} + H_3 -_3 ?$  (V. B. 11),

phosphorsaures Ammoniak  $(NH_4)_2 H_3 \ddot{P}$ ,

jenes 9,778 9,985 0,212; 68°

dieses 8182 9582 1400; 66° 46'.

Nach Dufresnoy's Analyse besteht der Huraulit aus  $100\ddot{P}$ , 60 Fe, 173 Mn, 375 H in Mischungsgewichten. Dieses führt auf unsere Formel, die aber nur annähernd ist, weil der Gehalt an Säure und Wasser nur in ganzen Zahlen 38 p.C. und 18 p.C. angegeben ist. Dürfte man einen Theil des Wassers als hygroskopisch ansehen und Huraulit  $= R_3 \ddot{P} + H_3 \ddot{P}$  setzen, so würde seine Zusammensetzung derjenigen des phosphorsauren Ammoniaks gleich und  $H = Fe$ . Da auch die Winkel ziemlich stark abweichen, so kann man natürlich keinen grossen Werth auf diese Uebereinstimmung legen.

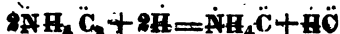
6) Witherit  $Ba C$  (IV. C. 3),

kohlensaures Ammoniak  $2NH_4 C_2 + 3H$ ,

jenes 0,1676 0,3950 0,2274; 110 011

dieses 1722 3962 2260; 110.

In der Form ist die Uebereinstimmung ganz entschieden. Die Zusammensetzung würde es ebenfalls, wenn die Formel



wäre, aber es wird bei der zweiten Formel  $\frac{1}{2}$  Mischungsgewicht Wasser mehr angegeben. Zwar wird in den Ammoniaksalzen der Wassergehalt sehr oft etwas zu gross gefunden,

so ist z. B. bis vor ganz kurzer Zeit die Zusammensetzung des mit dem schwefelsauren Kali isomorphen schwefelsauren Ammoniaks zu  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{H}$  gegeben, und man ist wahrscheinlich erst durch die Isomorphie selbst auf die Unrichtigkeit dieser Bestimmung aufmerksam geworden, aber die Zusammensetzung des kohlen-sauren Ammoniaks rührt von einem zu ausgezeichneten Analytisten her, als dass ich mir mehr als eine Vermuthung erlauben dürfte.

7) Weinsaures Kali  $\text{K C}_4\text{H}_2\text{O}_5$ , (V. A. 15),

Weinsäure  $\text{H C}_4\text{H}_2\text{O}_5$  (V. A. 12).

Ihre Charakteristik ist nach Brooke:

jenes 9,8790 9,9935 0,1145 89° 30' II

dieses 9,8967 9886 0,0919 79° 13' —

Also stimmen Grundverhältnisse, Structur und Ausbildung nahe überein, beide sind auch in derselben Familie hemiëdrisch, aber weil der Unterschied in dem Winkel von 010—001 über 10° beträgt, und ich keine Veranlassung hatte, die Beobachtungen von Brooke zu bezweifeln, so habe ich sie meinem Grundsätze gemäss, nach welchem ich mich bei Entwerfung der Tabelle streng an die Beobachtungen hielt, in verschiedene Gattungen gestellt. Aber schwerlich ist diese grosse Uebereinstimmung nur zufällig; die beiden Krystalle gehören wahrscheinlich in eine Gattung. Besser ist es jedoch, einige Isomorphien zu opfern, als durch Zulassung so grosser Winkelunterschiede, die man nicht von Beobachtungsfehlern herleiten kann, sich jeder sichern Grundlage zu seinen Untersuchungen zu berauben.

8) Kaliumfluorür  $\text{KF}$  (I. A. 1),

Kaliumfluorid  $\text{KF.HF}$ .

Da die Familie und selbst die Ordnung noch nicht mit Zuverlässigkeit bekannt sind, so ist ihre Zusammenstellung nur hypothetisch. Sind sie wirklich als isomorph anzusehen, so ist  $\text{K}=\text{H}$ .

9) Ammoniak-Quecksilber-Chlorid  $\text{NH}_3\text{Hg.Cl}$  (I. C. 1),

Salmiak  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Da beide zwar der tesseralen Classe, aber wahrscheinlich einer Familie, und zwar einer an Arten armen, angehören, so hat ihre Isomorphie eine etwas grössere Wahrscheinlichkeit als diejenige der Fluoride. Doch möchte die Vertretung von  $\text{Hg}=\text{H}$

in diesem Falle einige Schwierigkeit vom chemischen Standpunkte aus erfahren.

10) Der *Serpentin* (IV. A. 1) ist  $Mg_2 HSi$ , d. i. die Chrysolithformel, wenn darin 1 Mg durch 1 H ersetzt ist. Vom chemischen Standpunkte und nach den in diesem Abschnitte angeführten Beispielen auch vom krystallographischen aus, hat diese Vertretung von H und Mg nichts Unwahrscheinliches. Ob sie aber in den sogenannten Serpentin-Krystallen wirklich stattfindet, darüber müssen Beobachtungen entscheiden, und am zuverlässigsten im polarisirten Lichtstrahl, wenn man hinlänglich durchsichtige Krystalle finden kann. Für jetzt hat die Ansicht, dass es Aafterformen seien, mehr Wahrscheinlichkeit für sich.

Die mir bis jetzt bekannt gewordenen Beispiele von Isomorphie sind also in der Reihenfolge, in der ich sie absichtlich aufgeführt habe, folgende:

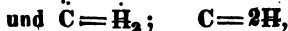
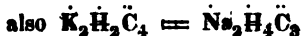
- |                       |                       |                    |
|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| 1) $Y_3 = KH_2$       | 2) $K = H$            | 3) $Ca_2 = NaH$    |
| 4) $Cu_5 = NaNH_2H_3$ | 5) $Fe_5 = (NH_4)4H?$ | 6) $Ba_2 = NH_4H?$ |
| 7) $K = H?$           | 8) $K = H?$           | 9) $Hg = H?$       |

Also mit Ausnahme des K ist kein Metall dem H unmittelbar isomorph, sondern das H ist im Verein mit einem Metalle zwei, drei oder fünf M. G. eines andern Metalles isomorph.

Es ist wahrscheinlich, dass man künftig unter den Krystallformen der sogenannten organischen Säuren und ihrer Salze noch mehrere andere Beispiele von Vertretung der B Basen durch H vorfinden werde. Denn je zusammengesetzter ein Körper ist, desto weniger Einfluss hat die Verschiedenheit von einem seiner Bestandtheile auf die Eigenschaften des Ganzen, desto ähnlicher werden die Umstände, unter denen sich die Verbindungen bilden, und desto leichter wird eine Isomorphie beobachtet. So ist z. B. die Gestalt vieler wasserfreien oder wasserärmeren schwefelsauren Salze von derjenigen der gleich zusammengesetzten chromsauren Salze sehr verschieden, und dennoch gehören oft viele dieser Salze, wenn sie mit vielem Wasser oder noch einem andern schwefelsauren Salze verbunden sind, derselben Gattung an. Dieses ist auch der Fall bei den organischen Säuren, bei der Phosphor- und Arseniksäure, wo oft von 10—20 und mehr Mischungsgewichten, die zu ei-

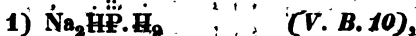
dem Salze vermischt sind, nur 1—2 Mischungsgewichte durch andere ersetzt werden dürfen, um ein anderes und dann gewöhnlich isomorphes Salz zu bilden.

Alle oben angeführten Beispiele beziehen sich auf *basisches* Wasser. Die Verbindungen, in denen das Wasser als elektro-negativer Bestandtheil eintritt, sind weit weniger häufig und ihre Krystallformen nur sehr selten bekannt. Ein Beispiel, wo Wasser einer Säure isomorph wird, ist vielleicht im



eine höchst interessante Isomorphie — wenn sie erwiesen wäre, aber die Unterschiede sind ziemlich bedeutend.

Ein paar Beispiele, wo das Wasser einem Salze isomorph zu werden scheint, also von *salinischem Wasser*, sind:



jenes 9,8916 9,9041 0,0895; 61° 38'

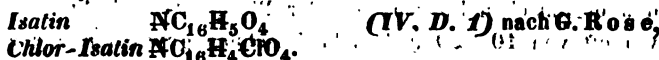
dieses 8,226 9,182 0,956; 58° 46'

wenn das erste dieser Salze statt 10 Mischungsgewichten nur 9 enthält, so würde das zweite Salz 2H<sub>9</sub> mehr enthalten, d. h. so viel Wasser, dass dessen Sauerstoffmenge derjenigen des übrigen Theils des Salzes gleich käme.



wo vielleicht  $\text{H} = \text{HgCl}$  ist. Indessen sind diese beiden Krystalle, obgleich in eine Gattung gestellt, ziemlich verschieden. Diese Beispiele für die Isomorphie des elektro-negativen oder indifferenten Wassers stehen noch zu isolirt, lassen sich, selbst wenn sie zuverlässig wären, noch auf andere Weise erklären und verdienen daher für jetzt keine weitere Berücksichtigung.

Wasserstoff und Chlor sind bis jetzt nur in einer Gattung isomorph.



Ein anderes, noch früher beobachtetes Beispiel von Iso-

morphie glaubte de la Provostaye an *Oxamethan* und *Chloroxamethan* (IV. U. 2 u. 4) beobachtet zu haben. Aber wenn seine Beobachtungen richtig sind, findet sich hier eine Isomorphie zuverlässig nicht. Ich habe dieses in meiner Abhandlung ausführlich auseinandergesetzt, aber auch die Vermuthung ausgesprochen, dass sich de la Provostaye in den Winkeln vergriffen habe und die Krystalle dennoch isomorph sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass man in Kurzem eine beträchtliche Anzahl von isomorphen Krystallen, wo  $\text{Cl} = \text{H}$  ist, kennen lernen wird.

Um die Oxyde der Form R, zu denen wir nun auch das Wasser rechnen müssen, zu bilden, verbindet sich 100 Sauerstoff mit

12,48 H 489,92 K 290,90 Na 1265,82 Hg u. s. f.

Nimmt man, da sie isomorph sind, in ihren Oxyden eine gleiche Zusammensetzung an, etwa 1 M. G. O auf 1 M. G. R, so sind bei  $\text{O} = 100$  jene Zahlen die M. G. von H, K, Na und Hg; oder wenn man 1 M. G. O auf 2 M. G. R nimmt:

6,24 44,96 145,45 632,91.

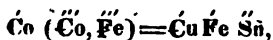
Dieses Verhältniss stimmt bei dem Quecksilber und dem Wasserstoffe, auch mit dem spec. Gewicht der Dämpfe, einer Eigenschaft, welche nächst der Isomorphie das grösste Anrecht hat, bei der Bestimmung der Mischungsgewichte berücksichtigt zu werden, wenn man sich nämlich überzeugt hat, dass man die spec. Gewichte derselben Körper vergleicht. Dieses ist bei dem Quecksilber der Fall, welches sich sowohl flüssig als dampfförmig so stetig mit der Temperatur verändert, dass man mit Sicherheit annehmen kann, dass es keine isomere, d. h. chemische Veränderung, zwischen  $-40^\circ$  und  $+350^\circ \text{C}$ . erleidet, wie es z. B. bei dem Schwefel gewiss, bei dem Arsenik und dem Phosphor vermuthlich stattfindet. Man würde daher wahrscheinlich dem H, Hg und den übrigen Metallen dieser Classe solche Mischungsgewichte gegeben haben, wie sie aus  $\text{B} + \text{O}$  oder  $2\text{R} + \text{O}$  hervorgehen, wenn man, als vor vielen Jahren die Mischungsgewichte bestimmt wurden, die geringste Ursache gehabt hätte, dem Wasser eine ähnliche Zusammensetzung zuzuschreiben wie dem Quecksilberoxyde, dem Kalk und dem Natron.

Sollen wir die Mischungsgewichte, die endlich nach lang-

gem Sträuben von den Chemikern aller Nationen fast ohne Abänderung angenommen sind, aufgeben, weil sie in diesem Punkte der Beobachtung nicht ganz zu entsprechen scheinen? Ich würde diese Frage bejahen, wenn in der That jeder Körper nur ein Mischungsgewicht hätte und wir in den Krystallformen oder in dem spec. Gewichte seines Dampfes ein zuverlässiges Mittel besäßen, es aufzufinden. Aber dieses ist der Fall nicht. Wer will es verbürgen, dass unter jenen vier Oxyden, die ich beispielsweise gewählt habe, nicht auch ein R ist, das einem R eben so leicht isomorph sein kann, wie Cu dem Ag und Pb. Die Mischungsgewichte sind keine festen Zahlen. Sie bestehen aus zwei Factoren, einem rationalen 1, 2, 3... und einem in der Regel irrationalen; nur der zweite ist es, welcher durch die chemische Analyse gefunden wird und dem Körper unter allen Umständen angehört; der erste ändert sich bei dem einfachen Körper oft schon durch die Temperatur, bei dem zusammengesetzten mit der Art seiner Verbindung. Es ist daher, mit Ausnahme einiger weniger bisher schlecht bekannter Körper, besser, die Berzelius'schen Mischungsgewichte unter Vorbehalt der kleinen Correctionen, welche die beständige Verbesserung der analytischen Methoden herbeiführen wird, unverändert beizubehalten; behält man ja auch in der Sprache manche Redeform bei, die den jetzt herrschenden Regeln nicht mehr entspricht. Wir können dieses in der Chemie um so leichter, weil schon Berzelius selbst, wahrscheinlich von einer ähnlichen Vorstellung ausgehend, seine Doppelatome eingeführt und ihnen besondere Zeichen gegeben hat.

### 3. Isomorphie des Eisens und des Titans.

Eine Isomorphie von Eisen und Titan in ihren gewöhnlichen Mischungsgewichten hat, namentlich seit der Entdeckung der *Eisensäure* Fe (entsprechend der schwefligen Säure S) nichts Auffallendes. Sie findet sich in der Gruppe des *Eisenglanzes* (III. B. 2), wo  $\text{Fe Ti} = \text{Fe}$ , und in der Gruppe des *Magnet-eisensteines* (I. A. 1), wo  $\text{Fe}_2 \text{Ti} = \text{FeFe}$  ist. Man kann ferner hierher rechnen den *Kobalt-* und den *Zinnkie* (ebenfalls I. A. 1):



wo  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{Co}}$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$ , da Sn dem Ti isomorph ist, =  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$  oder  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Co}}$ . In allen diesen Fällen wird  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$  oder  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{R}}\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}$  oder  $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}$ . Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die Oxyde und Sulfurete der Form  $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}$  als Salze, z. B. als neutrales eisensaures Eisenoxydul, angesehen werden müssen, und die spinellartigen Verbindungen nicht sowohl  $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}_2$ , als  $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}_2 \overset{\cdot\cdot}{\text{R}}$ , d. h. basische eisensaure Salze sind.

#### 4. Die Thonerde.

Die Thonerde steht, wie das Wasser, an der Grenze der gewöhnlich als Säuren oder als Basen bezeichneten Körper und gehört bald dieser, bald jener Classe an. Gewöhnlich ist sie basisch; 1 M. G. Al entspricht in ihren Salzen 3 M. G. B und ist ihnen in einigen Fällen sogar isomorph.

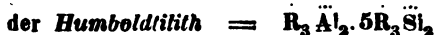


Minder zuverlässig sind:



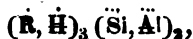
3) Der *Turmalin* scheint eine Verbindung von  $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$  in veränderlichen Verhältnissen zu enthalten.

Als elektro-negativer Bestandtheil ist die Thonerde



isomorph, was auf Isomorphie von  $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}_3 \overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$  führen würde, wenn die chemischen Formeln ganz zuverlässig wären.

3) Der *Harmotom* und der *Thomsonit* (IV. A. 7) und wahrscheinlich auch der *Desmin* (IV. A. 6) sind isomorphe Verbindungen von:



wo R und H, Si und Al zwar nicht in jedem Verhältnisse,



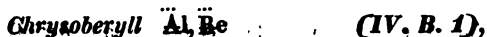
aber doch in mehreren Verhältnissen isomorphe Verbindungen eingehen.

4) Der *Amphibol* (V. B. 1) ist  $R_4(\ddot{S}i, \ddot{A}l)_3 = R_3(\ddot{S}i, \ddot{A}l)_2, R\ddot{S}i$ , wie ich in der Abhandlung selbst bewiesen zu haben glaube.

Vielleicht kann auch im *Pyroxen*  $\ddot{A}l$  einen Theil des  $\ddot{S}i$  vertreten, oder vielmehr dem Amphibol und Pyroxen sind dem  $R_3\ddot{S}i_2$  isomorphe  $R_3\ddot{A}l_2$  beigemengt. Wenn diese Isomorphie noch durch zahlreichere Beispiele bestätigt sein wird, so hat man:



Als *salinische Thonerde* könnte man ansehen:



Eine ähnliche Stellung, bald elektro-positiv, bald -negativ, müßte auch die *Boraxsäure*  $\ddot{B}$  einnehmen, da sie bald das  $\ddot{A}l$  im *Datolith* (V. C. 5), bald das  $\ddot{S}i$  im *Turmalin* (III. B. 9) zu vertreten scheint.

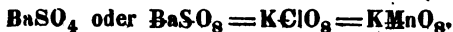
#### 5. Baryum, Kalium, Natrium oder Silber.

Es sind isomorph:

1) *Baryt* (IV. B. 6),

übermangan- und überchlorsaures Kali  $K(\ddot{M}n; \ddot{C}l)$ ,

also, da man die Art der Vertheilung des Sauerstoffes zwischen der Säure und den Basen nicht als bekannt voraussetzen darf:



2) *Schwefelsaures Silber oder Natron*  $(Na; Ag)\ddot{S}$  (IV. D. 3),

übermangansaure Baryterde  $Ba\ddot{M}n$ ,

also  $AgSO_4$  oder  $AgSO_3 = NaSO_3 = BaMnO_3$ .

Diese Beispiele stimmen mit einander vollkommen überein, und da  $Mn = \ddot{S}$ , also wahrscheinlich auch in dieser Verbindung  $Mn = \ddot{S}$ , so entsprechen einander:

in 1) 1713,76 Baryum 489,92 Kalium,

in 2) 581,80 Natrium 586,88 Baryum.

In anderen Krystallen ist bekanntlich:

556,88 Baryum = 489,92 Kalium = 290,90 Natrium,

also eine Veränderung des relativen Mischungsgewichtes wie

bei dem Kupfer und Silber. Diese überchlor- und übermangansäuren Salze sind daher vielleicht anzusehen als schwefelsäure, in denen 2 M. G. Baryum durch 1 M. G. Kalium, oder 2 M. G. Silber durch 1 M. G. Baryum ersetzt sind.

### 6. Kohlenstoff.

Zwischen *Kohlenstoff* und *Stickstoff* findet sich eine Isomorphie in den zwei Gattungen:

*Kalkspath* (III. B. 6) und *Arragonit* (IV. C. 3)  $\text{CaC}$ ,

*Salpeter*  $\text{K}\overset{\text{III}}{\text{N}}$ ,

also  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaCO}_3 = \text{KNO}_3$ . Die zweimalige Wiederkehr dieser Isomorphie in gut beobachteten Salzen setzt eine innere Verwandtschaft dieser Salze ausser Zweifel, und diese besteht wahrscheinlich in  $\text{N} = \text{C}$  nach ihren gewöhnlichen Mischungsgewichten.

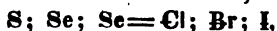
Diese Isomorphie ist für die sogenannten *organischen Körper* und ihre Verbindungen zu Salzen von grosser Wichtigkeit. Unter diesen Körpern finden sich sowohl bei den stickstofffreien als den stickstoffhaltigen viele Uebereinstimmungen der Form, denen dem Anscheine nach keine Uebereinstimmung in der Zusammensetzung entspricht. Die interessantesten Beispiele in der Tabelle sind in den Gattungen (IV. A. 2), in der das *schwefelsäure* und das *melithsäure Ammoniak*  $\text{NH}_4\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_3$ , und (IV. B. 5), wo das *säure weinsäure*, *säure äpfelsäure* und das *kleesäure Ammoniak* vereinigt sind. Ich will bei diesen Isomorphien nicht verweilen, weil wir wahrscheinlich von dieser an schönen Krystallen so reichen Körpergruppe in Kurzem viele genaue Messungen erlangen werden, und weil die Formeln, die man jetzt aufstellen müsste, bei der geringen Anzahl von Beispielen, durch die man sie unterstützen könnte, zu ungewöhnlich erscheinen würden. Aber man darf bei diesen und ähnlichen Isomorphien nicht vergessen, dass gerade die am gewöhnlichsten vorkommende und am seltensten ausbleibende Isomorphie, nämlich die von  $\text{NH}_4$  und K, von Allen, die man kennt, die seltsamste ist und sich bisher jeder genügenden Erklärung entzogen hat.

## 7. Chlor, Schwefel und Sauerstoff.

Der Schwefel steht in der Mitte zwischen Sauerstoff und Chlor. Er ist, wie dieser, der elektro-positive Bestandtheil kräftiger Säuren und kann, wie jener, zu dem elektro-negativen Bestandtheil salzähnlicher Verbindungen werden, die in der Regel fester sind und in ihren Eigenschaften den eigentlichen Sauerstoffsalzen näher stehen, als es bei den entsprechenden Chlorverbindungen der Fall ist. Wenn die Theorie zwischen einer Säure und Basis, an sich selbst betrachtet, keinen wesentlichen Unterschied findet, und die Grenze derselben sogar für die Darstellung, wo man dazu genöthigt wird, nur schwer gezogen werden kann, so ist dieses natürlich in noch höherem Grade bei den Salzen der Fall. Denn was ist ein Salz? Man ist allmählig dahin gekommen, demjenigen Körper, in dem sich der Charakter eines Salzes am entschiedensten auszudrücken schien, von dem die Benennung herrührte, den Namen eines Salzes abzusprechen, und dagegen den Augit und das Fahlerz zu den Salzen zu zählen, und *neutral* sogar solche Körper zu nennen, welche die entschiedensten sauren oder basischen Reactionen zeigen. Ein Streit, ob z. B. die Doppelchloride oder die Cyanide (I. D. 1) Salze sind oder nicht, ist in der Praxis ganz ohne Bedeutung und in der Theorie ein Irrthum. Denn die Körper, selbst wenn man sich auf die noch unzersetzten beschränken will, bilden in jeder ihrer Eigenschaften eine Reihe, deren Glieder zwar hin und wieder einander so nahe stehen, dass man sie zu einer Gruppe vereinigen kann, z. B. Chlor und Fluor, Gold und Silber, aber nirgends so nahe, dass man zwischen ihnen und den angrenzenden Stoffen einen Unterschied annehmen könnte, den man mit grösserem Rechte wesentlich nennen dürfte als den zwischen den Stoffen einer Gruppe. Diess bestätigt sich auch bei den Krystallformen.

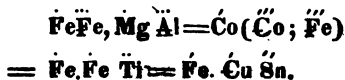
Zwischen dem Schwefel und dem Chlor sind mehrere, theils mittelbare, theils unmittelbare Isomorphien vorhanden. Sie werden durch das beiden sonst sehr fern stehende Mangan vermittelt, indem  $\overset{\text{K}}{\text{S}} = \overset{\text{K}}{\text{Mn}}$  (IV. A. 2) und dann wieder  $\overset{\text{Mn}}{\text{S}} = \overset{\text{Cl}}{\text{S}}$  (IV. B. 6); also  $\text{Mn} = \text{Cl}$ . Unmittelbare Isomorphien finden sich nur unter den tesseraleen Krystallen (I. A. 1), wo eine grosse Anzahl von  $\text{RCl}$ ;  $\text{RBr}$ ;  $\text{RI} = \text{RS}$ ;  $\text{RSe}$ ;  $\text{RTe}$  wird.

Dass jene auf  $S = Mn = Cl$  führen, diese dagegen auf:



wird nach den vielen Beispielen, die ich über die Veränderung der Mischungsgewichte an anderen Körpern angeführt habe, nicht mehr befremden.

Zwischen *Chlor* und *Sauerstoff* findet sich bis jetzt keine einzige zuverlässige Isomorphie. Dagegen finden sich einige zwischen *Schwefel* und *Sauerstoff*, die zwar nur der tesseralen Classe (I. A. I) angehören, aber dennoch nicht ohne Interesse sind, nämlich:



Die Anzahl der Beispiele wird sich unstreitig vermehren, wenn man eine grössere Anzahl der oft sehr gut krystallisirenden Schwefelsalze gemessen haben wird.

### 8. Vertretung und Substitution.

Der Begriff der *Vertretung* ist so alt wie die wissenschaftliche Chemie selbst. Der alte Satz über die wechselseitige Zersetzung neutraler Salze, die Regel, nach welcher die Säure oder die Basis in jedem neutralen Salze durch eine gewisse, für alle Verbindungen gleiche Quantität einer andern Säure oder Basis ersetzt werden kann, die Verbindung der Gase nach ihrem Volumen, endlich die ganze Proportionslehre selbst — sind nichts als m. o. w. ausgedehnte Anwendungen des Gesetzes, nach welchem alle chemischen Verbindungen aus einander abgeleitet werden können, wenn einer oder mehrere ihrer Bestandtheile durch gleiche Aequivalente eines andern Stoffes vertreten werden. Soll jedoch der Ausdruck *Vertretung* in seinem Begriffe nicht mit dem der festen Proportionen zusammenfallen und dadurch überflüssig werden, so muss man ihm enger Grenzen setzen und ihn etwa auf die Fälle beschränken, wo der durch die Vertretung entstandene neue Körper dem frühern *ähnlich* wird. In diesem Sinne spricht man seit länger Zeit von einem dem Oxyd oder Oxydul entsprechenden Sulfuret oder Chloret, wo O durch gleiche Mischungsgewichte S oder Cl ersetzt wird; in diesem Sinne hat man in neuester Zeit eine *Substitution* des Cl für H in vielen sogenannten orga-

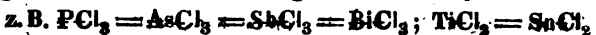
nischen Verbindungen nachgewiesen, und diese Vertretung ist es auch, welche jetzt, nachdem man die Wirkung auf Pflanzenfarben u. dergl. nicht mehr für wesentliche Eigenschaften hält, der *Sättigung* zu Grunde liegt, indem hier z. B. K durch Na, Zn, Ag und selbst H, oder K<sub>3</sub> durch Al, Fe vertreten werden können. Aber *Aehnlichkeit* der Eigenschaften ist bei der Mannigfaltigkeit derselben etwas vag; es ist daher besser, gewisse Eigenschaften hervorzuhoben, die sich messen lassen, und wo möglich solche, die bei verschiedenen Körpern nicht bloß ähnlich, sondern einander gleich sind.

Dahin gehören von den bis jetzt genauer untersuchten Eigenschaften nur zwei, das *Mischungs-Volumen* des Stoffes als *Gas* und die *Krystallform*. Beide werden zwar in zwei Körpern nicht vollkommen gleich, weil secundäre Ursachen bald den Ausdehnungs-Coefficienten der Gase ändern und ungleichförmig machen, bald, mit Ausnahme der tesseralen Krystalle, die Gleichheit der Winkel verhindern, oder, wenn sie bei einer gewissen Temperatur stattfinden sollte, wieder aufheben; aber diese Abweichungen können gegen die quantitativ nachzuweisende Uebereinstimmung als verschwindend angesehen werden. — Das *Mischungs-Volumen* der Körper im festen oder flüssigen Zustande und die *Mischungs-Wärme* (s. oben S. 265) geben ungleich grössere Abweichungen.

Eine Vertretung im engeren Sinne findet statt, wenn von zwei Verbindungen, die sich nur durch *einen* Bestandtheil unterscheiden, erstens die Krystallformen *einer* Gattung angehören, dieses ist Isomorphie, und zweitens die Mischungs-Volumina ihrer Dämpfe gleich sind. Diese Art von Vertretung mag *Substitution* heissen. Diesen Ausdruck hat Dumas in neuerer Zeit für die vielen, besonders unter den C, H, O Verbindungen aufgefundenen Vertretungen von H durch Cl, I, Br eingeführt, wenn die Condensation im Gase entweder unverändert gefunden wurde, oder, im Falle das Gas nicht gewogen werden konnte, doch in der Regel aus genügenden Gründen als unverändert angesehen werden durfte. Der Missbrauch, den einige Chemiker mit dem Ausdrucke Substitution getrieben haben, indem sie ihm eine Ausdehnung gaben, wodurch er beinahe mit festen Proportionen zusammenfiel, hebt die Wichtigkeit jener Beobachtungen nicht auf.

Ich kann auch nicht die Ansicht theilen, als wenn die Substitution das in der organischen Natur sei, was die Isomorphie in der unorganischen ist, denn es giebt keinen wesentlichen Unterschied zwischen organischen und unorganischen Gasen oder Krystallen, und wenn einmal eine N, C, H, O Verbindung vollkommen fest, also ein Krystall, oder vollkommen gasig, ja selbst ganz flüssig geworden ist, so gehorcht sie in allen Punkten denselben Gesetzen wie Wasser, Ammoniak, Kohlen- und Salpetersäure, die man aus dem Gips, dem Kalkspath, oder vermittelst der Elektrizität aus den Bestandtheilen der Atmosphäre erlangt hat.

Ferner ist unter den Körpern organischen Ursprungs die Isomorphie eine sehr gewöhnliche Erscheinung, ja, wegen des geringen Einflusses, den ein Mischungsgewicht hat, wo ihrer so viele sich vereinigen, ist sie verhältnissmässig noch häufiger. Die Substitution, die freilich, was Cl und H betrifft, bis jetzt öfter an denjenigen Körpern beobachtet ist, in deren Zusammensetzung das H unoxydirt und oft in mehreren Mischungsgewichten eintritt, als in den sogenannten unorganischen, wo es meistens als Wasser vorkommt, ist doch auch hier, z. B. in SH, SCl, PH<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub> u. a. m. häufig, und analoge Verbindungen bei andern Körpern gehören, auch abgesehen von den fast niemals ausbleibenden Vertretungen von Cl durch Br und I, zu den gewöhnlichsten Erscheinungen:



Substitution und Isomorphie beruhen auf zwei von einander ganz unabhängigen Principien; aber schon aus den wenigen von mir mitgetheilten Beispielen geht hervor, dass ihre Resultate nicht selten mit einander übereinstimmen, z. B. As und Sb; Ti und Sn; S, Se und Te; Cl, I und Br selbst sind zugleich einander isomorph und substituierend. Auch für Cl und H ist ein Beispiel vorhanden, zwar nicht im Oxamethan, wenn die Beobachtungen an ihm richtig sind (IV. U. 2 u. 4), aber doch im Isatin (IV. D. 1); ihre Anzahl wird sich indessen unstreitig sehr vermehren, und es ist wahrscheinlich, dass, wo beide Erscheinungen beobachtet werden können und bei dem Verdampfen kein Uebergang in einen isomeren Zustand stattfindet, überall, wo Isomorphie, auch die Substitution vorhanden ist,

wenn auch nicht umgekehrt die Substitution stets von der Isomorphie begleitet werden sollte.

Es giebt noch zwei andere hierher gehörige Erscheinungen, die sich messen lassen, nämlich die Quantität der *Wärme* und die Quantität der sich ausgleichenden (strömenden) *Elektricität*, welche bei Verbindungen oder Trennungen von Körpern frei oder gebunden wird. Man hat kaum angefangen, sie zu bestimmen, und die Messungsmethoden, mit Ausnahme der von Gauss und Weber vorgeschlagenen, sind noch sehr unvollkommen; aber beide versprechen die wichtigsten Resultate und werden, in Verbindung mit der Substitution und der Isomorphie, dahin wirken, dass die Isölrung, in welcher auf dem Gebiete der Empirie die verschiedenen Naturkräfte noch zu verharren scheinen, allmählig verschwindet, und die Einheit in den Gesetzen der unorganischen Natur nicht nur geahnt, sondern auch erkannt wird.

### 9. Dimorphie.

Am Schlusse der Abhandlung befindet sich ein Verzeichnis der chemischen Formeln, in welchem man auch die bisher bekannten Beispiele von Dimorphie sogleich erkennen kann. Sie kommt bei allen Körperclassen vor. Unter den unzersetzten Körpern findet sie sich bei der *Kohle*, dem *Schwefel*, wahrscheinlich dem *Iridium* und vielleicht auch bei dem *Zink* und dem *Zinn*; sie findet sich in einer beträchtlichen Anzahl von *binären Verbindungen* und in allen Arten von Salzen. Bis jetzt ist von der überwiegenden Mehrzahl der Körper nur *eine* Krystallform bekannt und die Dimorphie also nur Ausnahme, denn die Hauptursache der Isomerie, die Wärme, welche bei einer gewissen Höhe den Uebergang in die andere Form verursacht, bringt bei den meisten Körpern, die in den Laboratorien bereitet werden und Wasser und andere flüchtige Stoffe enthalten, eine Zersetzung hervor. Bei diesen und ähnlichen Körpern darf man also keine Isomorphie erwarten; und wenn man sie in einigen Fällen dennoch erlangt hat, es für einen glücklichen Zufall halten. Unter günstigeren Umständen für die Wahrnehmung der Isomorphie befinden sich dagegen *die* Stoffe, welche man ein grosses Temperatur-Intervall hindurch in derselben Zusammensetzung erlangen kann, z. B. mehrere Oxyde, Chlor- und

Schwefelverbindungen und viele Salze. Unter diesen ist die Isomerie daher verhältnissmässig häufig und lässt sich sogar auch dann in vielen Fällen beobachten, wenn man die Formen selbst nicht messen kann. Zuweilen erkennt man die Verschiedenheit der Krystallformen schon am Mikroskope. Aber auch, wenn dieses der Fall nicht ist, der Körper aber bei einer bestimmten Temperatur locker wird, oder zerfällt, oder seine Farbe plötzlich verändert, was bekanntlich gar nicht seltene Erscheinungen sind, so darf man mit Gewissheit annehmen, dass man nicht blos ein Product der ungleichförmigen Ausdehnung der Theile, oder eine rein chemische Wirkung vor Augen habe, sondern eine Umwandlung des Körpers selbst.

Man hat mehrere solcher Zustände, in denen ein Körper von gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften hat, zwar für isomer gehalten, aber nicht für dimorph, weil er in dem einen Zustande keine Krystallform habe, sondern amorph sei. In vielen Fällen ist es allerdings unmöglich, eine Krystallform zu erkennen. Chemische Präparate werden sehr oft als ein so feiner Staub gebildet, dass sich mit dem schärfsten Mikroskope keine Krystallform erkennen lässt, obgleich eine kleine Abänderung des Processes, ein anderer Grad der Verdünnung, ein längeres Verharren in etwas höherer Temperatur hinreicht, um die Form kenntlich zu machen. Wird nun eine solche Staubmasse durch eine sehr geringe Quantität einer Flüssigkeit oder eines die Flüssigkeit leicht aufsaugenden Körpers, oder durch blossen Druck oder Wärme zu einer Masse vereinigt, so ist diese dem Anscheine nach homogen und vollkommen unkrystallinisch. Niemand zweifelt an der krystallinischen Structur einer Platin-, Silber-, Gold- oder Kupferplatte, die auf galvanischem Wege oder durch Zusammendrücken des feinen metallischen Pulvers gebildet ist; man hat aber eben so wenig Grund, an dem krystallinischen Gefüge des gebrannten Thones zu zweifeln. Die Schwefeltropfen und viele Metallbäder, in denen man im Momente der Erstarrung die Krystallfäden deutlich sieht, zeigen, so wie sie ganz erstarrt sind, keine Spur mehr von den Krystallen, in die sie sich verwandelt haben, so wenig wie man in dem durch die Prozesse des Schmiedens in seinem Gefüge veränderten körnigen Eisen noch Anzeigen von Krystallfäden sehen kann.



Eine Hauptursache der Abwesenheit deutlicher Krystallformen liegt in der Umwandlung, welche viele Körper schon an der Luft erleiden, sei es durch chemische Zersetzung oder bloß durch eine Isomerie. Es ist z. B. unmöglich, den Zucker durch Abdampfen eines Tröpfchens seiner Lösung in Krystallen zu erhalten, weil er sich theilweise zersetzt und der noch unzersetzte Rohrzucker durch die beigemengten weichen Theile des Schleimzuckers verhindert wird, sich zu kenntlichen Krystallen zu vereinigen, so wie man auch im Talg und Wachs keine Spur von Krystallen wahrnimmt, obgleich sie bloß ein Aggregat feiner Krystalle sind, von denen sich die schwerer schmelzbaren sogar mechanisch abscheiden lassen. Diese Ursachen sind namentlich bei Verbindungen von C, H, O sehr häufig, da sie bekanntlich leicht zersetzbar sind und bei der geringen Verschiedenheit des spec. Gewichtes und der Schmelzbarkeit in den das Gemenge bildenden Stoffen schon ein geringer Anfang des Zersetzungsprocesses hinreicht, um jede deutliche Krystallisation zu verhindern.

Noch gewöhnlicher als die *unmittelbare* Dimorphie, wo Körper von ungleicher Form eine gleiche Zusammensetzung haben, ist die *mittelbare Dimorphie*, wo Körper, bei denen man ihrer Zusammensetzung nach eine Isomorphie erwarten sollte, verschiedene Krystallformen haben. Wollte man annehmen, und es ist kein Grund vorhanden, es zu unterlassen; dass, wenn *A* dem Körper *B* isomorph ist, und *B* dem *C*, und *C* dem *D*, auch der Körper *A* die Form annehmen könne, die *C* und *D* haben, so würden z. B. die unzersetzten Körper mit wenigen Ausnahmen sämmtlich für mittelbar isomorph angesehen werden und unter gewissen Umständen die Formen folgender Gattungen annehmen können:  
**I. A. 1; I. B. 1; I. B. 2; III. A. 4; III. B. 2; IV. D. 2; V. B. 4.**

Ein ähnlicher Reichthum an Formen würde den wasserfreien Chloriden, den Sulfureten, den RC, RS u. s. w. zukommen, und man würde vielleicht nicht übertreiben, wenn man behauptete, es könne ein Körper von jeder quantitativen Zusammensetzung in einer jeden Ordnung krystallisiren.

## XLIX.

*Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase.*

Von

REGNAULT.

*Zweiter Bericht.**(Compt. rend. Avril 1842. p. 595.)*

In meiner ersten Arbeit beschäftigte ich mich mit der Bestimmung des Ausdehnungs-Coefficienten der Luft und einiger anderer Gase zwischen den festen Punkten des Thermometers und, unter verschiedenem, jedoch vom atmosphärischen wenig abweichendem Drucke. In diesem zweiten Berichte will ich

1) die Ausdehnung der Gase zwischen denselben Temperaturgrenzen, aber unter sehr verschiedenem Drucke untersuchen, und

2) die Ausdehnung der Luft bei hohen Temperaturen verfolgen, diese Temperaturen mit dem Quecksilber-Thermometer messen und also, mit anderen Worten, eine Vergleichung des Luft- und Quecksilber-Thermometers anstellen.

*Erster Theil. Ausdehnung der Gase unter verschiedenem Drucke!*

Die Physiker nehmen im Allgemeinen an, dass die Ausdehnung der Gase innerhalb derselben Temperaturgrenzen constant sei, mag der Druck, dem diese Gase unterworfen sind, sein, welcher er wolle, und dass mithin die Ausdehnung von der ursprünglichen Dichtigkeit des Gases unabhängig sei; aber es ist schwer, entscheidende Versuche anzuführen, auf welche dieses Gesetz gegründet wäre. Mehrere Beobachter haben, da sie für den Ausdehnungs-Coefficienten der Luft unter dem verschiedenen barometrischen Drucke denselben Werth fanden, daraus geschlossen, dass der Ausdehnungs-Coefficient der Gase unter jedem Drucke derselbe bleibe. Aber die Veränderungen des barometrischen Druckes einer einzigen Localität finden zwischen zu engen Grenzen statt, als dass es gestattet sein dürfte, aus dieser Beobachtung eine so allgemeine Folgerung zu machen. Dieselbe beweiset bloß, dass für so schwache Veränderungen des Druckes die Veränderungen des Ausdehnungs-Coefficienten unmerklich sind.

## 288 Regnault, üb. die Ausdehnung der Gase.

Humphry Davy ist der einzige Physiker, der die Ausdehnung der Gase bei sehr verschiedenem Drucke untersucht hat (*Philos. transact. 1823. T. II. p. 204*). Er giebt an, dass er dieselbe Ausdehnung bei Luft von den Dichtigkeiten  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ , 1 und 2 gefunden habe, aber die Untersuchungen sind nicht genau genug angestellt, als dass man die Resultate als scharf genug betrachten könnte.

Ich habe Versuche theils unter einem viel schwächern, theils unter einem viel höhern als dem atmosphärischen Drucke angestellt.

Sie haben folgende Resultate geliefert:

Druck b. 0°.	Druck b. 100°.	Dichtigkeit b. 0° u. 760 Mm. Druck der Luft, bei 0° zu 1 angenommen.	1 + 100 α.
Mm. 109,72	Mm. 149,31	0,1444	1,36482
174,36	237,17	0,2294	1,36513
266,06	395,07	0,3501	1,36542
374,67	510,35	0,4930	1,36587
375,23	510,97	0,4937	1,36572
760,00	.....	1,0000	1,3665
1678,40	2286,09	2,2084	1,36760
1692,53	2306,23	2,2270	1,36800
2144,18	2924,04	2,8213	1,36894
3655,56	4992,09	4,8100	1,37091

Die dritte Columne, der Tabelle enthält die Dichtigkeiten der Gase bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Man sieht, dass diese Dichtigkeiten von 0,1444—4,8100 variirten, d. h. von 1—33,3, und für eine so beträchtliche Verschiedenheit in der Dichtigkeit wechselte der Ausdehnungs-Coefficient nur von 0,3648—0,3709.

Die vorstehenden Versuche zeigen folglich, dass das von den Physikern angenommene Gesetz, nämlich, dass sich die Luft um denselben Bruchtheil seines Volumens bei 0°, ohne dass die Dichtigkeit dabei in Betracht kommt, ausdehnt, nicht genau ist. Die Luft dehnt sich zwischen denselben Temperatorgrenzen um Quantitäten aus, welche um so beträchtlicher sind, je höher der Druck ist, oder, mit anderen Worten, je näher ihre Molecüle einander liegen.

Kurz, meine Versuche bestätigen nicht die beiden Grundgesetze

der Theorie luftförmiger Körper, welche die Physiker bisher annahmen, nämlich:

1) dass alle Gase innerhalb derselben Temperaturgrenzen sich um dieselbe Grösse ausdehnen;

2) dass die Ausdehnung eines Gases innerhalb derselben Temperaturgrenzen von der ersten Dichtigkeit des Gases unabhängig sei.

Muss man aber hieraus schliessen, dass für die Zukunft diese Gesetze aus der Wissenschaft verbannt bleiben müssen? Ich denke nicht. Ich bin der Ansicht, dass diese Gesetze, so wie alle anderen, die man bei den Gasen aufgefunden hat, das Gesetz von den Volumen u. s. w., als wahr bis zu einer bestimmten Grenze betrachtet werden dürfen, d. h., dass sie um so sicherer den Resultaten der Beobachtung genügen werden, je verdünnter der Zustand ist, in welchem man das Gas anwendet.

Diese Gesetze finden ihre Anwendung bei einem vollkommen gasförmigen Zustande, welchem die von der Natur und dargebotenen Gase mehr oder minder nahe stehen, und zwar je nach ihrer chemischen Beschaffenheit, je nach der Temperatur, bei welcher man sie beobachtet und welche mehr oder minder den Punkten angenähert sein kann, bei denen eine Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, endlich je nach dem grössern oder geringern Drucke, dem sie unterworfen sind.

*Zweiter Abth. Von der Vergleichung des Luft-Thermometers mit dem Quecksilber-Thermometer.*

Die von Dulong und Petit gegebene Tabelle für Vergleichung des Ganges im Luft- und Quecksilber-Thermometer ist nicht mehr zulässig, weil sie nach einem ungenauen Ausdehnungs-Coefficienten berechnet worden ist. Man kann auf den ersten Anblick meinen, es sei nichts zu thun, als ihre Resultate der von einem veränderten Coefficienten abhängigen Correction zu unterwerfen, und es würde in der That sich so verhalten, wenn diese ausgezeichneten Physiker uns alle Angaben ihrer Versuche hinterlassen hätten. Leider findet man in ihrem Berichte nur die folgende Tabelle, welche einige Zahlen enthält, die nach einer aus ihren Versuchen berechneten Interpolationsformel bestimmt, aber durchaus ungenügend sind.

## 290 Regnault, üb. die Ausdehnung der Gase.

Temperaturen nach dem Quecksilber-Thermometer.	Volumina, einer gleichen Luftmasse entsprechende	Temperaturen nach dem Luft-Thermometer, mit Correction d. Ausdehnung des Glases.
-36°	0,8650	→ 36°
0	1,0000	0
100	1,3750	100
150	1,5576	148,70
200	1,7389	197,05
250	1,9189	245,68
300	2,0976	298,70
360	2,3125	350,00

Neue Versuche sind nothwendig, um die Frage zu entscheiden.

Ich habe in meinem ersten Berichte (*Ann. de Chim. IV. p. 57. 58*) gezeigt, dass die Ausdehnung des schwefligsauren Gases sehr rasch mit dem Drucke wuchs, selbst noch in der Nähe des gewöhnlichen Barometerdruckes. Ein Versuch mit Kohlensäure machte diese vermehrte Ausdehnung bei erhöhtem Drucke noch merklicher. Es schien mir interessant, dieses Studium an der Kohlensäure unter Druck von mehreren Atmosphären zu verfolgen. Die erhaltenen Resultate finden sich in folgender Tabelle.

Druck bei 0°.	Druck b. 100°.	Dichtigkeit des Gases bei 0°.	1 + 100α.
Mm.	Mm.		
758,47	1034,54	1,0000	1,36856
901,09	1230,37	1,1879	1,36948
1742,37	2387,72	2,2276	1,37523
3589,07	4959,03	4,7318	1,38598.

Man sieht, dass die Ausdehnung des Kohlensäuregases viel rascher mit dem Drucke wächst, als die der atmosphärischen Luft. Es ist wichtig, zu bemerken, dass in allen diesen Versuchen die Ausdehnung des Glases auf indirecte Weise bestimmt worden ist; wir messen die Zunahme der elastischen Kraft, welche das Gas, wenn es auf ein constantes Volumen eingezwängt ist, durch wirkliche Temperaturerhöhung erleidet, auf directem Wege und schliessen daraus auf die Ausdehnung, indem wir uns auf das Mariotte'sche Gesetz stützen. Aber man kann einwenden, dass noch nicht nachgewiesen ist, dieses Gesetz sei absolut genau, und dass daher die bei den An-

dehnungen unter verschiedenem Drucke angegebenen Unterschieden davon herrühren können, dass das Mariotte'sche Gesetz nicht absolut wahr ist.

Dieser Einwurf aber scheint mir aus mehreren Gründen nicht von Gewicht. Dulong und Arago haben bei ihren schönen Versuchen nicht eine einzige constante Anomalie, selbst bei einem Drucke über 27 Atmosphären, gefunden, was wenigstens darthut, dass innerhalb einer Grenze von 1—27 Atmosphären Druck das Mariotte'sche Gesetz beinahe genau ist; daraus kann man schliessen, dass es bei Druckverschiedenheiten, die so klein sind wie die, welche wir bei unseren Versuchen an einem Gase zwischen 1—100° beobachten, im strengsten Sinne genau sein muss. Es ist klar, dass, wenn schon bei so geringen Druckverschiedenheiten eine merkliche Unregelmässigkeit stattfände, diese Anomalie sich sehr bestimmt bei grossen Druckverschiedenheiten in sorgfältig angestellten Versuchen herausstellen müsste.

In der Folge will ich noch zeigen, dass meine Versuche gerade unter den für die Genauigkeit des Mariotte'schen Gesetzes günstigsten Umständen vor sich gehen, denn es ist ja das bei 100° erhitzte, also von seinem Schmelzpunkte am weitesten entfernte Gas, welches dem grössten Drucke ausgesetzt wird.

Endlich wird es gut sein, zu bemerken, dass man bei den vergleichenden Versuchen über die Compressibilität verschiedener Gase bei gleichem Drucke erkannt hat, dass die Gase, welche dem Mariotte'schen Gesetze nicht folgen, eine grössere Volumenverminderung zeigen, als nach diesem Gesetze stattfinden darf. Demnach müsste bei meinen Versuchen, wenn man die durch den wirklichen Temperaturunterschied in den Molecularkräften vorgegangenen Veränderungen vernachlässigt, das Volumen des Gases bei 100° kleiner sein als das, welches unmittelbar aus dem Mariotte'schen Gesetze folgt, so dass die Unregelmässigkeit in dem Mariotte'schen Gesetze dahin gehen würde, dass sich mit der Steigerung des Druckes der Ausdehnungs-Coefficient verminderte, statt sich zu vergrössern, wie wir es bei unseren Versuchen finden.

Und jedoch diesen Einwurf unbeantwortet zu lassen, so habe ich noch einen Versuch gemacht, in dem das Gas un-

ter demselben Drucke bei  $0^{\circ}$  und bei  $100^{\circ}$  bleibt und bei denen man unmittelbar die das Volumen betreffende Veränderung misst; diese Versuche sind aber jetzt noch nicht vollständig genug, um schon ihre Resultate mitzutheilen.

Meine Versuche zeigen, dass das Luft-Thermometer fast genau zwischen  $0$  und  $100^{\circ}$  mit dem Quecksilber-Thermometer übereinstimmt, was zur Bestätigung der alten Beobachtungen von Gay-Lussac dient; dennoch ist es zweckmäßig, zu bemerken, dass das Luft-Thermometer in meinen Versuchen auf der Mitte der Scala fast beständig um  $0,2^{\circ}$  hinter dem Quecksilber-Thermometer zurück war, was anzudeuten scheint, dass wirklich ein kleiner Unterschied in dem Gange der beiden Thermometer zwischen den festen Punkten stattfindet; aber dieser Unterschied ist zu klein, als dass man nöthig hätte, auf ihn Rücksicht zu nehmen; ausserdem fällt er innerhalb der Grenzen der Ungewissheit, welche von der Verrückung des Nullpunktes im Quecksilber-Thermometer abhängt.

Oberhalb  $100^{\circ}$  geht das Quecksilber-Thermometer merklich übereinstimmend mit dem Luft-Thermometer, bis ungefähr zu der Temperatur von  $250^{\circ}$ ; von diesem Punkte an gewinnt das Quecksilber-Thermometer einen Vorsprung über das Luft-Thermometer. Bei  $300^{\circ}$  beträgt der Unterschied ungefähr  $1^{\circ}$ , bei  $325^{\circ}$  erhebt er sich zu  $1,75^{\circ}$ , endlich bei  $350^{\circ}$  findet sich ungefähr ein Unterschied von  $3^{\circ}$  zwischen der vom Luft-Thermometer und der vom Quecksilber-Thermometer angegebenen Temperatur.

Es ist wichtig, zu bemerken, dass die vorstehenden Resultate nur für den vergleichenden Gang eines Luft-Thermometers mit Correction für die Ausdehnung des Glases und eines Quecksilber-Thermometers aus Glasröhren unserer französischen Fabriken, oder mit einem Worte, für dieselben Thermometer gültig ist, die zu meinen Versuchen gedient haben. Die Correctionstabellen könnten sehr verschieden sein, wenn die Quecksilber-Thermometer aus Glas von verschiedener Beschaffenheit angefertigt sind.

Man nimmt gemeinlich an, dass zwei Quecksilber-Thermometer, welche für den Nullpunkt und Fixpunkt übereinstimmen, auch für alle andern Punkte der Scala zusammen treffen; nichts aber ist weniger richtig als diese Annahme; es können Differenzen von mehreren Graden in den hohen Tem-

peraturen eintreten, wenn die beiden Thermometer nicht aus Glas von ganz derselben Beschaffenheit gefertigt sind.

Um diesen verschiedenen Gang ganz deutlich zu machen, habe ich Versuche mit drei Quecksilber-Thermometern gemacht, welche bestanden: das erste aus einer kleinen, an eine Thermometerröhre angeschmolzenen Glaskugel, das zweite aus einer an eine Thermometerröhre angeblasenen Kugel von gewöhnlichem Glase, das dritte aus einer Krystallkugel, die an eine Thermometerröhre von Krystallglas angeblasen war. Die Kugeln hatten alle genau denselben Durchmesser, die Thermometerführten dasselbe Calber und dieselbe Länge. Sie wurden an einem kleinen messingenen Träger geheftet, der seinerseits in eine rechtwinklige, mit Oel gefüllte Waane gestellt war. Die Thermometer waren vorgängig von Luft und Feuchtigkeit wohl gereinigt, und man hatte Sorge getragen, durch einen genauen Versuch das Gewicht des Quecksilbers zu bestimmen, das von 0°—100° aus ihnen ausströmte. Ein dicker Kupferdraht an dem Messingträger gestattete die Umwendung des Apparates in dem Bade und machte es möglich, dass man jedem Thermometer alle erforderlichen Stellungen geben konnte, so dass man nicht behaupten kann, dass die angegebenen Unterschiede auf verschiedene Temperaturen hindeuteten, die etwa an den verschiedenen Punkten der Waane stattgefunden hätten. Das Oel wurde ausserdem mit Rührstäben beständig durchgeführt.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

I.	II.	III.	Unterschied
Röhre von gewöhnlichem Glase, zur Kugel ausgeblasen.	Kleine gewöhnliche Glaskugel.	Röhre von Krystall, zur Kugel ausgeblasen.	zwischen I u. III.
0°	0°	0°	0°
100	100	100	0
190,51	190,84	191,66	+1,15
246,68	247,09	249,36	+2,68
251,87	252,06	254,57	+2,70
279,08	279,31	282,50	+3,42
310,69	311,14	315,28	+4,59
333,72	333,76	340,07	+6,35

Die Thermometer I und II sind merklich übereinstimmend gegangen, doch hat No. II einen constanten kleinen Vorsprung gezeigt.



Das Thermometer No. III, aus einer Krystallkugel bestehend, zeigt dagegen einen viel raschern Gang als die beiden ersten. Bei 330° hat das Krystall-Thermometer mehr als 6° Vorsprung über das Thermometer von gewöhnlichem Glase. Daraus geht hervor, dass die verschiedenen Glassorten nicht bloß verschiedene Coefficienten absoluter Ausdehnung haben, sondern dass sie auch bei ihrer Ausdehnung verschiedenen Gesetzen folgen. Die Gläser, welche den kleinsten Ausdehnungs-Coefficienten haben, scheinen eine weniger beschleunigte Zunahme der Ausdehnung mit der Temperatur zu zeigen.

Daher wird es für die Zukunft zweckmäßig sein, dass die zu genauen comparativen Versuchen angewandten Quecksilber-Thermometer nicht bloß für die festen Punkte des Schmelz-, sondern auch für höhere Temperaturen verglichen seien. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmaassregel, so kann man beträchtliche Irrthümer begehen.

## L.

*Ueber die Zusammensetzung der Luft.*

Von

D U M A S.

*(Compt. rend. T. XIV. p. 379.)*

Die Academie wird mit Interesse die ersten Resultate der wichtigen Untersuchung aufnehmen, welcher auf ihr Ansuchen im Betreff einer Analyse der atmosphärischen Luft einige Chemiker eifrig sich widmeten.

Es waren verschiedene Punkte ausgewählt worden, man war übereingekommen, die Versuche an gewissen Tagen und unter gewissen meteorologischen Bedingungen auszuführen. Wir werden die Angaben, so wie sie uns übersendet wurden, mittheilen.

*Station Genf.* — Hr. v. Marnagnac, früher Schüler des polytechnischen Institutes, jetzt Prof. der Chemie zu Genf, hat, nachdem er sich ausführlich mit den zu Paris angewandten Methoden bekannt gemacht, in Genf Analysen angestellt, welche vollkommen mit denen von Paris eine genaue Vergleichung zulassen, denn er hat dieselben Apparate, wie wir, benutzt, und

für sämtliche Beobachtungen der Temperatur während des Wägens hat er Thermometer von D'Anger angewandt, welche den hundertsten Theil eines Grades angeben.

Er hat durch Anwendung der zu Paris gebräuchlichen Methoden folgende Zahlen gefunden:

Für 10000 Gewichtsth. Luft.

Den 14. Jan. 1849	2301 Sauerstoff,
den 18. — — —	2300 —
den 3. Febr. — —	2307 —
Mittlere Zahl,	2298.

Die mittlere Zahl zu Genf ist daher genau dieselbe wie die zu Paris.

Station Kopenhagen. — Ausserdem hat Hr. Levy, ein junger dänischer Chemiker, welcher einige Zeit in meinem Laboratorium zu Paris sich beschäftigt hat und nach Kopenhagen zurückgekehrt war, um daselbst den unseren entsprechende Luftanalysen anzustellen, uns in einigen Briefen, von denen wir einen Auszug mittheilen wollen, sehr merkwürdige Resultate übersandt.

Durch die Gefälligkeit des berühmten Physikers, des Hrn. Oerstedt, welcher sich viele Mühe gab, den Arbeiten Levy's die grösste Genauigkeit zu verleihen, fand letzterer, als er in Kopenhagen ankam, sehr empfindliche Wagen, Gewichte, die nöthigen meteorologischen Instrumente, die Luftpumpe und das Laboratorium des polytechnischen Institutes ganz zu seiner Disposition. Levy hatte von Paris aus gemessene Ballons und sehr empfindliche Thermometer mitgenommen.

Er hatte sich ferner in Paris mit ausgepumpten Kugeln, analog denen, wie wir sie nach dem Faulhorn geschickt hatten, versehen. Unterwegs musste er sie, mitten auf dem Meere, so weit wie möglich von der Küste entfernt, füllen und die Luft möglichst nahe an der Oberfläche des Meeres auffangen.

Einige Zeit lang befürchteten wir, dass Levy's Auftrag ungeachtet aller dieser Hilfsmittel, vollständig fruchtlos bleiben würde. Seine ersten Versuche hatten ihn abgeschreckt, weil er glaubte, alle diese Apparate einer sehr genauen Untersuchung unterwerfen zu müssen. Da fand er jedoch, dass zwei Reihen der zu seiner Disposition gestellten Gewichte, das Kilogramm und seine Unterabtheilung enthaltend, nicht richtig waren, was

sich bis auf einige Centigramme erstrecken konnte. Es mussten daher mit vieler Mühe Correctionstabeln angefertigt werden, und dann erst konnte man die Gewichte anwenden und die Versuche richtig ausführen.

Levy hat uns sehr bald darauf die ersten Resultate seiner Versuche zugeschickt und uns gezeigt, dass eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der vom festen Lande und der vom Meere genommenen Luft stattfindet.

Die Versuche Levy's besitzen einen hohen Grad von Interesse.

Levy konnte mehrere Reihen von Versuchen ausführen, wovon er uns sämtliche Details übersandte und welche wir in einer ausführlichen Abhandlung bekannt machen werden, die er nach seiner Rückkehr nach Paris herauszugeben beabsichtigt. Wir begnügen uns hier, nur die Resultate davon mitzutheilen.

*I. Analysen der zu Kopenhagen genommenen Luft, in dem Hofe des polytechnischen Institutes.*

		Auf 10000 Ge- wichtsth. Luft.
Den 17. Nov.	4 Uhr Abends, Schnee	2300 Sauerst.,
— 30. —	Mittags, bedeckt, Himmel	2305 —
— 12. Dec.	10 Uhr 30 M. Morg., heiterer Himmel	2296 —
— 15. — 19 — 30 —	Mittage, desgl.	2299 —
— 22. — 11 — 30 M.,	Schnee	2301 —

*II. Analysen der vom Meere genommenen Luft.*

Den 4. Aug.	8 Uhr	{ bei 57,56° nördl. Breite u.	2257 Sauerstoff,
30 M. Morgens		{ 8,22° östl. Länge v. Paris }	
den 3. Aug.	10 Uhr	{ bei 55,30° nördl. Breite u.	2258 —
45 M. Morgens		{ 5,30° östl. Länge v. Paris }	
den 2. Aug.	1 Uhr	{ bei 52,36° nördl. Breite u.	2259 —
Nachmittags		{ 0,58° östl. Länge v. Paris }	
den 3. Aug.	1 Uhr	{ bei 54,15° nördl. Breite u.	2256 —
15 M. Nachmitt.		{ 2,7° östl. Länge v. Paris }	

*III. Analysen der an der Küste genommenen Luft, bei See-  
wind, 35 Fuss über dem Meeresspiegel, am Schlosse Kronburg,  
12 Meilen von Kopenhagen.*

D. 18. Fbr.	9 U. 30 M. Morg., bewölkt. Him., NO. W.	2302 Sauerst.,
—	—	2301 —
—	—	2302 —

Die zu Kopenhagen genommene Luft ist daher dieselbe wie die zu Paris; die Luft des Meeres enthält weniger Sauerstoff, und der Unterschied ist so beträchtlich und so constant, dass er auf keinem Irrthume beruhen kann. Endlich scheint dieser Unterschied der Zusammensetzung sich auf einen der Oberfläche des Meeres benachbarten Luftstrich zu beschränken, da die an der Küste bei Seewind, 35 Fuss über dem Meeresspiegel genommene Luft dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die vom festen Lande. Die mittlere Zahl von drei der vorhergehenden Versuchsreihen ist:

zu Kopenhagen	2299,8
auf dem Meere	2257,5
an der Küste	2301,6.

Es steht zu hoffen, dass diese ersten Resultate sehr bald durch Analysen der Luft, welche auf Reisen von grosser Ausdehnung gesammelt ist, ferner geprüft werden.

## LI.

### Zusammensetzung der Luft.

Von

S T A S.

(Compt. rend. Acad. 1842. p. 570.)

Hr. Stas, Prof. an der Militärschule zu Brüssel, kündigt an, dass in 12 Luftanalysen, die er nach dem von der Academie empfohlenen Verfahren angestellt, er zu zwölf verschiedenen Zeiten Zahlen bekommen habe, die zwischen

230,4 }  
230,8 } Gewichtsth. Sauerstoff

auf 1000,0 Th. Luft geschwankt hätten. Zweimal aber hat sich die Zahl ohne eine merkliche Fehlerquelle auf

231,1

231,4

erheben.

So hat Hr. Stas die Luft zu Brüssel eben so zusammengesetzt gefunden wie zu Paris, Genf und Kopenhagen, und hat

die zu Paris gemachte Beobachtung bestätigt, dass plötzliche Veränderungen noch von Zeit zu Zeit ohne wahrnehmbare Ursachen die Zusammensetzung der Luft zonenweise zu modificiren scheinen.

## LI.

### Berichtigung der Proportionalzahl des Zinks:

Von

JACQUELAIN.

(Compt. rend. Mai 1842, p. 636.)

Die Bergwerke von Kieselzinkoxyd und kohlen saurem Zink sind die verbreitetsten und reichsten; diese haben ausserdem dieselbe Lagerstätte und scheinen allen Formationen anzugehören. Diese beiden Mineralgattungen, die so allgemein gefördert werden, finden sich gewöhnlich begleitet von Schwefelverbindungen des Zinks, Eisens, Kupfers, Silbers und von Oxyden des Eisens und Mangans. Aber weil nun die Reduction der Zinkerze, mag dieselbe in Tiegeln oder Cylindern vor sich gehen, das Resultat einer chemischen Reaction zwischen dem gerösteten Galmey, der Holzkohle, des Seesalzes und oftmals einer kleinen Menge absichtlich zugethater Pottasche ist, so musste ich von vorn herein in dem künstlichen Zink die Anwesenheit von Eisen, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, Arsenik, Schwefel und vielleicht auch von Kalium und Natrium vermuthen, sei es in Folge der Flüchtigkeit einiger von diesen Körpern, sei es in Folge mechanischen Forttreissens eines andern, oder aber in Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Zink und Kohle bei erhöhter Temperatur auf die Silicate von Kali und Natron, die sich unter den gegebenen Bedingungen bilden können. Nachdem diess festgestellt ist, folgt nun die Beschreibung des analytischen Verfahrens.

I. Man behandelte 80 Gr. gewöhnliches Zink mit schwacher, durch Schwefel gereinigter Schwefelsäure; nach beendigter Einwirkung wurde die Auflösung mit 1 Litre destillirtem Wasser verdünnt, um sie mit einem leichten Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederzuschlagen.

Nach einer Reihe von Darstellungen wurden alle vorsteh-

denen Waschwasser zuerst in einer Porcellenschale eingedampft und dann successiv mit Königswasser angesäuert und mit Chlorwasserstoffsäure bis zum Verschwinden der Salpetersäure, endlich in einem Platinfass zur Trockne eingedampft.

Bei einer Temperatur, die hoch genug war, um alle Ammoniaksalze zu verflüchtigen, blieben am Boden des Gefäßes nur Spuren von schwefelsaurem Kalk zurück, die von dem 18 Löttern destillirten, zum Waschen angewandten Wassers herrührten. Ich trieb die Vorrichtung so weit, auch isolirt durch Abdampfen bis zur Trockne die Schwefelsäure, das Schwefelwasserstoff-Azambalz und das Wasser in gleichen Mengen, als ich zu dem Versuchen angewandt hatte, zu prüfen. Kein Uebrigtes konnte in dem Rückstande die geringste Menge Kalivertheilung

... Ho. 100 Gr. Zink wurden mit reiner Schwefelsäure behandelt und die Lösung wieder mit 1 Lötze Wasser verdünnt. Dann liess man die Verbindung von Blei, Eisen und Kohle sich absetzen, bis zur völligen Klarheit der darüberstehenden Flüssigkeit, und nahm diese mit dem Heber weg.

III. Sobald die Verbindung zur Gänze gewaschen war, liess man sie in Königswasser auf. (Salpetersäure oxydirt dieselbe schwer); darnach wurden die beiden Chlorüre zur Trockne eingedampft, wieder in Wasser gelöst, mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen und das Blei als schwefelsaures Oxyd bestimmt, sobald es von schwefelsaurem Natron und Eisenchlorür zur Gänze befreit war.

Man erhielt 1,005 schwefelsaures Blei = 0,685 metallisches Blei.

Ich versuchte die Einwirkung eines Schwefelwasserstoffstromes auf die Lösung von schwefelsaurem Zink, welche zurückgestellt war, aber dieselbe blieb ungefärbt und durchsichtig.

Es hatten sich also keine Spuren von schwefelsaurem Blei gebildet, was dann geschehen kann, wenn die Schwefelsäure Salpetersäure enthält.

IV. Es existirte also eben so wenig Cadmium in dem analysirten Zink.

V. Um mich zu vergewissern, dass die Verbindung von Blei, Eisen und Kohle weder Zinn noch Kupfer enthalte, liess ich wieder 100 Gr. Zink auf, um, wie vorher, jene unlösliche Legirung zu sammeln, sie dann in Chlorüre und endlich durch

einen Ueberschuss von Salpetersäure in salpetersaure Salze zu verwandeln.

Das Eindampfen bis zur Trockne lieferte einen in Wasser vollkommen auflösbaren Rückstand; wurde diese Auflösung mit Ammoniak niedergeschlagen, dann erwärmt, um das überschüssige Alkali zu verjagen, filtrirt, um die Oxyde von Blei und Eisen abzuschneiden, dann bis zur Trockne eingedampft und das salpetersaure Ammoniak zersetzt, so blieb nichts am Boden des Gefässes zurück. Es war also weder Kupfer noch Zinn in der oben erwähnten Legirung von Blei und Eisen.

VI. Nun war noch übrig, Schwefel und Arsenik aufzufinden; ich verwandelte 100 Gr. Zink mit Königswasser in Chlorür, dann goss ich in dasselbe mit Wasser verdünnte Chlorür ein wenig Chlorbaryum. Da nun keine Spur von schwefelsaurem Baryt sich zeigte, so schloss ich daraus, dass das Zink von Schwefel frei sei.

Was das Arsenik betrifft, so habe ich schon in meinem ersten Berichte dessen Abwesenheit durch Anwendung des Waschapparates mit Goldchlorür bewiesen, welches dort bestimmt war, durch Waschen das Wasserstoffgas aus 75,69 Gr. Zink und ganz reiner Schwefelsäure zu reinigen.

VII. Diese Gesammtheit von Prüfungen, denen ich das Zink unterworfen habe, enthält nun mit grosser annähernder Bestimmtheit, bis auf den Kohlenstoff, die Zusammensetzung desselben. Um diese Analyse zu vollenden, destillirte ich 100 Gr. Zink in einem Strome von reinem und trockenem Wasserstoffgase.

Dieser Versuch erhielt einen glänzenden Erfolg, denn schon das erste Mal erhielt ich einen Rückstand, der aus einer gleichen Menge Eisen, wie die auf nassem Wege gefundene, aus einer kleinen Dosis Kohlenstoff und einer etwas geringern Menge Blei bestand; diess begreift sich leicht, wenn man erwägt, wie flüchtig das letztere in einem Gasstrome ist.

Da ich diesen Rückstand einer quantitativen Analyse auf Eisen und Kohlenstoff zu unterwerfen wünschte, brachte ich das Schiffchen, welches denselben enthielt, in eine Porcellanröhre, an deren einem Ende eine Retorte mit schmelzendem chlorsaurem Kali befestigt war, während das andere Ende in einen Apparat auslief, der zur Condensation der Kohlensäure und derjenigen Wassers bestimmt war, das etwa der überschüssige

als Sauerstoffstrom der Kalilösung entlassen könnte. Zu Ende wurden erhalten:

Kohlensäure	0,018 = 0,0036 Kohlenstoff,
Eisen	0,143
Blei	0,429.

Als ich nun das durch diese erste Operation gewonnene Zink einer zweiten Destillation aussetzte, verschaffte ich mir Zink, welches nicht mehr als  $\frac{1}{1000000}$  Blei enthält. Es gehen nämlich 33,5 Zink nur 0,006 schwefelsaures Blei, das heisst 0,0012 Blei. Bei diesem Grade der Reinheit bedarf man 24 Stunden, um 6 Gr. Zink in der Kälte durch Schwefelsäure aufzulösen. Um es zu recapituliren, enthält also das Zink, dessen ich mich zu meinen Versuchen bediente:

Kohlenstoff	0,003
Eisen	0,143
Blei	0,685
Zink	99,190

100,000.

Als Product der Industrie ist diese ein Metall von sehr grosser Reinheit.

Wenn ich von der Reinigung des Zinks sprach, konnte ich nur das Princip des Vorganges aussprechen; ich komme absichtlich auf das Einzelne zurück, weil, unabhängig von der Möglichkeit der Ausführung, dieser Versuch der genauesten chemischen Dienste leisten kann. Eben so habe ich auch andere Metalle, als Cadmium, Wismuth, Antimon, Blei, rein dargestellt.

Der Apparat besteht aus einer Woulf'schen Flasche mit zwei Oeffnungen; die eine trägt eine gerade Röhre, um die durch Schwefel und Chlor gereinigte Schwefelsäure hineinzuschütten; aus der andern ragt eine gekrümmte Röhre hervor, deren horizontaler Arm zwei kleine Kugeln trägt und mit Kautschuk an einen Waschapparat mit Kalilauge befestigt ist; diesem folgen dann wieder zwei sehr grosse U-förmige Röhren mit frisch gegültem Chlorcalcium.

Endlich folgt das Porcellanrohr, welches 4 Schiffchen enthält; wovon die beiden ersten mit geschmolzenem Zink angefüllt sind, während die beiden anderen leer bleiben. Endlich schliesst sich das hintere Ende an einen letzten Trockenapparat an, der selbst wieder durch eine im Winkel gebogene Röhre



**300 Jacquelin; ab. die Proportionalzahl des Zinks.**

geschlossen wird, welche zu verschiedenen Tiefen in Schwefelsäure getaucht wird, je nachdem es nöthig ist, die Spannung im Innern des Apparates zu steigern.

Mittelst dieser Anordnung verliert der Wasserstoff anfangs beinahe die ganze Menge Wasserdampf, die er mit fastgerissenem Saugrohr, wenn er danach über das geschmolzene Zink strömt, sättigt er sich mit metallischen Dämpfen nach Art eines Gases, das mit einem Ueberströmen von Flüssigkeit in Berührung steht, und betet dieselben wieder an den Wänden der Porcellanröhre ab, die zurücktand, um den gasförmigen Zustand des Metalls zu erhalten.

Die Vorsichtsmaßregeln, welche man nehmen muss, um die Operation zu einem guten Ende zu bringen, bestehen darin, dass man bei gewöhnlichem Drucke destillirt, wenn sehr schwere Dämpfe, wie die des Antimons, vorliegen, dagegen den innern Druck erhöht, wenn man ein flüchtigeres Metall, wie etwa das Cadmium, destillirt, und dass man den Wasserstoffstrom bis zur vollständigen Abkühlung der Porcellanröhre unterhält. Verfährt man so, so befreit man die flüchtigen Metalle von den Bestandigen (d. h. bei der angewandten Temperatur). Man kann zu gleicher Weise einem schmelzbaren Metalle den geringen Schwefel- und Arsenikgehalt entziehen, wie ich es mit dem käuflichen Antimon und dem Armbel der Probirer gethan habe.

Vergleichen wir jetzt die Resultate direkter Oxydation des reinen Zinks mit denen des käuflichen Zinks, dessen Analyse ich oben gegeben habe.

- 1) 10 Gr. gewöhnliches Zink gaben 12,406 Oxyd,
- 2) 9,809 dreimal destillirtes Zink gaben 12,180

Rechnet man von dem Zink des ersten Versuches das durch die Analyse angegebene Blei und Eisen ab und bringt dieselbe Correction bei den Oxyden an, so ändern sich die Zahlen, wie folgt:

- 1) 9,917 reines Zink = 12,3138 reines Oxyd  $\left. \begin{array}{l} 9,917 \text{ Zn,} \\ 9,998 \text{ O.} \end{array} \right\}$
- 2) 9,809 — — — = 12,1800 — — —  $\left. \begin{array}{l} 9,809 \text{ Zn,} \\ 12,371 \text{ O.} \end{array} \right\}$

Daraus stellt man sich folgendes Verhältniß vor:  
 $9,998 : 100 = 9,917 : x = 419,7$   
 $9,871 : 100 = 9,809 : x = 413,7$

Diese directe Oxydation wurde folgendermassen bewerkstelligt.

Man nahm ein bekanntes Gewicht gewöhnliches Zink, und nachdem man es in schwacher Salpetersäure aufgelöst, dampfte man es in einem Platintiegel bis zur Trockne ein, glühte es dann so lange, bis dreimal nach einander das Gewicht dasselbe blieb, mit der Vorsicht, das Gefäss jedes Mal in einen irdenen Tiegel zu stellen, dessen scharf geschnittener Rand vollkommen mit der geglätteten Oberfläche des Deckels zusammenschliesst.

Das so bereitete Oxyd enthält keine Spuren von stickstoffhaltigen Substanzen.

Trotz der entschiedenen Uebereinstimmung dieser Versuche und der vollkommenen Beständigkeit des Gewichtes des Oxyds nach jedem neuen Durchglühen, musste ich mich doch noch auf einem andern Wege von der Festigkeit dieser Verbindung überzeugen.

Es wurden daher 100 Gr. gewöhnliches Zink abgewogen und in Vitriol verwandelt, so dass man 1 Litre Lösung erhielt.

Da das Gewicht derselben 1240,7 Gr. betrug, so wurden nach einander 40 Gr. und 30 Gr. genommen, welche nach Abdampfung und Glühung mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln stets ein ganz von Schwefel- oder schwefliger Säure befreites Oxyd zurückliessen.

Dieses Oxyd durfte, wie leicht zu ersehen, nur eine Reduction in Betreff des Eisens erleiden, denn bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Zink bleibt das Blei vollständig auf dem Boden des Gefässes.

Also ist, gegen die Behauptung, welche die chemischen Lehrbücher aussprechen, das schwefelsaure Zink durch die Rothglühhitze eines Laboratorienofens ganz zu Oxyd zu reduciren.

Hier folgt nun die Zahl der Versuche:

30 Gr. Auflösung = 2,450 Gr. gewöhnl. Zink = 2,983 Oxyd,

40 — — — — — = 3,224 — — — — — = 3,974 — —

was mit der ganzen Correction giebt:

2,398 reines Zink = 2,978 reines Oxyd =  $\begin{cases} 2,398 & \text{Zn,} \\ 0,580 & \text{O,} \end{cases}$

3,197 — — — — — = 3,968 — — — — — =  $\begin{cases} 3,197 & \text{Zn,} \\ 0,771 & \text{O,} \end{cases}$

aus welcher folgt:

0,58 : 100 = 2,398 : x = 413,5,  
 0,771 : 100 = 3,197 : x = 414,6;  
 414 ist also die Proportionalzahl des Zinks, welche sich aus diesen vier Versuchen ergibt.

LIII.

*Beobachtungen über die Atomgewichte von Chlor, Silber und Kalium.*

Von

MARIGNAC.

(*Compt. rend. April 1848. p. 570.*)

Ich habe einige Zeit das Atomgewicht des Stickstoffes festzustellen versucht, aber nach einigen misslungenen Versuchen dieselben unterbrochen und mich mit dem Chlor beschäftigt. Anfangs wollte ich Silberchlorür mit Wasserstoffgas reduciren und die dadurch gebildete Chlorwasserstoffsäure bestimmen, aber diess gelang nicht; es bedarf dazu einer zu hohen Temperatur, die Röhren zerbrechen während der Abkühlung des geschmolzenen Chlorürs. Ausserdem ist die Grundlage dieser Methode falsch, weil sie nämlich fordert, dass man das Atomgewicht des Chlors nach dem des Wasserstoffes berechne, welches 36mal schwächer ist. Das Verfahren, welches ich mit Erfolg anwandte, ist folgendes:

Es besteht darin, dass man Chlorwasserstoffgas zersetzt, indem man es über Kupferoxyd bei einer dem Rothglühen nahe liegenden Temperatur hinstreichen lässt. Die Zersetzung ist augenblicklich und vollständig; das Wasser, welches ich auffange, ist durchaus rein, trübt salpetersaures Silber nicht und äussert keine Reaction auf Lakmuspapier.

Uebrigens ist es sehr leicht, dasselbe ohne den geringsten Verlust aufzufangen, weil während der ganzen Operation keine einzige Blase von permanenten Gasen mit durchströcht. Es ist ohne Nutzen, das Kupferoxyd sehr stark zu erhitzen, denn die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure ist immer vollständig, und man sieht allmählig mit der grössten Regelmässigkeit das Chlor mit dem Kupfer sich verbinden. Ich unterbreche den Strom von Chlorwasserstoffsäure, wenn ich sehe, dass

Das Chlorür sich dem Ende der Röhre nähert, nur erst dann steigere ich die Temperatur bis zur Rothglühhitze, um auch die letzten Spuren der Säure zu vernichten, im Fall sie sich etwa mit dem Chlorkupfer verbinden könnte. In der Folge lasse ich einen trocknen Stickstoffstrom in die Röhre treten, um allen Wasserdampf fortzuschaffen; wenn der Apparat ganz abgekühlt ist, treibe ich trockne Luft hindurch, um auch das Stickstoffgas zu verjagen.

Die Chlorwasserstoffsäure bereitete ich aus Seesalz, welches ich durch Krystallisation reinigte, und aus Schwefelsäure, die durch anhaltendes Kochen concentrirt war.

Ich trockne das Gas, indem ich es durch neun Uförmige Röhren streichen lasse, deren jede 1 Meter lang ist; 7 von diesen enthalten Bimsstein, mit Schwefelsäure getränkt, 2 dagegen Chlorcalcium in sehr kleinen Stücken. Eine zehnte Röhre mit Bimsstein und Schwefelsäure, welche beim Anfange des Versuches und nachher gewogen wurde, zeigt mir, dass sie keine Feuchtigkeit mehr absorbiert.

Die Glasröhre, in welcher das Chlorwasserstoffgas zersetzt wird, ist mit sehr fein vertheiltem Kupfer angefüllt. Geröstet in derselben Röhre durch einen Luftstrom, wird es vor und nach dem Versuche gewogen, wenn die Röhre vorgängig luftleer gemacht ist. Das Ende dieser Röhre, durch welche das Wasser austritt, ist in eine lange Spitze ausgezogen, damit ich nach Beendigung des Versuches vor der Lampe die Spitze von der Röhre trennen kann, um jeden Fehler zu vermeiden, den eine Spur von Feuchtigkeit, die am Hahn oder dessen Kautschukbefestigung sitzen bleiben könnte, zu vermeiden. Dieser Hahn wird mit dem Apparate gewogen, in welchem ich das Wasser auffange, darnach trockne ich ihn mit Sorgfalt und wäge ihn besonders.

Um das Wasser aufzunehmen, stelle ich zuerst eine leere Uförmige Röhre auf, das Wasser sammelt sich in der Krümmung und bleibt da während der ganzen Operation bis zu dem Augenblicke, wo ich den Stickstoffstrom durchgehen lasse; eine zweite Uförmige Röhre mit Bimsstein und Schwefelsäure ist mit der ersten verbunden und wird mit ihr gewogen; eine dritte Röhre, eben so ausgestattet, wird für sich gewogen, zeigt aber kaum eine Gewichtszunahme.

Ich habe nicht nöthig, zu sagen, dass die Operation nicht eher beginnt, als bis die Luft völlig aus dem Apparate vertrieben ist, die Röhre mit Kupferoxyd eingerechnet. Dies ist sehr langweilig, aber einen Fehler kann man dabei unmöglich begehen, weil es genügt, dass man Acht giebt, wenn das Gas von dem Wasser vollständig absorbirt wird. Ich habe bei dieser Gelegenheit einen Umstand beobachtet, der mich anfangs nicht wenig in Verwunderung setzte; so lange noch Luft in dem Apparate ist, entwickelt sich die Chlorwasserstoffsäure, begleitet von Chlor, und zwar so, dass es Lakmuspapier entfärbt. Ist die Luft völlig ausgetrieben, so kann das Gas immerfort absorbirt werden, ohne auf diese Farbe, wenn sie einmal geröthet ist, eine Einwirkung zu äussern. Es wird also die Chlorwasserstoffsäure von dem Sauerstoffe der Luft bei Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure schon in der gewöhnlichen Temperatur zersetzt. Diese Erscheinung ist sehr merkwürdig.

Ich komme jetzt zu den Resultaten von drei Versuchen:

1) Gewicht des absorbirten Chlors, weniger das Gewicht des entsprechenden Sauerstoffes:

	I.	II.	III.
	Gr.	Gr.	Gr.
	33,301	38,269	50,631
Wasser	7,448	12,290	16,846.

Aber man muss zu dem Gewicht des Wassers noch das der Luft rechnen, welche es verdrängt hat, denn ich pumpe die Röhren, in denen es sich condensirt, nicht aus. Mit dieser Correction findet man:

2) Wasser . . . . . 7,457 12,304 16,866,  
und folglich:

analys. Chlorwasserstoffsäure 30,658 50,573 66,897.

Nimmt man 112,50 als Aequivalent des Wassers, so findet man als das des Chlors:

erster Versuch	450,02	} Mittel 450,013.
zweiter —	450,11	
dritter —	449,91	

So finde ich also genau die Zahl 450, und es scheint mir unmöglich ein Zufall zu sein, dass mir drei Analysen ein so beständiges Resultat gegeben haben. Auch scheint mir, dass man bei jenem Vorgange wenig Gefahr läuft, zu irren, und ich

haben mit so beträchtlichen Mengen gearbeitet, damit die Fehler bei den Wägungen unmerklich würden.

Ich bemerke 1), dass, wenn man diese Zahl 450 annimmt und von der Zusammensetzung des Chlorsäures, die durch Berzelius bestimmt wurde, ausgeht, man 1374,0 als Atomgewicht dieses Metalles findet, was sehr nahe bei 1375 liegt;

2) dass bei Annahme dieser beiden Atomgewichte (450 und 1375) man für Kalium 498,5 findet, was nahe genug bei 500 liegt.

Hr. Dumas bemerkt nachträglich, dass, wenn man den Wasserstoff als Einheit nimmt, man nach diesen Versuchen haben würde:

Chlor	36,00104	oder vielmehr	36
Silber	108,920	— —	110
Kalium	39,88	— —	40.

#### LIV.

### Ueber das Atomgewicht des Chlors.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. Mars 1842. p. 456.)

Seit der Bestimmung des neuen Atomgewichtes des Kohlenstoffes schienen mehrere Chemiker geneigt, zu der Meinung zurückzukehren, dass die Atomgewichte aller Körper Multipla von dem des Wasserstoffes sind. Die leichtesten (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff) scheinen in der That Multipla von der Zahl 12,50. Ich wollte sehen, ob es mit dem Chlor dieselbe Bewandnis habe. Jedermann weiss, durch welche Reihe von Operationen und Wägungen Berzelius zu der Zahl 221,30 als dem Atomgewichte dieses Körpers gelangt ist. Zur Wiederholung aller Operationen des Hrn. Berzelius bedürfte es einer sehr ungemeynen Gewandtheit. Ich habe eine sehr einfache Methode angewandt, welche blos auf der genauen Gewichtsbestimmung des Kohlenstoffatoms beruht.

Ich analysirte das chlorwasserstoffsauré Chloronaphtalise, welches einer der schönsten und bestkrystallisirten Körper ist, die die Chemie aufweisen kann. Folgende Resultate habe ich erhalten: (Nachdem ich einen Strom von Sauerstoffgas über

### 308 v. Huëne, üb. künstl. gebildetes Spiegeleisen etc.

das Kupferoxyd hatte streichen lassen, trug ich Sorge, denselben durch trockne kohlenstofffreie Luft zu verdrängen.)

	Ber.		Ber.		Ber.	
C <sub>20</sub> =	1500,0	39,468	1500,0	39,088	1500,0	38,72
H <sub>14</sub> =	87,5	2,302	87,5	2,280	87,5	2,22
Cl <sub>10</sub> =	2213,0	58,230	2250,0	58,632	2187,5	57,95
	<u>3800,5</u>	<u>100,000</u>	<u>3837,5</u>	<u>100,000</u>	<u>3775,0</u>	<u>100,00</u>

#### Versuch.

	I.	II.	III.	Mittel.
C =	39,47	39,41	39,39	39,42
H =	2,31	2,30	2,33	2,31
Cl =	58,22	58,29	58,28	58,27
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die erste Rechnung ist auf das Atomgewicht von Berzélius gegründet: 221. Für die zweite Rechnung hat man die Zahl 225 angenommen, welche = 36mal 6,25. Für die dritte 218,75, welche = 35mal 6,25.

Die drei Versuche stimmen vollkommen mit dem von Berzélius angegebenen Atomgewichte überein und zeigen einen Unterschied von 3,1—3,3 Tausendtheile an dem Kohlenstoffe bei Annahme der Rechnungen, die auf die Zahlen 225 und 218,75 basirt sind.

### LV.

#### *Ueber künstlich gebildetes Spiegeleisen, durch einen Zusatz von Schwefel zu grauem Roheisen.*

Von

v. HUËNE.

Bei der Darstellung von Schwefeleisen beobachtete man auf der Eisengiesserei zu Dahlbruch bei Siegen die interessante Erscheinung, dass sich durch den Zusatz einer geringen Quantität Schwefel zu grauem Roheisen schönes Spiegeleisen bildet. Dasselbe hat alle äusseren Merkmale des Spiegeleisens, welches aus den Spatheisensteinen zur Stahlfabrication erzeugt wird;

einige gut gelungene Proben hatten nicht allein die grossen hellen Spiegelflächen und Kronen, sondern sie zeigten sogar die schwer erklärbare Bildung der bandartigen Streifung, indem sich oben oder unten, oder auch auf beiden Seiten, Streifen von grauem Eisen ausgeschieden hatten, zwischen welchen die hellen Spiegel eingeschlossen waren.

Man versuchte nun auch das Verhalten des natürlichen, aus Spatheisenstein erblasenen Spiegeleisens bei dem Zusatz von Schwefel. Das Resultat war nicht weniger überraschend als das erste. Von der grossblättrigen spangligen Textur des angewandten Eisens war nach der Einwirkung des Schwefels keine Spur mehr aufzufinden; das Eisen war vollständig gleichmässig in graues Roheisen umgeändert worden.

Bei beiden Versuchen hatte sich auf der Oberfläche eine leichte schwarze Masse abgesetzt, die aus Graphit und Schwefeleisen bestand.

Das Eisen, welches zu den Versuchen angewandt worden war, hatte man aus manganhaltigem Brauneisenstein bei Holzkohle und kaltem Winde erblasen.

Es schien interessant, dieselben Versuche auch mit einem Eisen anzustellen, welches nicht die geringste Spur von Mangan enthalten konnte, weil bei erfolgenden gleichen Resultaten die Bestätigung der Ansicht erlangt werden musste, dass der Mangan Gehalt im Roheisen nicht bedingend sei für die Bildung der Spangel oder des neutralen (?) Kohleneisens.

Zur Erlangung dieses Zweckes wählte ich Roheisen von der Michelbacher Hütte bei Wiesbaden, welches aus Rotheisenstein \*) mit Kalkzuschlag bei Holzkohlen und heissem Wind erzeugt wird. Sowohl die Erze, wie auch die Zuschläge, sind frei von Mangangehalt.

\*) Analyse des Rotheisensteines aus der Schaalsteinformation bei Diez an der Lahn:

Kieselerde	=	1,07
Eisenoxyd	=	98,87
Thonerde	=	2,20
Kalkerde	=	0,22
Glühverlust	=	0,51
		97,87.
Spec. Gew.	=	5,008.



In eine gewöhnliche Gieskelle brachte man gepulverten Schwefel und goss hierauf mit einer zweiten Kelle aus dem Herde des Hohofens geschöpftes, gaar abgeflühtes graues Roheisen. Die Verbindung des Schwefels mit dem Eisen erfolgte unter heftiger Ausscheidung von Graphit und Schwefeleisen und der Verbrennung des größten Theils des Schwefels. Nachdem die letztere beendet war, goss man das flüssige Eisen, welches von der ausgeobiedenen Masse bedeckt wurde, in eine Sandform aus, um es zu erhalten. Nach dem Umschlagen zeigte das umgebildete Eisen auf der Bruchfläche schöne helle Spiegel und Krosen in Dusenräumen; auch die bandartige Streifung war bei einer Probe deutlich ausgesprochen. So vollkommen spanglig, wie die Proben zu Dählbrach, gelangen die auf der Michelsbacher Hütte nicht, da bei höher einzig die Spiegelflächen ununterbrochen durch die ganze Stärke des Eisens fortsetzten. Am besten waren die Proben gelungen bei einem Verhältnisse des gepulverten Schwefels zum grauen Roheisen = 1:5 und 1:8; indessen können diese Verhältnisse kein bestimmtes Anhalten geben. Sämmtliche Versuche hatten weisses Eisen zum Resultate, wenn auch die Spiegelflächen nicht bei allen deutlich hervortraten.

Es kam nun darauf an, die Zusammensetzung des umgewandelten Eisens zu ermitteln, besonders um den Gehalt desselben an Kohle und die Art ihres Vorhandenseins zu erfahren, da nur hierdurch die Identität des künstlich dargestellten und des natürlichen Spitzgeleisens hervortreten konnte.

Zur Bestimmung eines jeden Bestandtheils wurde eine besondere Quantität Eisen verwogen.

### 1) Bestimmung des Schwefels.

Das pulverisirte Eisen wurde in einem Kolben mit Salzsäure übergossen, wodurch sich Schwefelwasserstoff entwickelte, der durch eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd geleitet wurde. Dieselbe wurde durch den Schwefelwasserstoff zersetzt, und braunes Schwefelblei fiel nieder. Zur genauen Berechnung des Schwefels wurde das Schwefelblei, nachdem man es auf einem Filter gesammelt hatte, in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, welches auf einem trocknen gewogenen Filter von der

Flüssigkeit getrennt; getrocknet und sodann zur Ermittlung des Schwefelgehaltes gewogen wurde.

In 1,363 Gr. Eisen fand ich 0,008729 Gr. Schwefel, oder: 0,607 p. C. S.

### 2) Bestimmung des Siliciums.

Die Auflösung des Eisens in Königswasser wurde bis zur Trockne eingedampft, um die ausgeschiedene Kieselerde unlöslich zu machen. Die trockne Masse befeuchtete man mit Salzsäure und löste sie 2 Stunden nachher in Wasser auf, wobei die Kieselerde in Gestalt leichter Flocken ungelöst zurückblieb und leicht durch das Filter getrennt werden konnte. Nach dem Verbrennen des Filters und dem Glühen der Kieselerde wurde dieselbe zur Berechnung des Siliciums gewogen. 3,130 Gr. Eisen lieferten auf diese Weise 0,0331 Gr. oder 1,054 p. C. Silicium.

### 3) Ermittlung des Kohlegehaltes.

#### a) Gebundene Kohle.

Dieselbe geschah durch Zersetzung des Eisens durch Chlorsilber. Das Eisen wurde auf einen Kuchen von geschmolzenem Chlorsilber gelegt, welches etwa das Fünf- bis Sechsfache des angewandten Eisens betrug; das Ganze brachte man in ein Becherglas und übergoss es mit Wasser, zu dem einige Tropfen Salzsäure gesetzt worden waren. Nach 18 Tagen war die Zersetzung beendet. Die Kohle wurde behutsam von dem theilweise zu Silber reducirten Chlorsilber abgewaschen und durch ein gewogenes Filter von der Flüssigkeit getrennt und sodann gewogen. Von dem erhaltenen Procentgehalt musste der Siliciumgehalt noch abgezogen werden. In 1,196 Gr. Eisen fanden sich 7,134 p. C. Kohle und Kieselsäure, also 4,93 p. C. reine Kohle.

#### b) Der Graphit.

Die Behandlung des kohligen Rückstandes von einer Auflösung des Eisens in Salzsäure mit Aetzkalklauge zeigte, dass nur gebundene Kohle und kein Graphit in dem Eisen vorhanden war.

## 4) Bestimmung des Eisens.

Aus der Auflösung des Eisens in Salzsäure, welche zur Bestimmung des Graphits gemacht worden war, fällte man das Eisenoxyd durch Ammoniak und berechnete hieraus den Eisengehalt.

Mangan oder eine andere Beimischung im Eisen konnte bei keiner Analyse nachgewiesen werden. Angewandtes Eisen = 1,106, Eisengehalt darin = 1,040, oder 94,03 p. C.

*Recapitulation.*

Eisen	= 94,03%
gebundene Kohle	= 4,93%
Silicium	= 1,05%
Schwefel	= 0,61%
	<hr/>
	100,62%

Spec. Gew. = 7,453.

## LVI.

*Ueber die Entstehung und Zusammensetzung  
des anderthalf-kohlensauren Natrons.*

Von

R. HERMANN.

Die ältere Annahme, dass anderthalf-kohlensaures Natron entstehe durch Kochen von Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natron, wobei sich ein halbes Aequivalent von Kohlensäure entwickeln solle, ist schon durch Rose widerlegt worden, welcher fand, dass Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natron durch Aussetzen in den luftleeren Raum oder durch längere Zeit fortgesetztes Kochen ihr zweites Atom Kohlensäure vollständig fahren lassen. Auch ist es Rose nicht gelungen, aus Auflösungen von gleichen Atomen doppelt- und einfach-kohlensaurem Natron Krystalle von anderthalf-kohlensaurem Natron zu erhalten.

Die Bedingungen, unter denen sich Tronasalz erzeugt, waren daher bis jetzt noch unbekannt.

Ich bin so glücklich gewesen, diese Bedingungen aufzufinden. Das Tronasalz erzeugt sich nämlich nicht durch Krystallisation aus wässrigen Lösungen. Hierbei zerfällt es in dop-

## Hermann, üb. anderthalb-kohlensaures Natron. 313.

pekt- und einfach-kohlensaures Natron, die abgesondert krystallisiren. Dagegen erzeugt es sich sehr leicht durch Efflorescenz oder Auswitterung.

Wenn man daher concentrirte Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natron rasch einkocht und dadurch verhindert, dass das zweite Atom Kohlensäure gänzlich entweiche; wenn man gleiche Atome doppelt- und krystallisirtes einfach-kohlensaures Natron in dem Krystallwasser des letztern zusammenschmilzt und die Masse eintrocknet; wenn man endlich doppelt-kohlensaures Natron erhitzt, ohne dass die Temperatur  $200^{\circ}\text{C}$ . übersteigt: so bekommt man Salzmassen, die grösstentheils aus anderthalb-kohlensaurem Natron bestehen. Um diese Salzmassen in krystallisirtes Tronasalz umzuwandeln, wird blos erfordert, dieselben einige Zeit lang der Einwirkung von feuchter Luft, am besten in Kellern, auszusetzen. Wenn man dann diese Salzmassen nach Verlauf von einigen Wochen untersucht, so wird man finden, dass sie unter Aufnahme von Wasser eine vollständig krystallinische Beschaffenheit angenommen haben, und dass namentlich ihre Drusenräume mit unzähligen glänzenden Krystallgruppen bedeckt sind, die aus nichts Anderem als ganz reinem krystallisirtem anderthalb-kohlensaurem Natron bestehen.

Bei der quantitativen Untersuchung dieses Salzes ergab es sich, dass die bisher gebräuchliche Formel für das Tronasalz ( $\text{Na}_2\text{C}_3+4\text{H}$ ) nicht ganz genau sei, sondern dass dieses Salz der Formel  $\text{Na}_2\text{C}_3+3\text{H}$  entspreche.

100 Theile gaben nämlich:

Natron	40,00
Kohlensäure	43,06
Wasser	16,94
	<hr/>
	100,00.

Dies giebt:

Für 100 Th. ber.

2 At. Natron	= 781,8	40,12
3 — Kohlensäure	= 829,8	42,56
3 — Wasser	= 337,4	17,32

---

1. At. kryst.  $1\frac{1}{2}$  kohlens. Natron = 1948,4 100,00.

Beim Glühen über der Spirituslampe hinterlässt das anderthalb-kohlensaure Natron, eben so wie die Bicarbonate von Kali

und Natron,  $\frac{2}{3}$  kohlensaures Salz. Das Trognasalz theilt daher mit jenen Bicarbonaten die Sonderbarkeit, dass es beim Kochen seiner Lösungen die überschüssige Kohlensäure vollständig führen lässt, als es durch Glühen des trocknen Salzes geschieht.

## LVII.

## Verfahren zur Bereitung von Ultramarinblau.

Von

TIRMON.

(Compt rend. Mai 1849. p. 764.)

Das Verfahren zur Bereitung von Ultramarin, das ich der Academie vorzulegen die Ehre habe, unterscheidet sich von den bis heute veröffentlichten nur durch die Zuthat einer bestimmten Menge Arsenik zu dem Schwefel, der in den bisher bekannt gemachten Recepten allein angewandt wurde.

Ohne weiter in das Einzelne der Versuche und Inductionen einzugehen, welche mich dazu veranlassten, etwas Arsenik anzuwenden, will ich lieber gleich das Verfahren beschreiben, das zur Bereitung der blauen Probe, welche diese Notiz begleitet, angewandt wurde.

## Recept.

Thon, in grosser Menge als Pulver gebeutelt,	100
gelatinöse Thonerde, enthaltend an wasserfreier Thonerde	7
kohlensaures Natron, trocken 400, oder krystallisirt	1075
Schwefelblumen	221
Arseniksulfid	5.

Das Gemenge dieser Stoffe muss mit der grössten Sorgfalt bereitet werden.

In das kohlensaure, in seinem Krystallisationswasser geschmolzene Natron schüttet man das Arseniksulfid als Pulver, und wenn diese Substanz theilweise zersetzt ist, schüttet man in die Mischung die Thonerdegelatina. (Diese Thonerde erhält man aus käuflichem Alaun durch Niederschlagen mit kohlensaurem Natron; der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und nur einmal mit Flusswasser gewaschen.) Dann theilt man den Thon und die Schwefelblumen hinein; die mis-

vorher mit einander gemengt hat. Diese Gemenge wird in einem bedeckten Tiegel gethan, den man langsam erwärmt, bis das Wasser entwichen ist, wonach man ihn zum Rothglühen erhitzt. Das Feuer muss so geleitet werden, dass das Product zusammenklebt, ohne zu schmelzen. Nach der Abkühlung erhitzt man das Product, um möglichst viel Schwefel auszutreiben, dann zerreibt man es und zerlässt es in Flusswasser. Das im Wasser suspendirte Pulver wird auf ein Filter gesammelt. Wenn das Gemenge gut gemacht war, so kann Alles angewandt werden, aber im Falle das Gemenge nicht gut war, findet man viele farblose Theile, und wenn das Feuer bis zum völligen Schmelzen getrieben ist, findet man braun gefärbte Theile, besonders wenn der Tiegel von schlechter Beschaffenheit und stark angegriffen ist. Diese Resultate kommen aber nie zum Vorschein, wenn die Operation mit Sorgfalt geleitet ist. Man lässt das Filter abtröpfeln, ohne zu waschen. Das Product hat dann eine schöne zarte grüne, schon bläuliche Farbe.

Dann erhitzt man es in einer bedeckten Schale und rührt es von Zeit zu Zeit um. Man kann die Temperatur bis zum Dunkelrothglühen steigern. Die dieser Notiz beigefügte Probe ist etwas länger als 2 Stunden bei einer Temperatur unterhalb des Rothglühens erhitzt. Sie ist im Mai 1840 bereitet.

### LVIII.

*Ueber die fette Substanz in der Milch, die Veränderungen, welche sie erleidet, und die Rolle, welche sie in der Ernährung spielt.*

Von

ROMANET.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 604.)

Der Verf. hat sich vorgenommen, in dieser Arbeit folgende Bestimmungen in Betreff des Phänomens der Butterbildung festzustellen.

1) Im Augenblicke der Milchaussonderung enthalten die Kügelchen von verschiedener Grösse, welche das Mikroskop deutlich in dieser Flüssigkeit zeigt und die wegen ihres spe-

flüssigen Gewichtes mehr oder minder darnach streben, sich an die Oberfläche zu erheben, die Butter schon fertig gebildet.

2) Alle diese Kügelchen enthalten Butter, und zwar nur Butter.

3) Diese Substanz findet sich in ihnen in Gestalt einer Marks, das von einem weissen durchscheinenden dünnen elastischen und Widerstand leistenden Häutchen umgeben ist.

4) Die Einwirkung des Butterens ist nichts Anderes als eine Verdünnung durch Reibung und ein mechanisches Zerbrechen dieser Häutchen, welche das Buttermark umhüllen, und die Blosslegung dieser Marks.

5) Dass sich die Butter nach einiger Zeit Butterens fast auf einmal bildet, kommt daher, weil diese mechanische Einwirkung sich auf dieselbe Weise und fast in demselben Zeitraume auf alle Kügelchen erstreckt, welche das stossende Instrument erreichen kann; das Zerreißen der einzelnen Häutchen muss in Zeit Augenblicke geschehen, die einander sehr nahe liegen.

6) Die Ueberbleibsel dieser Häutchen sind es, welche die Flüssigkeit, die man Buttermilch nennt, und das Wasser, womit man die zusammengehackene Butter wäscht, weiss und trübe machen.

7) Die Säure, welche sich stets in der sogenannten Buttermilch kund giebt, und zwar in dem Augenblicke, wo sich die Butter abscheidet (wie frisch und alkalisch der Rahm auch war, ehe man ihn in das Butterfass that), muss man der unmittelbaren Berührung der Butter mit den sauren Stoffen, die Hr. Chevreul in dieser Substanz nachgewiesen hat, zuschreiben, weil die Flüssigkeit vor dieser Berührung sicher war, so lange die Buttertheilchen in ihren Hüllen sich befanden.

## LIX.

### *Lilacin.*

Im 2. Hefte des 25. Bandes dies. Journ. S. 121 wurde des von Bernays in der *Syringa vulgaris* aufgefundenen *Syringins* Erwähnung gethan. Unterdessen ist von Meillet \*) unter dem Namen *Lilacin* eine aus der *Syringa vulgaris* dargestellte krystallisirbare bittere Substanz beschrieben worden,

\*) Journ. de pharm. Janvier 1842.

welche den angegebenen Eigenschaften nach wesentlich von dem Syringin verschieden sein muss.

Zur Darstellung giebt Meillet folgende Vorschrift. Die Blätter, oder besser, die grünen Samenkapseln der *Syringa*, welche letzteren reicher an Lilacin sind, werden zerquetscht, zwei starke Abkochungen davon gemacht, diese zur Hälfte abgedampft, mit essigsäurem Bleioxyd versetzt und bis zur dünnen Sirupconsistenz concentrirt. Man mengt dann einen Ueberschuss von gebrannter Magnesia mit dem Extracte, dampft darauf im Wasserbade zur Trockne ab und pulvert das Gemenge unter Zusatz von kohlensaurer Magnesia, um das Pulvern zu erleichtern. Man lässt sodann den gepulverten Rückstand wiederholt mit Wasser von 30—40° C. digeriren, um die gebildete essigsaure Magnesia und eine grosse Menge Mannit zu entfernen. Der ausgezogene Rückstand wird mit siedendem Alkohol von 40° behandelt, die Lösung mit gereinigter Thierkohle entfärbt und zur Hälfte abgedunstet, worauf beim Erkalten das Lilacin krystallisirt.

Das Lilacin bildet kleine zusammengehäufte Nadeln, ähnlich dem Meconin, oder bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung lange vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Es hat einen starken bitteren Geschmack, dem des Chinins ähnlich \*), es löst sich weder in Wasser \*\*), noch in Säuren, die dadurch nicht neutralisirt werden; in Essigsäure ist es in der Wärme löslich, krystallisirt aber aus der Lösung unverändert. Nicht alle Syringen sollen gleiche Mengen der Substanz liefern und die Menge im Allgemeinen sehr gering sein. Einige Arten gaben nicht einmal Spuren davon \*\*\*).

\*) Das Syringin besitzt nach Bernays einen mehr süßlichen und kratzenden als bitteren Geschmack.

\*\*) Das Syringin ist nach Bernays leicht löslich in Wasser.

\*\*\*) Ich habe bei Behandlung mehrerer Pfunde Rinde und junger Zweige von *Syringa vulgaris*, die im April, vor Entwicklung der Knospen, gesammelt worden waren, weder nach dem von Bernays, noch nach dem von Meillet angegebenen Verfahren eine krystallisirbare Substanz erhalten können.



## LX.

*Neue krystallographische Untersuchungen  
über die oxalsauren Salze.*

Von

PROVOSTAYE.

*(Compt. rend. Avril 1842. p. 623.)*

Gleich durch mehrere Analysen und neuerlich auch durch die von Graham festgestellt ist, dass die verschiedenen Oxalate von Kali und Ammoniak dieselbe Zusammensetzung haben und dieselbe Wassermenge enthalten, so zeigen doch allein die vierfach-oxalsauren Salze dieselbe Krystallform. Dies ist eine bemerkenswerthe Eigenheit, die ich hier bloß angedeutet haben will.

Das doppelt-oxalsaure Kali einerseits und das Doppelsalz von oxalsaurem Kali und Kupfer sind nach Graham dergestalt beschaffen, dass in dem zweiten das oxalsaure Kupfer des ersten Salzes oxalsaures Wasser vertritt. Wasser und Kupfer (Oxyd) scheinen daher in diesem Falle, wie in mehreren andern, chemisch isomorph zu sein. Die Untersuchung dieser beiden Substanzen hat mir bewiesen, dass sie einen krystallographischen Isomorphismus nicht besitzen.

## LXI.

*Neue Methode zur quantitativen Bestimmung  
des Kupfers.*

Von

L E V O L.

Man übersättigt die Auflösung des Kupfers mit Ammoniak und taucht eine Platte von reinem Kupfer in die Lösung, welche sich in einer weithalsigen Flasche mit eingeriebenem Stöpsel befinden muss, die mit ausgekochtem Wasser vollgefüllt wird. Nachdem die Flüssigkeit in Folge der Reduktion des gelbten Oxyds zu Oxydul entfarbt ist, wird die Platte wieder gewogen, um aus dem Gewichtsverluste die Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfers zu finden, da das Kupferoxydul für die gleiche Menge Sauerstoff doppelt so viel Kupfer enthält als das

Oxyd. Diese Methode ist sehr genau und beschäftigt den Experimentirenden nur wenige Augenblicke, obwohl sie etwas lange dauert. Man kann sie indessen durch Vergrößerung der Oberfläche des Kupfers sehr beschleunigen. 4 - 5 Gr. dünnes Kupferblech reduciren 4 Gr. Kupfer in etwa 4 Tagen. Die mit dem Kupferoxyd verbundene Säure ist ohne Einfluss auf das Resultat, eben so wenig kommt es auf die Menge des Ammoniaks an, doch muss man einen Ueberschuss anwenden. Enthält die Kupferauflösung Zink, so ist diess ohne nachtheiligen Einfluss. Die Methode eignet sich also zur Analyse des Messings u. s. w. (Ann. de chim. Mars 1842.)

LXII.

Unterscheidung von Arsenik und Antimon.

Marsh schlägt folgendes Mittel hierzu vor: Nachdem die Substanz im Marsh'schen Apparate behandelt worden ist, hält man horizontal über den brennenden Gasstrom in der Entfernung von  $\frac{1}{2}$  Zoll eine mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak befeuchtete Glasplatte. Arsenik giebt die bekannte gelbe Farbe, Antimon einen milchweissen Niederschlag. Ist weder Arsenik noch Antimon vorhanden, so wird das Silber reducirt. (Ph. Mag.)

LXIII.

Legirung zur Anfertigung von typographischen Lettern.

(Journ. de chim. méd. Fév. 1843. p. 78.)

Diese Legirung, viel zuverlässiger als die gewöhnlich angewandte, enthält in 100 Theilen:

Blei	50,00
Antimon	27,77
Kupfer	22,23 mit Spuren von Eisen
	<u>100,00.</u>

Die Analyse wurde gemacht, indem man ein bekanntes Gewicht der Verbindung in schwacher Salpetersäure in der Hitze auflöste, den weissen Niederschlag von antimoniger Säure sammelte und aus deren Menge das Verhältniss von metallischem Antimon ableitete.

Die salpetersaure Auflösung, welche bläulich war, wurde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, um die Menge des Bleies aus dem entstehenden schwefelsauren Blei zu berechnen; die Menge des Kupfers wurde aus dem Kupferoxyd bestimmt, das zurückblieb, nachdem das schwefelsaure Kupferoxyd in einem Platiniegel geglüht war.

## LXIV.

*Literarische Nachweisungen.*

*Ann. der Chemie u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig.  
März 1842.*

*Die Ernährung, Blut- und Fettbildung im Thierkörper. Von J. Liebig.*

*Ueber Darstellung und Anwendung des Cyankaliums. Von Demselben.*

*Ueber Bildung der Ameisensäure im Terpentinöl. Von Fr. Weppen.*

*Nochmal. Untersuchung d. Flüssigkeit der Ranula. Von L. Gmelin.*

*Ueber Lithofellinsäure. Von Heumann.*

*Ueber Bereitung des chloresäuren Kali's. Von Graham.*

*Analyse der Meteorsteine von Iwan. Von Redtenbacher.*

*Notizen aus dem Bereiche der analytischen Chemie. Von Wackenroder.*

*Ueber Laurin u. das feste Fett d. Lorbeern. Von Th. Marsson.*

*Zusammensetzung des Calmusöles.*

*Darstellung reiner Salzsäure. Von Gregory. (Gelingt leicht bei Anwendung von wässriger, bis auf 1,8 spec. Gew. reducirter Schwefelsäure.)*

*Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXVI. Heft 1.*

*Chem. Untersuchung der Wurzel von Ononis spinosa. Von Reinsch.*

*(Enthält wahrscheinlich einen kryst. Stoff: Ononin.)*

*Ann. d. Phys. u. Chem. Von Poggendorff. 1842. No. 4.*

*Ueber ein vanadinhaltiges Eisensteinlager am nordwestl. Harzrande.*

*Von Bödemann.*

*Untersuchung eines neuen Minerals etc. Von Setterberg.*

*Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder.*

*Mai 1842.*

*Ueber das Menyanth, die bittere Substanz des Bitterklee. Von R. Brandes.*

*Versuche über verschiedene Fermentole. Von Bley.*

*Ueber chromsaures Bleioxyd und Zinkoxyd. Von Gräger.*

*Dasselbe. Juni.*

*Ueber einen Blasenstein. Von Wurzer.*

*Ueber verhärt. Smegma praeputii. Von Marquart u. Berner.*

## LXV.

# Ueber die Krystallisation der glasartigen Silicate und die blaue Färbung der Eisenschlacken.

Von

J. FOURNET.

(Ann. de chim. et de phys. Mars 1849.)

Das Studium der plutonischen Gänge veranlasste mich, über das Krystallisiren der Gläser, der Eisenschlacken aus den Hohoßen und anderer Schlacken eine Reihe von Beobachtungen anzustellen, die ich der Bekanntmachung für werth halte, denn sie vervollständigen die früheren Ansichten über diesen Gegenstand und verbreiten einiges Licht über die Erscheinung der Färbung, welche bis jetzt der Gegenstand so vieler Hypothesen gewesen ist. Ich werde daher in Folgendem diese beiden Punkte erörtern.

Im Allgemeinen haben alle geschmolzenen Silicate, wenn sie eine hinlängliche Zeit bei einer geeigneten Temperatur erhalten werden, das Streben, zu krystallisiren, aber diese Zeit ist nach der jeder Schlacke eigenthümlichen Art der Flüssigkeit verschieden. So krystallisiren diejenigen, welche wie Wasser oder Metalle flüssig werden, bei der Abkühlung auf der Stelle, und solche sind vorzüglich die Schlacken, welche bei dem Frischen des Eisens abfallen, denn in diesen findet man stets Spaltungsflächen oder andere Spuren der Krystallisation.

Dies findet jedoch nicht statt, wenn der Fluss des Glases zäh ist, wie der des künstlichen Krystallglases, des Fenster- und Beutellenglases und der Schlacken. Man muss daher annehmen, dass dieser teigige Zustand ein Hinderniss für die regelmässige Gruppierung der Molecüle sei, und in diesem Falle wird die Zeit eine wesentliche Bedingung für die Hervorbringung dieser Erscheinungen.

Wenn man daher mit einiger Aufmerksamkeit den That- sachen, welche in dem letztern Falle stattfanden, folgt, so wird man sehen, dass dieselben in drei wesentliche Kategorien zerfallen.

Erstens, wenn auch ein Glas im Zustande der Flüssigkeit sich noch befindet, so werden nichtsdestoweniger einige Bestandtheile von der Masse sich zu trennen suchen, um sich re-

gelmässig zu gruppiren und undurchsichtige Krystalle in einer vollkommen durchsichtigen Masse zu bilden. So findet man z. B. Bouteillenglas, das ausserdem ganz vollkommen ist, aber doch sich kreuzende Nadela, oder vielmehr sechseckige Prismen von 0,001 M. Höhe auf einen Durchmesser von 0,005 M. einschliesst. Fensterglas zeigt ebenfalls einfache, als auch zu Sternen gruppirte vierseitige Prismen, die ebenfalls, wie die vorhergehenden, in der glasigen und gleichmässig durchscheinenden Masse zerstreut sind. Man findet auch Sphäroide von strahliger Textur und in concentrischen Schichten, deren Durchmesser bis zu 0,08 M., selbst bis zu 0,04 M. steigt. Endlich habe ich Hohofenschlacken gefunden, die zum Theil glasig, zum Theil spaltbar waren, die aber stets zwischen der krystallisirten und durchscheinenden Partie eine genau gezogene Grenzlinie wahrnehmen liessen. Es wird sich zeigen, in wiefern die Geologen diese künstlichen Producte mit den natürlichen vergleichen dürfen.

Wie man sieht, können diese Umstände der Bildung von Krystallen in einer Mutterlauge angereicht werden, wir wollen aber jetzt zu anderen Resultaten der Krystallisation übergehen.

Wenn man Glas oder eine Schlacke der langsamen Abkühlung überlässt, oder besser, wenn man nach dem glasartigen Erstarrung dieser nämlichen Substanzen sie von Neuem wieder erwelcht, so dass die sogenannte Entglasung eintritt, so sieht man sie bald mehr und mehr dunkler werden und bei einem gewissen Zeitpunkte der Operation den Ansehen eines Email annehmen, ohne dass sie ungeachtet dieses Verfahrens in eine krystallinische Textur übergehen.

Findet in diesem Falle eine wirkliche Entglasung statt oder nicht, soll man dieses undurchsichtige Email so betrachten, als wenn es krystallinische Anfänge enthielte, oder besitzt vielmehr die Masse im Innern stets eine glasartige oder amorphe Structur? Die Beantwortung dieser Frage habe ich mit Hilfe des Polarisations-Instruments versucht. Ich liess daher von diesen Gläsern und Schlacken hinreichend dünne Platten schneiden, dass sie durchsichtig wurden, und niemals habe ich die geringste Spur von gefärbten Ringen mit Hilfe des Turmalins entdecken können. Die Krystallisation des Glases und sein Trübwerden scheint daher nicht immer eine und dieselbe Sache zu sein, wie man bis jetzt angenommen hat.

Aber was könnte wohl die Ursache sein, dass das Glas im zweiten Falle die Durchsichtigkeit verliert? Wenn man sieht, dass diess um so leichter und gewisser stattfindet, je mehr Bestandtheile der Körper in seiner Masse enthält, so kann man sagen, dass es das Resultat einer verworrenen Ausfällung von verschiedenen Verbindungen der Elemente sei, Verbindungen, welche stattfinden, wenn die Hitze nicht hinreicht, um die ganze Glasmasse im Flüssigkeitszustande zu erhalten, während sie doch einige Bewegung zwischen den Moleculen erlaubt. Es würde hieraus eine Störung hervorgehen, welche bis zu einem gewissen Grade mit der verglichen werden könnte, welche stattfindet, wenn zwei an Dichtigkeit verschiedene Flüssigkeiten, die sich nicht auflösen vermögen, gemengt werden, wie z. B. Wasser und eine Auflösung eines Oeles in Alkohol.

Es sei mir erlaubt, im Vorbeigehen auf die Analogie aufmerksam zu machen, welche zwischen diesem Falle und dem stattfindet, welcher durch abwechselnde Einwirkung einer schwachen, bald oxydirenden, bald reducirenden Löthrohrflamme, unter dem Namen des Flatterns bekannt, herbeigeführt wird, welche die Eigenschaft besitzt, die ausserdem durchsichtigen Aufhängungen von Kalk, Magnesia, Beryll, Zirkon, Tantal, Titan, Cer, Zink, Cadmium, Zinn in Borax oder im Phosphorsalze in ein mehr oder weniger undurchsichtiges Email zu verwandeln.

Verlängert man die Entglasung über die erste Periode, so zeigen sich die wirklichen Krystallisationsanfänge allmählig und setzen sich, je nachdem die Hitze einwirkt, an den verschiedenen Theilen des Glases an. So ist es mit den aus den Hohöfen gelaufenen Schlacken, deren Dicke hinreichend ist, um längere Zeit die erhaltene Wärme zu bewahren, bald in dem mittleren Theile, bald in dem, welcher in Verbindung mit den Kohlen oder dem erhitzten Erdboden steht und der eine blätterartige oder kreisartige Structur annimmt, während die Oberfläche in Berührung mit der Luft in Folge der schnellen Abkühlung ein glasisches Ansehen erhält. Wenn man dagegen in einen Ofen ein schon erstarrtes Glas, um es zu entglasen, bringt, so beginnt diess am häufigsten von der dem Feuer am meisten ausgesetzten Oberfläche, und es bildet sich eine faserige, körnige oder blätterige Kruste, die einen glasigen Kern einschliesst. Manchmal bilden sich in seinem Innern krystallinische Sphäroide,

deren Strahlen vom Mittelpuncte nach dem Umfange gehen. Ich besitze auf diese Art behandelte Bouteillengläser, welche auf einmal diese drei beschriebenen Perioden zugleich sehen lassen, eine äussere faserige Kruste, welche ein Email einschliesst, in dessen Innerem sechseckige Prismen zerstreut sind, deren Bildung ich oben beschrieben habe. Wenn daher die Glühung lange genug fortgesetzt worden wäre, um die ganze Masse krystallinisch zu machen, so würde man reguläre und grosse, in eine lamellenartige, körnige oder faserige steinige Masse eingeschlossene Krystalle erhalten haben.

Um nun diese Reihe von Thatsachen auf die Geologie übertragen, würde es hinreichen, zu wissen, dass in einer breiigen Masse von Silicat, welches in dem Zustande des Flusses durch unterirdische Hitze erhalten würde, bei dem ersten Grade der Abkühlung sich sowohl Krystalle, als auch mehr oder weniger reguläre krystallinische Sphäroide bilden können, und zwar in Folge des Bestrebens gewisser Elemente, sich von den übrigen zu trennen und Verbindungen nach bestimmten Proportionen herzustellen. Diese Krystallite finden sich schon hier und da in der noch weichen Masse zerstreut vor, aber die fortschreitende Abkühlung hat nachher das Trübwerden hervorgebracht, und hieraus sind bald Porphyr, bald Granite, bald krystallinische Laven, analog den künstlichen Producten, hervorgegangen. Mit einem Worte, bauen wir auf diesen Thatsachen weiter fort, so würden die besser charakterisirten Krystalle des plutonischen Gesteines zuerst durch eine Art Abscheidung gebildet sein, und die mehr oder weniger heterogene Masse, welche sie umgibt, müsste man als eine spätere und verworrene Krystallisation ansehen. Durch eine Reihe von Uebergängen würde ich die Bildung der verschiedenen Varietäten von Feldspath in einem und demselben Granit erklären. Die grossen und schärfer ausgebildeten müssen zuerst, die anderen gleichzeitig mit dem Glimmer und Quarz entstanden sein.

Diess ist die erste Reihe von Thatsachen, welche ich in diesen Bemerkungen erklären wollte; gehen wir zur Aufstellung von denen, welche die blaue Färbung der Schlacken und Gläser betreffen, über.

Diese Blaufärbung hat schon zu mehreren Malen die Aufmerksamkeit der Metallurgen erregt, aber bis jetzt haben die

Untersuchungen zu keinem festen Resultate über die Natur der Körper, welche die Blaufärbung hervorbringen können, geführt. Nach und nach wurden besonders die Oxyde oder die Phosphate des Eisens, die Kohle, das Kupfer, Titan angeführt. Die von Hrn. Berthier ausgeführten Analysen einer blauen Schlacke von Alais liessen unter andern auf den Einfluss des letztern Oxyds schliessen. Verschiedene Reductionen von Titaneisen in Gestübetiegeln schienen seine Rolle noch zu begründen; da indessen Berthier zweifelhaft blieb und neue Untersuchungen für nothwendig hielt, um zu entdecken, ob das blaufärbende Princip nicht noch andere Körper als das Titan seien, so sei es uns erlaubt, einige diesen Punet betreffende Beobachtungen anzuführen.

Wenn wir Analysen von Schlacken suchen, die sich hauptsächlich durch einen Gehalt an Titan auszeichnen, so finden wir die Schlacken aus dem Hohofen von Ekersholm bei Taberg, welche nur eine hellgraue Farbe im Innern und eine Isabellenfarbe auf der Oberfläche haben. Von einer andern Seite wissen wir eben so, dass diese blauen Nüancen sich hauptsächlich in Schlacken zeigen, wo kein Grund vorhanden ist, die Gegenwart von Titan zu vermuthen, und solche sind es hauptsächlich, welche bei dem Schmelzen des kohlensauren Kupfers von Chessy, eben so die, welche bei der Behandlung der Herdmassen im Krummofen erhalten werden. Wenn also das Titan die Eigenschaft, die blaue Farbe nur manchmal hervorzubringen, besässe, so müssten noch andere Substanzen, welche die nämliche Wirkung hervorbrächten, vorhanden sein.

Seit langer Zeit hat man vermuthet, dass ein besonderes Eisenoxyd in dieser Erscheinung die Hauptrolle spiele, und die angeführten Gründe sind wahrscheinlich genug, als dass sie nicht Aufmerksamkeit verdienten.

Bemerken wir vor Allem, dass es Phosphate des Eisens giebt, deren blaue Farbe identisch mit der der Schlacken ist; es reicht hin, die Krystalle von Cornwallis, Bodenmais, Ile de France, eben so die erdige Masse oder das sogenannte Berliner Blau (Blaueisenerde) vor Hillentrap, Alleyras, Pontgibaud und anderwärts anzuführen. Ausserdem ist es sehr wahrscheinlich, dass das Krokydolit oder der Blaueisenstein, dessen wesentliche Masse ein Eisensilicat von faseriger oder dichter Structur ist, sein schönes Lavendelblau nur dem Oxyde dieses Metalles ver-



danke, und allem Anscheine nach fände dasselbe bei den blauen Diatheen, Saphiren und gewissen Corunden statt.

Aber welches könnte das blaufärbende Oxyd sein, da wir wissen, dass die Eisenoxydsalze, das Hydrat und Carbonat weiss sind, andererseits das frischgefällte weisse Phosphat des Eisenoxyduls, oder die wahrscheinlich analoge Verbindung, welche man in der Natur unter der Form einer weissen erdigen Masse findet, sich bei der Berührung mit Luft oder mit luftgeschwängerten Wassers nach und nach bläuen, endlich dass, wenn diese gebläuten Phosphate mit Salpetersäure behandelt werden, sie eine Entwicklung von röthlichen Dämpfen erzeugen und der Rückstand eine Ocherfarbe annimmt, welche durch das Rösten hervorgebracht wird? Wir können hieraus schliessen, dass die blauen Eisensalze ein in der Mitte stehendes Oxyd enthalten, und wir werden sehen, dass diese Basis kaum verschieden von der ist, welche bei anderen Umständen die grüne Färbung erzeugt.

In der That, wenn man Bouleillenglas von grüner Farbe einer stufenweisen Entglasung unterwirft, so kann man bemerken, dass bei dem ersten deutlichen Zeichen von Trübwerden die grüne Färbung durch eine tiefblaue ersetzt wird, und in dem Grade, als die letztere Fortschritte macht, wird das Farbenpiel schwächer, indem es von Indigblau in Lavendelblau bis zum Blau des blassen Himmels übergeht, so dass zuletzt nur ein weisses Email zurückbleibt.

Diese Bläuung und endliche Entfärbung sind jedoch nicht das Resultat einer höhern Oxydation, denn diese Veränderung zeigt sich auf gleiche Weise im Mittelpunkte und am äussern Theile der glasigen Masse, wie gross auch das Volumen sei, während, wenn eine oxydirende Cementation stattgefunden hätte, zum wenigsten in einer gewissen Periode des Versuches eine oberflächliche, höher oxydirte, mehr oder minder gelbe Kruste sich hätte erzeugen müssen, welche einen weissen, blauen oder selbst grünen Kern umhüllt hätte. Diese Kruste wurde bei einer bis auf das Aeusserste getriebenen Entglasung durch Guyton de Morveau hervorgebracht, die ich aber wegen Kürze der Zeit in meinen Versuchen nicht erhielt.

Dass bei diesen Erscheinungen keine höhere Oxydation stattfindet, kann durch eine andere Reihe von Beobachtungen auf

eine deutlichere Weise dargehen werden. Die Schlacken z. B., welche durch ihre Natur fähig sind, sich blau zu färben, sind gewöhnlich, wenn sie aus dem Ofen kommen, von bouteillengrüner Farbe, welche sie auch beibehalten, wenn man sie rasch in dünne Platten auszieht, damit sie auf diese Art schnell abkühlen und das Trübwerden nicht eintreten kann. Wenn diese Schlacken dem natürlichen Verlaufe überlassen werden, so erstarren sie auf dem Boden der Hütte, und ihre äussere Kruste, welche viel schneller als die inneren Partien abkühlt, bleibt, ungeachtet der Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoffe, grün und durchsichtig, während die inneren Partien, ungeachtet der Abwesenheit des Sauerstoffes, blau werden. Es ergibt sich, dass die Blaufärbung der Schlacken oder der Bouteillengläser eine reine und einfache Folge der nämlichen Vertheilung der Moleküle ist, als sie bei dem Trübwerden stattfindet.

Abgesehen von diesen erwähnten Erscheinungen, bieten die blauen Gläser einen andern, sehr merkwürdigen Umstand dar, in sofern als dieser Farbenwechsel von einem deutlichen Dichroismus begleitet ist. Um ihn wahrzunehmen, reicht es hin, die dünnen Schlackenschichten oder unvollkommen getrübten Gläser zu untersuchen, ob sie bei auffallendem Lichte rein blau erscheinen. Man sieht dann, dass sie mit einer gelben Farbe, die mehr oder weniger in's Grünliche fällt, begabt sind, und ich will beiläufig erwähnen, dass dieselbe Bemerkung früher schon Hr. von Artigues bei einem halblichten Glase gemacht hat, dessen Entglasung zwar langsamer als die der Bouteillengläser und Schlacken erfolgte, aber doch dieselbe Erscheinung darbot. Der in Frage stehende Versuch kann noch dahin abgeändert werden, dass man das blaue Glas oder die Schlacke pulvert, denn diese rein mechanische Theilung lässt sie unmittelbar eine schmutzig-grüne Farbe annehmen.

Wenn wir die Resultate dieser Beobachtungen zusammenstellen, so finden wir, dass dieser Dichroismus, analog dem, der schon bei mehreren Flüssigkeiten, wie bei gewissen Naphthen und einigen Aufgüssen von Holz, bemerkt worden ist, verschiedenen Eisenverbindungen eigenthümlich ist. Eben so hat die Schmelzung von Eisen und Thonerde — Silicat  $\text{Fe Al Si}_2$ , Hr. Berthier ein Glas geliefert, welches bei auffallendem Lichte eine grüne, fast schwarze Färbung zeigte, dagegen bei durchfal-

lendem gelb wie Harz war. Das phosphorsaurer Eisen von He de France gab Hrn. Laugier Platten, welche bei auffallendem Lichte blau und bei durchfallendem grünlich waren und deren bläuliches Pulver, auf ein weisses Papier gerieben, ihm gleichfalls einen bläulichen Schimmer mittheilte; endlich sind wir zu der Bemerkung geführt, dass die phosphorsauren Kalker und Bleie, welche bald grün, bald bläulich sind, diese Färbung nur dem mittlern Oxyde des Eisens verdanken.

Einige haben gemeint, dass die Alten sich des Eisenoxyds zur Färbung blauer Glasfenster bedient hätten; aber alle Muster, welche mir zukamen und durch dieses Mittel gefärbt sein sollten, haben mir nur Kobalt gezeigt, dessen Färbung einfach durch Verringerung der Menge vermindert, oder auch durch Zusetzen anderer Substanzen grau gemacht worden war. Man muss daher bemerken, dass nichts leichter ist, als dieses Eisenblau zu erhalten, aber man sieht auch ein, dass es seinen Zweck in den Glasfabriken nicht erfüllen würde, weil es, bei durchfallendem Lichte gesehen, nur ein grünes oder wenigstens gelbliches Licht geben würde.

---

## LXVI.

### *Ueber Glasstöpsel.*

Vom

Regierungsrath v. EHRENBURG in Marienwerder.

(A. d. Mittheilungen d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfleisses in Preussen.)

Der Verschluss eines Glases oder einer Flasche durch einen Stöpsel hat zum Zwecke, jede Verbindung des innern Raumes derselben mit dem äussern aufzuheben, abzusperren, um das Ausfliessen oder Verdunsten ihres Inhaltes, so wie das Eindringen fremder Körper von aussen in das Innere des Gefässes zu verhindern.

Zur Erreichung dieses Zweckes bedient man sich in der Regel entweder der Korkpfropfen oder der gläsernen Stöpsel. Jene empfehlen Wohlfeilheit und leichte Anwendbarkeit, indem die Zusammendrückbarkeit und die Elasticität des Korks gestattet, denselben Stöpsel zum Verschluss von Oeffnungen von ziemlich

verschiedenem Durchmesser zu gebrauchen. Diese dagegen sind schon durch ihr Material theurer, werden es aber noch mehr durch die Art ihrer Anfertigung und den Umstand, dass jeder Glasstöpsel immer nur zu einem bestimmten Gefässe anwendbar ist, wobei auf der andern Seite aber als besondere Vorzüge Dauerhaftigkeit und Bequemlichkeit bei ihrem Gebrauche hervorgehoben werden müssen.

Die Frage, durch welche beider Arten von Stöpseln der vollkommenste Schluss bewirkt werden kann, ist allerdings schwierig zu beantworten; denn berücksichtigt man, dass auch bei sehr vollkommenen Glasstöpseln auf Gläsern, welche geistige Flüssigkeiten enthalten, diejenige Feuchtigkeit, die sich zwischen denselben und dem Gefässe befindet, verdunstet, und sie trocken werden, so möchte wohl nicht zu behaupten sein, dass gläserne Stöpsel einen hermetischen Schluss im strengsten Sinne ohne ein Bindemittel, z. B. Fett, herzustellen im Stande sind. Die Annahme, dass Korkpfropfen ein Mehreres leisten, dürfte schon wegen der Porosität dieses Materials in Zweifel zu ziehen sein, und überdiess lehrt die Erfahrung, dass der Inhalt selbst verpichteter Weinflaschen durch Verdunstung in Jahren sich sichtbar mindert. Wenn es hiernach zweifelhaft bleiben dürfte, auf welche Seite sich der Vorzug neigt, so ist ferner in Betracht zu ziehen, dass Korkstöpsel bei allen ätzenden Flüssigkeiten unanwendbar sind, indem sie durch dieselben zerstört werden. Die Zahl solcher Flüssigkeiten ist gross, sehr wenige derselben aber greifen Glas an, denn, abgesehen von der Flusspathsäure, wird unter diese hauptsächlich nur Kalilauge zu zählen sein, und deren Einwirkung lässt sich durch etwas Fett leicht unschädlich machen. Auch Oele und Fette, die auf das Glas ohne Einfluss sind, scheinen die Elasticität des Korkes sehr zu beeinträchtigen.

Die angedeuteten Vorzüge der Glasstöpsel haben, ungeachtet der erwähnten Schattenseiten, ihren Gebrauch sehr ausgedehnt, und es würde diess wohl in einem noch höhern Maasse der Fall sein, wenn sie in grösserer Vollkommenheit, als diess gewöhnlich geschieht, dargestellt würden, denn selbst bei den feinsten Glaswaaren sind sie in der Regel sehr mangelhaft, um so mehr aber bei den geringeren und wohlfeileren.

Die Rücksicht hierauf und der Umstand, dass von gutem

Schluss der Glasstöpsel die Aufbewahrung und Erhaltung vieler, zum Theil sehr werthvoller Gegenstände abhängig ist, wird eine nähere Betrachtung und Feststellung ihrer Erfordernisse nicht überflüssig erscheinen lassen.

Wenn ein Glasstöpsel allen Anforderungen genügen soll, so muss derselbe

- 1) möglichst vollkommen schliessen,
- 2) leicht fassen, d. h. durch eine schraubenförmige Bewegung in der Oefnung der Flasche sich leicht feststellen lassen,
- 3) durch entgegengesetzte Bewegung ohne Schwierigkeit sich lösen,
- 4) aber durch eine von der Seite auf den Stöpsel einwirkende Kraft sich nur schwer aus der ihm ertheilten festen Lage bringen lassen.

Die erste Bedingung wird dadurch erfüllt, dass der Stöpsel, so wie der Hals der Flasche in den Theilen, in welchen sie sich gleichzeitig berühren, vollkommen rund geschliffen sind, so dass jeder auf die Axe senkrechte Durchschnitt einen mathematischen Kreis bildet. Die übrigen Bedingungen können gleichzeitig aber nur dann vorhanden sein, wenn Stöpsel und Flaschenhals die Form eines abgestumpften Kegels von bestimmtem Winkel und angemessener Länge oder Höhe erhalten.

Die gläsernen Stöpsel werden gewöhnlich, und so auch in der Arzneitaxe im Gegensatze der Korktropfen, eingeriebene Stöpsel genannt, zu welcher Bezeichnung wohl die Manipulation bei ihrer Verfertigung Veranlassung gegeben haben mag, die meistens nur darin besteht, dass der Arbeiter einen zu einer Flasche ungefähr passenden Stöpsel auswählt und diesen mit Sand und Wasser so lange in der Oefnung herumdreht, bis die sich berührenden Flächen matt geschliffen sind und der Stöpsel in der Form, welche ihm der Zufall ertheilt, die Oefnung ausfüllt.

Dass durch ein solches Verfahren die vorhin aufgestellten Erfordernisse nicht erreicht werden können, wird nicht zweifelhaft erscheinen. Betrachtet man nämlich einen solchen Stöpsel, so werden dessen Seiten, statt durch gerade Linien, in der Regel durch Curven verschiedener Art begrenzt werden, und einen richtigen Kegel von bestimmtem Winkel, auf welchen es doch wesentlich ankommt, wird der Zufall gewiss selten bilden.

Es gelingt allerdings bisweilen, durch das angegebene Verfahren Stöpsel zu erhalten, die gut fassen und sich leicht lösen lassen, aber dann wird doch fast immer die unter No. 4 angeführte Bedingung mangeln. Drückt man nämlich von der einen oder andern Seite gegen den in das Glas fest eingedrehten Stöpsel, so wird man bald einen kleinen Knall hören, der durch Anschlagen des erstern an den Flaschenhals entsteht und welcher anzeigt, dass derselbe gelöst, der Verschluss mithin aufgehoben ist. Die Ursache hiervon liegt darin, dass der Stöpsel nicht in hinreichender Länge den Flaschenhals vollständig ausfüllt.

Bei meinem frühern Aufenthalte am Rhein hatte ich häufiger Gelegenheit, aus französischen Fabriken Gläser zu sehen, bei welchen die Stöpsel mit Sorgfalt kegelförmig geschliffen waren und die einen guten Schluss hatten. Meistens traf aber die von geringerem, jedoch nicht ganz kleinem Durchmesser der Tadel, dass sie sich zu sehr festsetzten, so dass sie nur unter der Gefahr, das Glas zu sprengen, gelöst werden konnten; bei Gläsern von grösseren Oeffnungen waren aber die Stöpsel so geschliffen, dass sie sich kaum oder gar nicht feststellen liessen, sondern gleichsam nur wie Deckel wirkten.

Es blieb mir kein Zweifel darüber, dass diese Verschiedenheit von den verschiedenen Winkeln, welche die Kegel der Stöpsel bilden, herzuquellen sei, und es schien mir die Ermittlung dieser Winkel sehr wünschenswerth. Dazu reichten aber die mir zu Gebote stehenden Messinstrumente nicht aus; indessen führte mich eine einfache Aushülfe nach vergeblichen Versuchen endlich doch zum Ziele. Diese hier mitzutheilen, nehme ich keinen Anstand, da sie noch in anderen Fällen von Nutzen sein kann.

Ich zeichnete nämlich die anscheinend erforderlichen Winkel der einzelnen Grade so auf einen Bogen Papier, dass sie einen Schenkel und eine Spitze gemeinschaftlich hatten, legte den zu untersuchenden Stöpsel flach auf das Papier und veränderte dessen Lage so lange, bis ich fand, dass die Seitenlinien desselben mit den beiden Schenkeln eines der gezeichneten Winkel möglichst parallel waren. Hierdurch glaube ich ein hinreichend genaues Resultat erlangt zu haben, denn es wird der Unterschied eines halben Grades, und selbst noch weniger,

sehr wohl bemerkbar, vorausgesetzt, dass der Stöpsel richtig geschliffen und nicht zu kurz ist. Die Biegsamkeit des Papiers gestattete auch, auf diese Weise solche Stöpsel zu messen, die oben einen grössern Knopf oder Platte hatten.

Bei dem Nachmessen sehr vieler solcher Stöpsel fand ich gleichsam zwei Abtheilungen, je nachdem die Gläser vorzugsweise zu Flüssigkeiten, oder zu festen Körpern bestimmt waren.

In die erstere gehören die kleinen Gläser, in welchen die wohlriechenden Extracts, Oele etc. versandt werden, Flacons und Apothekerflaschen; in die andere Pulvergläser für Apotheker, Theebüchsen, Caraffen u. dgl. Der Durchmesser der ersteren betrug  $\frac{1}{6}$  — 1 Zoll, der der zweiten 1 — 2 Zoll und darüber. Die ersteren hatten auch eine grössere relative Länge, denn sie belief sich, ausschliesslich des Halses und Kopfes oder Griffes, auf das  $2\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$ fache des Durchmessers, bei diesen aber nur auf das 1 bis  $\frac{1}{2}$ fache.

Den Winkel des Kegels der meisten Stöpsel von Gläsern, die zu Flüssigkeiten bestimmt waren, ermittelte ich zu  $6-7^\circ$ , seltener zu  $5-8^\circ$ , und es entsprechen mehrertheils die von geringerm Durchmesser dem kleinern Winkel. Je spitzer dieser Winkel ist, um so grösser ist auch die Adhäsion der Glasstückchen, allein bei dem geringern Durchmesser wird diese von der öffnenden Kraft überwunden.

Wenn gleich die kleinen Gläser meistens gefüllt versandt werden, und es daher nothwendig ist, dass ihre Stöpsel sehr fest schliessen, so habe ich mich bei den angestellten Versuchen doch überzeugt, dass es in keinem Falle nöthig erscheint, einen spitzern Winkel als von  $7^\circ$  zu wählen, denn solche Stöpsel halten auch in den kleinsten Dimensionen völlig genügend fest; sind sie aber einigermaassen stärker, z. B. nur von  $\frac{1}{2}$  Zoll, so muss man, wenn sie fest eingedrückt worden, den Kopf des Stöpsels schon irgendwo einklemmen, um die Lösung zu bewirken, wobei das Gefäss dann jedesmal in Gefahr schwebt, zu zerbrechen.

Bei Stöpseln von geringerm Winkel als  $7^\circ$  tritt auch noch der üble Umstand ein, dass sie gleich sehr tief einsinken, wenn man sie, um ihren Schluss zu vervollkommen, nachschleifen will.

Der Kegel der Stöpsel der zweiten Abtheilung betrug dagegen  $9, 10, 11$  und  $12^\circ$ , bisweilen sogar noch mehr. Die ersteren liessen sich, matt geschliffen, noch nöthdürftig fest-

stellen, letztere nicht mehr, und diese wirkten nur wie Deckel, die beim Neigen des Glases von selbst herausfielen. Die größeren Winkel waren seltener und meistens nur dann angewandt, wenn der Stöpsel bedeutenden Durchmesser und nur geringe Höhe hatte.

Eine Beschreibung der Anfertigung der französischen Stöpsel habe ich nicht erlangen können. Es ist unbedingt notwendig, dass man dazu ein Verfahren wählt, welches sie in sehr kurzer Zeit vollendet, damit die Glaswaaren durch größeren Zeitaufwand nicht erheblich vertheuert werden. Um diess zu erreichen, muss man sich eines groben Schleifmaterials, des Sandes, oder besser groben Schmirgels, bedienen, zu dessen Anwendung Schalen von harten Metallen, wie Kupfer, Messing, Guss Eisen, wie sie bei dem Schleifen optischer Gläser üblich sind, mir nicht recht angemessen erscheinen. Denn betrachtet man dieselben nach gemachtem Gebrauche, so wird man sie nur dann matt und wenig angegriffen finden, wenn ein feines Schleifmittel eingetragen worden, sie werden aber rauh und voller Risse sein, wenn dasselbe grob gewesen. Die Härte der genannten Metalle gestattet nämlich nicht ein Eindringen des Schleifmittels in die Schalen, und eine Folge davon ist, dass sich ersteres beim Drehen der letzteren bewegt und sich sowohl an diesen, als an dem zu schleifenden Gegenstande reibt. Eine baldige Abnutzung und ein schnelles Unrichtigwerden der Schalen kann daher unter solchen Umständen nicht ausbleiben. Bei einigen hierüber angestellten Versuchen ging ich von der Ansicht aus, dass ein weiches Metall, in welches das anzuwendende grobe Schleifmittel sich eindrücken kann, so dass dasselbe in der Schale festgehalten und nur auf dem zu schleifenden Gegenstande bewegt wird, einen bessern Effect gewähren müsse. Vorzugsweise schien mir Blei hierzu geeignet, und diess um so mehr, als dessen leichte Schmelzbarkeit das Gießen der Schalen (um diesen Ausdruck hier beizubehalten) ohne Schwierigkeit gestattet. Zu dem Ende wurde ein Kegel von Messing, 4—5 Zoll lang, unten  $\frac{1}{4}$  Zoll dick, unter einem Winkel von  $8^\circ$  genau abgedreht, und solche Vorkehrung getroffen, dass derselbe in der Axe einer mit einem Boden versehenen messingenen Röhre von ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Zoll innerem Durchmesser befestigt und auch beliebig herausgenommen werden konnte.



Der Zwischenraum wurde mit Blei ausgegossen, die dadurch erhaltene Röhre auf dem Dorne abgedreht und in 1—1½ Zoll grosse Stücke, senkrecht auf die Axe, getheilt. Diese liessen sich leicht in ein Futter der Drehbank concentrisch einsetzen und bildeten die Schalen für die Stöpsel von verschiedenen Dimensionen.

Um nun auch die kegelförmigen Schalen zum Ausschleifen des Halses der Flaschen zu erhalten, wurde mit einer jenen messingenen Dorne völlig entsprechenden halbrunden Reibahle ein Stück Messing in gleicher Länge conisch ausgerieben und in die Höhlung Blei gegossen. Der dadurch gebildete Kegel erhielt seine Befestigung ebenfalls in einem Futter der Drehbank, so dass er gut rund lief. Ohne das Innere jener Röhren oder das Aeussere dieses Kegels abzdrehen, wurde Behufs des Schleifens grober Schmirgel von möglichst gleichen Körnern (*superfine corn emery*), mit Wasser angefeuchtet, aufgetragen. Das Resultat entsprach in vollem Maasse der Erwartung, und es genügte sodann ein geringes Einreiben des Stöpsels in das Glas mit feinem Schmirgel, um einen sehr vollkommenen Schluss hervorzubringen, der allen oben angeführten Bedingungen entsprach.

In kurzer Zeit bildete sich auf den bleiernen Schalen durch den eingedrückten Schmirgel eine feste Rinde, die nicht leicht Eindrücke gestattete und selbst mit dem besten Drehstahl nicht abgedreht werden konnte. Es sind zwar nicht viele Stöpsel bei jenen Versuchen geschliffen, indessen glaube ich doch, dass auch bei fabrikmässigem Betriebe die bleiernen Schalen lange Zeit Dienste leisten werden. Sollten sie endlich abetumpfen, so hat ihr Umschmelzen keine Schwierigkeit, wobei überdies der Schmirgel wiedergewonnen werden kann.

Wenn gleich die Stöpsel um so dichter und besser abschliessen, je feiner sie geschliffen sind, so reichen doch die bleiernen Schalen und grober Schmirgel für das Gewöhnliche völlig aus; wünscht man sie aber feiner, so kann man mit anderen bleiernen, oder besser mit messingenen Schalen und feinem Schmirgel nachschleifen.

Die Kosten, welche die Anschaffung der erwähnten messingenen Formen zu den verschiedenen Grössen verursacht, sind nicht erheblich zu nennen, und befindet man sich in deren Be-

sitz, so sind die kleiernen Schalen in beliebiger Menge leicht zu giessen. Erwägt man ferner, dass das Einschleifen guter Stöpsel nach dem angegebenen Verfahren jedenfalls schneller zu bewirken ist, als das Verfertigen kaum brauchbarer durch das Hiarreihen aus freier Hand, und dass zu ersterem auch nur eine geringe Einübung ausreicht, so dürfte zu hoffen sein, dass auch bei uns die Fabrication guter Glasstöpsel bald allgemein eingeführt werden wird. In neuester Zeit habe ich aus Niederlagen von Apothekergeräthen in Berlin zwar auch Glasgefässe mit gut eingeschliffenen Stöpseln gesehen, indessen glaube ich doch in der Annahme nicht zu irren, dass nur wenige Anstalten sich damit beschäftigen, denn selbst in den feinsten schlesischen und böhmischen Glaswaaren finden sich noch sehr unvollkommene, nach gewöhnlicher Art eingeriebene Stöpsel vor.

Zu mehrerer Bestätigung der Angabe, dass der Winkel von  $8^\circ$  für Glasgefässe, die zur Aufnahme von Flüssigkeiten bestimmt sind, der empfehlenswerthe sei, füge ich eine gutachtliche Aeusserung des Regierungs-Medicinalraths Dr. Kleemann bei, welchem ich ein Flacon mit eingeschliffenem Stöpsel von  $8^\circ$ , nach dem oben erwähnten Verfahren angefertigt, und ein französisches Glas mit einem Stöpsel von  $6\frac{1}{2}^\circ$  zur Prüfung und Beurtheilung vorgelegt habe.

Ob überhaupt hinreichender Grund vorhanden, für Gläser mit bedeutenderen Oeffnungen einen grössern Winkel zu wählen, wage ich nicht zu entscheiden, indessen möchte ich es bezweifeln; denn auch Stöpsel von jenem Winkel, 2 Zoll Durchmesser und geringer Höhe, erhalten, sofern sie richtig geschliffen sind, ihre gehörige Lage in der Oeffnung des Glases sehr leicht und setzen sich auch nie so fest, dass sie nicht stets ohne Schwierigkeit gelöst werden könnten. Entscheidet man sich aber für einen grössern Winkel, so dürfte es doch nicht ratsam sein, über den von  $9^\circ$  hinauszugehen, denn es scheint mir in allen Fällen tadelnswerth, wenn der Stöpsel so wenig Halt im Glase hat, dass er bei dessen Neigung herausfällt.

Eine andere häufige Anwendung finden Kegel von ähnlichem Winkel bei metallenen Hähnen und Krahen zur Durchleitung von Luft, Gasen oder Flüssigkeiten. Zu letzterem Behufe werden sie oft sogar von bedeutender Grösse angefertigt. Nach den Bemerkungen, die ich darüber zu machen Gelegen-

heit gehabt habe, kommen nicht geringe Abweichungen in der Grösse dieses Winkels vor, und nicht selten habe ich Klagen darüber gehört, dass die Hähne nach kurzem Gebrauche sich in die Hülse senken, oder sich so sehr festsetzen, dass sie nur schwer oder gar nicht gedreht werden können, oder endlich, dass sie sich zu leicht lösen und nicht dicht halten. Der erst-erwähnte Fehler hat zur Ursache, dass der Winkel, welchen der Kegel des Hahns bildet, zu klein oder spitz ist, der zweite tritt dann ein, wenn dieser Winkel zu gross ist.

Es ist wohl nicht zu verkennen, dass die Hitze kochender Flüssigkeiten auf die Beweglichkeit der Hähne von grossem Einflusse ist, und um dem erstgedachten Fehler auszuweichen, wählen die Verfertiger einen grössern oder vielmehr zu grossen Winkel, indem sie an dem Hahne, um einen dichten Verschluss zu erzeugen, eine Vorrichtung anbringen, die denselben stets in die Hülse hineinzieht. Doch hierdurch wird ein solcher Hahn nur complicirter und theurer.

Ich habe mich überzeugt, dass, so wie zu gut fassenden und leicht zu lösenden Glasstöpseln der Winkel von  $8^{\circ}$  der ausschliesslich empfehlenswerthe ist, auch für metallene Hähne nur ein bestimmter Winkel existirt, der allen dienstfälligen Anforderungen entspricht. Ob diess derselbe wie bei Glasstöpseln, oder ein anderer ist, habe ich festzustellen nicht genügende Gelegenheit gehabt, indessen erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit Anderer auf diesen nicht unwichtigen Gegenstand zu richten.

Ist dieser Winkel ermittelt, so wird es aber ferner darauf ankommen, Reibahlen einzuführen, durch welche sich die Hülsen richtiger aufreiben lassen als mit den gewöhnlichen, welche in einer Stahlplatte mit schneidenden Kanten bestehen, an deren Seiten Holzstücke beim Gebrauche eingetrieben werden, um das Aufreiben einigermaassen möglich zu machen. Auch dürften die in einem der früheren Jahrgänge der *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen* mitgetheilten englischen viereckigen Reibahlen, deren flache Seiten mit Rinnen zur Aufnahme von passenden Hölzern versehen sind, dem Zwecke nicht genügend entsprechen, wie ich glaube, durch Theorie und Praxis nachweisen zu können.

*Gutachtliche Aeussderung des Hrn. Regierungs-Medicinalraths  
Dr. Kleemann.*

Der Hr. Regierungsrath v. Ehrenberg hat mir zwei Gläser mit eingeschliflenen Stöpseln zur Prüfung ihres Verschlusses und Abgabe einer gutachtlichen Aeussderung vorgelegt, und ich bemerke demgemäss Folgendes:

Der den Stöpsel des kleinen Glases bildende Kegel hat, auf die von dem Hrn. v. Ehrenberg beschriebene Art ermittelt, genau einen Winkel von  $8^{\circ}$ , einen mittlern Durchmesser von  $\frac{1}{2}$  Zoll und eben so viel in der Höhe, d. h. in soweit derselbe den Hals des Glases berührt. Dieser Stöpsel fasst, sowohl bei trockenem als feuchtem Zustande des Glashalses, selbst bei einem nur leisen Drucke sehr leicht und hält so fest, dass man nicht nur das gefüllte Glas daran aufheben, sondern auch schütteln kann, ohnè seine Lösung dadurch herbeizuführen. Auch selbst mit grösserer Kraft eingedreht, setzt sich der Stöpsel nicht so fest an, dass er nicht stets mit Leichtigkeit gelöst werden könnte. Wenngleich derselbe verhältnissmässig nur kurz ist, so muss man bei seinem festen Anschlusse doch wiederholt von verschiedenen Seiten gegen denselben drücken, bevor er sich löst. Hiernach halte ich den Schluss dieses Stöpsels für so vorzüglich, dass ich mich nicht erinnern kann, einen gleich guten oder bessern schon irgendwo gefunden zu haben.

Der Kegel des zweiten Stöpsels, welcher sich auf einem andern Glase befindet, hat einen Winkel von  $6\frac{1}{2}^{\circ}$ , indem dessen Seiten um ziemlich gleiche Grössen zwischen  $6$  und  $7^{\circ}$  von dem gezeichneten Winkel abweichen, einen mittlern Durchmesser von  $\frac{9}{16}$  Zoll, und berührt den Flaschenhals in einer Länge von beinahe  $\frac{7}{8}$  Zoll. Derselbe ist etwas weniger fein geschliffen als der vorhin beschriebene. Dennoch fasst derselbe ebenfalls sehr leicht, vielleicht noch leichter als jener, und schliesst dennoch sehr fest und sicher, nur ist derselbe, wenn mit einiger Kraft eingedreht, auch wiederum nur unter Anwendung eines die Integrität des Gefässes bedrohenden Kraftaufwandes zu lösen.

Mit Rücksicht hierauf halte ich die ersteren Stöpsel zum Verschlusse solcher Gefässe vorzugsweise geeignet, deren Inhalt gegen Verflüchtigung oder gegen den Zutritt der atmo-

sphärischen Luft geschützt werden soll, wohin ich unter andern die Aetherarten, die ätherischen Oele und die sämmtlichen Spirituosa, auch diejenigen Stoffe zähle, welche hygroskopisch sind.

---

## LXVII.

### *Ueber Bleiweissbildung.*

Von

C. HOCHSTETTER \*).

#### *1. Theorie der Bleiweissbildung.*

Die sogenannte holländische Fabricationsmethode, kohlen-saures Bleioxyd darzustellen, ist auf die Erscheinung gegründet, dass metallisches Blei in Berührung mit Essigdämpfen in Bleiweiss verwandelt wird.

Die Mittel, um nach diesem Princip Bleiweiss zu fabriciren, sind bekanntermaassen verschieden. In Holland und Belgien vorzugsweise wird das Blei in dünnen, spiralförmig gewundenen Blechen in thönerne Töpfe gesetzt, auf deren Boden sich Essig befindet und welche in gährenden Pferdemist eingegraben werden; in den meisten Fabriken Deutschlands werden Bleiblätter in hölzernen Kisten über Essig aufgehängt und letztere in geheizten Räumen bei bestimmten Temperaturen erhalten; auch haben einige Fabriken geheizte Kammer, in denen Bleifolien aufgehängt sind und deren Boden mit einer Schicht Lohe bedeckt ist, durch welche Essig langsam durchsalckert. In allen diesen Fällen werden die Bleibleche von ihrer Oberfläche gegen innen allmählig mehr oder weniger vollständig in Bleiweiss verwandelt.

Dieses Rohproduct wird von dem Gehalte an essigsaurem Bleioxyd durch Auswaschen, von den metallischen unangegriffenen Bleitheilchen durch Schlämmen befreit und kommt dann erst als reines Bleiweiss in den Handel.

Eine andere Methode, ganz verschieden von der eben erwähnten, ist die sogenannte französische, die man Thénard

---

\*) Die Versuche des ersten Theils dieser Arbeit sind im Laboratorio des Hrn. Dr. Marchand, die der übrigen Theile im Laboratorio des Hrn. Prof. Magnus angestellt worden.

verdankt, nach welcher bekanntlich aus einer Auflösung von basisch-essigsauerm Bleioxyd durch Kohlensäure Bleiweiss gefällt wird.

Ueber den chemischen Process, welcher die Bildung des Bleiweisses, das mittelst Essigdämpfen erzeugt wird, bedingt, war man lange Zeit im Dunkeln; man nahm an, dass die Wasserdämpfe den Sauerstoff zur Oxydation des Bleies, die Essigsäure Kohlensäure zur Bildung des kohlensauren Oxyds, oder auch, dass letztere beides zugleich hergebe; später wurde der sich aus dem Miste entwickelnden Kohlensäure, so wie den dem rohen Essig zugesetzten gährungsfähigen organischen Substanzen einiger Einfluss eingeräumt, ohne jedoch die wahre Rolle des Essigs zu erkennen.

Erst in neuester Zeit wurde über diesen Process Aufklärung gegeben: Liebig in seinem *Handwörterbuche der Chemie* beim Artikel *Bleiweiss*, Pelouze gleichzeitig in einem Memoire an die Academie der Wissenschaften in Paris über Bleiverbindungen. (Journ. Bd. XXV. S. 486.)

Beide Gelehrte schlossen aus den Resultaten von Bleiweissfabriken, nämlich aus dem Umstande, dass die Menge Essig, welche bei der Fabrication im Grossen angewandt wird, bei weitem nicht hinreichend ist, die im gebildeten Bleiweisse sich vorfindende Menge Kohlensäure zu liefern, dass dem Essig eine ganz andere Rolle zugetheilt ist. Sie setzten auseinander, dass der Essig blos vermittelnd wirke, während die Kohlensäure in den Mistbädern — Loogen — vom gährenden Miste und hauptsächlich auch von den dem Essig in grosser Menge zugesetzten organischen Substanzen geliefert werde, der Sauerstoff der Luft aber die Oxydation des Bleies bewirke.

Der Essig befördere die Oxydation des Bleies und bilde zugleich basisch-essigsaueres Bleioxyd, welches sich von dem Metalle abhebe, wodurch die Berührung des letztern mit der Luft und den Essigdämpfen erneuert werde. Das basisch-essigsauere Bleioxyd aber werde durch die vorhandene Kohlensäure zersetzt, und zwar in Bleiweiss und neutrales essigsaueres Bleioxyd.

Die Wirkung der Essigsäure sowohl als der ganze Process überhaupt ist demnach offenbar derselbe wie beim Fällen einer basisch-essigsaueren Bleioxydanflösung mit Kohlensäure.

Ehe mir diese Erklärungen bekannt waren, hatte ich zur Erforschung und Aufklärung desselben Gegenstandes einige Versuche gemacht, deren Resultate ich um so weniger Anstand nehme, hier anzuführen, als ich glaube, dass durch diese die Theorie der Bleiweissbildung noch ergänzt werden kann, so richtig eine solche auch von obigen Chemikern gegeben wurde. So viel mir bekannt ist, sind auch keine unmittelbaren Versuche gemacht worden, die Ansicht zu bestätigen, dass es in der That der Sauerstoff der Luft ist, welcher das Blei oxydirt. Aus der Erfahrung im Grossen geht das letztere nicht hervor, da bekannt ist, dass bei Anwendung von Mistbädern der Luftzutritt so viel als möglich erschwert wird, und in einer in heftiger Gährung begriffenen Mistgrube müsste die Anwesenheit von freiem Sauerstoff sehr in Zweifel gezogen werden.

1) Blei, welches durch Eintröpfeln in Wasser sehr fein zertheilt war, wurde in einen unten und oben offenen, mit einem Roste aus Bleistäben versehenen Glaszylinder gefüllt, dieser in ein cylindrisches Glasgefäss, auf dessen Boden sich verdünnter reiner Essig befand, eingehängt und 10 Tage lang in einer kohlenstofffreien Atmosphäre, welche in einem hölzernen Kasten, mit halb zerfallenem kaustischem Kalke gefüllt, erhalten wurde, sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit waren die den Essigdämpfen zunächst ausgesetzten Bleitheile mit weissen Ausblühungen bedeckt, welche sich in reinem Wasser fast ohne Trübung auflösten. Dieselbe Vorrichtung wurde in der gewöhnlichen Atmosphäre die gleiche Zeit sich überlassen und dann die Ausblühungen untersucht, welche nun zum grössern Theile aus Bleiweiss, der auflösliche Theil aber aus neutralem essigsaurem Bleioxyd bestanden.

2) Ebenfalls feinst zertheiltes Blei wurde in einer Flasche mit sehr schwachem Essig angefeuchtet, in einem Wasserbade bei der Temperatur zwischen 30 und 40° C. erhalten und bei völlig abgehaltenem Luftzutritt Kohlensäure in die das Blei enthaltende Flasche, welche mittelst einer unter Wasser tauchenden Röhre abgesperrt war, geleitet. Bei 12 Stunden anhaltender Einwirkung blieben die Bleilamellen vollständig blank. Nach dieser Zeit wurde der atmosphärischen Luft Zutritt gestattet, und schon nach einer Stunde wurden die Bleilamellen matt,

nach 6 Stunden aber waren sie vollständig weiss, d. h. mit Bleiweiss überzogen.

Diese beiden Versuche waren so schlagend, dass weitere Versuche überflüssig schienen, die Hauptbedingungen der Bleiweissbildung nach holländischer Methode festzustellen, denn es geht aus ihnen unmittelbar hervor, dass die Essigsäure bei der Bildung von kohlen saurem Bleioxyd nur vermittelnd wirkt, dass es der Sauerstoff der Luft ist, der die Oxydation des Bleies bedingt, wie diess schon oben angegeben ist.

Das Bleiweiss, das auf diese Art erhalten wird, enthält in der Regel sehr bedeutende Mengen von essigsäurem Bleioxyd, welches es auch nach seiner Bereitungsmethode enthalten muss, da sich das bei Einwirkung der Essigdämpfe auf Bleiplatten gebildete basisch-essigsäure Oxyd in Bleiweiss und Bleizucker verwandelt hat. Diese Mengen im rohen Bleiweiss variiren sehr; die grösste mir bekannte Quantität ist 12 p. C. vom Gewicht des erzeugten kohlen sauren Bleioxyds, es finden sich aber bei einigen Fabriken im rohen Bleiweiss nur 2 p. C. vor. In Bleiweiss, welches ich mir durch Nachahmung der holländischen Fabricationsmethode erzeugte, fanden sich ebenfalls nur 4,42 p. C. neutrales essigsäures Bleioxyd vor. Die Mengen von Bleizucker aber müssten der obigen Theorie nach bedeutender sein, als sie sich wirklich gewöhnlich im rohen Bleiweiss vorfinden.

Erklärlich wäre dieser Umstand durch Liebig's Andeutung in seiner Erklärung über den Bleiweissbildungs-Process, dass der durch Zersetzung des basisch-essigsäuren Bleioxyds entstandene Bleizucker Bleioxyd von dem Metalle aufnehme, wieder basisches essigsäures Bleioxyd bildend, in welchem Falle selbst sehr geringe Mengen Essig zur Fabrication hinreichend wären, — wenn einerseits nicht stets bedeutende Mengen von Essig vorhanden wären, welche offenbar zur Fabrication mitwirken, und dann müssten sich auch entsprechende Mengen essigsäuren Salzes bilden, und wenn andererseits der einmal gebildete Bleizucker unmittelbar mit der Metallschicht in Berührung wäre, also eine Aufnahme von Bleioxyd stattfinden könnte. Letzteres ist aber nicht der Fall, da die gebildeten Verbindungen fest sind, also nicht in jegliche Berührung mit einander kommen können, wodurch die erwähnte Zersetzung erklärt werden könnte. Es werden im Gegentheile Bleiweisstheilchen neben



Bleizuckertheilchen sich lagern, wie sie eben im Augenblicke entstanden sind, und diese Bleizuckertheilchen, wenn sie sich im rohen Bleiweiss nicht vorfinden, müssen daher auf eine von dem andern Proceß ganz unabhängige Art zersetzt werden.

Wenn krystallisirter Bleizucker der Luft längere Zeit ausgesetzt war, löst er sich nie mehr vollständig in Wasser mit Hinterlassung von Bleiweiss; diese Zersetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von wenig Kohlensäure; bei erhöhter Temperatur und in einer an Kohlensäure sehr reichen Atmosphäre muss diese weit besser vor sich gehen.

Die von mir hierüber angestellten Versuche haben dies auch vollständig bewiesen.

1) Eine bei 40° C. gesättigte Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd wurde bei der Temperatur von 30—40° mit gasförmiger Kohlensäure in Berührung gebracht, ohne den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten. Nach 24 Stunden war ein Theil des Wassers verdampft und die theilweise krystallisirte Lauge von einer weissen Haut bedeckt. Mit Wasser versetzt, blieb ein nicht unbedeutender Rückstand an Bleiweiss.

2) Trockne Bleizuckerkrystalle wurden ebenfalls bei einer Temperatur von 30—40° in eine Kohlensäure-Atmosphäre gebracht, nach 12 Stunden waren sie etwas verwitert und hinterliessen bei der Auflösung ebenfalls Bleiweiss.

In beiden Fällen ist Essigsäure als Dampf entwichen und dafür Kohlensäure aufgenommen worden.

Es geht daraus auf's Bestimmteste hervor, dass ein Theil des Bleiweisses der holländischen Fabriken das Zersetzungsproduct des Bleizuckers durch Kohlensäure und Wärme allein ist, und namentlich derjenigen Fabriken, welche in ihrem Rohproducte nur wenig essigsaures Bleioxyd haben.

Eine nothwendige Bedingung bei diesem Vorgange ist eine mit Wasserdampf vollständig gesättigte Atmosphäre, denn sobald diese nicht vorhanden, findet keine Kohlensäure-Aufnahme statt, obgleich das essigsaure Bleioxyd Essigsäure verloren hat; selbst trocknes basisch-essigsaures Bleioxyd bleibt ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit in Berührung mit Kohlensäure völlig unverändert. Der Feuchtigkeitszustand der die Bleiplatten an-

gebenden Atmosphäre ist daher von grossem Einflusse auf den Process der Bleiweissbildung.

Die Erfahrung im Grossen stimmt hiermit vollkommen überein, indem die Menge von Bleizucker in dem rohen Bleiweiss, in Mistbädern erzeugt, weit geringer ist als in dem der Fabriken, welche das Blei in Essig enthaltenden Kisten in geheizten Räumen zersetzen, wo die Kohlensäure- und Wasserdampfentwicklung mit der der Essigsäure aufhört, wenn der Inhalt der Kisten trocken geworden ist, während in den Mistbädern Kohlensäure und Wasserdampf fortwährend thätig sind, also die Zersetzung des Bleizuckers nicht unterbrochen wird.

Wenn wir wissen, dass es Fabriken giebt, bei welchen die Bleiplatten vollständig in Bleiweiss verwandelt werden, ohne dass dieses besonders namhafte Mengen von essigsäuren Salzen enthält, weshalb diese Sorte ohne weitere Behandlung in den Handel kommt, so ist es durch obige Versuche ausser Zweifel, dass mindestens ein Theil dieses Bleiweisses durch allmähliche Zersetzung des neutralen essigsäuren Bleioxyds entsteht.

Diese letztere Art der Bleiweissbildung ist den Fabricanten besonders zur Beachtung zu empfehlen, denn von dieser hängt eine grössere Ausbeute an Bleiweiss und überhaupt eine vortheilhaftere Fabrication ab. Es muss möglich sein, sämmtliches essigsäures Salz, welches das rohe Bleiweiss gewöhnlich enthält, bei lange genug fortgesetzter Einwirkung von feuchter Kohlensäure und Wärme zu zersetzen.

Fassen wir nun die angeführten Resultate zusammen, so finden wir, dass die Bleiweissbildung bei Anwendung von Essigdämpfen von drei Processen abhängig ist:

- von der Bildung eines basisch-essigsäuren Bleioxyds,
- von der Zersetzung dieses durch Kohlensäure in Bleiweiss und neutrales essigsäures Bleioxyd, und endlich
- von der Zersetzung des letztern durch Kohlensäure mit Wasserdämpfen, indem Essigsäure entweicht und sich ebenfalls Bleiweiss bildet.

Nachdem ich nun von der Bildung des Bleiweisses gesprochen habe, wende ich mich zu den Producten der Bleiweissbildung und deren Zusammensetzung.

### 3. Zusammensetzung der Bleiweisse.

Es wurde längst öfter beobachtet, dass das Bleiweiss der holländischen Fabriken stets weniger Kohlensäure enthält, als zur Zusammensetzung eines neutralen Salzes erforderlich ist; man sah daher dieses Bleiweiss theils kurzweg als basisch-kohlensaure Verbindung, theils als bestehend aus neutralem kohlensaurem mit sechstel-essigsauerm Bleioxyd (s. *Geiger's Handbuch der Pharm.* 1833. Bd. I. S. 766) an, bis Mulder einige im Handel vorkommende Bleiweisse untersuchte und fand, dass dieselben in verschiedenen Verhältnissen Bleioxydhydrat enthielten; zugleich wies derselbe nach, dass dieses Bleioxydhydrat in einer innigen Verbindung mit dem kohlensauren Oxyd existirt, allein ohne die Bildung dieses Hydrats erklärt zu haben. Für die Praxis musste es sehr wichtig sein, letztern Punct aufgeklärt zu wissen, da dem Gehalte an Hydrat die geringere Haltbarkeit der holländischen Bleiweissarten in Farbe zugeschrieben wurde.

Da nun die Beimengung von Bleioxydhydrat nach Mulder's Untersuchungen in verschiedenen Sorten sehr differirte, so musste nothwendig irgend ein Umstand dieser Bildung mehr oder weniger günstig sein, und der Erforschung dieses widmete ich eine Reihe von Untersuchungen.

Diese begann mit den Analysen einiger im Handel vorkommenden Bleiweissarten, indem ich zunächst Mulder's Ergebnisse bestätigt haben wollte, da von Liebig neuerdings die Existenz von Verbindungen, wie sie Mulder fand, bezweifelt wurde.

Die Resultate theile ich hier mit.

Der analytische Weg, den ich dabei einschlug, war ziemlich derselbe, den Mulder verfolgte, nachdem ich mich von der Abwesenheit fremder Substanzen überzeugt hatte, essigsaures Salz und Spuren von metallischem und schwefelsauerm Bleioxyd ausgenommen. Den Gehalt an essigsauerm Bleioxyd suchte ich zu bestimmen, indem eine Menge von 8—10 Gr. mit Kalkmilch im Ueberschusse gekocht wurde; die von dieser Mischung abfiltrirte, essigsaurer und freie Kalkerde enthaltende Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung der freien Kalkerde behandelt, zur Verjagung der Kohlensäure zur Trockne abgedampft und wieder aufgelöst; die Flüssigkeit, abgedampft, lieferte essigsaurer Kalk, aus welchem die Menge der in dem Bleiweiss enthaltenen Essigsäure bestimmt wurde.

Die Mengen von Essigsäure, welche ich auf diese Art erhielt, waren bedeutend grösser als die, welche Mulder fand; ich controlirte mich daher, indem ich von denselben Bleiweissorten ähnliche Quantitäten mit Schwefelsäure zersetzte, die überschüssige Säure mit einem Ueberschusse von Barythydrat fällte und in die hieraus abfiltrirte Flüssigkeit Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung des freien Baryts gehen liess. Aus der klaren Flüssigkeit wurde essigsaurer Baryt durch Abdampfen gewonnen. Die auf diese Art bestimmte Menge Essigsäure differirte wenig von der durch den ersten Versuch erhaltenen. In den weiter unten näher zu bezeichnenden Sorten ist nach diesen Analysen der Gehalt an Essigsäure durchschnittlich bei

I	=	0,7%
II	=	0,56%
III	=	0,34%
IV	=	0,52%

Versucht man, die Bleiweisse durch Auswaschen mit Wasser von dem essigsauren Salze zu befreien, so gelingt diess ohne besondere Maassregeln nicht, durch Auswaschen mit kochendem Wasser aber, wenn die Bleiweisse sehr fein durch Abschlämmen vertheilt waren, liess sich jede Spur von essigsauren Salzen entfernen. Ich machte daher von jeder Sorte mehrere Analysen, auch von ausgewaschenem Bleiweiss.

Sämmtliche hier angeführte Analysen sind aus Durchschnittten mehrerer Analysen entnommen.

*I. Kremserweiss (eine in Berlin sehr beliebte Sorte).*

	Ausgewaschen.	
Bleioxyd	83,77	83,97
Wasser	1,01	0,84
Kohlensäure	15,06	15,03
	99,84	99,84.

*II. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg.*

	Ausgewaschen.	
Bleioxyd	85,93	85,87
Wasser	2,01	2,14
Kohlensäure	11,89	11,77
	99,83	99,78.

III. *Hetzler Bleiweiss* (Berbeitungsart unbekannt).

	Ausgewaschen.	
Bleioxyd	86,40	86,43
Wasser	2,13	2,23
Kohlensäure	11,53	11,51
	100,06	100,16.

IV. *Kremszerweiss*.

	Ausgewaschen.	
Bleioxyd	86,25	86,55
Wasser	2,21	2,21
Kohlensäure	11,37	11,27
	99,83	100,03.

V. *Kohlensaures Bleioxyd, welches ich durch Nachahmung der holländischen Fabricationsmethode selbst erzeugte.*

So wie dasselbe von der Bleiplatte abge sondert wurde:  
Ausgewaschen.

Bleioxyd	84,43	84,21
Wasser	1,38	1,01
Kohlensäure	14,45	14,73
	100,26	99,95.

Beim Auswaschen mit kochendem Wasser verlor diess selbst erzeugte Bleiweiss blos 2,43 p. C. essigsäures Bleioxyd, wie schon oben erwähnt.

Alle diese Analysen zeigen, dass der Unterschied zwischen den Resultaten des essigsäures Bleioxyd enthaltenden und davon befreiten Bleiweisses so gering sind; dass sie sich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bewegen. Ich habe nicht, wie Mulder, die Bleiweissproben ihres bedeutenden Gehaltes an Essigsäure halber mit Kupferoxyd auf Art einer organischen Elementaranalyse geglüht, um von der ganzen gefundenen Menge Kohlensäure eine der gefundenen Essigsäure entsprechende Menge Kohlensäure in Abzug zu bringen. Ich fand diess von vorn herein für unnütz, als man ja überhaupt mit Bestimmtheit nicht wusste, in welcher Verbindung die Essigsäure mit dem Blei vorhanden ist, ob als neutrales, drittel- oder sechstel-essigsäures Bleioxyd, also auch nicht bestimmen konnte, welche Menge Bleioxyd auf die gefundene Menge Essigsäure in Abzug zu bringen ist.

Mulder nahm mit mehreren Anderen an, dass der Gehalt an Essigsäure von sechstel-essigsäurem Bleioxyd herrühre. Diese Annahme ist nicht richtig, denn einerseits müssen

die rohen Bleiweisse, wie wir oben gesehen haben, nur neutrales essigsäures Bleioxyd enthalten; wenn aber wirklich bei Mangel an Kohlensäure neben dem neutralen Salze eine Bildung von  $\frac{1}{6}$  essigsäurem Bleioxyd stattgefunden hätte, so müsste dieses letztere zersetzt werden, sobald es beim Auswaschen mit Auflösungen von neutralem essigsäurem Blei in Berührung kommt, ein Fall, der stets statthaben muss; andererseits beweisen die obigen Analysen die Abwesenheit von  $\frac{1}{6}$  essigsäurem Blei nicht nur vollständig, ja sie beweisen sogar, dass sich die Essigsäure in einem neutralen Salze im Bleiweiss vorfindet.

Ist nämlich das Salz im neutralen Zustande vorhanden, so kann in der That der Gehalt an diesem beim Glühen eines Bleiweisses die Resultate kaum ändern, denn Essigsäure  $C_4H_6O_3$  zersetzt sich bekanntlich als essigsäures Bleioxyd beim Glühen in  $CO_2 + C_3H_6O$ ; es bildet sich auf 1 At. Bleioxyd 1 At. Kohlensäure. Wäre aber das Salz als  $\frac{1}{6}$  essigsäures Bleioxyd vorhanden, so müsste sich auf 5 At. Bleioxyd 1 At. Kohlensäure bilden, und die Differenzen in den Analysen zwischen essigsäurehaltigen und essigsäurefreien Bleiweissen müssten sehr bemerklich sein; das erstere müsste stets einen grössern Gehalt an Bleioxyd ausweisen.

Die Versuche zeigen nun ferner, dass keine der untersuchten Bleiweissarten neutrales kohlen-säures Bleioxyd ist, dass aber die fehlende Menge Kohlensäure durch Wasser ersetzt ist. I und V nähern sich dem neutralen Salze, sie enthalten wenig Hydrat; II, III und IV dagegen enthalten davon sehr bemerkenswerthe Quantitäten.

In Folgendem habe ich versucht, die Zusammensetzung der analysirten Bleiweissarten nach Atomen zu bestimmen \*).

I.	Gef.	At.	Ber.
Bleioxyd	83,97	8	84,60
Wasser	0,84	1	0,85
Kohlensäure	15,03	7	14,55
	<hr/>		<hr/>
	99,84		100,00.
II.	Gef.	At.	Ber.
Bleioxyd	85,87	3	86,37
Wasser	2,14	1	2,32
Kohlensäure	11,77	2	11,31
	<hr/>		<hr/>
	99,78		100,00.

\*) Das Atomgew. des Bleies ist = 1300, das der Kohlensäure = 275 angenommen.

III.	Gef.	At.	Ber.
Bleioxyd	86,42	3	86,37
Wasser	2,23	1	2,32
Kohlensäure	11,51	2	11,31
	<u>100,16</u>		<u>100,00.</u>
IV.	Gef.	At.	Ber.
Bleioxyd	86,55	3	86,37
Wasser	2,21	1	2,32
Kohlensäure	11,27	2	11,31
	<u>100,03</u>		<u>100,00.</u>
V.	Gef.	At.	Ber.
Bleioxyd	84,21	8	84,60
Wasser	1,01	1	0,85
Kohlensäure	14,63	7	14,55
	<u>99,85</u>		<u>100,00.</u>

Aus der atomistischen Zusammensetzung dieser Bleiweisse ergibt sich unwiderlegbar, dass wirklich eine Verbindung von Bleioxydcarbonat mit Bleioxydhydrat existirt, ferner, wie diess auch Mulder nachgewiesen hat, dass diese Verbindung in verschiedenen Verhältnissen vorkommt und dass die meisten im Handel vorkommenden Sorten nicht neutrales kohlen-saures Bleioxyd sind, Resultate, die geradezu denjenigen widersprechen, welche Bischoff nach Untersuchung einer ziemlichen Anzahl von Bleiweissen des Handels vor einigen Jahren bekannt machte, wonach dieser Chemiker in den bearbeiteten Proben bloss neutrales kohlen-saures Bleioxyd fand.

Um so auffallender muss daher erscheinen, dass das gefällte Bleiweiss No. II ebenfalls kein neutrales, sondern den andern Sorten ähnlich zusammengesetztes kohlen-saures Salz ist, während diese Sorte Bleiweiss bisher unbedingt als neutrales kohlen-saures Bleioxyd angenommen wurde.

Obgleich ich von der Bereitungsart der No. II sehr genau unterrichtet war, so glaubte ich doch durch Untersuchung von gefällttem Bleiweiss, welches ich mir selbst bereitete, dieses unerwartete Resultat bestätigen zu müssen. Zu diesem Zwecke fällte ich aus Bleiessig mittelst Kohlensäure so lange, bis Lakmuspapier anfing, kaum geröthet zu werden. Dieses Bleiweiss, mit kaltem Wasser ausgewaschen, unter der Luft-

pumpe und zuletzt bei 100° C. getrocknet, fand ich also zusammengesetzt:

	Gef.	At.	Ber.
Bleioxyd	86,08	3	86,37
Kohlensäure	11,47	2	11,31
Wasser	2,57	1	2,32
	<u>100,12</u>		<u>100,00.</u>

Die analysirte Probe enthielt noch Essigsäure, weshalb eine Portion mit Wasser längere Zeit gekocht und auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde. Diese Probe zeigte folgende Zusammensetzung:

Bleioxyd	86,20
Kohlensäure	11,45
Wasser	2,44
	<u>100,09.</u>

Die Zusammensetzung blieb demnach dieselbe, und aus beiden Analysen geht hervor, dass auch dieses auf französische Methode bereitete Bleiweiss nicht das neutrale kohlen-saure Salz ist, sondern ebenfalls eine Verbindung von Carbonat mit Hydrat, wie die Bleiweiss-sorte No. II; sie kann durch die Formel  $2\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$  ausgedrückt werden.

Ich war weit entfernt, aus diesem Resultate zu schliessen, dass sämmtliches, durch Kohlensäure aus basisch-essigsauerm Bleioxyd gefällte Bleiweiss so zusammengesetzt sei, wie ich eben angegeben, weshalb ich die Umstände zu erforschen suchte, welche die Bildung des basischen und neutralen Salzes bedingen.

Zu diesem Behufe suchte ich das gefällte, von Essigsäure vollständig befreite Bleiweiss, dessen Zusammensetzung  $2\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$  war, in neutrales Salz zu verwandeln, indem ich hiervon eine Portion mit Wasser anrührte und in die Mischung 2 Stunden lang Kohlensäure strömen liess. Die Untersuchung des Bleiweisses nach dieser Behandlung zeigte, dass kaum Spuren von Kohlensäure aufgenommen waren, woraus ich schloss, dass der Zweck auf diesem Wege nicht zu erreichen sei. Setzte ich aber demselben in Wasser angerührten Bleiweiss einige Tropfen Essigsäure zu und leitete nun Kohlensäure in die Mischung, so war nach sehr kurzer Zeit die Probe in völlig neutrales kohlen-saures Bleioxyd umgewandelt. Dasselbe Resultat wurde



erhalten, wenn in Bleiessig so lange Kohlensäure strömte, bis Lakmuspapier sich stark röthete. Dieselbe Zusammensetzung zeigt dasjenige kohlensaure Bleioxyd, welches sich bei Zersetzung von Bleizuckerkrystallen in kohlensäurehaltiger Luft bildet.

Nach Belieben kann man sich also die basische oder neutrale kohlensaure Verbindung darstellen, wenn für die erstere die Fällung mit Kohlensäure aus basisch-essigsauerm Bleioxyd nicht vollständig ausgeführt, für die letztere aber so lange Kohlensäure in die Auflösung geleitet wird, bis sie sauer ist und überhaupt durch Kohlensäure durchaus nichts mehr ausgefällt werden kann.

Es folgt hieraus, dass die neutrale kohlensaure Verbindung sich nur bei einem Ueberschusse von Kohlensäure und bei Anwesenheit eines neutralen essigsaueren Bleioxyds bildet. Diese Erscheinung ist erklärlich, da man weiss, dass aus Auflösungen von neutralem essigsauerm Bleioxyd durch überschüssige Kohlensäure Bleiweiss bis zu einem gewissen Punkte gefällt werden kann, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist; hierbei wird Essigsäure frei und das gefällte kohlensaure Bleioxyd ist stets neutrales Salz. In unserem Falle muss dasselbe erfolgen, wenn in Auflösung neutrales essigsaueres und zugleich basisch-kohlensaures Bleioxyd vorhanden ist; denn bei fortwährender Einwirkung von Kohlensäure wird aus der Bleizuckerlösung neutrales Carbonat fallen, während Essigsäure frei wird. In dieser freien Säure kann aber das basische Carbonat nicht bestehen, das Bleioxydhydrat wird gelöst und bei Anwesenheit von Kohlensäure als neutrales kohlensaures Bleioxyd wieder gefällt werden.

### 3. Ueber basisch-kohlensaures Bleioxyd.

Ehe mir die Zusammensetzung des ohne Gegenwart von freier Essigsäure gefällten Bleiweisses bekannt war, hatte ich verschiedene Versuche gemacht, um aus den Analysen mehrerer auf verschiedene Methoden dargestellter Bleiweisse auf die der Bleioxydhydratbildung günstigsten Umstände schliessen zu können. So fand ich unter anderen bei Einwirkung von Kohlensäure auf Bleioxyd, welches mit Wasser angerührt war, Hydrat neben Carbonat gebildet; eben so enthielt das auf die Benson'sche Art dargestellte Bleiweiss Hydrat — dieses wird

sämlich erhalten, wenn Bleioxyd in Wasser mit Spuren von Essigsäure versetzt und in das Gemisch Kohlensäure geleitet wird —; das Product wird aber neutral, sobald so lange Kohlensäure zugeleitet wird, bis wieder etwas freie Essigsäure vorhanden ist.

In allen diesen angegebenen Fällen überstieg das Bleioxydhydrat nie das Verhältniss von 1 At. Hydrat auf 2 At. Carbonat. Ob diese Verbindung wirklich eine constante ist, oder ob die Kohlensäure in verschiedenen Verhältnissen durch Wasser substituirt werden kann, war noch wichtig, zu wissen; letzteres war nicht unwahrscheinlich, da Bonsdorf vor einigen Jahren ein kohlen-saures Bleioxyd entdeckte, das er  $\text{Pb}\bar{\text{C}} + \text{Pb}\bar{\text{H}}$  zusammengesetzt fand.

Dies zu ermitteln, operirte ich folgendermassen:

1) Ich bereitete eine Auflösung von  $\text{Pb}_3\bar{\text{A}}$  und leitete so lange Kohlensäure durch, bis eine zur Analyse hinreichende Menge Bleiweiss gefällt war, filtrirte diese ab und fällte wieder eine neue Portion u. s. f., bis die Lösung neutral war. Ich erhielt so fünf Portionen, welche bei verschiedenem Gehalte der Auflösung an Bleioxyd gefällt waren, sämtliche Proben aber fanden sich gleich zusammengesetzt als  $2\text{Pb}\bar{\text{C}} + \text{Pb}\bar{\text{H}}$ .

2) Eine Auflösung von  $\text{Pb}_3\text{A}$  wurde mit neutralem kohlen-saurem Natron gefällt und vom Fällungsmittel ein höchst unbedeutender Ueberschuss zugesetzt.

Das auf diese Art gebildete kohlen-saure Bleioxyd fand sich durchaus dem vorigen gleich zusammengesetzt. Eigentlich hätte sich  $\text{Pb}\bar{\text{C}} + 2\text{Pb}\bar{\text{H}}$  bilden müssen, wenn eine feste Verbindung dieser Art existirte. Der Ueberschuss an kohlen-saurem Alkali zersetzte aber hier offenbar das entstandene Bleioxyd, indem es Kohlensäure an letzteres abgab und kaustisch wurde, ein Theil des gefällten freien Bleioxyds in kohlen-saures Salz verwandelt und ein anderer Theil vom kaustischen Natron aufgelöst wurde. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wies diese Zersetzung auch vollkommen nach. In diesem Falle waren alle Umstände für die Bildung eines basischen Carbonats in anderer Zusammensetzung gegeben, und dennoch bildete sich nur das Salz  $2\text{Pb}\bar{\text{C}} + \text{Pb}\bar{\text{H}}$ , woraus hervorzugehen scheint, dass dies die einzige

basisch-kohlensaure Verbindung des Bleioxyds ist, wenigstens konnte auf den angegebenen Wegen nie eine andere Verbindung erhalten werden.

Es ist also mittelst dieser Versuche die Existenz einer constanten Verbindung nachgewiesen, welche aus 2 At. kohlensaurem Bleioxyd mit 1 At. Bleioxydhydrat besteht. Diese Verbindung bildet sich weit leichter und häufiger als die neutrale. Sie bildet sich in allen den Fällen, wo sich ohne Mitwirkung von Essigsäure kohlensaures Salz bilden kann; ferner fällt diese Verbindung stets aus basisch-essigsurem Bleioxyd, das Fällungsmittel sei Kohlensäure oder neutrales kohlensaures Alkali.

Die neutrale Verbindung ( $\text{Pb}\ddot{\text{C}}$ ) bildet sich dagegen nur aus neutralem oder saurem essigsurem Bleioxyd, durch Fällen mit Kohlensäure oder einem neutralen kohlensauren Alkali.

Sämmtliche Verbindungsstufen, welche Mulder und ich in den käuflichen Bleiweißsorten gefunden haben, wie  $3\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$ ,  $2\frac{1}{2}\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$ ,  $7\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$ , und deren es wohl noch viele giebt, wird Niemand für constante Verbindungen nach dem Vorhergehenden halten wollen; es ist bestimmt anzunehmen, dass diese Bleiweiße Gemische aus  $\text{Pb}\ddot{\text{C}}$  mit  $2\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{Pb}\ddot{\text{H}}$  sind.

Die letztere Verbindung wird in den holländischen Bleiweißsorten am häufigsten entstehen, weil, wie oben gezeigt, aus basisch-essigsurem Bleioxyd nur diese Verbindung entstehen kann; die neutrale Verbindung wird sich in dem Falle finden, wenn, wie oben gezeigt, sich Bleiweiß auch durch Zersetzung von Bleizucker gebildet hat, und es wird sich eine Sorte Bleiweiß um so mehr der neutralen Verbindung nähern, je vollständiger der Bleizucker, welcher sich zu Anfang des Bleiweißbildungs-Processes bildete, sich durch Kohlensäure zersetzt haben wird.

#### 4. Ueber die deckenden Eigenschaften des Bleiweißes.

Ogleich aus diesen Versuchen zur Genüge hervorgeht, dass sowohl das gefällte als mit Essigdämpfen dargestellte

Bleiweiss genau auf dieselbe Weise entsteht und dieselbe chemische Zusammensetzung hat, so macht der Consument des Bleiweisses doch einen Unterschied in diesen beiden Sorten. Er zieht in der Regel das mittelst Essigdämpfen dargestellte, das sogenannte amorphe, vor, weil das gefällte bei weitem die Deckkraft nicht besitzen soll als das andere Bleiweiss, obgleich das erste weit haltbarer in der Farbe sein soll.

Diese geringere Deckkraft des gefällten Bleiweisses wurde seinem Aggregationszustande zugeschrieben, weil man gefunden haben will, dass die kleinsten Theilchen krystallinisch seien. Andere behaupteten, die grössere Deckkraft nehme mit dem grössern Gehalte an Hydrat zu.

Ich wage nicht, zu entscheiden, welche Ansicht die richtigere ist; die erstere aber anlangend, hat Dr. Marchand auf verschiedene Methoden dargestellte Bleiweisse von verschiedener Zusammensetzung unter dem Mikroskope bei 800-facher Vergrösserung mit mir beobachtet und die kleinsten Theile gemessen. Mit Wasser gemischt, erschienen die kleinsten Theile als stets abgerundete, kreisrunde oder ovale Körner von verschiedener Grösse, alle waren durchsichtig, mit einem schattigen Rande.

Es schien, als ob die Körner der gefällten Bleiweisse grösser und durchsichtiger seien als die der anderen Sorten, allein die Abweichungen waren so höchst unbedeutend, dass darin kein wesentlicher Unterschied im Aggregationszustande der kleinsten Theilchen gesucht werden kann. Von krystallinischem Gefüge zeigte sich bei keiner Sorte auch nur eine Spur.

Die Grösse der Körner, mit dem Mikrometer gemessen, variierte zwischen 0,000004 — 0,000033 eines Pariser Zolls, die meisten hatten die Grösse von 0,00001 Par. Zoll.

Der Aggregationszustand scheint also keinen wesentlichen Einfluss auf die deckende Kraft auszuüben; ist es aber der Gehalt an Hydrat, so ist es nach meinen Erfahrungen leicht, auch durch Fällen Bleiweiss darzustellen, welches dieses enthält.

## LXVIII.

*Ueber ein leicht schmelzbares flussbeförderndes Hornblendegestein aus der Gegend von Grossdorfhain unweit Tharand.*

Von

W. A. LAMPADIUS \*).

In einer der bergacademischen Conferenzen zeigte Hr. Prof. Gätzschmann ein Hornblendegestein, welches sich durch Leichtschmelzbarkeit auszeichne, vor. Diese Eigenschaft gab mir Veranlassung, eine hüttenmännisch-chemische Prüfung desselben, besonders in der Hinsicht: ob man sich dieses Fossil vielleicht als Flussmittel bei metallurgischen Processen bedienen könne? zu unternehmen. Die von mir deshalb angestellten, im Folgendem mitgetheilten Versuche bestätigten diese Vermuthung.

Vor deren Beschreibung theile ich zuvörderst die nöthigen, mir durch die Gefälligkeit des Hrn. Prof. Gätzschmann schriftlich zugekommenen mineralogischen Nachweisungen, dieses Fossil betreffend, mit:

„Schon vor ungefähr 40 Jahren wurde bei dem Dorfe Grossdorfhain, 1 Stunde südöstlich von Grillenburg bei Tharand gelegen, in der Nähe des linken Wehseritzufers, von dortigen Einwohnern ein Schacht zur Aufsuchung von Kalkstein abgesunken. Mit diesem Schachte kam man bei etwa 19 Ellen Teufe auf ein, angeblich 10 Ellen mächtiges Lager von einem schwarzgrauen, äusserst festen Gestein. Als man zu dessen Prüfung Bruchstücke in ein gewöhnliches Feuer \*\*) legte, so fand sich, dass dasselbe zwar kein Kalkstein, wohl aber ein

---

\*) Der verewigte Verf. übergab der Redaction nachstehende Arbeit, wahrscheinlich eine der letzten Früchte seiner Thätigkeit, wenige Monate vor seinem am 18. April d. J. erfolgten Hinscheiden. Es selbst bezeichnete sie als einen „Beitrag zu den Methoden, Zuschlagsfossilien chemisch und hüttenmännisch zu prüfen.“ Indem wir dieselbe mittheilen, nehmen wir von einem vieljährigen, treuen Mitarbeiter an diesem Journale schmerzlich Abschied. Ehre seinem Andenken!

D. Red.

\*\*) Die Art der Feuerung ist nicht angegeben, dürfte aber wahrscheinlich das Feuer einer gewöhnlichen Eisenschmiede gewesen sein.

äußerst leichtflüssiges Mineral sei. Man bot dasselbe daher einer einige Stunden von Dornhain liegenden Glashütte an; weil jedoch diese nur das Fuhrlohn zu vergüten geneigt war, so wurde der Bau eingestellt und der Schacht verschüttet.“

„Bei einer im innestehenden Jahre in anderer Absicht unternommenen geognostischen Untersuchung dieser Gegend wurde die Aufmerksamkeit wieder auf jene frühere Unternehmung gelenkt. Von der auf die Halde gestürzten Masse war zwar eine ziemliche Menge zur Wegeverbesserung abgeführt worden, der Rest zeigte jedoch, obschon allen Angriffen der Witterung blossgelegt, nicht die geringste Spur von Verwitterung. Dagegen fand sich bei weiterer Nachforschung dasselbe Gestein am linken Weisseritzgebänge in 150 Lachter Entfernung östlich von dem alten Schachte, eben so weit nördlich, thalabwärts von der Stelmühle, 80 Fuss über dem Flussbett, zu Tage aussetzend mit 6—6 Fuss Mächtigkeit, einem Streichen in St. 6 und 40 Grad Fallen in Nord, hier jedoch nicht nur mit einer von der Verwitterung herrührenden Zerklüftung, sondern auch in etwas anderer natürlicher Beschaffenheit.“

Das Gestein von der Halde stellt sich, nach der Untersuchung des Hrn. Prof. Naumann sen., als ein sich dem Hornblendeschiefer sehr nähernder *Biorit* dar, dem Ansehen nach aus viel *Hornblende*, wenig *Feldspath* und mehr *Glimmer* bestehend. Die Stücke von der Halde sind von *dunkel stahlgrauer Farbe* (dem Magnet Eisenstein sehr ähnlich), *höchst feinkörnig*, auf dem Bruche *feinsplittig*. Das Fossil *braust mit Salzsäure* ein wenig auf, dürfte sonach etwas kohlensauren Kalk, als dem Hornblendegestein sehr eigen, enthalten. Auf den Magnet wirkt es nicht ein. Das spec. Gew. desselben = 3,08.

Die Härte ist bei einem so gemengten Fossil schwer zu ermitteln; es *rißzt den Apatit*, an manchen Stellen auch den *Feldspath*, dürfte daher auch vielleicht Quarz als Gemengtheil enthalten.

Die in Vorstehendem angedeuteten Gemengtheile des Gesteines sind so fein zertheilt verbunden, dass sie durch das unbewaffnete Auge schwer zu unterscheiden sind. Durch die Loupe, so wie unter dem Mikroskope, liessen sich jedoch hier und da einzelne, hämmer noch klein erscheinende Quarz-, Feldspath- und Glimmertheilchen erkennen. Vor dem Löthrohre zeigte sich das in Untersuchung genommene Fossil unter einf-

gem Aufbrausen leicht schmelzbar und farbte, wenn ein Splitter desselben innerhalb der blauen Flamme geschmolzen wurde, die äussere Flamme ziemlich stark röthlich-gelb, welche Färbung einen Gehalt von *Natron* andeutete. Die geschmolzene Probe war von schwarzgrauer Farbe, äusserlich glässig, im Innern, durch die Loupe betrachtet, blätterig und voller kleiner Bläschen. Vor dem Löthrohre mit Sauerstoffgas schmolz ein Stückchen des Fossils augenblicklich unter Ausströmung eines röthlich-gelben Lichtes und mässigem Aufbrausen zu einer völlig homogenen Glasperle ein.

*Betriebsproben mit dem Hornblendegestein.*

Diese Proben, durch welche vorzüglich der Werth des Gesteines als Flussmittel bei metallurgischen Schmelzprocessen näher bestimmt werden sollte, wurden in dem grossen Windofen des bergacademischen Laboratoriums, dessen ich oft in meinen Schriften (z. B. der *Anleit. zur sichern Probirung der Eisensteine* in Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Ch. B. III. S. 203) erwähnt habe, unternommen. Es wurden dabei den Probirdiegeln mit Kupferbeschickung nur die ersten zwei Feuergrade, wie sie zum Gelingen der Blei- und Kupferproben erforderlich sind, gegeben, und zwar wurden sie eine Stunde lang dem ersten und eine halbe Stunde lang dem zweiten Grade ausgesetzt. Die Eisenproben erhielten überdiess die Feuergrade 3 und 4. Ich übergab nun folgende Proben, theils mit dem Gestein für sich, theils mit demselben als Zuschlag, in feuerbeständigen Thon- und mit Kohle ausgefütterten Tiegeln dem Feuer.

No. 1. Einige Bruchstücke des Fossils, zusammen 200 Gran wiegend, in dem Thontiegel.

No. 2. Desgleichen in dem mit Kohlentraganthpaste ausgefütterten Tiegel.

No. 3. 200 Gran derber gepulverter Magnetseisenstein in dem Thontiegel. (Er gab, genau probirt, 62,5 Bohlsen.)

No. 4. Desgl. in dem Kohlentiegel.

No. 5. Gaargerösteter Freiburger Kupferstein von 37 p.C. Kupfergehalt, 200 Gran, in dem Thontiegel.

No. 6. Desgleichen in dem Kohlentiegel.

No. 7. 180 Gran gepulverter Magnetseisenstein mit 20 Gran Pulver des Hornblendegesteines.

No. 8. Desgl. 160 Gr. mit 40 Gr. = 10 p.C. des gepulverten Gesteines; beide in Thontiegeln.

No. 9 u. 10. Die Beschickungen No. 7 und 8 mit Leinöl zu einer Paste gemacht, in Kohlentiegeln.

No. 11. 180 Gr. gerösteter Kupferstein und 20 Gr. Hornblendegestein.

No. 12. 160 Gr. desselben Kupfersteines mit 40 Gr. Gestein; beide in Thontiegeln.

No. 13 u. 14. Die Beschickungen 11 und 12 mit Leinöl in Kohlentiegeln.

Man ersieht aus den Beschickungen No. 8—14, wie sich das Schmelzverhalten des Magneteisensteines und des gerösteten Kupfersteines sowohl für sich als mit abweichenden Procenten von Zuschlag des Hornblendegesteines in der Schmelzhitze allein und bei dem desoxydierenden Schmelzen zu erforschen beabsichtigte.

Nach Beendigung der Schmelzversuche zeigte sich der Inhalt der Tiegel folgendermassen:

No. 1. Völlig mit etwas concaver Oberfläche zu einem grauschwarzen, in der Masse undurchsichtigen Glase *geschmolzen*; dünne Splitter des Glases waren dunkelbraun und durchsichtig. Der Bruch des Glases war nicht muschelig, sondern scharf eckig, hie und da sah man blätterig krystallinische Gruppen. Bläschen in demselben waren nur durch Vergrößerungsgläser wahrnehmbar.

No. 2. Ein ebenfalls völlig geschmolzenes Glas von ähnlicher Beschaffenheit wie No. 1. Kleine Bruchstücke wurden stark vom Magnete gezogen, und auf der Oberfläche, wo das Fossil mit der Kohlenmasse des Tiegels in Berührung gewesen war, sah man mit dem bewaffneten Auge kleine Eisenkörner.

No. 3. Wenig gesinterte Masse; wog 197 Gr. und hatte nicht 1,5 p.C. Gewichtsverlust, wahrscheinlich von entwichenem adsorbirtem Wasser, erlitten.

No. 4. Etwas stärker gesintert und nur noch 189,5 Gr. wiegend; hatte daher 5,25 p.C., d. i. 1,5 (s. N. 3) Wasser und 3,75 Sauerstoff durch Berührung mit der Kohle verloren.

No. 5. Schwarzgraue, stark gesinterte, hie und da mit me-



tallischem Kupfer durchgezogene Masse. Ihr Gewicht war wegen des Anhängens derselben am Tiegel nicht zu bestimmen \*).

No. 6. Halb grossblasig geschmolzen und auf der untern Oberfläche mit einer starken Kupferhaut von unreinem Ansehen überzogen. Der Gewichtsverlust war 14,7 Gr. oder 7,35 p. C.

No. 7. Eine ziemlich geschmolzene, jedoch noch unganze Masse mit höckeriger Oberfläche.

No. 8. Völlig mit concaver Oberfläche geschmolzene, auf dem Bruche dicht, mit Annäherung zum Glasigen erscheinende Schlacke.

No. 9. Wie No. 7, jedoch voll kleiner Eisenkörner.

No. 10. Zwei grosse Roheisenkörner von 96,15 Gr. = 60 p. C. Gewicht. Die darüber liegende Schlacke war zwar nicht glasig, aber völlig gut geschmolzen und ohne Eisenkörner.

No. 11. Grauschwarze, halb verglaste, jedoch noch etwas unganze poröse Schlacke, mit Kupferstreifen und kleinen Kupferkörnern durchzogen.

No. 12. Gleichförmig geschmolzene, halb glasige grauschwarze Schlacke; hatte ein Kupferkorn von 8 Gran Gewicht = 5 p. C. abgesetzt.

No. 13. Ziemlich geflossene, jedoch noch etwas poröse Schlacke, welche ein Schwarzkupferkorn von 30,5 p. C. Gewicht abgesetzt hatte.

No. 14. Gut geflossene, dicht glasige homogene Schlacke mit einem Schwarzkupferkorn von 73,60 = 46 p. C. Gewicht. 46 Gr. dieses Schwarzkupfers gaben 35,75 Gm. Kupfer, und es war daher das Ausbringen bei dieser Probe um 1,25 in Vergleichung mit der gewöhnlichen Kupfersteinprobe durch schwarzen Fluss zurückgeblieben.

#### *Resultate vorstehender Betriebsproben.*

a) Das Hornblendgestein von der Halden bei Grossdorf wird sich als ausgezeichnetes Flussmittel bei der Verschmelzung von Eisensteinen über Hobföfen anwenden lassen. Es wird vorzüglich bei dem Verschmelzen erdärmerer Magnet-

\*) Da das Kupfer hier ohne die desoxydierende Kohle antrat, so musste der geröstete Kupferstein etwas freies metallisches Kupfer enthalten haben.

und Röhreisensteine, welche eine gute, das Eisen umhüllende Schlacke erfordern, vorthoilhaft wirken, aber auch anderen erdenreicheren Eisensteinen gleich dem Zuschlage von Basalt, Granit u. dgl. gute Dienste leisten. Es empfiehlt sich zu diesen Processen um so mehr, als es selbst (s. weiter unten) eisenhaltig ist. Bei allen solchen Beschickungen würden 6—10 p.C. desselben als Zuschlag ausreichen.

b) Bei der Verschmelzung von Schwarzkupfer-Beschickung, und höchst wahrscheinlich auch bei der Kupfersteinarbeit, wird es da, wo es an guten Saigerschlacken zum Zuschlage fehlt, einen guten Schmelzgang bewirken. So würde sich z. B. eine Beschickung auf den Freiburger Hütten zur Schwarzkupferarbeit aus

70 gaar geröstetem Kupferstein,

20 desgleichen Kupferblech von der Schwarzkupferarbeit und

6 bis 10 Hornblendegestein

sehr gut verschmelzen lassen.

c) Dass sich dieses Gestein auch sonst als flussbefördernder Zuschlag werde verwenden lassen, geht schon aus der Eingangs mitgetheilten Erfahrung auf Glashütten, so wie aus dessen Verhalten vor dem Löthrohre und im mittleren Windofenfeuer hervor.

*Bestandtheile des Hornblendegesteines.*

Um die Leichtschmelzbarkeit des Fossils zu erklären, unternahm ich noch schliesslich eine Analyse desselben und fand in 100 Gewichtstheilen:

Kieselerde	48,41
Thonerde	18,20
Kalkerde	12,10
Talkerde	2,00
Natron	6,01
Eisenoxydul	8,28
Kohlensäure	2,31
Fluoräure	1,50

Spur v. Mangan 98,81

1,19 Verlust, wahrscheinlich von Wasser.

Da eine stöchiometrische Berechnung vorstehender Bestand-

theile bei einem so laug gemengten Fossil unthunlich ist, indem man die quantitativen Verhältnisse, in welchen Glimmer, Feldspath und Hornblende gemengt sind, nicht kennt, so kann hier nur bemerkt werden, dass 5,75 flusssaures Natron (Fluor, natrium) nebst 2,65 Natronsilicat, 18,89 Kalksilicat, 3,54 Talksilicat und 12,02 Eisenoxydulsilicat, im Schmelzfeuer sich bildend, die Leichtflüssigkeit des Fossils hervorbringen, und dass, da in dem Fossil kein Kali sich findet, dessen Feldspath Natronfeldspath = Albit sein muss.

Ich schliesse diesen Aufsatz mit dem Vorschlage, dass die von Grossdorfhain nicht sehr entfernten Eisenwerke, Schmiedeberg und Giesshübel, so wie die Freiburger Schmelzhütten, das untersuchte Gestein als Zuschlagmittel weiter im Grossen prüfen mögen. Vorzüglich würde es bei dieser Prüfung auf die Bestimmung der ökonomischen Verhältnisse ankommen.

## LXIX.

*Notiz über die Silbererze von Chili und die Behandlung derselben, und über die Minen von natürlichem Silberamalgam zu Arqueiros in Chili; Beschreibung einer neuen Mineralgattung und deren Behandlung nach amerikanischer Weise.*

Von

DOMEYKO.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 560.)

Herr Domeyko, früher Zögling der *école des mines*, jetzt Professor in dem *Collège* von Coquimbo, hat der Par. Academie bereits eine Arbeit über die Kupferminen von Chili vorgelegt; heute beschliesst er die Untersuchungen über die Provinz Coquimbo, indem er uns die geognostische Lage der Silberminen, ihre Natur, ihren Reichthum, wie auch die verschiedenen Behandlungsweisen mittheilt, denen man das Erz unterwirft. Diese Arbeit begreift ausserdem die Beschreibung eines natürlichen Silberamalgams, das durch seine Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Amalgam abweicht und eine neue Mineralgattung bildet, die um so interessanter ist, da sie die Haupt-

grundlage des so einträglichen Bergbaues von Arqueros bildet. Um eine vollständige Uebersicht von Herrn Domeyko's Untersuchungen zu geben, wollen wir den Gang des Verfassers verfolgen.

Die verschiedenen Minen von Chili bilden eine enge Zone, die sich der Küste parallel in einer Ausdehnung von mehr als 150 Lieues von Norden nach Süden erstreckt, und zwar von den Umgebungen von St. Jago an bis über Copiapo hinaus. Die reichsten Minen sind zwischen letzterer Stadt und dem Thale Coquimbo. Dieses im Verhältnis zu seiner Länge sehr schmale Band begrenzt allenthalben den Abhang der Anden; in der Kette selbst kennt man dagegen nur einige Goldaderchen ohne Fortsetzung, und der Bergbau beginnt erst 10 bis 12 Lieues von der Küste, wo sich der Boden schon zu einer gewissen Höhe erhebt. Diese von geographischem Gesichtspuncte aus merkwürdige Vertheilung der metallischen Lagerstätten von Chili ist es noch mehr für den Geognosten; sie bezeichnet fast genau die Trennung der Gesteine und bestätigt das, was alle in Europa angestellten Beobachtungen uns gelehrt haben, dass die Erze da in Ueberfluss vorkommen, wo die Verbindungslinie verschiedener krystallisirter Gesteine ist, oder wo diese Gesteine mit den Meeresbildungen zusammenstossen; im Uebrigen steht die Natur der Erze in genauer Verbindung mit der der Gesteine.

Der dicke Kalkstein, welcher der Kreideformation angehört, bildet einen bemerkenswerthen geognostischen Horizont für verschiedene Minen in Chili. Dieser Kalkstein, der sich gewöhnlich auf der halben Höhe der Cordilleren zeigt, bildet einen der Küste parallelen Streifen. Die Schichten dieses Kalksteines, die sehr scharf umgrenzt sind, zeigen ein doppeltes Fallen; sie fallen zunächst gegen Osten, da sie sich an Granit- und Syenitmassen im unteren Chili anlehnen; darnach erheben sie sich wieder gegen den Granit, der die Axe der Kette bildet; dieser Kalkstreifen, der ungefähr 10 oder 12 Lieues von der Küste liegt, begrenzt die Linie der Silberminen, welche fast ganz genau auf der Scheide der Kalk- und Granitfelsen liegen. Geht man daher von Coquimbo aus nordwärts, so trifft man in dieser Lage nach einander zuerst die Silberminen von Arqueros, die von Tunas, von Agua, Amarga und Carisa, die zu

dem District des hohen Huasco gehören, weiter nördlich die Minen von Chanavilla Ladrillos, endlich die aus den Umgebungen von Copiapo. Diese Linie von mehr als 100 Lieues Länge scheidet beinahe genau die anderen metallischen Lagerstätten dieses Theiles von Südamerika; gegen Westen sind die Kupferminen, gegen Osten die Bleigruben und die Bergwerke auf Schwefel- und Arsenikverbindungen, welche alle Silber führen, aber kein einziges eigentliches Silberlager.

Die beiden letzteren Classen von Minen sind auch dem Gesetze unterworfen, dass in ihnen die verschiedenen Felsen zusammenstehen; die Kupferminen, die an dem krystallinischen Gestein der Küste eingeschlossen sind, bilden einen zweiten Streifen, welcher dem der Silberminen parallel ist; er zeichnet sich aus durch einen Ueberfluss an Dioriten, und ohne Ausnahme an den Scheiden dieser Hornblende-Gesteine, oft in Gestalt umhüllender Kappen, finden sich die Kupferadern. — Der Bleiglanz und die verschiedenen silberhaltigen Erze der Cordillere, welche den östlichen Streifen bilden, befinden sich in dem höheren Gebiet; sie liegen längs der zweiten Berührungslinie des Kalksteines und der porphyrischen Gesteine; in dieser Lage finden sich dann die Minen von Los Perros, Machavilla, Cerró Blanco und beinahe alle Bleigruben des Departements von Hoch Huasco und Copiapo.

Auch die Goldminen entziehen sich nicht dieser symmetrischen Vertheilung, nur bilden diese letzteren Erze, die den Graniten eigenthümlich sind, zwei Reihen von Lagerstätten, deren eine östlich, die andere westlich von den Silberminen liegt; sie bilden ebenfalls Streifen, die der Küste parallel laufen, und stellen entfernt die Saalbänder der Silberadern vor; die westlichen Goldminen sind in den Küstengraniten eingeschlossen, die östlichen in den Graniten der Cordillere; diese stets sehr unregelmässigen Adern sind von einem Quarz gange begleitet.

Die Silberminen von Atqueros, welche speeell den Gegenstand der einen von Herrn Doneyko's Abhandlungen bilden, wurden 1825 von einem Mauthknecht entdeckt, der Holz im Gebirge fällen wollte; er fand zufällig Geschloebstücke von Silber; bei der ersten Nachricht von dieser Entdeckung begaben sich Bergleute haufenweise nach dem bezeichneten Orte und sammelten auf der Oberfläche für mehr als 10000 Pia-

ter Geschlebe; bald darauf entdeckte man die Lagerstätte selbst, deren Reichthum der ersten Hoffnung vollständig entsprach, und von da an bis 1840 hat sie jährlich ungefähr 30000 Mark Silber (3 Millionen Franken) geliefert. Die Minen werden auf 2 Adern gebaut, welche von Südost nach Nordwest laufen und mit einem geringen Fallen nach Südwest fast vertical nieder-gehen. Der Gang dieser Adern ist sehr regelmässig, nur ihre Breite ist nicht constant, sondern variiert von 0,65 M. bis 0,95 M. Oft zerspaltet sie sich in Nebenadern, welche sich aber nie weit von der Hauptader entfernen und stets wieder in dieselbe zurückkehren. Obgleich die Adern von Arqueros auf der Scheide des Kalkes und der Porphyrfelsen liegen, so sitzen sie doch ausschliesslich in einem euritischen Gestein, das aus einem bald röthlichen bald blaugrauen Tefge besteht, in welchem man nur wenige Krystallschuppen von röthlich-weisser Farbe bemerkt, welche alle Charaktere des Feldspathes haben. Nahe bei den Gängen verschwinden die Krystalle gänzlich, und der Fels, der dann breccienartig wird, ähnelt dem Tuff. Uebrigens zeigen alle diese Gesteine, mögen sie euritartig, porphyrartig, compact, erdig oder breccienartig sein, mit den Säuren mehr oder minder ein Aufrausen und sind mit manganhaltigem kohlensaurem Kalk imprägnirt. Ein Stück aus dem umgebenden Gestein des reichsten Ganges von Arqueros, der den Namen „de las Mercedes“ hat, lieferte 20 p.C. kohlensauren Kalk, Mangan und Eisen. Das Gemengstück mit kohlensaurem Kalk deutet auf die spätere Entstehung des Euritgesteines und sein inneres Eindringen in den Kalk, das übrigens auch, wie man unten sehen wird, durch die Veränderung der Tuffmassen und der Kalklager angedeutet ist.

Die Minen von Arqueros enthalten nur eine geringe Anzahl von Mineralgattungen; man bemerkt hauptsächlich in der Feldspathmasse, welche die Grundlage bildet, die Abwesenheit von Glimmer und Quarz, dem gewöhnlichen Ganggestein der Goldadern. Die in dem Andeesystem so verbreitete Hornblende, die meistens die Kupferminen begleitet, fehlt ebenfalls. Schwefelspath allein ist im Ueberflusse da, er bildet das Ganggestein der Erze und macht eine Menge von grossen und kleinen Adern und Kernen in der ganzen Ausdehnung des Gebirges; der

Schwerspath dient auch den Bergleuten als Anzeichen beim Aufsuchen der Erze.

Das geschichtete Gestein, welches die Adern berühren, besteht, wie Herr Domeyko sagt, aus Conglomeratbänken von Tuff- und Porphyrbreccien, abwechselnd mit dünnen Straten eines thonig-kieseligen Schiefers und Bänken von compactem Kalkstein. Diese allgemeine Angabe über die Zusammensetzung des Bodens in Arqueros giebt kein Mittel an die Hand, um eine Vergleichung mit europäischen Terrains anzustellen. Aber das Studium einiger Probestücken, welche Herr Domeyko vor 2 Jahren an die *école des mines* sandte, in Verbindung mit der kleinen Anzahl von Gesteinen, die zur Bestätigung der Arbeit, von der wir eben der Academie Bericht erstatten, beigelegt waren, gestattet uns, zu versichern, dass die Kalksteine von Arqueros dem untern Theile der Kreideformation angehören und dem Gestein sehr nahe stehen, das man mit dem Namen *terrain néocomien* bezeichnet. Es finden sich ausser den Conglomeraten, wovon wir keine Proben besitzen:

1) Ein feinkörniger kieseliger Sandstein mit kalkigem Bindemittel und leicht geschiefert; dieser Sandstein ist dem Ansehen und der Beschaffenheit nach demjenigen ähnlich, der zahlreiche Schichten in der Kreideformation der Pyrenäen bildet.

2) Ueber diesem Kalkstein gelagert finden sich dünne Schichten von krystallinischem dolomitischem Kalkstein; das Vorkommen vieler Quarzkörner in diesem Kalkstein scheint uns einen unmerklichen Uebergang zwischen diesen beiden Felsen anzudeuten, welche im Uebrigen nur durch das Verhältniss ihrer Bestandtheile verschieden sind.

3) Oberhalb dieser Schichten von sandigem und krystallinischem Kalkstein findet man einen thonig-kalkigen Sandstein mit vielen Muscheln, ohne dass wir angeben könnten, ob unmittelbare Superposition stattfindet, oder ob es andere Zwischenschichten giebt. Wir besitzen keine eigentlichen Probestücken von dieser Schicht, aber man kann ihre Beschaffenheit aus der Untersuchung des Felsens beurtheilen, der die Kerne der Muscheln bildet.

4) Endlich noch höher in der Reihe findet sich ein compacter Kalkstein mit wenig Thon, der sich durch eine grosse

Anzahl kleiner Hippuriten auszeichnet, welche für den untern Theil der Kreidebildungen im mittägigen Frankreich so charakteristisch sind. Diese Hippuriten sind zu fast in den Kalkstein eingewachsen, als dass man mit Genauigkeit die Species, der sie angehören, bestimmen könnte, aber das von Herrn Domeyko eingesandte Probestück gleicht bis zur Verwechslung denen, die wir aus der Kreidebildung der Cevennen, der Pyrenäen und der Provence beigebracht haben.

Was die Fossilien in den Sandsteinen betrifft, so gehören sie bis-jetzt ausschliesslich Amerika an; nur eine Species ist von Leopold v. Buch beschrieben worden, nämlich *Pecten alatus*, die anderen gehören neuen Specien an; Herr Alcide d'Orbigny, der die Güte hatte, diese Versteinerungen mit uns zu untersuchen, wird die Beschreibung derselben unverzüglich mittheilen. Wir geben in der Anmerkung die Namen, die er ihnen beigelegt, und die geognostischen Betrachtungen, die er daraus abgeleitet hat\*).

\*) Die von Herrn Domeyko gesammelten Fossilien sind folgende:

- 1) *Nautilus Domeykus*; d'Orb. (neue Species.)
- 2) *Turritella Andii*; d'Orb. (*Pleurotomaria Humboldtii*; v. Buch.)
- 3) *Ostraea Hemisphaeria*; d'Orb. (neue Species.)
- 4) *Pecten alatus*; von Buch.
- 5) *Pecten Dufrenoyi*; d'Orb. (neue Species.)
- 6) *Hippurites*; (unbestimmbare Species.)
- 7) *Terebratula aenigma*; d'Orb. (neue Species, der *Terebratula concinna* nahestehend.)
- 8) *Terebratula*; (Species, der *T. ornithocephala* nahestehend.)

In zoologischer Hinsicht bieten die von Domeyko gesammelten Fossilien das grösste Interesse dar: fast alle sind neu; sie vermehren fast um ein Fünftel die Zahl der auf dem Boden von Südamerika bekannten Specien.

Mit Rücksicht auf die geographische Vertheilung der fossilen Thiere sind sie gleichfalls sehr wichtig, weil sie uns zum ersten Mal auf dem Boden Südamerika's zwei zoologische Reihen liefern, die man dort noch nicht angegeben hatte, die Hippuriten und die Nantill. Im Uebrigen ist die Gesammtheit der von Herrn Domeyko übersandten Fossilien durchaus verschieden von den amerikanischen Fossilien, die wir bis jetzt haben untersuchen können.

Das Vorkommen von Hippuriten, die in Europa ausschliesslich der Kreideformation eigenthümlich sind, und die inäquivalve Form des



Die von Herrn Domeyko eingesandten Fossilien sind nicht genau mit denen der europäischen Kreideformation in Vergleich zu stellen; dennoch zeigen sie Formen, welche diesen Formationen eigen sind und keinen Zweifel über die Zusammenstellung lassen, welche wir vornahmen. Es sind nämlich die Species von *Pecten*, obgleich neu, doch an Gestalt dem *Pecten quinquecostatus* ähnlich, und diese Fossilien dienen also zugleich mit den Hippuriten zur Bestimmung des Alters des Kalksteines von Coquimbo.

Schon hatten die von Herrn Gay über die Kalksteine der Anden in Chili mitgetheilten Details einen von uns bestimmt, sie dem *terrain néocomien* nahe zu stellen.

Die von dem letztern Naturforscher mitgebrachten Fossilien gehören in der That, wie die des Hrn. Domeyko, der Kreideformation an. Diese Thatsachen sind aber übrigens nur eine Bestätigung der schon von v. Buch über die Kreidebildung von Chili ausgesprochenen Meinung. Dieser ausgezeichnete Geognost sagt in einer Beschreibung, welche er 1839 von den durch Alex. v. Humboldt und Karl v. Degenhardt in Amerika gesammelten Fossilien giebt, Folgendes: „Die verschiedenen Abtheilungen der Kreideformationen zeigen daselbst eine grossartige Entwicklung.“

Die Beobachtungen von Domeyko zeigen uns dieselbe wirklich als eine Strecke von mehr als 150 Lieues wilder, und zwar von St. Jago an bis über das Thal von Copiapo hinaus.

Zwei Terebrateln aus der Verwandtschaft der *Concinna* und *Ornithocephala*, welche sich in der Sendung Domeyko's befinden und in der Note des Hrn. d'Orbigny mit den Zahlen 7 und 8 bezeichnet sind, sind die einzigen Fossilien, die in der Kreide ungewöhnlich sind; ihr Vorkommen könnte sogar zu der Annahme führen, dass sich Jurakalk in den Cordillern von Chili finde. Da aber diese secundäre Formation in Südamerika noch nicht nachgewiesen ist, so geben wir blos diese Acha-

---

*Pecten Dufrenoyi*, der des *Pecten quinquecostatus* ähnlich, gestattet uns die Behauptung, dass das Gestein, welches sie enthält, der Kreideformation angehört, ohne dass wir jedoch im Stande wären, mit Genauigkeit die Stelle zu bestimmen, welche es in dieser Formation einnimmt.

Hobheit an, ohne sie entschieden zu behaupten, um so die Aufmerksamkeit des Hrn. Domeyko auf diese für die Geognosie jenes Landes hochwichtige Frage zu lenken.

Die Gruppe der Minen von Arqueros enthält arseniksaures Kobaltoxyd mit Silber, verschiedene Schwefelmetalle, unter ihnen Schwefelkupfer, gediegenes Silber und Chlorüre und Amalgame dieses Metalles. Diese verschiedenen Metalle sind nicht auf unterschiedslose Weise dort mit einander gemengt, ihre Vertheilung verdient vielmehr angegeben zu werden, obgleich man beim ersten Anblicke die Ursachen nicht wahrnimmt, welche hier gewaltet haben können.

Das Oberste der Gangadern, welche den geschichteten Theil des Bodens durchsetzen (besonders bei der Ueberlagerung oder Nachbarschaft von Kalkschichten), liefern die Chlorüre.

Dem Chlorür schließt sich meistens das metallische Silber an, welches vorzugsweise in den nicht geschichteten Massen unmittelbar unter jenen entsteht.

Das metallische Silber ist von Kobalt, Quecksilber und besonders von Arsenik begleitet.

Unterhalb dieser Stoffe, in den unteren Theilen der Gänge, oder vielmehr, wenn man von Westen nach Osten geht, d. h. den Cordillären sich nähert, findet man Arsenüre und Sulfarsenüre.

An den Stellen, wo diese Erze fehlen, findet man das rothe antimonhaltige Silber (Antimon Silberblende, Rothgültigerz), welches im Uebrigen sehr selten ist.

Wenn diese verschiedenen Gattungen in einem Gange zusammenreffen, so sind sie stets in dieser Reihenfolge angeordnet, niemals in umgekehrter, und man kennt keine einzige Grube, in welcher das gediegene Silber über dem Chlorür sich fände, oder die Arsenikverbindungen oberhalb des gediegenen Silbers; dieses Metall nimmt stets den mittlern Theil der Gänge ein.

Die verschiedenen, eben von uns erwähnten Erze spielen nur eine sehr untergeordnete Rolle in den Silberminen von Arqueros; die Hauptmineralgattung, welche ihren Reichthum beinahe ausschliesslich ausmacht, ist ein natürliches Silberamalgam aus 6 At. Silber und 1 At. Quecksilber, eine Zusammensetzung, welche noch kein bis jetzt analysirtes Mineral gezeigt hat.

Dieser Körper, dessen Zusammensetzung unveränderlich

ist, findet sich in Dendriten und kleinen octaëdrischen Krystallen; ob er in die Zahl der Mineralgattungen aufgenommen werden solle, kann durchaus nicht zweifelhaft sein, da sie ja durch seine Zusammensetzung und seine krystallographischen Charaktere hinreichend begründet ist.

Dieses Amalgam von silberweisser Farbe, wie das Amalgam von Moschellandsberg, unterscheidet sich von demselben gänzlich durch seine Hämmerbarkeit; es dehnt sich unter dem Hammer und lässt sich mit dem Messer schneiden; ausserdem bedingen die Proportionen von Silber und Quecksilber den Unterschied zwischen diesen beiden Gattungen auf ganz entschiedene Weise, da für das Erz von Arqueros 86,5 Silber auf 13,5 Quecksilber, und für das von Moschellandsberg 36 Silber auf 64 Quecksilber kommen.

Nachdem nun Hr. Domeyko die mineralogischen Charaktere dieser neuen Gattung angegeben hat, beschreibt er das Verfahren, welches er anwandte, um die Zusammensetzung desselben zu bestimmen, und dann die verschiedenen Methoden der Amalgamation, welche man in Chili bei Behandlung der Silbererze anwendet und welche wir nur unvollkommen kennen; die umständlichen Details, welche er über die mit der Cooper'schen Maschine bewerkstelligte Amalgamation mittheilt, könnten hauptsächlich der Industrie zu Nutze kommen.

Herr Domeyko hat dieser Beschreibung noch eine chemische Untersuchung der meisten silberhaltigen Erze aus der Provinz Coquimbo und der metallurgischen Producte, die man bei ihrer Bereitung erhält, beigelegt; dieses Studium, das den Schlüssel zu den verschiedenen Operationen liefert, denen sie unterworfen werden, kann ausserdem als Führer bei den Veränderungen dienen, welche nach der Zusammensetzung und dem Reichthum der Erze bei den Amalgamationsmethoden angebracht werden müssen.

Wir werden dem Verfasser in diesem wichtigen Theile seiner Arbeit nicht folgen, weil ein blosser Auszug nur eine einfache Vorstellung gewähren und kein Interesse irgend wie darbieten könnte; wir sagen blos, dass er von einer ausserordentlichen Beobachtungsgabe, ausgebreiteten Kenntnissen in der Chemie und grosser Gewandtheit in den Manipulationen einen Beweis geliefert hat.

Wir fügen noch hinzu, dass das analytische Verfahren auf diesem Wege stets ungenügend war, um das Silber ganz von Quecksilber zu scheiden; dies durch einen unter besonderen Bedingungen angestellten Versuch auf trockenem Wege konnte Herr Domieyko die wahren Proportionen des neuen Minerals, das es beschreibt, erfahren; wir schlagen für dieses Mineral den Namen *Arquerit* vor.

Einer der Commissaires, Herr Benthler, der einen Theil von Domieyko's Analysen bestätigt hat, erkannte in den Silbererzen von Chamaveille, welche mit den Namen *pacos* und *colorados* bezeichnet werden, dasselbe Bromsilber, welches er in den peruanischen Erzen gefunden hat.

Die Menge des Broms ist sehr verschieden, jedoch weitgehend der des Chlorürs gleich; es spielt diese neue Gattung eine wichtige Rolle im Mineralreichthum von Chili und Peru.

LXX.

*Bericht über das Vorkommen und die Gewinnung des Goldes in Brasilien.*

Von

A. PISSIS.

(*Compt. rend. Mars 1842. p. 479.*)

Dieser Bericht zerfällt in 2 Theile; der erste ist vollständig für die Bestimmung des geognostischen Lagerortes der goldführenden Gesteine verwendet, der andere enthält eine Beschreibung derjenigen Methoden, die man jetzt bei Behandlung dieser Erze anwendet. Aus den Thatsachen, die dort auseinandergesetzt werden, geht hervor, dass die goldführenden Terrains einen beträchtlichen Raum in Brasilien einnehmen, indem sie von Nordost nach Südwest sich über einen Längerraum von mehr als 400 Lieues erstrecken; sie setzen alle an einer Bergkette ab, die unter dem Namen *Sierra-da-Mantiqueira* bekannt ist und ihre östliche Grenze bildet; die westliche Grenze ist noch nicht bestimmt; sie erstrecken sich bis in die Provinz *Matto-grosso*, die mit Wäldern bedeckt und wenig gekannt ist. Die Berge, welche diese Terrains bilden, gehören fast alle

der Urperiode an, da sie theils den obern Theil der grossen Gneussbildung einnehmen, theils zu dem Lager von blättrigem Talk gehören. Die einzigen Felsen, welche dieser Periode nicht angehören, sind der Tapanheacange und die Canathos; sie sind offenbar aus Trümmern des Urgesteines gebildet, und das Gold, welches sie enthalten, schreibt sich aus derselben Periode her.

Der Theil des Gneusslagers, wo sich das Gold zuerst zeigt, trägt einen Gesamtcharakter, der ihn leicht von dem unteren Theile unterscheiden lässt, der sich nach Ost und Südost von der Mantiqueirakette erstreckt.

Der Gneuss wechselt häufig mit mächtigen Lagern von grobkörnigem Quarzfels und bisweilen von Talk ab; man findet darin ausserdem viel Braunstein, Tormalin und Schwefelkies, welche Stoffe in dem unteren Theile derselben Gruppe fast unbekannt sind. Das Gold zeigt sich blos in compacten Quarzlageru oder linsenförmigen Haufen desselben Minerals, die mit dem Gneuss abwechseln. Es ist in der ganzen Quarzmasse oder den mehr und weniger veränderten Kiesen, die denselben begleiten, verstreut.

In dem Stockwerk des blättrigen Talkes sind die goldführenden Gesteine viel verschiedenartiger; im unteren Theile, der von röthlichen Talken eingenommen wird, sind es compacte, denen der Gneussmasse ganz ähnliche Quarzmassen, in denen sich das Gold am öftersten in Verbindung mit arsenikhaltigen Kiesen und Tormalin findet. Die Talkführenden Quarzfelsen, die auf diesen ersten Schichten ruhen, wechsellagern so mit compacten Quarzen ab, aber das Gold zeigt sich nicht in dem Felsen selbst, wo es eine Art Nische anfüllt, die sich an der Oberfläche der Schichten bilden und viel Aehnlichkeit mit denen der wellenförmigen glänzenden Oberflächen haben, die man in den Schiefen der Kohlengruppe findet.

Das goldreichste Gestein ist der Habirit (Eisensfels), der unmittelbar auf den talkigen Quarzfels folgt. Unter den zahlreichen Schichten, die dieser Fels an den Abhängen der Hauptketten der Provinz Minas-geraës bildet, sind einige, in welchen Manganoxyd fast vollständig an die Stelle des Eisenglases getreten ist; diese Schichten, viel weicher als die anderen und von dunkelgrauer Farbe, tragen den Namen Jacutinga. Sie

sind die einzigen, welche Gold führen; sie wechseln ab mit compactem Quarz, in welchem dieses Metall kleine Höhlungen ausfüllt, aber der grössere Theil findet sich in Jacutingaädern, die noch viel weicher sind als der übrige Fels und in welchen es theils in Körnchen, die bisweilen eine krystallinische Gestalt annehmen, theils in Dendriten oder in dünnen Blättchen zerstreut ist, deren Dicke selten zwei oder drei Millimetres übersteigt.

Der Itabirit bildet die oberste Grenze der goldführenden Felsen, und in den übergelagerten Schichten der zerreiblichen Talke, talkhaltigen Quarzfelsen und Kalksteinen zeigt sich das Gold durchaus nicht mehr.

Von diesem Punkte aus trifft man es nicht eher wieder, als in dem Tapanhoacango, einer Art Breccie aus grossen Itabiritfragmenten. Diese Breccie bildet sich allenthalben, wo jener Fels zu Tage steht, und enthält folglich dieselben Mineralgattungen.

Was die Cascalhos betrifft, so geben die brasilianischen Bergleute diesen Namen ohne Unterschied allen Geschlebehaufen, mögen sie sich in einer bestimmten Höhe über dem heutigen Flusssette befinden, oder dasselbe Niveau einnehmen. Jedenfalls sind sie niemals der Gegenstand einer bedeutenden Metallgewinnung, und fast alles brasilianische Gold kommt aus den oberen Gängen.

---

LXXI.

*Ueber die Analyse der natürlichen oder künstlichen mineralischen Schwefelwasser.*

Von

GERDY.

(*Compt. rend. Mai 1849. p. 757.*)

Bei der Analyse des Mineralwassers von Uriage, welches zugleich Schwefel und Chlornatrium enthält, nebst schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia, überzeugte ich mich, dass die Analyse der Schwefelwasser sehr bedeutende Schwie-

rigkeiten darbielte, und dass die bis heute angewandten Mittel unmöglich für alle Fälle genügen können. Handelt es sich z. B. um ein Wasser, welches viele Chlorüre enthält, und man giesst salpetersaures Silber hinein, so schlägt sich zugleich mit der kleinen Menge Schwefelsilber eine grössere Menge Chlor-silber nieder, und wenn man nun Ammoniak gebraucht, um das Chlorür zu entfernen, so löst sich, da man sehr viel Ammoniak zum Waschen anwenden muss, auch ein Theil des Schwefelsilbers mit auf, und das Resultat ist jedenfalls unzuverlässig. Wohl weiss ich, dass man behauptet hat, Ammoniak löse Schwefelsilber nicht auf, und ich habe dieser Behauptung auf's Wort geglaubt, aber ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass dieses Sulfür, wenn es mit einer grossen Menge Chlorür vermenget ist, theilweise in der Auflösung verschwand, und dass man folglich in ähnlichen Fällen auf dieses Mittel verzichten muss. Ausserdem hat uns die Chemie noch keine genügenden Mittel an die Hand gegeben, um die in einem Mineralwasser sehr verdünnt aufgelösten unterschwefligsauren Salze und höheren Schwefelungsstufen zu bestimmen, und die einen oder die andern finden sich gewiss in manchem Wasser.

Als Herr Dupasquier aus Lyon, sein Schmelzverfahren auf Bestimmungserfahren bekannt machte, so war ich gleich aufs neue überzeugt, dass dieses neue, so bequem, Mittel, welches, wenn genau, so ausserordentlich vorthellhaft, nicht alle Schwierigkeiten heben könne. Ich setzte dasselbe in's Werk, und es war mir ein Leichtes, zu entscheiden, dass meine Vermuthungen in diesem Betracht mich nicht getäuscht hatten. Es kann nämlich das Sulfhydrrometer einerseits Schwefel anzuzeigen, wo keiner vorhanden ist, oder viel mehr angeben, als sich vorfindet, andererseits kann es wieder nicht allen Schwefel angeben, der sich in der Auflösung findet und fähig ist, auf den Körper als Schwefel zu wirken.

Giesst man z. B. eine Jodtinctur in eine Auflösung von Kali, Natron oder Ammoniak, so wird man, wenn man auch Stärkewasser hinzusetzt, die Tinctur sich in dem Masse entfärben sehen, als sie mit der Auflösung in Berührung kommt.

Dasselbe findet, wenn auch nicht so entschieden, statt bei den Kohlensäuren Alkalien und den Cyanverbindungen, z. B. bei

Gyalkutlein u. (S. w. 26) Da sich nun in mehreren Schwefelwasser noch freie oder kohlensaure Alkali vorhanden, so verliert schon hierdurch das Verfahren bedeutend an Werth, es ist nicht möglich, dass einige Stoffe, welche sich in den Wassern befinden, unabhängig von den darin enthaltenen stickstoffhaltigen Körpern, bisweilen das Ergebnis verändern. Ausserdem giebt Jodinctur niemals das Vorhandensein von unterschwefligsauren Salzen an und bei höheren Schwefelstufen nur einen Theil des Schwefels. Dieses Mittel darf also keine allgemeine Anwendung finden; es darf nicht allein angewandt werden, um über die Airtreueheit und Menge der schwefelhaltigen Stoffe zu unterscheiden; Aber es kann nützlich werden zur Trennung der verschiedenen schwefelhaltigen Stoffe, wenn ihrer mehrere sich befinden, es kann auch brauchbar sein zur Bestimmung der Veränderungen in einem solchen Mineralwasser, dessen Zusammensetzung schon vorher gekannt ist; und in diesem Betracht verdient es die Lobspedire, die es erhalten hat.

Es blieb also noch die ganze Schwierigkeit, nämlich alle schwefelhaltigen Materien auszuschelden, die niedrigen und hohen Schwefelstufen, unterschweflige und schweflige Salze und Schwefelwasserstoffsäure, die sich alle in einem Mineralwasser finden können. Manganwasser und Chlorwasser wohl keinen Theil des Schwefels der Mineralbrunnen in Schwefelsäure zu verwandeln, die dennoch leicht zu bestimmen ist, aber das ist doch nur ein sehr unvollständiges Resultat. Um zum Zwecke zu gelangen, machte ich Versuche mit künstlichen Sulfiten mit unterschwefligsauren Salzen in verschiedenen Concentrationsgraden, nachdem ich vorher die in ihnen befindliche Schwefelmenge durch Mandgriffs bestimmt hatte, welche auf Mineralwasser gleich immer Anwendung finden können. Die Schwefelmenge in einem auflöselichen unterschwefligsauren Salze wird, wie man weiss, leicht durch salpetersaures Silber bestimmt, welches die eine Hälfte des Schwefels zu Sulfit, die andere zu Schwefelsäure verwendet. Dieses Verfahren befolgte ich. Was die höheren Schwefelverbindungen anbelangt, so konnte ich in ihnen den Schwefel sehr leicht dadurch bestimmen, dass ich

1 \*) Dasselbe Resultat habe ich bestätigt gefunden, wenn man Jodinctur und Stärkewasser in binden eben gelassenen Urin giesst.



auf die Verbindung in fester Form oder sehr concentrirter Auflösung Salpetersäure in hinreichendem Ueberschuss goss. Augenblicklich entsteht ein heftiges Aufbrausen durch eine starke Entwicklung von salpetriger Säure, eine Menge Schwefel schlägt sich nieder, und ein Theil wird in Schwefelsäure verwandelt. Es ist darnach leicht, den Schwefel zu trennen und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum niederschlagen, zugleich auch die Menge des schwefelsauren Salzes zu bestimmen, welche schon vergänglich in dem Sulfür existirte, indem man in eine bestimmte und bekannte Menge dieses Sulfürs in Auflösung Chlorbaryum allein hineingiesst. — Wendet man nicht genug Salpetersäure an, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und man verliert dadurch einen Theil des Schwefels.

Man kann auch den Schwefel in dieser concentrirten Auflösung des Sulfürs noch auf andere Weise bestimmen, welche mir zwar eben so gut gelang, doch aber wohl nicht ganz so sicher ist. Sie besteht darin, dass man aus dem flüssigen Sulfür und Baryumsuperoxyd einen Teig bildet, welchen man in einer Porcellanschale der Flamme einer Weingeistlampe aussetzt. Wenn ich die Hitze nun zweckmässig dirigirte, gelang es mir, allen Schwefel als schwefelsauren Baryt zu erhalten.

Wie dem auch sei, so begann ich, nachdem ich auf diese Weise den Schwefel in meinen Sulfürs und unterschwefligsauren Salzen bestimmt hatte, dieselben mit mehr oder weniger Wasser theils einzeln, theils zusammen aufzulösen, und bereitete mir so künstliche Mineralwasser.

Darauf versuchte ich auf verschiedene Weise, diese Schwefelverbindungen auf genaue und bestimmte Art zu analysiren. Da ich das salpetersaure Silber der möglichen Anwesenheit von Chlorüren wegen verworfen hatte, gleichfalls die Kupfersalze nicht anwenden wollte wegen der möglichen Anwesenheit von unterschwefligsauren Salzen und höheren Schwefelstufen, und eben so aus den oben angegebenen Gründen die Sulfhydrometrie nicht zulässig war, so musste ich ein neues, auf alle Fälle anwendbares Mittel suchen. Unter den verschiedenen Mitteln, welche ich ohne Erfolg anwandte, befindet sich eins, welches ich erwähnen muss, da es mich dem erstrebten Zwecke nahe brachte und vielleicht andere Anwendungen finden kann. In eine Auflösung von Schwefelverbindungen, die wohl verdünnt,

aber doch viel concentrirter war als die natürlichen Mineralwasser, schüttete ich festes Jod und Baryumsperoxyd, in der Absicht, jodwasserstoffsauren Baryt, wahrscheinlich mit jodsau-rem Salze gemengt, zu erhalten und den Schwefel durch den vom Superoxyd ausgeschiedenen Sauerstoff zu säuern. Ich liess die Reaction mehrere Stunden lang in Flaschen mit eingeschmit- gelten Stöpseln vor sich gehen, dann brachte ich das Gemenge zum Kochen und setzte nach einander Salpetersäure und Salz- säure hinzu. Das Jod wurde aus der Auflösung niederge- schlagen und durch Kochen verjagt, und zuletzt blieb mir schwe- felsaurer Baryt in fast gleicher Menge zurück, als der im Sul- für enthaltene Schwefel liefern musste. Aber trotz aller ange- wandten Vorsichtsmaassregeln bin ich nie zu vollkommener Ge- nauigkeit gelangt und habe daher dieses Verfahren auf natür- liche Schwefelwasser nicht angewandt.

Endlich aber gelang es mir, ein Mittel zur Analyse zu finden, das mir auf alle Fälle anwendbar scheint. Wenn man in die Auflösung eines höhern Sulfürs einige Tropfen Kalium- eiseneyanid gieust, so wird die Flüssigkeit unverzüglich weiss und zeigt gelblich-weiße Flocken, eine Verbindung von Schwe- fel mit dem Cyanür in Suspension. Wenn man Eisenchlorid hinzuthut, so bildet sich augenblicklich ein reichlicher Nieder- schlag von Berlinerblau. Dann genügt es (vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit auf 15—20 Gr. nur 3 oder 4 Centigr. Schwe- fel in seinen Verbindungen enthält), es 1 oder 2 Stunden mit dem Viertel seines Volumens Königswasser zu kochen, um allen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln, dann zu filtriren und ein aufgelöstes Barytsalz hinzuzusetzen, um an schwefel- saurem Baryt ganz dieselbe Menge zu erhalten, als der Schwe- fel fordert. Nur muss man, da die Flüssigkeit sehr sauer ist, sie sich setzen lassen und abgiessen, um in der Folge den Nie- derschlag mit destillirtem Wasser abzukochen, dann zu filtriren und nach Verbrennung des Filters zu wägen. Ohne dieses würde man genöthigt sein, das Filter so lange zu waschen, um allen salpetersauren Baryt zu entfernen, und würde an schwe- felsaurem Baryt verlieren.

Enthält die Flüssigkeit noch weniger Schwefel, so erhält man auf diese Weise nicht mehr so viel schwefelsauren Baryt, als dem Schwefel des Sulfürs entspricht. Dann muss man die

Flüssigkeit, in welche man das Kaliumeisencyanid und Eisenchlorid gegossen hat, filtrirt, ohne Königswasser hinzuzufügen und ohne Hitze anzuwenden, dann aber das Filter mit Berlinerblau in Königswasser bis zum Kochen eine Stunde lang erhitzt, eben so auch mit anderem Königswasser in der Hitze, die vorher durch das Filter abgesonderte Flüssigkeit behandelt, und ihrerseits kochen, um dann durch abermaliges Filtriren eine Flüssigkeit zu erhalten, die die ganze Schwefelmenge als schwefelsaures Salz enthält.

Ist die Schwefelmenge noch geringer, so dass sich etwa nur in 500 Gr. Wasser 1 Gr. Schwefel findet, dann nützt das Königswasser nicht mehr. Man gelangt aber noch einfacher zu demselben Resultate, wenn man durch die Flüssigkeit, in welcher sich das Berlinerblau gebildet hat, einen Chlorstrom streichen lässt, oder aufgelöstes Chlor im Ueberschusse hinzusetzt. Dann genügt es, die Flüssigkeit mit jeweiligem Umrühren, damit die Reaction vollständig werde, 2 Stunden stehen zu lassen, ohne Anwendung der Wärme; hernach filtrirt man, und die durchgegangene Flüssigkeit enthält den ganzen Schwefel als Schwefelsäure. Man muss aber das Filter sehr oft waschen, um alles schwefelsaure Eisen, das sich dabei findet, zu entfernen. Chlor scheint mir so in allen Fällen dem Königswasser substituirt werden zu können, wodurch das Verfahren einfacher wird und viel weniger Zeitanfand fordert. Aber man muss eine hinreichende Menge hinzusetzen, so dass die Flüssigkeit, nachdem sie gut umgerührt ist, noch merklich Chlor entwickelt.

Wenn die Flüssigkeit statt der höheren Schwefelverbindung, Schwefelwasserstoffgas enthält oder ein unterschwefligsaures Salz, so sind die Erscheinungen und Ergebnisse dieselben, bis auf die Trübung der Flüssigkeit, welche sich nicht eher niederschlägt, als nach dem Zusatze von Eisenchlorid. Uebrigens muss man, wenn Schwefelwasserstoffgas im Ueberschusse vorhanden ist, Eisenchlorid im Ueberschusse zusetzen, um die ganze Menge der Säure zu erhalten.

Uebrigens kann man bei allen diesen Reactionen statt Eisenchlorid auch salpetersaures Kupfer anwenden. Dann schlägt sich ein Cyankupfer nieder, und in diesem, wie in dem früheren Falle findet sich der Schwefel theilweise in der obenstehenden

Flüssigkeit, theilweise in dem Niederschlage. Die Einwirkung und das Resultat sind ganz ähnlich. Diese Reaction scheint mir sogar einige Vortheile darzubieten, weil das Cyankupfer weniger durch das Filter geht als Cyaneisen, welches zuweilen eine doppelte Filtration fordert. Ohne Zweifel kann man statt dieser beiden auch andere Metallsalze anwenden.

Kurz zu fassen, kann man durch dieses Verfahren mit Genauigkeit die ein- und mehrfachen Schwefelverbindungen, unterschwefligsaure Salze und Schwefelwasserstoff bestimmen, welche einzeln oder zusammen in Mineralwassern vorkommen, was man mit den bisher bekannten Mitteln nicht in allen Fällen konnte. Will man nachher diese verschiedenen Stoffe isoliren, so wird es leicht sein, sie zu erkennen und einzeln zu bestimmen durch Anwendung verschiedener Mittel. Ich will hier nur noch sagen, dass mir Jodsaure ziemlich gut die Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze anzugeben schien, indem sie mit Stärkewasser die herkömmliche blaue Farbe gab, sobald kein Sulfür und kein Schwefelwasserstoff in der Auflösung waren.

## LXXII.

### *Analyse des Wassers der vier Hauptquellen, welche die Fontainen der Stadt Nancy speisen.*

Von

H. BRACONNOT.

(*Journ. de chim. méd. Fevr. 1849. p. 57.*)

Durch Vernachlässigung des Studiums der unwerthlichen Bestandtheile im Wasser der verschiedenen Orte hat man sich im Fabrikwesen schon oft verrechnet; ich brauche bei dieser Behauptung nur an die Färberei zu erinnern. Hätte man das Wasser von Bouleauville vorher untersucht, so würde man es nicht zu einer Wasserkunst auf einem der Plätze von Nancy verwandt haben, weil es durch Incrustation die Canäle zu verstopfen droht, wie dies in der Stadt Bourbonne-les-Bains schon wirklich geschehen ist. Mir ist vom Maire der Stadt Nancy der Antrag geworden, dieses Wasser speciell zu untersuchen.

*I. Analyse der Quellen von Boudouville.*

Auf Bouteillen geschöpft und gut verkorkt, hatte dieses Wasser schon nach wenigen Stunden die inneren Seiten der Bouteillen mit deutlich erkennbaren Kalkspathkrystallen bedeckt, die so fest ansassen, dass sie mit Wasser nicht losgeschüttelt werden konnten. Ein Litre dieses Wassers lieferte:

kohlensaurer Kalk 0,320 Gr.

und ausserdem Spuren von Chlorcalcium, Chlorkalium, salpetersaurem Ammoniak, Gips, Kieselsäure, Magnesia, organischer Materie. — Eine gleiche Menge Wasser, am Ausflusse in der Wasserkunst aufgefangen, lieferte nur 0,265 Gr. kohlensaurer Kalk, so dass offenbar jedes Litre 15 Mgr. dieses Salzes absetzt, um die Röhre zu verstopfen. Dasselbe nimmt natürlich in grossem Maassstabe zu, bis das Wasser aus den Fontainen herausfließt. Noch vielmehr wird dieser Absatz in der Sommerhitze wachsen, dann wird auch das Wasser durch den Verlust des Salzes und der freien Kohlensäure, wie auch durch den Verlust der frischen Kühle des ganzen Werthes beraubt sein, den es an der Quelle hat, wo es alle Eigenschaften eines brauchbaren Wassers verbindet.

*II. Analyse der Quellen von Laxou.*

Dieses Wasser liefert dasselbe Resultat, nur statt der 0,320 Gr. hat es 0,230 Gr. kohlensaurer Kalk aufgelöst. Was von jenem Wasser gesagt wurde, gilt also auch von diesem.

*III. Analyse der Quellen von Montel.*

Wiederum ganz dasselbe Resultat, bis auf den Kalkgehalt, da es 0,223 kohlensaurer Kalk enthält.

*IV. Analyse der Quellen von Malgrange.*

Ein Litre dieses Wassers gab:

kohlensaurer Kalk 0,064 Gr.

Chlorkalium und Chlorcalcium 0,051 —

Gips 0,056 —

ausserdem Spuren von salpetersaurem Ammoniak, Magnesia, Kieselsäure und organischer Materie. Bei diesem geringeren Kalkgehalte zeigten die Flaschen keine Spuren von Iscrasta-

tion. Hätte man dieses allein angewandt, so brauchte man keine Röhrenverstopfung zu fürchten. Zugleich ist es ein gutes Trinkwasser, doch nicht so gut als die vorigen, weil es weniger kohlensauren Kalk, also auch weniger Kohlensäure enthält. Will man dieses Wasser von kohlensaurem Kalk frei zum Fabrikgebrauche haben, so muss man eben so viel gelöschten Kalk hinzusetzen, als es bereits kohlensauren Kalk enthält, dann wird die freie Kohlensäure gebunden, und die ganze Menge des kohlensauren Kaltes setzt sich ab. Die Anwesenheit von salpetersaurem Ammoniak in diesen Quellen, welche ich ganz unzweifelhaft bestätigt habe, ist ein so aussergewöhnliches Vorkommen, dass es wohl einige Aufmerksamkeit verdient.

---

### LXXIII.

#### *Reinigung der Schwefelsäure mit einem Atom Wasser zu genauen Analysen und gerichtlich-medicinischen Untersuchungen.*

Von

JACQUELAIN.

(*Compt. rend. Mai 1842. p. 642.*)

Ich vermische eine durch destillirten Schwefel rein erhaltene Schwefelsäure mit einer geringen Menge wässriger Chlorauflösung, und um endlich alles Chlor und alle in diesem Falle gebildete Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, bringe ich das Gemenge einige Minuten lang zum Sieden. Wenn die Schwefelsäure diese Proben überstanden hat, ist sie vollständig frei von Salpetersäure, schwefliger und Chlorwasserstoffsäure.

Folgendes sind die Experimente, welche das Geugie bestätigen:

100 Gr. Schwefelsäure, mit 500 Gr. destillirtem Wasser vermischt, verloren durch salpetersaures Silber durchaus nicht an Klarheit.

100 Gr. destillirtes Zink wurden zu salpetersaurem Zink aufgelöst, und die hinreichend verdünnte Auflösung trübte sich gar nicht durch Chlorbaryum.

Nachdem ich diese festgestellt hatte, behandelte ich 75,96

## 292 Jacquelin, Reinigung der Schwefelsäure etc.

von demselben Zink mit 200 Gr. von der auf obige Weise gereinigten Schwefelsäure. Dassel bediente ich mich eines Wachsapparates, der in einem Stücke aus 7 Kugeln bestand, welche oben und unten mit einander durch enge Krümmungen verbunden waren. Der Apparat enthielt eine Auflösung von Chlorgold, und das Wasserstoffgas reducirte, wenn es durch die Auflösung in allen diesen Kugeln ging, nicht die geringste Menge Goldes.

Um diesem Resultate des Gepräges der grössten Bestimmtheit zu gehen, wiederholte ich den Versuch mit einer gleichen Menge Zink und 200 Gr. Schwefelsäure, die blau durch Schwefel gereinigt war; kassn hatten 60 Gr. C. Wasserstoffgas das Goldsalz in meinem Apparate durchstrichen, als ich in der ersten Kugel meines Apparates einen schwarzen Niederschlag von Schwefelgold sich bilden sah, der sich nach 1 oder 2 Tagen in metallisches Gold reducirte, wegen des überschüssigen Chlorgoldes. Nach Beendigung der Operation nahm ich den Apparat auseinander und untersuchte die Auflösung mit Chlorbaryum; ich erhielt in der That unlöslichen schwefelsauren Baryt, trotz eines kleinen Zusatzes von Chlorwasserstoffsäure.

Aus allem diesen kann man schliessen, dass weder Schwefel im Zink war, noch auch Chlorwasserstoffsäure in der zuerst angewandten, mit Schwefel und Chlor gereinigten Schwefelsäure.

Jetzt will ich eine Uebersicht dessen geben, was aus dem sehr gehauen, in der beigefügten Tabelle verzeichneten Versuchen folgt:

1) Schwefelsaures Eisenoxyd in Auflösung ist ein Reagens von äusserster Empfindlichkeit, um in der Schwefelsäure Spuren von den Spuren des Stickstoffes anzugeben (diese wahre Thatsache verdanken wir den Beobachtungen des Hrn. Desbarnays) aber dieses ist kein Spezialmittel für quantitative Analysen, wenn man erwägt, dass Salpetersäure, salpetrige Säure und salpetersaure Salze sich, wo Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxyd zugegen sind, in gleicher Weise verhalten. Ausserdem zeigt dieselben Charaktere der Färbung die von Hrn. Péliget untersuchte Verbindung von Stickstoffoxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd, wenn man sie allmählig mit ganz reiner Schwefelsäure vermischt.

2) Im Gegentheil, wenn es sich darum handelt, beträcht-

kleine Quantitäten von freier Säure des Stickstoffes, oder deren Verbindungen, zu entdecken, so muss man die Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Eisenoxydul lieber durch Chlorwasserstoffsäure und Blattgold ersetzen, welche man mit der verdächtigen Flüssigkeit zum Köchen bringt, mit Vorbehalt einer nachherigen Anwendung von Zinnchlorür oder Ladogaauflösung. Man erhält gleichfalls gute Anzeigen, wenn man Kupferspäne mit concentrirter Schwefelsäure zusammen lecht erwärmt und mit dem Wasser, das zur Beförderung der Einwirkung der Schwefelsäure hinzugegeben wird, die zu untersuchende Substanz vermischt.

Sollte es sich treffen, dass die salpetrigen Dämpfe durch dieses Verfahren nicht ganz deutlich sich zeigten, so braucht man sie nur durch einen Apparat in Schwefelsäure zu leiten, welche noch einige Tropfen schwefelsaures Eisenoxydul aufgelöst enthält.

3) Was das schwefelsaure Kupferoxyd betrifft, so kussert es unter denselben Bedingungen wie das Eisenoxydul Salz selbst nach 12 Stunden keine Einwirkung weder auf Stickstoffoxyd noch auf die Säuren des Stickstoffes oder deren Salze; wenn Herr Desbassaye eine Färbung bemerkt hat, so war ganz gewiss sein Kupfer nicht ganz eisenfrei, oder die Glocke, welche das Stickstoffoxyd enthält, war nicht durch Wäsungen mit Stickstoffoxyd von Luft befreit, und seine Auflösungen waren nicht durch eine passende Temperaturerhöhung ihres Luftgehaltes entleert.

Die Empfindlichkeit von Eisenvitriol für Salpetersäure, oder salpetrige Säure und deren Metallsalzen, gemengte Schwefelsäure bis zu 1000000 dieser Ver-

Mischungen an.					
1000000	Ph. SO <sub>3</sub> H, O	+7			Intensives Weinstroth mit Eisenvitriol.
1000000		+8			Intensives Roth mit Narcotin. Entschieden Roth mit Eisenvitriol.
1000000		+7			Bernsteingelb mit Narcotin. Schwaches Roth mit Eisenvitriol.
1000000		+4			Bernsteingelb mit Narcotin. Merklich rothe Färbung mit Eisenvitriol.
					Bernsteingelb mit Narcotin.



# 208 Jacquelin, Reinigung der Schwefelsäure etc.

1000000 Th. $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O} + 3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{salpêtrige oder} \\ \text{Salpetersäure od.} \\ \text{deren Aequival.} \\ \text{in salpetersauren} \\ \text{Salzen.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Sehr schwach Röthig mit Ei-} \\ \text{senvitriol.} \\ \text{Bernsteingelb mit Narcotin.} \\ \text{Kaum merklich rosenrothe} \\ \text{Färbung mit Eisenvitriol.} \\ \text{Bernsteingelb mit Narcotin.} \\ \text{Zweifelhafte Färbung.} \\ \text{Bernsteingelb mit Narcotin.} \end{array} \right\}$
1000000 - - - +3 - - -		
5000000 - - - +3 - - -		

Beim ersten Anblick dieser Tabelle wundert man sich, dass man die Färbung durch Narcotin nicht nach Massgabe der abnehmenden Mengen der Stickstoffsäure schwächer werden sieht.

Ausserdem ist zu bemerken, dass die Nüancen der mit Narcotin behandelten Flüssigkeiten sich in einigen Stunden beträchtlich verdunkeln, während die durch Eisenvitriol hervorgegerufenen mehr und mehr verschwinden.

Trotz dieses Gegensatzes in den Resultaten beider Reactionen ist es leicht, eine Wahl zu treffen und zwar durch nachfolgenden Versuch:

Wenn man Schwefelsäure nimmt, die mit Schwefel und Chlor gereinigt ist, und zu dieser mit den unten angegebenen Vorsichtsmaassregeln Eisenvitriol hinzusetzt, so zeigt sich gar nichts, während, wenn man gepulvertes Narcotin auf die Oberfläche einer gleichen Menge Schwefelsäure fallen lässt, die mit einigen Tropfen Wasser bedeckt ist, und man nun die Mischung langsam vornimmt, man noch immer eine bernsteingelbe Färbung erhält, die nach einigen Stunden in Orangeroth übergeht.

Man muss also das letztere Reagens als unzuverlässig bezeichnen und den Eisenvitriol beibehalten. Folgende sind die Vorsichtsmaassregeln, die den Erfolg des Versuches am besten bedingen.

Man arbeite mit wenigstens 50 Gr. Schwefelsäure, schütte auf die Oberfläche 0,5 Gr. destillirtes Wasser, lasse die durch Berührung beider Flüssigkeiten erregte Wärme sich zerstreuen, thue alsdann ungefähr 10 Tropfen Eisenvitriol hinzu und mache die Mischung langsam, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, die im Stande ist, die violette Färbung zu zerstören, welche durch die Anwesenheit einer Stickstoffsäure in der Schwefelsäure hervorgerufen wird.

## LXXIV.

*Ueber die Beschaffenheit des Rückstandes,  
den das käufliche Zink bei Behandlung mit  
Wasser und Schwefelsäure lässt.*

Von

BARRUEL.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 724.)

Herr Jacquelain hat beim Verfolg der Arbeit, welche er zur Berichtigung der Proportionalzahl des Zinkes unternommen, den von verdünnter Schwefelsäure nicht mit gelösten Rückstand untersucht; das Resultat seiner Analyse war: 0,142 Eisen, 0,429 Blei und 0,0036 Kohlenstoff.

Berzelius hat nach der Arbeit, welche er über diesen Rückstand angestellt, erklärt, dass er ein besonderes Oxyd des Zinks sei.

Endlich hat Herr Houton Labillardiere durch seine Versuche gefunden, dass es Zinn sei.

Herr Barruel von der Sorbonne, der eine grosse Menge dieser Rückstände gesammelt hatte, behandelte sie vor einigen Jahren in einem Gestübetiegel; das Resultat war ein gutgeschmolzenes Metall von grünlich-weisser Farbe. Da ihm die Zeit dazu mangelte, so unternahm ich die Analyse. Es war wenig hämmerbar; der Bruch zeigte die mangelnde Homogenität an. Ich fand darin: Zinn 58,6; Blei 24,5, Schwefel 5,5; ausserdem Spuren von Eisen, Mangan u. s. w., welche ich nicht gewogen habe.

Da ich mich überzeugen wollte, ob jedes Zink Zinn liefert, so behandelte ich eine ziemlich grosse Menge dieser Rückstände mit Wasser und etwas Schwefelsäure, um sie von dem Zink zu befreien, welches darin hätte zurückbleiben können, und ich unterstützte die Einwirkung durch Kochen. Den andern Tag fand ich den Boden des Gefässes angefüllt mit weissen, sehr glänzenden Metallnadeln, in einander verflochten wie die silbernen Aeste des Dianenbaums: es war Zinn.

Die gänzliche Verschiedenheit dieser Resultate scheint darauf hinzudeuten, dass nicht alle käuflichen Zinkarten dieselbe Zusammensetzung haben; es könnte jedoch nach der Uebereinstimmung der von Herrn Labillardiere vor mehr als 20 Jahren

und von mir vor 10 oder 12 Jahren an jenem geschmolzenen Metall, unter den Rückständen von diesjährigen Zinkschmelzen ebenfalls Resultate sahen, dass ein Zinkoxidum das Häufigste sei. \*

### L i t e r a t u r.

Das chemische Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Giessen; dargestellt von J. P. Hofmann, Provinzial-Baummeister. Nebst einem Vorwort von Dr. Justus Liebig. Stuttgart 1843. C. B. Winter. 8. (Hierzu: Acht Tafeln, zur Beschreibung des chemischen Laboratoriums in Giessen. gr. Fol.)

Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaften, von Berzelius. Deutsch von Wöhler. 21. Jahrg. 3. Heft. Organische Chemie und Geologie.

Die Anwendung des hydroelektrischen Stromes als Actrix etc. von Dr. G. W. Osann, Hofr. u. Prof. d. Phys. u. Chemie zu Würzburg etc. (Mit Abbildungen von hydroelektrisch geätzten Platten in Holzschnitt und Kupferstichmanier. Würzburg, bei Voigt u. Wöckler. 1842. 8. 26 S.)

Manuel de thérapeutique de matière médicale, de pharmacie et de toxicologie pour 1842. Paris, 1842. Sign. I.

Abich, H. Geologische Beobachtungen über die vulcanischen Erscheinungen und Bildungen in Unter- und Mittel-Italien. 1. Bd. 1. Lfg. Nebst 3 Karten u. 2 lithograph. Tafeln. Braunschweig. 1842. 20 Sgr.

Handb. d. organischen Chemie, von Dr. G. L. W. Meyer, Prof. der Chemie an der Universität zu Zürich. 2. Jahrg. 1842. Zürich, bei F. Schulthes. 8. 365 S.

Die Chemie in technischer Beziehung. Leitfaden für Vorträge in Gewerbschulen. Von Fr. Köhler, Dr. u. Lehrer der Chemie und Mineralogie an der städt. Gewerbschule in Berlin. Vierte umgearbeitete u. erweit. Ausg. Berlin, Russische Buchh. 1842. 8.

Repertorium der Physik. Eine Zusammenstellung der neuesten Fortschritte dieser Wissenschaft. Bd. VI. Enthält: Akustik von A. Seebach. — Elektrizitätslehre von P. Riess. Berlin, Veit u. Co. 1842.

5. H

\*) Die Untersuchung des Rückstandes, welcher bei der Auflösung mehrerer Pfunde eines aus der chemischen Fabrik zu Schönbeck herkommenden, angeblich chemisch reinen Zinkes in verdünnter Salzsäure entstanden, ergab Blei und Zinn, mit Spuren von Eisen, Kupfer und Antimon.

# Ueber die Indigsäure und ihren Zusammenhang mit dem Salicin.

Von

R. F. MARCHAND.

Diese Untersuchung über die Indigsäure war zu einer Zeit begriñen, als die von Dumas ausgeführte nur oberflächlich bekannt geworden war. Seitdem hat Dumas in seiner Abhandlung über den Indigo \*) die Thatsachen ausführlich mitgetheilt, welche ihn veranlassten, die bisherigen Ansichten über die Zusammensetzung der Indigsäure mit denen zu vertauschen, welchen er in diesem Augenblicke huldigt; jedoch wird es nicht überflüssig erscheinen, wenn ich gleichfalls den Chemikern die Resultate meiner Untersuchung über dieselbe Substanz übergebe.

Die Darstellung der Säure ist die von Buff angegebene, welche von Liebig etwas modificirt wurde. Es ist gut, eine sehr schwache Salpetersäure und reines, durch die Küpe gewonnenes Indigblau anzuwenden. Oft gelingt es schwer, die Säure von einer stark anhaftenden gelben Substanz zu befreien, und eben so begleitet sie oft Pikrinsalpetersäure sehr beständig. Durch Zersetzung kochender Baryt-, Kali- und Bleisulfatungen mittelst concentrirter Schwefelsäure erhält man die Substanz bald sehr rein.

## Indigsäure.

Die krystallinische Indigsäure enthält Wasser, welches zum Theil durch Erhitzung ausgetrieben werden kann. Es ist schwer, den Wassergehalt, den sie dabei abgibt, genau zu bestimmen, indem die Säure selbst flüchtig genug ist, um im geringen Maasse dabei zu sublimiren.

0,7495 Gr. krystallinische Säure verlor bei 150° im luftleeren Raume 0,087 Gr. = 11,6%

1,496 Gr. verlor bei 230° ebenfalls im luftleeren Raume 0,161 Gr. = 10,72%

Indessen besteht, wie gesagt, dieser Verlust nicht allein

\*) Dies. Journ. XXIV. 311.

aus Wasser. Die auf diese Weise getrocknete Säure wurde analysirt.

0,321 Gr., bei 230° getrocknet, gaben 0,540 Gr. C, 0,080 H,  
45,88% C, 2,76% H.

0,453 Gr., bei 150° getrocknet, gaben 0,753 C, 0,12 H,  
45,27% C, 2,94% H.

0,501 Gr. gaben bei 0° C. und 758 Mm. B. 30 Cb. O  
Stickgas = 7,69% N.

Daraus folgt für die bei 150° und 230° getrocknete Säure dieselbe, und zwar folgende Zusammensetzung, welche mit den von Dumas gefundenen Zahlen übereinstimmt, wenn man dieselben auf das Atomgewicht 75 für den Kohlenstoff, 6,25 für den Wasserstoff und 87,5 für den Stickstoff berechnet.

	1.	2.
C	= 45,88	45,27
H	= 2,76	2,94
N	= 7,69	7,69
O	= 43,67	44,10
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Dies stimmt mit der von Dumas aufgestellten Formel überein,  $C_{14}H_{10}N_2O_{10}$ , welche auch durch Untersuchung der Indigsäuren-Salze bestätigt wird. Diese giebt nämlich:

14 C	= 1050,0	45,90
10 H	= 62,5	2,73
2 N	= 175,0	7,65
10 O	= 1000,0	43,72
	<hr/>	<hr/>
	2287,5	100,00

Die krystallisirte Säure enthält 3 At. Wasser, von denen 2 At. abgegeben werden, wenn sie bis auf 150° und darüber erhitzt wird. Das dritte Atom wird erst bei der Vereinigung mit Basen ausgeschlossen. Der Verlust, welcher beim Erhitzen der Säure gefunden wird, besteht, wie gesagt, nicht allein in Wasser und fällt daher immer ein wenig zu hoch aus. In der Zusammensetzung  $C_{14}H_9N_2O_9 + 3H$  sind 2 At. Wasser 8,94% H.

Dass die oben angegebene Formel die richtige für die krystallisirte Säure ist, ergibt sich aus der Analyse derselben.

0,317 Gr. gaben:

0,489 Gr. C und 0,101 Gr. H,

42,74% C — 3,57% H.

Dies stimmt mit der Formel  $C_{14}H_8N_2O_9 + 3aq.$  überein:

14C = 1050,0 41,79 \*) 42,74

14H = 87,5 3,48 3,57

2N = 175,0 6,96

12O = 1200,0 47,77

2512,5 100,00.

Einer trocknen Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt, verlor die kristallisierte Indigsäure ebenfalls 3 Aeq. Wasser und hat dann die Zusammensetzung  $C_{14}H_8N_2O_9 + aq.$  Eine solche Säure, welche einige Monate der Einwirkung der trocknen Luft ausgesetzt war, wurde analysirt und folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

0,338 Gr. gaben:

0,397 Gr. C und 0,059 Gr. H,

45,49% C — 2,75% H.

Sie hatte also genau die Zusammensetzung der bis zu  $150^\circ$  erhitzten Säure.

Von den Salzen der Indigsäure habe ich folgende untersucht.

### 1) Indigsäures Ammoniak:

Dieses Salz wird in ausgezeichnet schönen Krystallen erhalten, wenn man die heisse Lösung desselben langsam erkalten lässt.

Bei der Zerlegung des Salzes bekam ich dasselbe Resultat wie Durm.

0,503 Gr., bei  $120^\circ$  C. getrocknet, gaben:

0,771 Gr. C und 0,184 Gr. H,

41,80% C — 4,06% H.

0,587 Gr., bei  $12^\circ$  C. und 750. Mm. B., gaben:

71 Cb.C.N = 14,34% N.

\*) Der Ueberschuss im Kohlenstoffe, welcher 1 p.C. beträgt, ist durch die Bildung der salpetrigen Säure bei der Verbrennung bedingt worden, da bei derselben kein metallisches Kupfer vorgelegt und die Verbrennung sehr schnell ausgeführt wurde. Bei den obigen Analysen fand dies nicht statt.

Daraus folgt für das Ammoniaksalz  $C_{14}H_8N_2O_4 + N_2H_4O$ .

14 C =	1050	42,0	41,80
16 H =	100	4,0	4,06
4 N =	350	14,0	14,34
100 =	1000	40,0	39,80
		<hr/>	
	2500	100,0	100,00

Erhitzt man das trockne Salz, so giebt es zuerst Ammoniak ab und bald darauf sublimirt freie Indigsäure.

### 2) Indigsaures Silberoxyd.

Durch Vermischen des indigsauren Ammoniaks mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen dicken gelben Niederschlag, welcher aus indigsaurem Silberoxyd besteht. In kochendem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst.

Das Salz efflorescirt beim Abdampfen der Auflösung etwas, setzt sich jedoch meist in strohgelben Krystallen, die sich sternförmig vereinigen, ab; am Lichte werden sie, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, braun. Beim Erhitzen detonirt das Salz nicht, sondern wächst baumförmig aus, eine grosse Vegetation von Kohlen Silber bildend, welches nachher zu reinem Silber verbrennt.

Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

0,8465 Gr. gaben 0,1275 Gr. metallisches Silber oder 36,80% Ag.

0,339 Gr. gaben:

0,3605 Gr. C und 0,047 Gr. H,

39,00% C — 1,54% H.

0,536 Gr. gaben bei 20° C. und 756 Mm. B. 21 Ch. C. N = 4,45% N.

Daraus folgt die von Dumas angegebene Zusammensetzung für dieses Salz.

14 C =	1050	28,97	29,00
8 H =	50	1,38	1,54
2 N =	175	4,82	4,45
100 =	1000	27,59	28,21
1 Ag =	1351	37,24	36,80
		<hr/>	
	3626	100,00	100,00

Diese beiden Salze sind die einzigen, welche früher unter-

sucht würden sind. Die über die Bleisalze bekannt gewordenen Thatsachen sind in der That nur sehr unvollständig. Da Buff sehr bestimmt sagt, es sei ihm nicht gelungen, die Säure mit den Basen in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, so befürchtete ich, es möchte vergeblich sein, noch andere Salze als die beschriebenen darzustellen zu suchen, fand jedoch sehr bald, dass mehrere derselben sich sehr gut erhalten liessen.

### 3) Indigsäure Baryterde.

Durch Kochen der aufgelösten Indigsäure mit kohlensaurer Baryterde erhält man unter Entwicklung von Kohlensäure dieses Salz, welches sich beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit in schönen glänzenden Nadeln absetzt, welche büschelförmig vereinigt sind. In kaltem Wasser sind sie schwierig, gar nicht in Alkohol und Aether löslich. War die angewandte Säure nicht rein, so bleibt mit dem überschüssig hinzugesetzten kohlensauren Baryt ein gelbes pulverförmiges Salz zurück, welches die fremden Bestandtheile hartnäckig zurückhält. Schon bei schwacher Glühhitze, viel eher als das pikrinsalpetersaure Salz, zersetzt sich die Verbindung ohne Detonation und mit außerordentlich starkem Aufblähen und Auswachsen einer sehr kohlenhaltigen Masse; diese ist sehr pyrephorisch, entzündet sich, an die Luft gebracht, sogleich und verbrennt zu kohlensaurer Baryterde. Das Salz enthält 5 At. Krystallwasser, von denen 4 At. bei 200° C. abgegeben werden. Das letztere wird erst unter Zersetzung des Salzes entwickelt. Die Erscheinung ist eben so wie bei dem pikrinsalpetersauren Baryt.

0,702 Gr. des krystallisirten Salzes gaben bei 200° C. 0,089 Gr. aq. oder 12,67% H. Eine geringe Menge Säure war gleichfalls sublimirt.

0,426 Gr. des krystallisirten Salzes gaben:

0,166 S Ba oder 0,10892 Ba = 25,57% Ba.

0,613 Gr. des bei 200° C. getrockneten Salzes gaben:

0,281 Gr. S Ba oder 0,1844 Ba = 30,01% Ba.

0,931 Gr., desselben Salzes lieferten, bei 210° C. getrocknet:

0,433 Gr. S Ba oder 0,2854 Ba = 30,66% Ba.

Hierbei fand eine geringe Einmischung des basischen Salzes statt.



Die Verbindung besteht also im krystallisirten Zustande aus:

1 At. Säure	2175,0	58,87	
1 — Baryt	956,9	25,90	25,57
5 — Wasser	562,5	15,23	
	<u>3694,4</u>	<u>100,00</u>	
4 — Wasser =	12,18	12,67	

Das bei 200° C. getrocknete Salz besteht aus:

1 At. Säure	2175,0	67,05	
1 — Wasser	112,5	3,46	
1 — Baryt	956,9	29,49	30,01
	<u>3244,4</u>	<u>100,00</u>	

Durch Kochen mit Baryterdehydrat oder durch anhaltendes Erhitzen wird ein basisches Salz mit doppelter Menge an Baryt erhalten.

Auch Buff hat dieses Salz im basischen Zustande untersucht\*), und zwar auf die Weise dargestellt, dass er das neutrale Salz durch Ammoniak fällte. Dabei schlägt sich ein hellgelbes, dem chromsauren Bleioxyd sehr ähnliches, in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem auflösliches Salz nieder, in welchem Buff einmal 69,9% Th. Baryterde mit 100 Th. Säure und das andere Mal 70 Th. Baryterde verbunden fand.

Dieselben Zahlen fand ich gleichfalls, nämlich 70,73 Th. und 70,32 Th. Baryterde mit 100 Th. Säure und Wasser vereinigt, oder 41,25% und 41,28%; daraus folgt für das basische Salz die Zusammensetzung:

1 At. Säure	2175,0	46,77	
2 — Baryt	1913,8	41,14	
5 — Wasser	562,5	12,09	
	<u>4651,3</u>	<u>100,00</u>	

In seiner ersten Abhandlung über die Indigsäure giebt Buff an\*\*), dass in dem Barytsalze 23,12% Baryt enthalten seien; die Verbindung nähert sich dem neutralen Salze, ist jedoch wohl nicht ganz rein von fremden Beimengungen gewesen.

#### 4) Indigsaures Kali.

Vermischt man die freie Indigsäure mit der wässrigen Auf-

\*) Schweigger's Journ. LIV. 172.

\*\*) Ebendas. LI. 49.

Lösung von kautschischem Kali, so färbt sich dieselbe, wenn die angewandte Säure nicht ganz rein ist, braun, und beim Abdampfen erstarrt die Masse zu einem seidenglänzenden Krystallgewebe, welches, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ausgepresst, hellgelbe Krystalle von Indigsäurem Kali liefert. Aus der Mutterlauge wie aus dem krystallisirten Salze erhält man durch Vermischen mit Schwefelsäure sehr schöne weisse Indigsäure.

Das Kalisalz hat, sorgfältig dargestellt, eine ganz constante Zusammensetzung, hält jedoch, nicht gut ausgewaschen, oft eine grosse Menge Kali zurück. Es ist in Alkohol löslich, leicht in kochendem, schwieriger in kaltem Wasser; im krystallisirten Zustande ist es wasserfrei.

0,469 Gr. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,185 Gr. SK oder 21,32% KO.

Dieses stimmt genau überein mit der Formel:

1 At. Indigsäure	2175,0	78,67
1 — Kali	589,9	21,33
	2764,9	100,00.

Barff fand 28% KO in dem Salze; offenbar hing demselben noch etwas Kali an.

Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich also, dass die Indigsäure die Zusammensetzung  $C_{14}H_9N_2O_9 + H_2O$  und das Atomgewicht 2175 besitzt.

Es war nun noch übrig, den Zusammenhang der Indigsäure mit anderen Verbindungen aufzusuchen und diesen isolirt stehenden Körper auf andere Reihen zurückzuführen. Die Formel der Indigsäure erinnert sogleich an die Salicylreihe, und auch Gerhard hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass sie dieselbe sei wie die Salicylsalpetersäure (Nitrosalicylsäure)\*).

Ich beschäftigte mich damit, zu untersuchen, ob diese Identität beider Substanzen nur eine formelle, oder eine wirkliche sei.

Es schien mir hierbei zugleich nicht überflüssig, die Formeln für die Salicylverbindungen zu revidiren, indem sie wohl möglicher Weise durch das neue Kohlenstoffatomgewicht

\*) Dies. Journ. XXV. 256.

eine geringe Modification erleiden könnten. Ausserdem erinnere ich daran, dass für das Salicin selbst zwei verschiedene Formeln angenommen werden, die gewöhnliche, durch Piria, Mulder, Erdmann und mich vertheidigte, und die, welche Liebig aufgestellt hat; erstere ist  $C_{21}H_{28}O_{11}$ , diese  $C_{42}H_{58}O_{22}$ . Die Analyse ist im Stande, über die Richtigkeit dieser Formeln zu entscheiden.

1.		2.	
$C_{21}$	= 1575 55,26	$C_{42}$	= 3150,0 55,14
$H_{28}$	= 175 6,14	$H_{58}$	= 369,5 6,26
$O_{11}$	= 1100 38,60	$O_{22}$	= 2200,0 38,51
<hr/>		<hr/>	
2850 100,00		5712,5 100,00	

0,555 Gr. Subst. gaben 1,114 C und 0,322 H,  
54,74% C 6,45% H.

0,6515 — — — 1,29925 C — 0,37375 H,  
54,38% C 6,37% H.

0,71335 — — — 1,424 C — 0,404 H,  
54,44% C 6,29% H.

0,7915 — — — 1,5835 C — 0,4435 H,  
54,56% C 6,22% H.

0,283 — — — 0,567 C — 0,160 H,  
54,65% C 6,28% H.

Auf meine Bitte führte Erdmann eine Analyse der Substanz aus und fand:

0,555 Gr. lieferten 1,117 Gr. C und 0,3175 Gr. H,  
54,88% C 6,35% H.

Es ist also in allen Fällen der Kohlenstoffgehalt geringer als in den oben angeführten Formeln.

Ich verglich jetzt die früheren Analysen mit den jetzt ausgeführten und fand, dass sie mit diesen völlig übereinstimmen, wenn man die Resultate nach der berichtigten Zusammensetzung der Kohlensäure berechnet.

Substanz.	Piria *).			
	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,496 Gr. gaben	0,817	0,223	54,88	6,35
0,271 —	0,738	0,214	54,95	6,39
0,276 —	0,554	0,160	54,74	6,43

\*) Dies. Journ. XVII. 242.

Marchand *).				
Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,368 Gr. gaben	0,739	0,206	54,76	6,32
0,563 —	1,120	0,311	54,44	6,14.

Erdmann, Otto **).				
Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,8505 —	1,700	—	54,45	—

Otto.				
Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,746 —	1,490	0,430	54,47	6,39
0,7265 —	1,452	0,418	54,50	6,38
0,7305 —	1,460	0,422	54,51	6,41.

Mulder †).				
Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,384 —	0,762	0,214	54,13	6,19
0,594 —	1,190	0,337	54,63	6,30.

Diesen gefundenen Werthen entspricht am nächsten die Formel  $C_{28}H_{38}O_{15}$ . Diese giebt:

$$C_{28} = 2100,0 \quad - \quad 54,72$$

$$H_{38} = 237,5 \quad - \quad 6,19$$

$$O_{15} = 1500,0 \quad - \quad 39,09$$

---


$$3837,5 \quad 100,00.$$

Diese Formel lässt sich sehr leicht mit allen dem Salicin verwandten Verbindungen in Uebereinstimmung bringen, mit dem Rafin, Rafin, dem Salicylhydrät (salicyliger Säure) u. s. w. Diese besteht, nach Piria's Analyse aus  $C_{14}H_{12}O_4$ . Wir haben also:



Die Umwandlung des Salicins in die Salicylsäure wird daraus sehr ersichtlich. Schon die Destillation des Salicins reicht hin, um das Salicylhydrät zu erhalten, eine Bemerkung, welche auch Gerhardt gemacht hat. Unter den Destillationsproducten, welche sehr verschiedenartiger Natur sind, findet sich in nicht sehr grosser Menge eine ölige Substanz, welche, noch einmal der Destillation unterworfen, ein schweres gelbes, stark nach Salicylwasserstoff riechendes Oel darstellt, dessen Siede-

\*) Ebend. 307.

\*\*\*) Ebend. 305.

†) Ebend. 299.

punct über 250°C. liegt. Es enthält viel mehr Kohlenstoff als das Salicylhydrür und ist nicht Phenylhydrat.

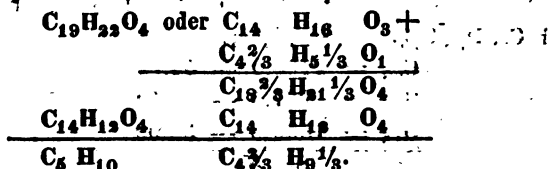
0,199 Gr. gaben:

0,506 Gr. C und 0,117 Gr. H,  
72,60% C — 6,84% H.

Will man eine chemische Formel daraus ableiten, so stimmt diese mit der folgenden überein:  $C_{19}H_{22}O_4$ , oder mit dieser:  $C_{14}H_{16}O_3$ . Sie geben beide:

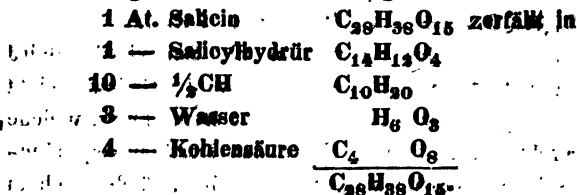
$C_{19}$	= 1493,0	72,65	$C_{14}$	= 1056	72,41
$H_{22}$	= 136,5	6,95	$H_{16}$	= 100	6,89
$O_4$	= 400,0	20,40	$O_3$	= 300	20,70
	1961,5	100,00		1450	100,00.

Wenn man das Oel mit Kali vermischt, so scheidet sich Salicylkalium ab, es enthält also wirklich Salicylwasserstoff; nimmt man an, dass der ganze Sauerstoffgehalt des Oeles auf den Salicylwasserstoff zu rechnen sei, so findet man:



Es verhält sich also der Wasserstoff zu dem Kohlenstoffe wie 2:1, was auch die procentliche Berechnung nachweist.

Man kann daher die Zerlegung des Salicins durch die Hitze sich ganz einfach durch folgendes Schema verdeutlichen:



Die Reaction tritt zwar nicht so einfach auf und namentlich wird eine beträchtliche Menge Kohle dabei ausgeschieden, jedoch kann diese sehr leicht durch die schon eingetretene Zersetzung der neu entstandenen Producte herbeigeführt werden.

Diese Methode, den Salicylwasserstoff darzustellen, ist keine vortheilhafte, man hat geringe Ausbeute und überdies ein nicht reines Product. Die von Piria angegebene und von

Ettling modificirte Vorschrift habe ich sehr empfehlenswerth gefunden. Nach dieser bereitet man ein Gemisch von 3 Th. Salicin, 3 Th. saurem chromsaurem Kali,  $4\frac{1}{2}$  Th. englischer Schwefelsäure und 36 Th. Wasser. Ich setze, nachdem 20 Th. Wasser abdestillirt sind, noch einmal 20 Th. Wasser hinzu und finde noch eine ziemlich beträchtliche Ausbeute bei dieser zweiten Destillation. Ettling hat ohne Zweifel in seiner Behauptung Recht, dass die Erzeugung des Salicylhydrärs nicht durch die Saliretinbildung eingeleitet werde, sondern erst während der Destillation des Gemenges stattfindet \*).

Das auf diese Weise dargestellte Salicylhydrär besitzt die bekannten Eigenschaften. Bei der Analyse gaben:

0,288 Gr. 0,7250 Gr. C und 0,1350 Gr. H,

68,65% C — 5,20% H.

Dies entspricht der Formel  $C_{14}H_{12}O_4$ :

14C = 1050 68,85

12H = 75 4,91

4O = 400 26,24

1525 100,00.

Es wird also dadurch die Piria'sche Formel völlig bestätigt. Um die Salicylsäure darzustellen, schmolz ich das Kaliumsalicylür mit einem Ueberschusse von kaustischem Kali zusammen, wobei die gelbe Masse anfangs tiefgelb, sodann schön zinnoberroth, endlich grünlich-gelb und fast weiss wurde, unter fortwährender lebhafter Wasserstoffentwicklung. Die daraus abgeschiedene schneeweisse Säure wurde der Analyse unterworfen.

0,301 Gr. gaben:

0,666 Gr. C und 0,122 Gr. H,

60,34% C — 4,50% H.

Daraus folgt die Piria'sche Formel  $C_{14}H_{12}O_6$ :

14C = 1050 60,87

12H = 75 4,34

6O = 600 34,79

1725 100,00.

Die Säure wurde destillirt. Dabei bildete sich ein flüch-

\* Ann. der Pharm. XXXV. 249.

iges Öl, welches keine Phenylverbindung zu sein schien, sehr süß schmeckte, zum Theil in Wasser löslich war und grosse Aehnlichkeit mit dem Benzin hatte. Diese Säure, der der Geruch dieser Substanz sehr hartnäckig anhing, gab bei der Analyse:

$$0,376 = 152 \text{ H}, 844 \text{ C} = 4,49 \text{ H}, 61,22 \text{ C}.$$

Der geringe Kohlenstoffüberschuss rührt offenbar von der anhängenden fremden Substanz her.

Piria konnte auf keine andere als die angegebene Weise die Salicylsäure erzeugen; sie lässt sich indessen sehr leicht aus dem Salicin selbst durch Schmelzen desselben mit einem grossen Ueberschusse an kaustischem Kali erhalten. Gerhardt hat nach dieser Methode gleichfalls die Säure erhalten. Man muss die Operation in einer geräumigen silbernen Schale vornehmen, da die Masse beträchtlich steigt, und sie fortwährend umrühren, um ein Anbrennen am Boden zu verhindern. Ich habe es vortheilhaft gefunden, das Salicin mit dem geschmolzenen kaustischen Kalihydrat durcheinander zu rühren und die braune Masse unter fortwährendem Umrühren lange zu erhitzen, doch nicht so lange, bis sie keine Blasen mehr warf und ganz weiss geworden war, denn es zersetzt sich dann ein grosser Theil der schon gebildeten Säure wieder und die Ausbeute wird gering.

Auf  $\frac{1}{2}$  Pfd. Salicin habe ich  $2\frac{1}{2}$  Pfd. Kali angewandt; der Ueberschuss von Kali beschleunigt die Reaction, ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen. Ist zu wenig Kali vorhanden, so bildet sich Salicylhydrür und ein braunes Harz.

Die auf diese Weise dargestellte Säure wurde gleichfalls der Analyse unterworfen:

0,328 Gr. gaben:

$$0,727 \text{ C und } 0,137 \text{ H}, \\ 60,44\frac{1}{2} \text{ C} \quad - \quad 4,64\frac{1}{2} \text{ H}.$$

Ist die Säure durch anhängendes Harz noch braun gefärbt, so fällt ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt höher aus. Es ist also dieselbe Substanz wie die aus dem Salicylhydrür bereitete Salicylsäure.

Das Silbersalz dieser Säure fand ich wie Piria zusammengesetzt:

0,302 Gr. gaben 0,134 metallisches Silber oder 44,32 Ag, oder 47,5 AgO, nach der Berechnung 47,25.

Behandelt man diese Salicylsäure mit starker Salpetersäure, so geht sie sogleich beim Erwärmen, indem sie sich tiefgefärbt, in Pikrinsalpetersäure über. Die Reaction ist sehr heftig, und ausser den entweichenden Gasarten bildet sich keine andere Substanz als diese Säure.

Obgleich die Eigenschaften der Säure durchaus mit denen der Pikrinsalpetersäure übereinstimmen, so analysirte ich dieselbe doch, um jeder Täuschung zu entgehen, und fand folgende Zusammensetzung für die krystallisirte Substanz:

0,445 Gr. gaben:

0,513 Gr. C und 0,062 Gr. H,

31,38% C — 1,54% H.

0,500 Gr. gaben 80,5 Cb. C. Stickstoff bei 19,5° C. und 770 Mm. B., oder 18,60% N.

0,457 Gr. gaben 73 Cb. C. N bei 752 Mm. B. u. 18° C., oder 18,65% N \*).

Dies stimmt völlig mit der Zusammensetzung der reinen krystallisirten Pikrinsalpetersäure.

			Gef.
12 C =	900,0	31,44	31,38
6 H =	37,5	1,31	1,54
6 N =	525,0	18,34	18,60
14 O =	1400,0	48,91	48,48
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2862,5	100,00	100,00.

Erhitzt man indessen die Salicylsäure nur mit sehr verdünnter Salpetersäure sehr gelinde, so findet eine höchst unbedeutende Gasentwicklung statt und nach wenigen Augenblicken hat sich die Salicylsäure verändert. Mit Eisenoxydsalzen gab sie eine violette Färbung, welche jetzt in eine blutrothe Farbe umgewandelt ist, die sogleich an die Färbung der Indigsaure erinnert. Die Krystallisation der in kochendem Wasser gelösten und erkalteten Säure ist gleichfalls die der Indigsaure. Die Analyse wies die Identität sogleich nach:

0,487 Gr. der bei 156° getrockneten Säure gaben:

0,511 Gr. C und 0,122 Gr. H,

45,88% C — 2,81% H.

0,401 Gr. gaben bei 0° C. u. 758 Mm. B. 24,5 Cb. C. N = 7,70% N.

\*) Von Erdmann analysirt.



## §98 Dana; th. den Indigo Gehalt im käufli. Indigo.

Die krystallisirte Säure gab dieselben Resultate, wie sie die Formel  $C_{14}H_6N_2O_9 + 3 \text{ aq.}$  erfordert.

0,416 Gr. gaben:

0,633 Gr. C und 0,134 Gr. H,

41,43% C — 3,57% H.

Die mit kohlensaurem Baryt gekochte Säure gab ein Barytsalz, welches, bei  $140^\circ$  getrocknet, 30,56% Ba gab; 1,329 Gr. lieferten nämlich 0,654 Gr. schwefelsaure Baryterde.

Die Formel der Indigsäure ist also in der That die der Nitrosalicylsäure; beide Säuren sind identisch.

Das Indigblau tritt also hier in eine nahe Beziehung zur Salicylreihe, eine Verwandtschaft, welche Dumas schon angedeutet hat und welche noch weiter ausgedehnt werden wird. Dass die Pikrinsalpetersäure eben so wenig wie das Anilin zum Typus des Indigblaus gehöre, habe ich schon früher darzustellen gesucht \*) und in der Entdeckung der Identität der Nitrophenissäure mit der Pikrinsalpetersäure \*\*) eine Stütze dieser Ansicht erhalten.

### LXXVI.

#### *Verfahren zur Bestimmung des wahren Indigo Gehaltes im käuflichen Indigo.*

Von

Dr. S. L. DANA.

(Athenäum 1841. p. 647.)

Dr. Dana schreibt vor, man solle 10 Gran Indigo an einem unfehlbaren Pulver zerreiben und wenige Minuten in einer Florentiner Flasche in  $2\frac{1}{2}$  Unz. einer Lösung von kohlensaurem Natron, die an Twaddle's Hydrometer 30—35° zeigt, kochen, darnach 8 Gran krystallisirtes Chlorzinn hinzuthun und eine Stunde kochen; man erhält eine schöne gelbe Indiglösung. Man nimmt das Gefäß von der Lampe und schüttet von einer Lösung von 50 Th. chromsauren Kalls in 4000 Th. Wasser

\*) Dies. Journ. XXIII. 367.

\*\*) Ebdas. XXV. 424.

so viel zu, als im Wassermasse 500 Gran beträgt. Dadurch wird das Indigblau mit einer Spur von Indigroth niedergeschlagen, während die anderen Bestandtheile aufgelöst bleiben. Nun filtrirt man den Niederschlag durch ein doppeltes gewogenes Filter, wasche die Masse mit Salzsäure, die durch 3 Th. heissen Wassers verdünnt ist, darnach mit heissem Wasser, bis reines Wasser durchgeht, trenne, trockne und wäge die Filter, bemerke das Gewicht des Niederschlages und verbrenne die Filter einzeln. Der Unterschied der beiden Aschen ist die im Indigo enthaltene Kieselerde, welche, von dem Gewicht des Niederschlages abgezogen, das des reinen Indigo liefert.

Hr. Walter Crum, der das Obige mittheilt, fügt hinzu: Kohlensaures Natron mit Zinnchlorür löst Indigo auf, aber so langsam, dass er zweifelt, ob alle 10 Gran diese Einwirkung erleiden. Er vermuthet, dass Hr. Dana Sodasche meint, welche eine beträchtliche Menge kautisches Natron enthält, aber eine viel schwächere Lösung von kautischem Natron würde dem Zwecke entsprechen.

## LXXVII.

### *Chemische Untersuchung des Oeles aus der Leber von Raja clavata und Raja batia*

Von

GIRARDIN und PREISSIER.

(Compt. rend. Avril 1840. p. 618.)

Das Oel der Stockfischleber (der gewöhnliche sogenannte Lebertran) und der Hochleber wird schon seit langer Zeit im nördlichen Europa, besonders in Belgien und Holland, gegen Gicht und Rheumatismus, Skrofeln und Rachitis angewandt. Man hat dieselbes auch ausserlich als Haarschmerzmittel gegen Hautschwindsucht gebraucht. Die Societät der Wissenschaften zu Utrecht hat 1836 als Preisaufgabe verschiedene Fragen über das Stockfischleberöl gestellt und eine chemische Analyse verlangt.

Dr. Kopp aus Hanau vermuthete zuerst die Anwesenheit von Jod in dieser letztern Oelsorte, und Hopfer de Forme,

Apotheker in derselben Stadt, bestätigte wirklich 1837 die Wehrheit dieser Vermuthung. Hausmann kam seinerseits zu gleicher Zeit auf dieses Resultat (*Ann. d. Pharm.* XXI, 73 u. XXII, 170), Seitdem haben Leopold Gmelin 1840 (*Ann. d. Pharm.* XXXI, 321) und W. Stein 1841 (*Journ. f. prakt. Chemie* XXI, 308) diese Entdeckung durch neue Versuche bestätigt, und nach Gmelin findet sich in der Stockfischleber das Jod als Jodkalium; keiner der genannten Chemiker hat übrigens bestimmt, in welcher Menge das Jod in dieser Leber sich findet.

Das Rochenleberöl, welches dieselben heilenden Eigenschaften zu haben scheint wie Stockfischleberöl und diesem sogar von einigen Aerzten Belgiens und Nordfrankreichs vorgezogen wird, ist noch nicht chemisch untersucht worden. Die Gelegenheit, diese zu thun, wurde uns durch unsern Collegen, Dr. Vingtrinier, geboten, der als Oberarzt der Gefängnisse zu Rouen dieses Oel seit einigen Jahren in seiner Praxis anwendet und vortreffliche Resultate damit gewonnen hat. Das Studium dieses Oeles erschien uns um so nothwendiger, da, weil es weniger widerlich einzunehmen ist als Stockfischöl, die Vertauschung beider in der medicinischen Praxis ein wirklicher Vortheil sein würde. Das Rochenöl, welches wir untersuchten, war uns von Dr. Vingtrinier zugesandt, der es selbst zubereitet hat, indem er die Rochenleber in Wasser kochte. Das Oel schwimmt dann bald auf der Oberfläche des Wassers, man giesst es ab und reinigt es durch Stehenlassen und abmaliges Abgessen.

#### *Eigenschaften des Rochenleberöles.*

Dieses Oel hat eine hellgelbe Farbe, sein Geruch erinnert an den des Wallfischthrans oder Sardellenöles.

Seine Dichtigkeit ist 0,928; es rüthet Leinwandpapier nicht. Gibt man es der Berührung mit der Luft Preis, so setzt es eine weisse feste Masse ab; trennt man es von diesem Stoffe durch Filtration, so liefert das geklärte Oel bald eine neue Quantität. Nach 4 oder 5 Filtrationen trübt sich das Oel nicht mehr merklich, es ist dann viel heller geworden und sein Geruch ist weniger streng.

Diese weisse, vom Rochenleberöl abgesetzte Materie hat

ähnlichen Eigenschaften wie die, welche sich aus dem künftigen Wallfischtran absetzt. Wir nahmen uns eine genaue Untersuchung derselben vor, denn bis jetzt ist man mit ihrer Natur noch völlig unbekannt.

Das Rochenöl gibt nichts an Wasser ab. 100 Gr. Alkohol von 88° fällen bei einer Temperatur von +10° nur 1,5 Gr. Oel; dieselbe Menge Alkohol löst beim Kochen 14,5 Gr. Es löst viel auflöslicher in Aether; 100 Th. kochender Aether lösen 80 Th. Oel, wovon beim Abkühlen sich die grössere Menge absetzt.

Chlorgas, welches die thierischen Oele von Wallfisch, Sardien und Stockfisch so schnell dunkelbraun färbt, übt keine irgendähnliche Wirkung auf das Rochenleberöl. Dieses behält seine gelbe Farbe selbst nach halbstündiger Berührung mit einem Chlorström; es behält seinen Geruch, aber es setzt den festen weissen Stoff, von dem wir oben gesprochen haben, scharfer ab.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Böchenöl hellroth; schüttelt man das Gemenge mehrere Viertelstunden, so nimmt es eine dunkelviolette Färbung an; das Stockfischöl nimmt durch Einwirkung von etwas kalter Schwefelsäure schnell eine schwarze Farbe an.

Salpetersäure verändert nicht merklich die Farbe des Rochenöls; während sie das Stockfischöl orangebraun färbt.

Geklärtes Rochenöl bildet mit kaustischem Kali eine weiche gelbliche, in Wasser sehr auflösliche Seife. Behandelt man die Auflösung mit Weinsäure, so schwimmen auf der Oberfläche feste Margarit- und Oleinsäure. Die filtrirte Flüssigkeit enthält noch viel Oelsäure und Phocensäure von sehr unangenehmem Geruche.

In dem Rochenleberöl wie im Stockfischöl findet sich Jod als Jodkalium, aber in dem ersten der beiden Oele ist die Menge des Salzes grösser.

Wir haben verschiedene Wege eingeschlagen, um das Jod aus diesen beiden Oelen zu isoliren.

Mittels eines lange Zeit das Oel durchstreichenden Stromes von Wasserdampf ist man nicht im Stande, ihm das Jod, welches es enthält, zu entziehen. Man kommt auch nicht zu einem bessern Resultate, wenn

man das Oel mit Alkohol zusammenrührt und beide stehende Tage mit einander in Berührung lässt. Diese Umstände zeigen, dass das Jodür von dem Oel mit grosser Kraft festgehalten wird und dass wahrscheinlich die beiden Körper eine eigenthümliche Art von Verbindung bilden.

Löst man die Seife des Rochensöls in Wasser auf, setzt sie mit Säuren, filtrirt und dampft die Löslichkeit in zur Trockne ein, so giebt der Rückstand an rectificirtem Alkohol Jodkalium in solchen Mengen ab, dass er mittelst der Reagentien sehr gut zu bestimmen ist.

Folgendes Verfahren gelang uns am besten:

250 Gr. Rochensöl wurden durch einen Ueberschuss kohlst. Natronlauge von  $85^{\circ}$  versetzt, wobei es erwärmt, aber nicht gekocht wurde, bis die Verbindung vollständig war, worauf Alles zur Trockne eingedampft wurde. Die Stoffe wurde mit Vorsicht in einem verschlossenen Tiegel verkohlt und gegen das Ende der Verkohlung so viel kohlensaures Ammoniak hinzugesetzt, als nöthig war, um den Ueberschuss an kohlst. Natron in dem Gemenge zu neutralisiren. Der kohlige Rückstand wurde mit kochendem Alkohol von  $95^{\circ}$  ausgezogen, und die alkoholischen Flüssigkeiten zur Trockne abgedampft, liessen einen leichten Salzrückstand, der an der Luft zerfiel und aus reinem Jodkalium bestand.

Das Rochensöl gab uns 0,18 Gr. Jodkalium für 1 Liter, während das Stockfischöl nur 0,15 Gr. lieferte.

Das Stockfischöl, das wir zur Vergleichung behandelten, hatte einen widerlichen Geruch und eine dunkelbraune Farbe. Da aber von allen Arten Stockfischöl die dunkelste auch die jodreichste ist, wie Hausmann's und unsere Analysen zeigen, so kann man aus unseren Untersuchungen schliessen, dass das Rochensöl stets mehr Jod enthält als das Stockfischöl, und dass man es folglich im medicinischen Gebrauche vorziehen muss, um so mehr, da es für Auge, Mund und Nase viel angenehmer ist.

Da übrigens das Rochensöl keinen andern wirksamen Bestandtheil enthält als die, welche wesentlich die verschiedenen fetten Körper bilden, so unterliegt es keinem Zweifel, dass man seine therapeutische Kraft dem Jodkalium zuschreiben muss, wie gering auch die Menge dieses Salzes ist. Auch die grosse

Vertheilung des Jodürs in der Masse des Oeles, die besondere Verbindungsart, in der es sich befindet, müssen ausgezeichnet die Absorption durch die Gewebe erleichtern und können so mehr als die absolute Menge des Salzes zu den genannten Wirkungen, die das Oel auf die thierische Oekonomie ausübt, beitragen.

*Nachschrift.* Aus einem Litre des echten Berger Leberthrans erhielt ich 0,165 Gr. Jodkalium. Da nun 100 Th. Jodkalkium fast genau 76 Th. Jod enthalten, so sind in den 3 Sorten enthalten:

1 Litre. *Gadus Morrhua.* *Gadus M. aus Berg.* *Raja.*  
0,114 Gr. Jod.      0,126 Gr. Jod.      0,137 Gr. Jod.  
K. F. Mü.

LXXVIII.

*Notiz über eine lösliche Verbindung, die sich durch Einwirkung des Kalis auf die unlösliche Verbindung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Albumin bildet.*

von

LASSAIGNE.

(*Journ. de chim. med. Mai 1842. p. 361.*)

Bei einer Untersuchung der Einwirkung von Kali auf die gallertartige Verbindung, welche entsteht, wenn man Albumin in einer Auflösung von schwefelsaurem Bismutoxyd schüttelt, nach dem das dieser Niederschlag, der eine Verbindung von Albumin und schwefelsaurem Eisenoxyd ist, wie ich 1840 in einem besondern Schrift genügt habe, sich in einem gelassenen Ueberschusse von Kalibleich aufset und eine Flüssigkeit bildet, die sich dunkel braun gelb färbt. Diese neue Verbindung, welche nicht mehr den Tintengeschmack oder Bismutsalze besitzt, quillt darw sitzen leicht alkalischen und kohligen, ist nicht mehr unmittelbar empfindlich gegen die Einwirkung von Cyaneisenlösung. Und da ihr die Anwesenheit von Bismutoxyd darthut, dass sich wahrscheinlich im Zustande einer Doppelverbindung mit Kali und Albumin darin befindet, muss man etwige Tropfen

Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure hinzuthun; dann wird die Verbindung blau und es bildet sich bald ein dunkelblauer flockiger Niederschlag.

Diese Eisenverbindung, welche ich als ein Albuminat von Eisen und Kali ansah, schien mir, in Betracht der Proportion Eisenoxyd, welche sie enthält, mit Vortheil zur Bereitung eines Eisenoxydsirups angewandt werden zu können. Der Vorzug, den dieser Sirup vor den anderen hätte, bestände in der Abwesenheit jedes der Eisensalzen, eigenthümlichen Geschmacks und darin, dass er der Oekonomie das Eisenoxyd mit einer assimilirbaren albuminös-alkalischen Flüssigkeit verbunden darbietet, welches daher leicht von den Verdauungsorganen absorbiert wird.

Diese Idee lege ich den Aerzten und Apothekern vor. Die Bereitung eines Sirups mit dieser Verbindung könnte nach folgendem Verfahren vorgenommen werden.

**Bereitung.** Man nimmt 100 Gr. Eiweiss, schlägt sie mit eben so viel destillirtem Wasser zusammen und filtrirt die Albuminauflösung, um sie von den Flocken zu trennen, die sich nicht aufgelöst haben.

Man schüttet in diese Flüssigkeit 35 Cb.C. einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche am Anfang 5° zeigt, dann bildet sich sogleich ein gelblich-weißer gelatinöser Niederschlag. Auf diesen Niederschlag giesst man 50 Cb.C. einer alkoholischen Kaliauflösung, welche 4% Kali enthält. Durch Umschütteln löst sich der Niederschlag allmählig auf und das Resultat ist eine Flüssigkeit von gelblicher Oxydgelbfarbe.

Um diese Flüssigkeit in einen Sirup zu verwandeln, lässt man, durch in der Kälte ihr anderthalbfaches Gewicht Zuckersatz und filtrirt durch einen Filter aus doppeltem Josephpapier.

Nach dem Verhältnis von schwefelsaurem Eisenoxyd, das in der Menge der Auflösung dieses Salzes enthalten war, das bei Bereitung des Sirups angewandt wird, enthält 100 Gr. Sirup 0,039 Gr. wasserfreies Eisenoxyd.

Obgleich diese Menge Eisenoxyd geringer ist als die, welche in demselben Gewichte der Sirups enthalten ist, so lässt sich auf salzsaures Eisenoxyd gründen, wo man sie sich leicht gemahnen, wenn man es wünscht. Jedenfalls glaube ich, dass diese Auflösung ohne den unangenehmlichen Geschmack, den

alle andern löslichen Eisenpräparate besitzen, eine viel grössere  
 Einwirkung auf die thierische Oekonomie äussern muss, denn  
 unserer Meinung nach wird die durch Anwendung löslicher Ei-  
 sensätze hervorgerufene Zusammenziehung der Gewebe durch  
 die Vereinigung eines Theils der ganzen Menge Eisensatz mit  
 den Geweben selbst hervorgerufen. Das neue Präparat mit Ei-  
 weiss, Eisenoxyd und Kali steht aber den sero-albuminösen  
 Flüssigkeiten, die einen Theil der Hauptstoffe unserer Organi-  
 sation ausmachen, sehr nahe. Aus diesem Grunde wird sie  
 wohl die Aufmerksamkeit der Aerzte und Physiologen an sich  
 zu ziehen wissen.

Mr. Chevallier gibt für jene von Lassaigne ange-  
 gebenen Volumenverhältnisse folgende Gewichtsverhältnisse:

Eisweiss	100 Th.
destillirtes Wasser	100 —
Auflösung von schwefelsaur. Eisenoxyd,	
spec. Gew. 1,035	36 —
kalistisches Kali	2 —
gelöst in Wasser	50 —

LXXIX.

*Darstellung der Ueberchlorsäure aus dem  
 überchlorsauren Kali.*

Von

AD. NATEVELLE.

(*Journ. de pharm.* 1842. T. I. p. 498.) \*)

Destillirt man aus einer Retorte überchlorsaures Kali mit  
 der Hälfte seines Gewichtes an Schwefelsäure, welche man  
 durch  $\frac{1}{2}$  Wasser verdünnt hat, so erhält man nur eine schwache  
 Säure in verhältnissmässig geringer Quantität. Beobachtet man  
 den Vorgang bei der Operation, so findet man, dass das hin-  
 zugesetzte Wasser anfangs ohne die geringste Beimischung von

\*) Vergl. Henry's Methode durch Kieselfluorzink in d. Journal  
 XVII. 486. D. Red.



## 406 Nativelle Darstellung der Ueberchlorsäure.

Säure übergeht, während das Salz dabei völlig ungelöst bleibt; erst später, wenn die Schwefelsäure ihre ursprüngliche Concentration wieder erlangt hat, zersetzt sich ein Theil des überchlorsauren Salzes. Da jedoch die Menge der angewandten Schwefelsäure viel zu gering ist, um die ganze Menge des überchlorsauren Kali's zu zerlegen, so geht die Entwicklung nur sehr langsam vor sich, indem ein Theil des Salzes sich durch die Hitze allein zerlegt und Sauerstoff und chlorsaures Kali liefert, welches sich in dem Medium, in dem es sich befindet, sehr leicht in Sauerstoff, Chloroxyd und selbst in Chlor zerlegt. Diese Gasarten entwickeln sich während der ganzen Dauer der Operation, und zu Ende derselben findet man in der Retorte eine grosse Menge des überchlorsauren Salzes unangegriffen. Man sieht daraus, dass der Zusatz des Wassers zu der Schwefelsäure unnütz und die Menge derselben zu gering ist. Folgendes Verfahren hingegen liefert eine vollständige Ausbeute.

Man bringt in eine Retorte 500 Th. fein gepulvertes überchlorsaures Kali, so viel als möglich frei von chlorsaurem, fügt 1000 Th. reine Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  ( $1,848$  spec. Gew.), die frei von Salpetersäure und nur mit 100 Th. destillirtem Wasser vermischt worden ist. Wendet man diesen Wasserzusatz nicht an, so erhält man die Säure sogleich krystallisirt. An die Retorte bringt man eine Vorlage, welche mit kaltem Wasser umgeben ist; jedes Lutum durch Papier oder andere organische Substanzen muss man vermeiden, denn sonst entstehen fortwährend kleine Detonationen durch die Dämpfe der Säure. Will man ein Lutum anwenden, so ist dazu eins von Asbest zu empfehlen.

Hat das Salz sich durch Hilfe der Wärme gelöst und fängt die Ueberchlorsäure an, sich zu entwickeln, so muss man das Feuer mässigen, wenn man eine beträchtliche Verunreinigung durch Schwefelsäure vermeiden will. Am besten ist es, die Flüssigkeit niemals in's Sieden kommen zu lassen, dann geht sehr wenig Schwefelsäure mit über, da die Ueberchlorsäure schon bei  $140^{\circ}$  sich verflüchtigt. Ist der durchsichtige Rückstand in der Retorte farblos geworden und gehen die Tropfen sehr langsam über, trotz dem, dass die Temperatur nahe dem Siedepuncte der Schwefelsäure gekommen ist, so ist die Operation beendigt. Man erhält auf diese Weise 300 Th. rohe Säure von

457 (1,456). Hat man zu schnell destillirt, so ist das spec. Gewicht der rohen, sehr schwefelsäurehaltigen Säure fast gleich dem der Schwefelsäure und die Quantität gleich der des angewandten Salzes.

Um die Säure von Chlor und Schwefelsäure zu reinigen, so schüttelt man sie mit einem kleinen Ueberschusse einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit frischgefälltem kohlensaurem Baryt so lange vermischt, bis alle Schwefelsäure gesättigt ist und sich sehr wenig überchlorsaure Baryterde gebildet hat. Die filtrirte, Silberoxyd und Baryt haltende Säure wird bei gelinder Hitze destillirt und das zuerst übergehende Wasser so lange für sich aufgefangen, bis durch Lakmuspapier das Uebergehen der Säure angezeigt wird. Je langsamer diese Destillation vor sich geht, desto weniger Wasser bleibt in der Retorte zurück und desto dichter wird die Säure. Es ist zweckmässig, die Vorlage mit Eis zu umgeben.

Man destillirt bis zur Trockne, ohne das zurückbleibende Silberoxyd- und Barytsalz zu zersetzen. Die erhaltene Säure ist rein, farblos und durchsichtig. Ihr spec. Gew. liegt zwischen 60 — 65° (1,717—1,824); sie ist ölig wie Schwefelsäure. Auf 500 Th. überchlorsaures Salz habe ich 150 Th. reine Säure erhalten.

---

**LXXX.**

*Ueber die Bildung des Cyans.*

Die Bedingungen, unter welchen sich das Cyan bilden kann, sind seit einiger Zeit viel sorgfältiger erforscht, so dass man zu den schon längere Zeit bekannten Erscheinungen, unter denen sich dieser Körper erzeugte, eine grosse Anzahl von neuen hinzuzufügen im Stande war.

Ueberall, wo sich Cyan bildet, geschieht diess, indem es sich mit anderen Stoffen vereinigt, mit Kalium, Eisen, Wasserstoff u. s. w.; freies Cyan erzeugt sich nicht. Es bildet sich also beim Glühen stickstoffhaltiger Kohle mit Alkalien, beim Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Kohle, auch Gra-

phit, mit Alkalien, wie schon Scheele bemerkt hatte \*). Wird reines Stickgas über glühende Kohle geleitet, so wird diese nicht verändert, doch vermuthet schon Gmelin \*\*), bei Gegenwart von Kali müsste sich Cyankalium erzeugen. Wählt man statt des Stickstoffes jedoch Ammoniak, so erhält man mit Leichtigkeit durch Zersetzung desselben und Einwirkung des Stickstoffes auf die Kohle bei Gegenwart von Wasserstoff Cyanwasserstoffsäure, welche sich um so leichter bildet, da sie Ammoniak vorfindet, mit dem sie sich zu sättigen im Stande ist. Trommsdorff, welcher diese Beobachtung machte, wie Clouet \*\*\*)) und Bonjour †) ebenfalls, täuschte sich wie diese, indem er das erhaltene Product für Blausäure hielt, während es in der That blausaures Ammoniak ist. Vauquelin, Buchholz, Schrader ††) und Ittner †††) modificirten den Versuch ein wenig, indem sie ein Gemenge von Kohle, Salmiak und Kalk, oder besser noch Bleioxyd, statt des letztern anwandten und gleichfalls Blausäure erhalten zu haben glaubten.

Langlois ††††) hat das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass bei diesen Reactionen blausaures Ammoniak entsteht und zugleich ein Gas sich entwickelt, welches nicht, wie Clouet annahm, ein Gemenge von Stickgas, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff sei, sondern vielmehr reines Wasserstoffgas, was übrigens auch schon Bonjour bemerkt hat.

Die Versuche von Langlois sind genau; wir haben sie wiederholt, mit demselben Erfolge, und haben auch bei der Zerlegung des blausauren Ammoniaks dieselbe Zusammensetzung für das Salz gefunden.

Zu derselben Zeit, als Langlois seine Versuche aus-

\*) Scheele, sämmtl. Werke von Hermbstadt, II. 345.

\*\*)) Handbuch I. 455.

\*\*\*)) *Ann. de chim.* XI. 30 u. *Crel's Annalen*, 1796. I. 45.

†) *herer's allgem. Journ. d. Chem.* II. 621.

††) *Ebendas.* II. 626 u. 628.

†††) *Geschichte der Blausäure.*

††††) *Dies. Journ.* XXIII. 232.

führte, beschäftigte sich Kuhlmann mit demselben Gegenstande und gelangte zu folgenden Resultaten \*):

„Meine Versuche, sagt Hr. Kuhlmann, über die Eigenschaften des Platinschwammes haben mich dahin geführt, folgende Sätze aufzustellen, welchen bis jetzt noch keine Thatsache gegenübersteht:

1) Alle flüchtigen Stickstoffverbindungen können, mit Luft, Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gase gemengt, unter dem Einflusse dieses Agens in Salpetersäure oder Unterpulvertensäure umgewandelt werden.

2) Dieselben Verbindungen liefern, mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gase gemengt, Ammoniak.

3) Alle flüchtigen Stickstoffverbindungen liefern endlich mit Kohlenwasserstoffen, oder, wenn die Stickstoffverbindung Wasserstoff enthält, mit Kohlenoxyd Blausäure oder blausäures Ammoniak; in Uebereinstimmung hiermit habe ich mit Ammoniak und Kohlenoxydgas blausaures Ammoniak erhalten, was sich aus der Gleichung



erklärt. Diesen Resultat verhaselte mich, einen von Clouet angegebenen Versuch zu wiederholen, nämlich die Erzeugung von Blausäure durch die Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohle. Der Versuch gelang vollkommen; man erhält aber, wie leicht voraussetzen, blausaures Ammoniak, denn die freie Blausäure ist in der hohen Temperatur, in welcher die Reaction vor sich geht, leicht zersetzbar; gleichzeitig entwickelt sich Vierfach-Kohlenwasserstoff; die Zersetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



„Bei Beobachtung dieser mit erstaunlicher Leichtigkeit vor sich gehenden Zersetzung lässt sich die Vermuthung nicht unterdrücken, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Materien bei Ge-

\*) L. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXVIII, 68. Vergl. auch dies. Journ. XVI, 482.

\*\*) Dass Langlois reines Wasserstoffgas, Kuhlmann hingegen Kohlenwasserstoff erhielt, rührt vermuthlich davon her, dass beide verschiedene Temperaturen anwandten. D. Red.

genwart eines alkalischen Oxyds sich zuerst Ammoniak erzeugt, welches in Berührung mit überschüssiger Kohle und alkalischem Oxyd sich in Cyan und Kohlenoxyd umwandelt. Wenn diese Zersetzungswaise auch nicht immer eintritt, so muss sie doch wenigstens in vielen Fällen stattfinden. Leitet man trocknes Ammoniakgas über ein in einem Flintenlaufe rothglühendes Gemenge von Kali und Kohle, so erhält man Cyankalium mit derselben Leichtigkeit wie bei Anwendung von reinem Cyangas.“

„Durch Benützung der energischen Einwirkung von Kohle auf das Ammoniak in einer hohen Temperatur bin ich dazu gelangt, auf einem nicht sehr complicirten Wege mittelst Ammoniak wasserfreie Blausäure darzustellen.“

„Ich leite getrocknetes Ammoniak durch eine Porcellanröhre, in welcher kleine Stücke Holzkohle rothglühen. Bei aus der Röhre tretenden Gasen enthalten viel blausaures Ammoniak; sie werden durch verdünnte, auf ungefähr 50° erwärmte Schwefelsäure geleitet. Das Ammoniak wird von der Schwefelsäure aufgenommen, während sich aus der Röhre nur Blausäure entwickelt, die man in einem Gefässe verdichtet, welches mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist. Die so erhaltene Säure ist eben so rein wie die durch Zersetzung von Cyanqueck Silber mittelst Salzsäure dargestellte.“

„Ich habe ferner diesen Verfahren der Kohle gegen Ammoniak zur Darstellung von Ferrocyanidkalium benutzt, nur wird hierzu der Dampf des blausauren Ammoniaks, statt in verdünnte Schwefelsäure, in eine Auflösung von Aetzkali geleitet, welche Eisenoxydhydrat suspendirt ist. Wenn die Entwicklung einige Augenblicke gedauert hat, so bemerkt man die Bildung von schönen gelben rectangulären Tafeln, welche nichts Anderes als Ferrocyanidkalium sind. Das durch das Kali frei gewordene Ammoniak kann ebenfalls benutzt werden.“

„Kessen wird in dieser Note erwähntes Zersetzungen von Gasepaare der industriellen Anwendung aus, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie Aufmerksamkeit verdient, nicht weil sie unmittelbar in Anwendung gebracht werden könnten, wohl aber, weil sie einige Medicationen in der Darstellung alkalischer Ferrocyanüre herbeiführen können, oder wenigstens ihr sofern sie zur Erklärung der so verwickelten Erscheinungen bei der Bildung von Cyanverbindungen beitragen und

folglich die Unsicherheit der Resultate, welche ihre Fabrication darbietet, verringern.“

So weit Hr. Kuhlmann.

Ausser dieser ganz ansser Zweifel gesetzten Erzeugung von Cyan durch Einwirkung der glühenden Kohle auf Ammoniak haben wir eine oben schon angedeutete Cyanbildung durch reines Stickgas. Dabei ist jedoch nothwendig, dass ein Alkali zugegen sei, dessen Metall sich mit dem Cyan vereinige. Die Beobachtung von Thomas Clark \*), welche so allgemein bekannt geworden ist, dass nämlich bei der Bereitung des Gusseisens sich Cyankalium bildet, welches, mit kohlen-saurem Kali in Verbindung, aus den Wänden des Hohofens herauskrySTALLISIRT, zeigt, wie vielleicht hier durch den Stickstoff der hinzugeblasenen atmosphärischen Luft, in Berührung mit Kohle und dem Alkali, Cyan gebildet wird. In dem Eisenwerke zu Clyde werden indessen Steinkohlen zur Feuerung angewandt; es konnte daher wohl denkbar sein, dass aus diesen sich Ammoniak erzeuge und hier nur ein den oben beschriebenen Processen ähnlicher auftrate. Hr. Clark hatte nicht Gelegenheit, zu untersuchen, ob bei Coaksfeuerung dieselben Erscheinungen sich zeigten.

Diese Clark'sche Beobachtung ist von Hrn. Ziwocken vor kürzer Zeit wiederholt worden \*\*), und zwar auf dem Mägdesprung, wo der Hohofen mit harten Holzkohlen und nicht mit Coaks betrieben wird. Es schien hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit sich zu ergeben, dass die Cyanbildung auf Kosten des Stickstoffes der atmosphärischen Luft und des Kohlenstoffes der Holzkohlen, deren Stickstoffgehalt nur sehr gering sein konnte, bei Gegenwart alkalischer Basen stattfinden könnte.

Diese Versuche erinnern uns an die früheren von Desfos-ses \*\*\*), welcher die Bemerkung machte, dass Stickgas, wenn es bei sehr hoher Temperatur mit Holzkohlen zusammengebracht wird, bei Gegenwart eines Alkali's in grosser Quantität aufgenommen werde, unter gleichzeitiger Bildung einer Cyanverbin-

\*) D. Journ. XI. 124.

\*\*\*) Ebendas. XXV. 249.

\*\*\*\*) Ann. de chim. et de phys. XXXVIII. 159.

ung, also der Anwendung des Kalis, von Cyankalium. Desfosses's Versuche sind wenig beachtet worden, bis vor kurzer Zeit von Fownes Versuche angestellt wurden, welche jene bestätigen. Die Notiz, welche Fownes hierüber mittheilt \*), lassen wir hier folgen:

Hr. Fownes fand, dass, wenn Holz, Kohle oder Coaks mit Kohlensäurem Kali in einem engen Tiegel bei mässiger Rothglühhitze geglüht wird, sich stets eine Quantität Cyanid bildet; was nie mit reiner Kohle der Fall ist, sobald die Hitze nicht das Rothglühen übersteigt. Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde ein Gemenge von 50 Gr. reiner Zuckerkohle und 50 Gr. kohlensäurem Kali, das durch gefindes Glühen von doppelt-kohlensäurem Kali gewonnen war, in eine durch einen Ofen gelegte Porcellanröhre gebracht und bei stärker Rothglühhitze erhalten, während reines, aus Ammoniak und Chlor sorgfältig bereitetes Stickgas langsam über das Gemenge hindrich. Am andern Ende der Röhre wurde eine kleine Gasverbindungs-röhre angebracht, welche in ein Gefäss mit Wasser ausmündete.

Im Beginne überstieg die Menge des aus dem Ausgange tretenden Gases bei weitem die des in die Röhre tretenden; es hatte keinen Geruch, trübte Kalkwasser nicht und brannte mit einer hellen blauen Flamme, welche Kohlensäure erzeugte. Nach einiger Zeit nahm die Menge des Kohlenoxyds ab, bis endlich Stickstoff allein antrat.

Nach der Abkühlung fand sich bei der Untersuchung der Röhre, dass sie eine schwarze perle Masse enthielt, welche beim Zutritt von Wasser stecht und sehr heiss wurde. Ein wenig von der filtrirten Auflösung gab mit Scheele's Reagens reichlich Berlinerblau; eine andere kleine Menge, mit Salpetersäure angesäuert, gab mit salpetersaurem Silber einen starken weissen Niederschlag, und der Rückstand, mit Schwefelsäure destillirt (deren Einwirkung kaum eine Erwärmung verursachte), lieferte ungefähr eine halbe Unze ziemlich starker Cyanwasserstoffsäure. Nun wurden Anstalten getroffen, das Experiment mit dem Stickstoffe der Atmosphäre statt des künstlich bereiteten zu wiederholen, dessen Resultat, wie vorher, eine schwarze Masse, reich an Cyankalium, war.

\*) *Athenäum* 1811. p. 630.

Die Menge des kohlen-sauren Kalis, das durch direkte Absorption des Stickstoffes in Cyanid verwandelt wird, scheint von der angewandten Temperatur sehr abhängig zu sein. In zwei Versuchen, bei voller Rothglühhitze betrug die verwandte Menge 11,5 und 12,5 p.C. der angewandten. Wenn das gegen die Hitze bis zum Weissglühen weit über den Schmelzpunkt des Kupfers getrieben wurde, so zeigte sich eine viel bedeutendere Cyanidbildung. Wurde kohlen-saures Natrium statt des Kalis angewandt, so bildete sich auch Cyanid, aber, wie es schien, mit grösserer Schwierigkeit. Hr. Fownes hielt es demnach für ausgemacht, dass freier Stickstoff sich bei hoher Temperatur mit Kohle vereinigen kann, vorausgesetzt, dass ein Metall oder ein anderer Körper zugegen ist, dessen Cyanid unter diesen Umständen nicht zersetzt oder verflüchtigt wird.

Hieran schliesst sich unmittelbar die Beobachtung von Lewis Thompson, worauf derselbe eine mit der goldenen Medaille von der Society of arts belohnte Methode zur Darstellung des Berlinerblaus gründete \*).

Dieses Verfahren besteht im Glühen eines Gemenges von 2 Th. Pottasche, 2 Th. Coaks oder Steinkohlen- und 1 Th. Eisenkieselsäure in einem offenen Gefässe, welches den Zutritt der freien atmosphärischen Luft gestattet. Dabei wird eine so grosse Menge von Cyan gebildet, dass hierdurch mehr Ausbeute gewonnen werden soll, als durch Glühen des Kalis mit Thierstoffen und Eisen. Mit einem Pfunde reiner Pottasche wurden  $2\frac{1}{2}$  Unzen reines Berlinerblau erhalten.

Berzelius \*\*) bemerkt hierzu, dass es fraglich wäre, ob die Quantität des Cyans grösser sei als die Menge des in den Coaks enthaltenen Stickstoffes für sich zu erzeugen im Stande sei. Ehe ein experimenteller Beweis hierüber geführt ist, kann man nicht entscheiden, welche Wichtigkeit in theoretischer und praktischer Beziehung das Thompson'sche Verfahren besitze.

Die Fownes'schen Angaben veranlassten uns, die eben

\*) *Transactions of the Society of arts, im Mechanic's Magazine* No. 377.

\*\*) *Annalen der Chemie und Physik* Bd. 10, S. 100.

\*) *Jahresbericht XXI. 2. Abth. S. 80.*



## 414 Soubeiran, üb. feinvertheiltes Dampfalomel.

bestimmten Versuche wiederholen zu lassen. Ein Gemenge von Zuckerkohle mit gleichen Theilen kohlensauren Kali's wurde subaltender Rothglühhitze in einem Stickstoffströme ausgesetzt, welcher aus atmosphärischer Luft, die über glühendes Kupfer strich, bereitet wurde. Es zeigte sich keine Cyanbildung, da die Hitze vermuthlich nicht hinreichte. Ein zweiter Versuch, wo die Hitze sehr gesteigert wurde, gab unter ansehnlich reichlicher Entwicklung von Kohlenoxydgas, welches beträchtliche Quantitäten von Kalidämpfen enthält, eine nur zweifelhafte Spur von Cyanbildung. In einem dritten Versuche, bei welchem unreine, schwefelsaures Kali enthaltende Pottasche angewandt wurde, zeigte sich hingegen deutlich die Anwesenheit von Schwefelcyankalium. — Es scheint darnach, als ob die Cyanbildung, so wie sie von Fownes angegeben ist, wohl stattfinden könne, aber nicht ohne die Erfüllung gewisser Bedingungen, welche noch nicht genau festgestellt werden sind.

H. L. M.

### LXXXI.

## Ueber Bereitung des feinvertheilten, sogenannten Dampfalomels.

(Brief von Soubeiran an Damas.)

(Compt. rend. Mai 1858. p. 586.)

Sie wissen, dass die französischen und englischen Aerzte fast ausschliesslich den mit Dampf bereiteten *Mercurius dulcis* benutzen; sie finden ihn wirksamer und sicherer im Erfolg. Die bekannte Bereitungsart ist die von Josias Jewel mit den Veränderungen, welche von Ossian Henry angebracht sind. Sie besteht darin, dass man Wasser und Calomeldämpfe in einen gewöhnlichen Recipienten treten lässt. Unsere Fabricanten chemischer Producte folgen diesem Verfahren; ich bediene mich desselben seit mehreren Jahren in der *Pharmacie centrale*, bis aber weit entfernt, mich dadurch befriedigt zu fühlen. Die Operation ist sehr schwierig zu leiten, sie fordert eine grosse Uebung in der Manipulation, und sehr oft treten Zufälle ein, welche einen grossen Theil des Erzeugnisses verderben. Ausserdem muss man gestehen, dass das in Frankreich bereitete

**Dampfalomet** weder die Weisheit noch die Feinheit dessen besitzt, das uns ~~schon~~ England zugesendet wird. Dafür will ich Ihnen, mit der Bitte, es der Academie mitzutheilen, eine Bereitungsart vortragen, welche Alles, was wir von der Art kennen, weit übertrifft. Ich ~~müßte~~ die gelehrte Academie nicht mit einem einfachen Operationsverfahren unterhalten, wenn dasselbe nicht durch seine Eigenthümlichkeit die Leute, denen ich es mitgetheilt, in Erstaunen gesetzt hätte, und wenn es nicht gerade ein Product beträfe, in welchem wir bis heute mit den englischen Fabricanten nicht wetteifern konnten. Statt des Wasserdampfes, ~~der sich zwischen die Thelle~~ des Calomeldampfes legte und ihre Vereinigung verbanderte, wandte ich einen Luftstrom an, der, wenn er über den *erhitzten Mercurius dubius* streicht, den Dampf nach Maassgabe, wie er sich bildet, fortreisst und in Gestalt eines feinen Pulvers condensirt. Diese zu bewirken, erhitzte ich das Calomel in einer irdenen Röhre inmitten eines Ofens und richtete ununterbrochen in das Innere der Röhre den Wind eines kleinen Ventilators mit Centrifugalkraft. Er fegt den Dampf aus und führt ihn in die Recipienten. Würde man mit geraden Röhren arbeiten, so würde ein Theil des Calomels über 20 Meter hinausetragen werden. Ich vermeide diesen Uebelstand, indem ich den Apparat durch eine Röhre schliesse, die ein wenig in Wasser eintaucht. Die Luft, welche ununterbrochen strömt, bewirkt, um zu entweichen, die Broddeln, wodurch das Calomelpulver angefeuchtet wird und niederfällt. Diese Verschliessung lässt nichts zu wünschen übrig. Ich brauche bloß noch, um das Verfahren vollkommen zu machen, die Gestalt und Beschaffenheit der Erhitzungsgefäße definitiv anzugeben. Im Handel habe ich keine finden können, welche alle Bedingungen erfüllen, was mich nöthigt, die vollständige Beschreibung des Verfahrens auf eine andere Zeit zu verschieben; aber ich kann sagen, dass der Gedanke, dessen Ausführung diess ist, so glücklich war, dass ich gleich bei der ersten Operation Erfolg hatte. Ich habe wiederholentlich diese Operation durch Zöglinge anstellen lassen, welche in dieser ungewohnten Arbeit durch kein unvorhergesehenes Hinderniss angehalten wurden, selbst wenn sie mit 1 oder 2 Kilogr. arbeiteten. Sie können von der Probe, die meinen Brief begleitet, auf das vortreffliche Resultat zurückschliessen. Ich

denke, dass dasselbe Operationssystem, nur Vertheilung anderer flüchtiger Substanzen könne angewandt werden.

## LXXXIII.

### Einwirkung des Wasserdampfes auf Quecksilberchlorür.

Von

J. BIGHINI,

(*Journ. de chim. méd. Avril 1842. p. 100.*)

Ich Hess aus einer gusseisernen Röhre Wasserdampf entwickeln, welcher eine gläserne Röhre durchstrich, in der sich reines zerriebenes Calomel befand. Der Dampf wurde dann in einer von Eis umgebenen Glasretorte gesammelt.

Eine halbe Stunde, nachdem der Wasserdampf durch das Calomel gegangen war, bemerkte ich, dass sich ein Theil dieses Calomels mit dem Dampfe selbst verflüchtigt habe und im Zustande süsserster Zerkleinerung mit in den Recipienten gedungen sei.

Ich untersuchte den zu Wasser verdichteten Dampf mit Jodkalium und Jodnatrium und bemerkte einen zinnoberflöhen Niederschlag, erhielt mit Kalkwasser einen ins Gelbliche stehenden rothen Niederschlag, mit doppelt-kohlensaurem Kali einen rothen Niederschlag und einen weissen mit Ammoniak.

Die alkoholische Jodtinctur brachte keine Veränderung hervor, wenn ich einen geringen Jodabsatz ausnehme. Diese Reactionen zeigen zur Genüge die Anwesenheit von Quecksilberchlorid.

LXXXIII.

Krystallographische und chemische Untersuchung des Villarsits.

Von

DUBRESNOY.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 697.)

Hr. Bertrand de Lom, dem die Mineralogie schon mehrere interessante Entdeckungen verdankt, hat neuerdings in der Lagerstätte des Magnetisensteines von Traverselle in Piemont eine Mineralsubstanz gefunden, die er nach der Gesamtheit ihrer äusseren Charaktere für eine neue Gattung gehalten hat. Hr. de Lom war so gütig, mehrere Proben davon zu meiner Disposition zu geben, damit ich die chemische Zusammensetzung und die Krystalform studiren könne.

Dieser Körper, dem ich den Namen Villarsit gegeben habe, zu Ehren des Mineralogen, der eine Naturgeschichte der Dauphiné geliefert, findet sich zerstreut in dem Gange des Magnetisensteines zu Traverselle, begleitet von schuppigem Dolomit, Glimmer, Quarz und dodekaëdrischen Krystallen von Magnetisenstein. Er bildet kleine krystallinische Adern, welche in dem Gange unregelmässig laufen, und wenn Höhlungen vorkommen, bemerkt man Krystalle, welche scharf genug sind, um gemessen zu werden; mehrere ihrer Oberflächen, besonders die der Basis, sind stark spiegelnd.

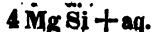
Der Villarsit ist gelblich-grün, mit körnigem Bruche, in Textur und Farbe dem phosphorsauren Kalk von Arendal sehr ähnlich. Die Grundform des Villarsits ist ein gerades Rhombenprisma, mit dem Winkel 119°-59'. Die Krystalle, welche ich untersuchte, nahmen die Gestalt eines an den Endspitzen abgestumpften Rhombenoctaëders an.

Die Zusammensetzung des Körpers habe ich folgendermassen gefunden.

	Sauerstoff. Verhältniss.		
Kieselsäure	39,80	20,57	4
Magnesia	42,27	16,37	14
Eisenoxydul	3,59	0,69	
Kalk	14,33	0,53	14
	100,00	100,00	

	Transport	Sauerstoff. Verhältniss.		
Kali	93,51	0,46		
Wasser	5,80	5,14	5,14	1
	<u>99,77.</u>			

Die Vergleichung der Sauerstoffmengen im Villarit giebt ein sehr einfaches Verhältniss; sie zeigt, dass dieser Körper ein Silicat der Magnesia von folgender Formel ist:



Ohne das darin enthaltene Wasser würde der Villarit dieselbe Zusammensetzung wie Olivin haben. Aber ausserdem, dass die Wassermenge zu bedeutend ist, als dass sie für zufällig gelten könnte, so widerstreben auch die äusseren, die chemischen und krystallographischen Charaktere dieses Minerals einer solchen Annäherung gleich sehr. Der Villarit bietet durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung, ein gewisses Interesse dar; seine Bestimmung als Gattung, auf die beiden Principien gegründet, welche bei der Classification der Mineralien so sehr als möglich beachtet werden müssen, weist ihm einen sehr deutlich bestimmten Platz in der Oryktognosie an.

Ich bemerke, dass dieser Körper ein neues Beispiel der Mineralien ist, welche die plutonischen krystallinischen Gesteine begleiten und dessenungeachtet Krystallisationwasser enthalten. Schon haben einige Analysen uns Wasser in deutlich vulcanischen Gesteinen nachgewiesen, darum glaube ich nicht, dass man zur Theorie der Infiltrationen seine Zuflucht nehmen muss, um das Vorkommen der Zeolithe mitten im Basalt, in den Trachyten und selbst in den Trappen zu erklären.

#### LXXXIV.

### Notiz über Puzzuolanerden.

Von

V I C A T.

(Compt. rend. Juin 1848, p. 955.)

Es ist bekannt, dass der Name *Puzzuolanerde* (*pulvis puteolanus*) von den Römern einer röthlichen Erde von vulcanischem Ursprunge gegeben wurde, die auf dem Gebiete von

Bergwerk unter dem Vesuvius gegeben wurde. Es möchte schwer sein, die Zeit zu bestimmen, in der die Eigenschaften dergleichen in Italien bekannt zu werden angingen; Vitruv schreibt über diesen Gegenstand, aber er giebt uns zwar Einzelheiten über die bewundernswürdigen Werke, welche die römischen Baukünstler aus dieser Substanz für alle Arten von Wasserbauten zu ziehen wußten, besonders für den Bau der Dämme und Dämme am Meer. Man sieht, dass die man über große Blöcke von ungeheurer Umfange ausfertigte, welche ab auf eine künstliche Grundlage legten, die je nach Belieben des Baumstellers von den Wegen verstreut haben, oder hergeführt werden konnten; dazwischen, wenn die Mauerwerke den für nöthig erachteten Härtegrad erlangt hatte, lag setzte man die Grundlage dem Wellenandrang aus, und die erodirte Masse fiel in's Meer (\*). Man fuhr auf diese Weise nach und nach fort und brachte den Belohnung zu der vorherbestimmten Größe.

Vitruv kennt vollkommen den vulcanischen Ursprung der Puzzolanerde, aber die Erklärung, welche er von ihren Eigenschaften zu geben versucht, ist ganz der Art, wie sie zu jeder Zeit sein müßte, d. h. sie erklärt nichts, und wir dürfen uns darüber um so weniger wandern, als unsere Vorstellungen in diesen Betracht vor zwanzig Jahren nicht viel deutlicher waren.

Ich darf nur daran erinnern, dass einige Chemiker, hauptsächlich in der Theorie die Puzzolanerde als ganz passive Stoffe betrachteten, welche vor dem gewöhnlichen Sande nichts Anderes voraus hätten als eine gewisse Absorbirbarkeit; dass femer Gaspard nach ihm fast alle Chemiker dem Bioxyd zum Theil die hydraulische Kraft zuschrieben, welche die Puzzolanerde charakterisirt.

Dies sind grobe Irrthümer, die man nicht zu sehr zu einer Zeit historisieren kann, wo große Projekte von Wasserbauten im Entstehen sind und wo es folglich sehr wichtig ist dem Staat

(\*) Dieses rationale Verfahren, große Massen des grünen Vitruv entgegenzusetzen, ist ganz anordnungs auch im Alger durch den Ingenieur Poirel zur Anwendung gekommen. Es ist zu verwundern, dass die alten Unglücksfälle zu Cherbourg nicht eher für diesen Gedanken gewahrt haben.

dem der Mittel und Wege zu ihrer Ausführung; eine gute Richtung zu gehen, ob er nicht eben um die Zeit zu weit  
 Job sage daher, dass alle Versuche und alle Erfahrungen, die ich wiederholentlich in den Jahren 1840, 1841 und 1842 angestellt habe (welche Versuche der Stillschick eines hiesigen Berichts sein werden), darin übereinstimmen, dass alle als eine ausgezeichnete Puzzolanderde den vollkommen reinen Thon herausstellen, der bei einer etwas über das Maass hinausgehenden Beihilflichkeit von wenigem Misch mit Pulver gebrannt ist, dargestellt, dass er Siedend Zehntel seines chemisch gebundenen Wassers verliert, und nach Belieben ein  
 -ein Demzufolge sind die Thone, welche mit Erfsenben meist und andere weisse, harte und feine, die nach dem Brennen weisse bleiben, die besten Puzzolanderde, und nach Maassgabe, wie die Anwesenheit von Eisen oder Mangn, von kohlensaurem Kalk oder Sand, u. s. w. sich vom diebun Grade der Reinheit entfernt, verlieren sie verhältnissmässig die Fähigkeit zu dem Grade der Vortrefflichkeit zu gelangen wie die feinen Thone  
 So ist also der Typus der Puzzolanderde ich möchte fast sagen die theoretische Puzzolanderde nicht anders als ein Thonerdensilicat, das durch ein leichtes Brennen fast wasserfrei geworden und so zu dem Busote gekommen ist, wonach die gegenseitige Verwandtschaft der beiden Bestandtheile, Kieselsäure und Thonerde, die schwächste geworden ist.  
 Was die Frage der Verbindung oder Nichtverbindung der Puzzolanderde mit dem Teige von fettem Kalk betrifft, so scheinen mir folgende Thatsachen jeden Zweifel heben zu können.  
 Alle ungebrannten Thone, dieselben Thone, aus Puzzolanderde gemacht und endlich die natürlichen Puzzolanderde geben keine Spur von Kieselsäure an, kochenden Salzsäure durch dasselbe findet statt mit dem Gemenge aus Teige von fettem Kalk und rotem Thone. Dagegen aber giebt ein Gemenge aus fettem Kalk und natürlichen oder künstlichen Puzzolanderde nach bloß dreimonatlichem Untertauchen schon eine solche Menge Kieselsäure an die Salzsäure ab, dass nach einigen Minuten die kochenden Flüssigkeiten sich als durchscheinende Masse ausweisen.  
 Was also der trockene Weg in wenigen Stunden an der





Säuren aufgelöst bleiben, weil diese neutralisirt werden, sich niederschlagen und so die Harnsteine aus phosphor- und Kohlensäure Kalk und Talkerde bilden müssen (p. 345).<sup>46</sup> Wegen diese Behauptung, die ganz gemacht ist, um die Kranken zu erschrecken, denen man alkalisches Wasser verschreibt, glaube ich mich heute erheben zu müssen.

Es ist seit mehr als 5 Jahrhunderten, dass die Wasser von Vichy einen grossen Ruf haben; hätte man doch wohl einige Beispiele des schlechten Erfolges, den man diesen Wasser zuschreibt, hervorheben können. Aber es wird kein Beispiel citirt, und nichts entzünft die Furcht, die man zeigt.

Aber ich behaupte, dass, weit entfernt, je die Bildung eines Harnsteines von phosphorsaurem Kalk zu begünstigen, eine solche Lösung von kohlensaurem Natron, die ausserdem noch freie Säure enthält, mehr oder weniger in einer gegebenen Zeit die Auflösung desselben bewirken wird; aber es ist hier, dass die Zeit und zwar viel Zeit gehört, denn die Einwirkung ist langsam; ich sage ausserdem, dass die Auflösung mehr oder weniger vollständig sein wird, denn der Harnstein enthält nicht blos phosphorsauren Kalk, sondern auch eine tierische Materie, die die einzelnen Theilchen verbindet und auf welche das Alkalis keine Einwirkung hat. Vielleicht wäre es nöthig einige Tage hindurch nach einer bestimmten Periode Injectionen von Phosphorsäure zu machen, denn zusammen, dass dieser Körper den tierischen Stoff vollkommen auflösen wird, da er von Anfang an das Lösemittel desselben war, sind auch die Wände der Blase an ihre Einwirkung gewöhnt.

Der hundertjährige Gebrauch der Alkaliwasser rechtfertigt die ausgesprochenen Befürchtungen nicht, und ich glaube, dass die Chemie sie nicht mehr bestätigt. Wenn in eine Auflösung von basisch-phosphorsaurem Natron, welche alkalisch reagirt, ein Ueberschuss von neutraler Kalksalzlösung geschüttet wird, so hat man ein oben schwimmendes Wasser, das nicht nur keine alkalische Reaction mehr zeigt, sondern sogar eine saure. Das deutet darauf hin, dass der phosphorsaure Kalk geneigt ist sich in ein unlösliches basisches und ein auflösliches, saures Salz zu scheiden; und dieses Streben nach der Bildung des sauren Salzes ist so stark, dass die Waschwasser, statt sauer sind, bis endlich die überwiegende Masse der Basis dem Dinge ein Ende

macht; indem sie sich einer neuen Trennung widersetzt; das habe ich in meiner Arbeit von 1823 bewiesen. Welchen Schluss muss man aber aus diesen Thatsachen ziehen? Dass es unrichtig ist, dass ein alkalisches Bicarbonat, das noch einen Ueberschuss von Kohlensäure enthält, je die geringste Menge von dem sauren phosphorsauren Kalk niederschlagen könne, den der Urin enthält. Weiter, in welchem körperlichen Zustande geniesst man das Wasser? Morgens, wenn der in der Nacht abgeschiedene Urin ausgeleert ist, bei nüchternem Magen, so dass nicht der Verdauungsurin in die Blase kommt, sondern der Urin des Getränkes, der kaum merklich die Bestandtheile des Verdauungsurins enthält. Und wenn das Alkalisalz in die Circulation übergegangen ist, dann ist der Urin nicht mehr sauer, und folglich kann das Bicarbonat ein Salz nicht zersetzen, das nicht da ist.

Herr Pelouze bemerkt, dass die Beweisführung des Hrn. Langchamp auf der Annahme beruhe, dass doppelt-kohlensaures Natrium ohne Zersetzung in den Urin übergehe, was mit den Resultaten der Beobachtung nicht zusammenstimmt.

LXXXVI.

**Einwirkung des Naphtalin auf fette Körper; Asparamid im Runkelrübensaft; salpetersaures Ammoniak im Wollkraut (*Verbascum Thapsus*).**

(Auszug aus einer Notiz von Rossignon.)

(*Compt. rend. Avril 1842. p. 613.*)

Ueberlässt man der Einwirkung der Luft ein Gemenge aus gleichen Theilen Schmalz und Naphtalin mehrere Wochen lang, so findet eine eigenthümliche Zersetzung statt. Der von dem Gemenge absorbirte und der im Fett enthaltene Sauerstoff verbindet sich mit einem Theile Naphtalin, der in Säure (Naphtalolensäure) übergeht, während zugleich sich ein viel wasserstoffreicherer Kohlenwasserstoff bildet, der dann die Eigenschaft hat, ohne Rauch zu brennen. Während der ganzen Zeit, dass diese Zersetzung dauert, entwickelt sich eine kleine Menge Kohlensäure und die Verbindung wird schwarz. Um den neuen

Kohlenwasserstoff. (in welchem Kohlenstoff zu Wasserstoff sich verhält wie 2 :  $1\frac{1}{2}$ ; bicarbure (d'hydrogène sesquihydrogène) zu isoliren; muss man Aether anwenden; der denselben nicht auflöst, aber die Naphtoleinsäure theilweise löst; man wiederholt das Waschen mit Aether mehrmals und erhält endlich den Kohlenwasserstoff ganz rein, wenn man ihn bei gelinder Wärme zwischen Fliesspapier auspresst. Siedender Alkohol von 40° Cartier löst denselben, setzt ihn aber bei der Abkühlung in Gestalt dicker, seidenglänzender, weisser, in's Graue übergehender Schoppen ab, die milde anfühlen sind und sich leicht zwischen den Fingern erweichen. Wiederholt man die Auflösung dieses Körpers in Alkohol mehrmals, so erhält man ihn endlich ganz weiss.

Wenn man, statt ein Gemenge aus gleichen Theilen Naphtalin und Schmalz zu machen, nur 1 Theil vom ersten und zwei vom zweiten Körper nimmt, so ist die Zersetzung langsamer; es bildet sich gleichfalls Naphtoleinsäure und Kohlenwasserstoff, aber es bleibt ein Theil unzersetzter Fettes zurück; das jedoch weniger oxydirt und viel leichter löslich ist.

Mit Talg sind die Resultate dieselben, aber etwas langwieriger zu erhalten; mit Knochenmark eben so; mit den Oelen dieselben Resultate; der erhaltene Kohlenwasserstoff ist aus den nicht trocknenden Oelen halbfüssig, und von der Consistenz einer Hartseife aus den trocknenden Oelen. Ihn schmelzpunkt variirt gleichfalls von 80° bis 150°; alle diese Kohlenwasserstoffe sind in ihrer Zusammensetzung wenig verschieden.

Was die Zusammensetzung der Naphtoleinsäure betrifft, so gab mir das Mittel aus mehreren Analysen:

Kohlenstoff	65,650
Wasserstoff	14,290
Sauerstoff	20,130
	<u>100,000</u>

Die Naphtoleinsäure ist halbfüssig, gelblich oder rothlich schmelzend, von empyreumatischen Geruch, und an der Luft sehr heftig Naphtalinsäure zerfällt; sie brennt nach Art des Oels (Strahlend Oel); röthet das Lakmuspapier; versetzt die Alkalien, und bildet mit Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd unlösliche Naphtoleinsäure Salze, welche durch Erhitzen in Kohlenäure und die Verbindung mit Aether zerfallen.

Erst wird die Naphtelsäure schon bei 30° C. ganz flüssig, und bei 75° bildet sie einen Dampf von einem scharfen, ranzigen Geruch, wobei sie sich zum Theil zersetzt; bei einer Temperatur, die dunkler Rothglühitze nahe liegt, entzündet sie von selbst und lässt einen leichten Kohlerückstand.

Der zweite Theil der Note des Herrn Bossignon bezieht sich auf das Vorkommen von Asparahid in den Bunkelrüben.

Ein dritter Theil hat endlich zum Gegenstande eine chemische Untersuchung des Wollkrautes (*Bouillon-blanc; Verbascum*), in welcher Pflanze der Verfasser salpetersaures Ammoniak in beträchtlicher Quantität aufgefunden hat.

LXXXVII.

### Ueber den Isomorphismus des Oxamethans und des Oxamethylans.

Von

DE LA PROVOSTAYE

(*Compt. rend. Tom. XIII p. 140.*)

Es sind einige Monate her, dass ich der Academie den Isomorphismus des Oxamethans und des Chloroxamethans anzeigte; ich kann jetzt dieser Beobachtung eine andere beifügen, die mir gleichfalls einiges Interesse darzubieten scheint. Sie betrifft ebenfalls das Oxamethan; ich habe gefunden, dass es in der That isomorph mit dem Oxamethylan ist, was mich auf die Idee brachte, dass das eine für das andere substituirt werden könnte, ohne seine Krystallform zu verändern, wie es beim Methylen  $C_2H_4$  und dem Doppel-Kohlenwasserstoff  $C_6H_6$ , oder besser noch beim Aethyloxyd  $C_2H_5O$  und dem Methyloxyd  $C_2H_3O$  der Fall ist.

Es ist wahr, die Arsen- und die methylschwefelsaure Baryterde scheinen nicht eine und dieselbe Form anzunehmen; aber dass ist mir noch nicht bewiesen worden, und überdies haben Dumas und Pelligot in den *Annal. de Phys. et de Chim. T. LXI.* angeführt, dass die methylschwefelsaure

Baryterde dimorph ist. Es lässt sich daher vermuthen, dass die eine oder die andere der beiden Formen nicht verschieden von der der ätherischschwefelsauren ist. Ich werde diese Thatsache, sobald es mir möglich sein wird, zu beweisen suchen.

Der oben angeführte Isomorphismus ist vielleicht auch vollständig, da eine vollkommene Gleichheit sowohl für die Anzahl und die Lage der Flächen, als auch für ihre gegenseitige Neigung stattfindet; es lassen sich aus dieser Beobachtung wichtige Schlüsse ziehen, die hier zu beweisen mir erlaubt sein möge.

Wenn man den Isomorphismus des Acetyloxyds und des Methyloxyds annimmt, so muss man annehmen, dass dabei, wie beim Kali und Ammoniak, die Gleichheit der Form nicht durch die Anzahl der Atome entstanden ist, sondern durch irgend eine andere Bedingung, welche stets den chemischen Charakter und die äussere Form dieses Körpers bestimmt. Diese Hypothese würde der Theorie der organischen Radicale günstig sein. Sie würde zu der Vermuthung führen, dass es isomorphe organische Radicale giebt, eben so wie es isomorphe Metalle giebt.

Wenn man ferner annimmt, dass die Uebereinstimmung zwischen den Formen des Oxamethans und des Chloroxamethans kein Zufall ist, so wird man diese Radicale auch für substituitionsfähig halten dürfen, ohne dass sie dabei ihre Natur und ihre Fundamental-Eigenschaften verändern würden. Nun findet aber dabei nichts statt, was nicht in Uebereinstimmung mit den Ansichten der meisten Chemiker stünde.

Prüfen wir jetzt die andere Hypothese, welche darin besteht, den Isomorphismus auf das Methyl und den Doppelt-Kohlenwasserstoff zurückzuführen. Sie würde veranlassen, die chemischen Verbindungen so zu betrachten, als ob sie mit einer Anhäufung der verschiedenen Moleculärgruppen behaftet wären, die fähig sind, durch die Gruppen desselben Volumens, vertreten zu werden. Diese zweite Art und Weise, die Erscheinungen zu erklären, welche weniger auf die Theorie der organischen Radicale eingeht, stimmt im Gegentheil, auf der einen Seite mit der alten Theorie der Aetherarten von Dumas, andererseits mit den Ansichten von P. E. S. über das Verhalten der schwefeligen Säure überein.

Untersuchungen über die Verdauung.

Von

BOUCHARDAT und SANDRAS.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 680.)

Die Versuche, welche wir in diesem Berichte auseinandersetzen, sagen die beiden Verfasser, führen zu einer Theorie der Verdauung, welche was angiebt einfach und rationell zu sein scheint. Wir werden dieselbe verlegen und anderten, wenn sie sich von den bisher in Vorschlag gebrachten Theorien unterscheiden.

Man nimmt gemeinlich an, dass die in den Magen gebrachten Nahrungsmittel in eine homogene graue Substanz von weißem Nahrungsmittel, schwach saurem Geschmack verwandelt werde, welche einige Eigenschaften der Nahrungsmittel noch behalte und die man Chymus nennt.

Man nimmt an, dass dieser so erzeugte Chymus in den Dünndarm gelangt, wo er von den Öffnungen der Gefäße des Chylus absorbiert und in Chylus verwandelt wird.

Wir glauben, dass unsere Erfahrungen etwas Neues an die Stelle jenes eingebildeten Chymus der Physiologen setzen. Wir glauben, dass das, was man mit dem Namen Chymus bezeichnet hat, die Gemenge aus unauflösbaren Speisestoffen, deren Auflösung sich vielleicht langsam in den Windungen der Eingeweide fortsetzt, und aus Excretionen der Drüsen und Schleimhäute der Eingeweide ist, welche bestimmt sind, später die Excremente zu bilden, nicht aber einen besonders für die Assimilation vorbereiteten Brei.

Was den Chylus anbelangt, so hat man bisher vermuthet, dass die Nahrungsmittel zuerst im Magen aufgelöst, dann präcipitirt und in Chymus verwandelt, endlich in sehr fein vertheiltem Zustande oder von Neuem aufgelöst in den Chylus übergehen.

Aber das fette Filz liefert keinen gefärbten Chylus. Der Chylus, den man während der Verdauung von Stärke sammelt, hat dieselbe Zusammensetzung, bis auf sehr wenige Bestandtheile, wie der, den man während der Verdauung von Filz sammelt.

Ist es nicht demnach höchst wahrscheinlich, dass die eiweißhaltigen Nahrungsmittel (Fibrin, Stärkekörper, Glukose und Albumin) und dass die stärkehaltigen Nahrungsmittel keinesweges, wie man bis jetzt gelehrt hat, in Chylus verwandelt werden?

Was ist aber die Rolle des Apparates, der den Chylus enthält, und des Chylus selbst, der doch während der Verdauung unaltingbar am reichhaltigsten Nahrungsmittel vergerichtet wird?

Der Versuch scheint mir auf die Antwort zu geben, dass die Chylusgefäße den Chylus abgeben, die Fettstoffe durch Galle in Emulsion geworden als Nahrungsmittel zu absorbieren. Aber darauf kann ich nicht wahrscheinlich die Rolle einer so wichtigen Production wie der des Chylus nicht beschreiben. Folgendes ist die Erklärung, welche ich über die beobachteten Thatsachen geben möchte. In der That ist es so, dass wenn wehrschmeckende Speisen einem nüchternen Thiere gegeben sind, und ihm angekommen sind, so beginnt augenblicklich eine vorbereitende Arbeit. Der Speicheldrüsen reichlich in der Mundhöhle zusammen, und es wird Magensaft in dem Magen. Wenn aber der Magensaft unter dem Einfluss der durch ein Appetit erzeugten Gärung veränderten Nahrung durch die Magenwand in den Chylusgefäßen in den Magen hineingebrochen ist, so enthält der Chylus nicht nur Milchzucker, sondern auch Milchfett. Dieses Säuremangel ist offenbar die Folge der Thatigkeit der Leber, wenn die thierische Ökonomie erfüllt ist, des Kohlenstoffes und nützlichem Natrons, in der Verdauung. A. Weiden wie sich auf der einen Seite die Production von Säure nach, so mag es sich auf der anderen ein alkalisches Produkt enthalten, und dieses zeigt sich die Beobachtung der Kitzelung der Reizung.

Während die Arbeit der Trennung der Säure mit Milchzucker in den Magen vor sich geht, bereiten die Drüsen der Unterleibes für die Chylusgefäße den Chylus. In dem Chylus sind also Alkalien, die auf verschiedene Weise (je nach) entwickelt, die Säureproduktion ist. Magensaft, und die Chylus, sind nicht mehr bloß durch Umwandlung und Absorption der Nahrungsmittel, sondern durch die thierische Ökonomie hervorgerufen wird, wird sich mit dem thierischen, nützlichem Natron zu neutralisieren, die für die Auflösung der Nahrungsmittel durchaus notwendig ist, wie man während der Verdauung beobachten kann.

Dieses ganz einfache Kunststück würde geschehen, wenn das Blut ununterbrochen ersetzt würde, ohne sich in merklicher Weise zu ändern.

nov 1867 godine 1871 LXXXIX od 2000 broj 67

**Ueber die Mittel, die Verfälschung der käuflichen Wollen Öle zu erkennen.**

Von **HEIDENREICH**, Pharmaceut zu Strassburg.  
(*Bullet. de la Société industrielle de Mulhouse, No. 74.*)

Es wurde vor Kurzem die Prüfung einer als **Rüböl** verkauften **Pastie** Oel um sich von ihrer Reinheit zu überzeugen, aufgetragen. Die Sachverständigen hatten es untersucht und glaubten **Mischthran** darin aufzufinden, da aber, ausser einem geringen Geruche nach **Fischthran**, deutliche Beweise fehlten, so wagte ich nicht, es anzusprechen, und fragte mich, ob die **Chemie** genaue Kennzeichen darböte, um die verschiedenen Oelarten zu unterscheiden.

Diese Frage hat allerdings viel Wichtigkeit, besonders im Bezug auf das sogenannte **Rüböl (moutte)** und **Rapsöl (colza)**, da kein andres Oel so gut der Reinigung fähig und zur **Beleuchtung** brauchbar ist; daher seine Reinheit grossen Werth hat. Seit zwei Jahren waren die **Rapserten** feilgeschlagen, wodurch die Preise stiegen und Veranlassung zur **Verfälschung** und **Vermischung** der Oel mit andern, die an **Coste** und im **Preis** niedriger waren, gegeben wurde. Daher klagten Alle, die sich mit der **Reinigung** der Oel abgaben, über die **Schwierigkeit** dieses Resultats wie früher zu erhalten. Auf der andern Seite ist es nicht weniger für die **Treibfabriken**, wo man zur **Bereitstellung** der Dächer nur nicht trocknende Oel zuwenden kann, wichtig, dass diese frei von **trocknenden Oelen**, wie **Leinöl, Döteröl** und andern Oelen, sind.

Um diese Streitfrage zu entscheiden, glaubte ich, damit man sich am **Handel** vor solchen **Verfälschungen** sichern könnte, entscheidend überprüfbar und leicht ausführbare Mittel suchen zu müssen, damit auch in chemischen Versuchen Ungläubige sich in derselben Weise bedienen könnten. Um zu diesem Zweck zu gelangen, beschäftigte ich mich, abgesehen von dem Charakter, welche die **Farbe, Consistenz** und der **Gefrierpunct** der Oel darböten, mit drei Versuchsreihen.

- 1) In Betreff des einen jeden Oel eigenenthümlichen Geruchs, aber nicht auf gelinder Erwärmung entwickelt.



Zu diesem Zwecke braucht man nur einige Tropfen von dem zu untersuchenden Oele in einer kleinen Porcellanschale einige Augenblicke einer Spiritusflamme auszusetzen. Der sich entwickelnde Geruch erinnert sogleich an den der Pflanze oder des Thieres, welches das Oel liefert, und dieses Kennzeichen ist, wenn man es mit einem bekannten reinen Oele vergleichsweise anwendet, von Wichtigkeit. Man erkennt auf diese Weise vollkommen die Gegenwart von Leinöl oder Fischthran in anderen Oelen. Vergessen wir jedoch nicht, dass dieses Merkmal ein vorübergehendes ist und nur als Führung für die nachfolgenden dienen kann, oder nur andere, leichter ausführbare Proben zu bekräftigen.

2) In Betreff der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Oele.

Wenn man ein wenig concentrirte Schwefelsäure mit etwas Oel mischt, etwa 1—2 Th. auf 100 Th. Oel, so erhält man sogleich eine hinreichend intensive Reaction; die Temperatur steigt und es tritt eine Färbung ein; man pflegt dann zu sagen, die Säure entziehe dem Oele den Sauerstoff.

Folgen wir den Versuchen des Hrn. Frémy, so verhält sich die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wie die Wärme oder die Alkalien zum Oel, indem dieses in Olein-, Margarin- und Stearinsäure umgewandelt wird und die Säure mit dem Glycerin sich vereinigt, um Glycerinschwefelsäure zu bilden. Dagegen sagt Berzelius, dass die drei Fettsäuren keinesweges identisch mit denen sind, welche aus der Verseifung hervorgehen, und dass die Glycerinschwefelsäure vielmehr leicht als ein saures Salz betrachtet werden könnte, in welchem das Glycerin die Basis wäre, da ein Ueberschuss des Alkali's das Glycerin aus seiner Verbindung mit der Schwefelsäure austreibt. Erhitzt man das Gemenge von Oel und Säure, besonders wenn diese in größerer Menge angewandt wird, so entwickelt sich schweflige Säure, und erstere verwandelt sich im künstlichen Gerbstoff und Kohle. Wie dem auch sei, so sind diese Reactionen nur Nebensachen, wir lassen sie beiseite und wollen zur Hauptfrage übergehen. Das Wesentliche für uns ist die Färbung der Oele durch die Schwefelsäure, und hinsichtlich dieser wollen wir Anwendung machen.

Wenn man auf ein kleines Stück Papier ein wenig Glycerin

platte legt, auf diese 10—15 Tropfen Oel bringt und hierzu einen kleinen Tropfen Schwefelsäure zu 66°, ohne umzurühren, gießt, so sieht man bald eine Färbung eintreten, welche je nach dem angewandten Oele verschieden ist.

Bei dem Raps- und Rüböl bildet sich in einer gewissen Entfernung von dem Schwefelsäuretropfen nach und nach ein grünlich-blauer Ring, während gegen den Mittelpunct hin, wo die Einwirkung heftiger ist, sich helle gelbbraune Streifen zeigen.

Das Oel vom schwarzen Senf erhält ebenfalls eine Färbung von Blaugrün, aber man muss die Menge des Oeles verdoppeln und 25—30 Tropfen anwenden.

Bei dem Thrane von Wallfisch und Stockfisch bemerkt man anfangs eine ganz eigenthümliche, von der Mitte nach dem Umfange ausgehende Bewegung, und zu gleicher Zeit zeigt sich eine rothe Färbung, welche immer lebhafter wird, bis nach 10—15 Minuten die Ränder in Violett übergehen und 2 Stunden nachher der ganze Flecken dieselbe Färbung annimmt.

Bei dem Dötteröl tritt sogleich eine Orangefärbung ein, welche in der Folge in lebhaftes Gelb übergeht.

Olivenoil nimmt sogleich eine blaugelbe Färbung an, die hierauf gelbgrün wird.

Bei Mohn- und süßem Mandelöl ist die Färbung zersig-gelb und später mattgelb.

In Leinöl bringt ein Tropfen Säure ein schönes, tief braunrothes Gewebe hervor, welches nach und nach in Braunschwarz übergeht.

Oel von Talg, im Handelölensäure genannt, färbt sich braun.

Wenn man, statt die Schwefelsäure ruhig auf das Oel einwirken zu lassen, die beiden Flüssigkeiten mit einem Glasstabe bei dem Zusatz des Tropfens umrührt, um ein gleichmäßiges Ganzes zu erhalten, so entwickelt sich eine andere Ordnung der Erscheinungen.

Raps- und Rüböl nehmen eine gleichmäßig braune Farbe an, ohne eine Nuance in Roth, und wenn man statt eines Tropfens Säure 5 oder 6 hinzusetzt und umrührt, so färbt sich die ganze Masse mattbraunroth, aber weniger intensiv, und bleibt nur an den Rändern grün.

Das Oel vom schwarzen Senf zeigt, wenn man die Oel-

das verdoppelt oder verdreifacht, die nämliche Reaction; aber bleibt die Farbe etwas matter. (Thran von Wallfisch und Stockfisch färben sich bei dem Umrühren sogleich lebendig braunroth, bis sie endlich in Tiefbraun und in Violett übergehen, ohne in's Grün zu spielen. Wenn man sie mit 5 oder 6 Tropfen Säure mischt, so ist die Farbe viel intensiver und die violette Farbe erscheint eher.)

Das Dötteröl nimmt eine graugelbliche Farbe an; wenn man jedoch statt 10 Tropfen Oel 30 hinzusetzt, so entsteht ebenfalls eine leichte Färbung in Grünblau, so dass ein Tropfen mehr es sogleich in Grau umwandelt; 5 oder 6 Tropfen Säure färben es lebhaft orange gelb.

Das Oliven-, Mohn- und süßes Mandelöl nehmen alle drei eine gelbe Farbe an, mehr oder weniger schmutzig oder grau, und bei einem stärkern Zusatz von Säure wird die Einwirkung nur heftiger.

Das Leinöl mit dem Stabe umgerührt, so entsteht ein braunschwarzer Klumpen, und setzt man 5-6 Tropfen Säure hinzu, so bildet das Ganze eine harzige schwarze consistente Masse. Zwar verdicken sich alle anderen Oele ebenfalls bei einer mehr oder weniger grossen Parthe Säure, doch keins in dem Grade und mit so schwarzer Farbe wie Leinöl.

Das Talgöl färbt sich tief schmutzighraun und die Klümpchen werden durch einen Zusatz von Säure nicht vermehrt.

Wenn im Handel ein Oel verfälscht wird, weicht es natürlich allemal zu Oelen von geringeren Werthe, das man zu einem andern von höherem hinzusetzt. Daher wird das süßes Mandelöl, nach Oliven- und Stockfischöl verwendet, um Raps- oder Rübsöl zu verfälschen; sehr wohl gereinigtes Fischthran, Dötteröl, oder auch wohl Leinöl und schwarzes Mohnöl (Wohl man daher) durch den Geruch gekannt. Da die Verfälschung durch Fischthran vermuthet, was am häufigsten geschieht, so braucht man nur auf diese Eigenschaften zu sehen und oder 10-15 Tropfen Rüböl, dessen Reinheit man kennt, und eben so viele Fischthran und eine gleiche Quantität von Oel dieser Reinheit untersucht wird, man bringen zu jedem setzt man einen kleinen Tropfen Säure. Von der Farbe, die entsteht, schliesst man auf die Reinheit des Oeles und durch die Nachschon dem lebhaften Geruch des Fischthrans und dem Blaugrün des Rüböles kann man den Grad der Fälschung

erkennen. Auf diese Art habe ich Verfälschungen, die mit der Hälfte geschehen waren, genau bestimmt, was denn auch mit der Messung der Consistenz übereinstimmte.

Wenn man den Versuch macht, so muss man den Anfang der Reactionen genau und neben einander beobachten, denn in einer Viertelstunde sind die Farben nicht mehr so scharf, und zur grössern Sicherheit muss man ein Mal die Mischung unbeelegt lassen und das andere Mal sie mit dem Glasstabe umrühren. Man darf auch nicht mehr als einen Tropfen Säure auf wenigstens 10 Tropfen Oel anwenden, ausserdem wird, wie wir weiter oben gesehen haben, die Reaction zu intensiv.

Vermuthen wir statt Fischthran die Gegenwart von Leinöl, so wird sich dieses, wenn man es nicht umrührt, durch eine ziemlich intensiv braunrothe Färbung anzeigen, durch eine braunschwarze dagegen, wenn man es umrührt. Diese letztere Farbe gewinnt durch einen grössern Säurezusatz an Intensität, und die Consistenz der Mischung wird ebenfalls vermehrt. Wir werden späterhin ein eben so entscheidendes Kennzeichen, als die Farbe ist, in der verschiedenen Dichtigkeit der Oele kennen lernen.

Die Verfälschung durch Mohnöl kommt selten im Handel vor, weil sein Preis gewöhnlich viel höher als der von Raps- und Rüböl ist, jedoch fand dieses Jahr das Umgekehrte statt, und in der That gab es Rapsöl, mit Mohnöl gemischt. In diesen Fällen von Mischung ist die Färbung in's Blaugrüne sehr schwach und spielt etwas in's Gelbe, aber sie ist nicht hinreichend genug, um mit vollkommener Sicherheit auf die Verfälschung zu schliessen. In diesem Falle erlaubt noch das spec. Gewicht dieser beiden Oele, ihre Identität zu begründen. Das Nämliche ist mit dem Dötteröle der Fall.

Man sagt, dass zu Paris einige Male Talgöl dem Rapsöl zugemischt worden sei, aber hier sind, ausser der Färbung in's Braune durch Schwefelsäure, der Geruch nach Talg, die braune Farbe, die saure Reaction und vorzüglich die Dichtigkeit, welche unter allen Oelen am geringsten ist, solche entscheidende Zeichen, dass man, um betrogen zu werden, die Augen schliessen müsste.

### 3) Die Dichtigkeit der Oele.

Jedes Oel, vorausgesetzt, dass es von derselben Pflanze oder dem nämlichen Thiere kommt, hat seine eigenthümliche

Dichtigkeit, die bei gleicher Temperatur nie mehr als um etw. Tausendtheilen variiren kann.

Diese Dichtigkeit findet sich bei den bis jetzt geprüften Oelen zwischen 0,900 (Talgöl) und 0,961 (Ricinusöl), das Wasser bei 15° C. als Einheit angenommen. Dics entspricht an dem hunderttheiligen Alkoholometer von Gay-Lussac den Dichtigkeiten vom 66sten Grade bis zum 34sten. Zur grössern Deutlichkeit habe ich die von Schübler aufgestellte Tabelle mit den Gay-Lussac'schen Alkoholometergraden beigelegt. Wir glaubten deswegen letzteres hinzuzufügen zu müssen, weil es am verbreitetsten ist und ein Hilfswerkzeug mehr erspart. Man muss nur für eine Scala sorgen, deren Grade die gehörige Entfernung haben; überdiess würde man sich leicht eine Oelwage nach demselben Principe einrichten können, indem man bei 15° Temperatur für den äussersten Punct am Ende der Scala, oder ein wenig höher, als die Dichtigkeit des Ricinusöles ist, 0,970 setzt, und in der Höhe, wo die Dichtigkeit der Oelsäure ist, 900, und diesen Zwischenraum in 70 Grade auf die Art theilt, dass jeder Grad einem Tausendtheil auf der Tabelle der Dichtigkeiten entspricht.

*Tabelle über die spec. Gewichte einiger Oele.*

(Aus Erdmann's Journ. f. techn. u. ök. Chemie. Bd. II. S. 380.)

Nome.	Spec. Gew.	Grade an Gay-Lussac's Alkoholometer.	Grade an Fischer's Oelwage *).
Talgöl	0,9003	66°	
Rübsamenöl ( <i>Navette</i> ) ( <i>Brass. napus oleifera</i> <i>Dec.</i> )	0,9128	60 $\frac{3}{4}$	37—38° gereinigt 38—39°
Raps ( <i>Colza</i> ) ( <i>Brass. campestr. oleif.</i> )			
Sommerrübsamenöl ( <i>levatte</i> ) ( <i>Brass. praecox Dec.</i> )	0,9139	60	
Olivenöl	0,9176	58 $\frac{3}{5}$	37—38°
Bucheckernöl	0,9225	56	

\* S. die Nachschrift der Red.

Name.	Spec. Gew.	Grade an Gay-Lussac's Alkohometer.	Grade an Fischer's Oelwage.
gereinigter Wallfischthran	0,9231	55 $\frac{1}{5}$ °	
Mohnöl	0,9243	55 $\frac{1}{4}$	32—33°
Dötteröl ( <i>Caméline</i> ) ( <i>Myagrurn sativum</i> )	} 0,9252	54 $\frac{3}{4}$	31—32°
Leinöl		50	29—30°
Ricinusöl	0,9611	33 $\frac{3}{4}$ .	

Indem wir diese Tabelle durchgehen, so finden wir unter den im Handel vorkommenden Oelsorten, und besonders bei denen, die gewöhnlich zur Verfälschung dienen, deutliche Unterschiede in der Dichtigkeit; so z. B. wiegen die verschiedenen Sorten von Raps- und Rüböl bei 15° zwischen 60 $\frac{2}{5}$  und 60 nach dem Alkoholometer, während das Bucheckernöl 56, Fischthran 55 $\frac{1}{5}$ , Mohnöl 55 $\frac{1}{4}$ , Dötteröl 54 $\frac{3}{4}$  und Leinöl 50° wiegt. Wenn also Rüböl weniger als 60° anzeigte, so würde man allemal mit Sicherheit daraus schliessen können, dass es mit einem andern Oele gemischt ist. Dasselbe würde mit dem Olivenöl der Fall sein, wenn es mehr oder weniger als 58 $\frac{1}{2}$ ° anzeigte. Zwar kann uns die Kenntniss der Dichtigkeit des Oeles nicht gerade angeben, mit welchem Oele die Verfälschung geschehen ist, jedoch können wir in diesem Falle zum Geruche, der bei dem Erhitzen der Oele entsteht, und zu den vergleichenden Versuchen mit der Schwefelsäure unsere Zuflucht nehmen. Ist einmal das Oel bestimmt, welches als Verfälschungsmittel angewandt worden ist, so zeigt auch das Alkoholometer mit Sicherheit an, bis zu welchem Grade diese Mischung geschehen ist.

Dieses letztere Mittel der Untersuchung ist in der That im Handel schon von Einigen angewandt worden, und ich bin erstaunt, dass seine Anwendung nicht verbreiteter ist, denn an und für sich ist es ein hinreichend guter Führer; aber wenn man es mit den beiden Mitteln vereinigt, so zweifle ich, dass man betrogen werden kann.

## 436 Heidenreich, üb. die Mittel, die Verfälschung

*Bericht über die Arbeit von Heidenreich, im Namen des chemischen Comité der Société industrielle zu Mühlhausen, von Penot.*

Hr. Penot theilt in Folgendem die Ergebnisse einer im Auftrage des Comité angestellten Wiederholung der Arbeit von Heidenreich über die Oele mit.

Hr. Heidenreich schlägt drei Mittel vor, die man anwenden soll.

1) Den Geruch des Oeles, durch Erwärmung hervorgerufen. Dieses Mittel kann auf eine Verfälschung aufmerksam machen, wenn man zugleich und auf gleiche Weise das Oel riecht, welches zur Verfälschung gedient hat, wobei indessen zu bemerken ist, dass das nämliche Oel, d. h. welches von derselben Frucht und denselben Körnern kommt, nicht immer den nämlichen Geruch hat. Diess ist besonders bei dem Olivenöl der Fall, dessen Geruch je nach dem Landstriche, der es erzeugt hat, verschieden ist; auch bei anderen Oelen bemerkt man es, indem ihr Geruch verschieden ist, je nachdem sie kalt oder warm gepresst worden sind.

2) Die Einwirkung der Schwefelsäure zu 66°, sowohl beim Umrühren als auch ohne dieses. Statt der 10—15 Tropfen Oel, welche Hr. Heidenreich auf einen Schwefelsäuretropfen vorschlägt, ziehe ich vor, 20 Tropfen Oel zu nehmen. Er hat auf Glasplatten über einem Stück weissen Papiers die Versuche angestellt, die meinigen geschahen auf weissen Porcellanschalen. Die Versuche zeigen, dass jedes Oel seine besondere Reaction hat, jedoch wird die von mir beigelegte Tabelle zeigen, dass einige Differenzen stattfinden. Ob diess darin liegt, dass Einer von uns mit einem unreinen Oele die Versuche angestellt hat, oder ob das Alter und die Bereitungsart einen Einfluss haben, werde ich später untersuchen. Es schien mir nicht ohne Nutzen zu sein, ausser Schwefelsäure eine gesättigte Lösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure anzuwenden. Hierbei habe ich ebenfalls nur einen Tropfen zu 20 Tropfen Oel angewandt, und umgerührt. Jede der 20 Sorten, welche ich so versucht habe, hat eine eigenthümliche Reaction, die zur Unterscheidung von anderen dient. Ich habe in einer Tabelle die durch diese beiden Körper erzeugten Reactionen vereinigt.

Wie Hr. Heidenreich, habe ich ebenfalls die Oelsäure den Oelen zugefügt, weil sie ebenfalls zur Verfälschung angewandt wird. Ich muss noch bemerken, dass es sehr schwer ist, die durch die Reagentien hervorgebrachten Farben gut zu beschreiben. Man muss jedes Mal, wenn man ein Oel untersucht, zugleich dasselbe in reinem Zustande vornehmen.

*Einwirkung eines Tropfens vom Reagens auf 20 Tropfen Oel.*

Name des Oeles.	Schwefelsäure,		Auflösung von
	nicht umgerührt.	umgerührt.	zweifach-chromsaurem Kali.
Oelsäure.	Röthlich.Fleck, mit röthlichem Hof.	Rothbraun.	Rothbraun.
Süssmandelöl.	Zeisiggelb, mit orangefarbenen Flecken.	Schmuzig-grün.	Gelbliche Klümpchen
Wallfischthran.	Röthl. Klümpchen auf braunem Grunde.	Weinbefe.	Braunrothe Klümpchen auf braun. Grunde.
Hanföl.	Braune Klümpchen auf gelbem Grunde.	Grünlich-braun.	Gelbe Klümpchen auf grünem Grunde.
Rapsöl.	Kaum bemerkliche Flecken.	Grün.	Gelbe Klümpchen auf vom Chrom grün gefärbt. Grunde.
Leberthran.	Tiefroth.	Tiefroth.	Tiefroth.
Leinöl vom Oberrhein.	Tief rothbraun.	Braune Klümpchen auf grauemGrunde.	Braune Klümpchen auf einem fast ungefärbt. Grunde.
Leinöl von Paris.	Rothbraun, weniger tief gefärbt.	Geronnen, braun, auf grünem Grunde.	Braune Klümpchen auf vom Chrom grün gefärbt. Grunde.
<i>Madia sativa.</i>	Schwach rothbraun, unten e. leichte, in's Graue gehende Schicht.	Olivengrün.	Leichte braune Klümpchen auf olivenfarbenem Grunde.
Rübsamenöl, 1 Jahr alt, bei gelinder Wärme gepresst.	Grün.	Bläulich-grün.	Gelbe Klümpchen auf einem chromgrünen Grunde.



## 438 Heidenreich, üb. die Mittel, die Verfälschung

Name des Oeles.	Schwefelsäure,		Auflösung von zweifach-chrom- saurem Kali.
	nicht umgerührt.	umgerührt.	
Rübsamenöl, 1 Jahr alt, gepresst bei einer schwachen Hitze, von einer andern Fabrik.	Grün.	Bläulich-grün.	Gelbe Klümpchen, zahlreicher, auf schmutzig-grünem Grunde.
Rübsamenöl, frisch.	Grün.	Bläulich-grün.	Gelbe Klümpchen auf vom Chrom grünem Grunde.
Nussöl.	Gelbbraun.	Geronnen, tiefbraun.	Braune Klümpchen.
Nussöl, 1 Jahr alt.	Gelb.	Schmutzigbraun, weniger tief gefärbt.	Braune Klümpchen.
Nussöl, 1 Jahr alt, aus einer andern Fabrik.	Orangegelb.	Schmutzigbraun.	Braune Klümpchen.
Olivöl von Beaucaire.	Schwach gelb.	Schmutzigbraun.	Olivengrün.
Olivöl.	Orangegelb.	Bräunlichgrau.	Braun.
Olivöl, Maschinöl aus gegohrenen Oliven.	Orangegelb.	Bräunlichgrau.	Braun.
Mohnöl, frisch, in der Kälte gepresst.	Gelbe Flecken.	Bräunlicholivengrün.	Gelbe Klümpchen auf weissem Grunde.
Mohnöl, 1 Jahr alt, bei einer gelind. Wärme gepresst.	Grünliche Flecken.	Schwachgrün.	Gelbe Klümpchen auf grünem Grunde.
Ochsenklauenfett.	Gelbe schwarze Flecken.	Schmutzigbraun.	Braune Flecken auf braunem Grunde.
Bicinus, einheimisch.	Gelbe leichte Flecken.	Fast ungefärbt.	Wenig grün.

Man wird bei dem Durchlesen dieser Tabelle bemerkt haben, dass das nämliche Oel mit demselben Reagens nicht gleiche Resultate liefert. Diess hängt von dem Orte ihrer Er-

bauung, von ihrem Alter und der Art ihrer Fabrication ab. Untersucht man indessen ein Oel mit einem ganz reinen zu gleicher Zeit, so wird man, wo nicht zu der Ueberzeugung einer Verfälschung, doch wenigstens zu der Wahrscheinlichkeit derselben gelangen. So habe ich durch Zusatz bald von Wallfischthranöl, bald von Leinöl oder Oelsäure zu 10 Th. Rapsöl folgende Resultate erlangt:

Name d. Mischung.	Schwefelsäure,		Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali.
	nicht umgerührt.	umgerührt.	
Rapsöl mit Fischthran.	Rötherer Grund als bei Rapsöl.	Bräunlich-olivengfarbig.	Röthl. Klümpchen auf grauem Grunde.
Rapsöl mit Leinöl.	Kein merklicher Unterschied von dem Rapsöl.	Olivengfarbig.	Röthere und zahlreichere Klümpchen auf einem sehr dunkelgrünen Grunde.
Rapsöl mit Oelsäure.	Kein merklicher Unterschied vom Rapsöl.	Grünlich-braun.	Bräunliche Klümpchen auf olivenfarbigem Grunde.

Nachdem man sich, so weit es möglich ist, versichert hat, dass eine Verfälschung stattgefunden hat, so versucht man, das hinzugesetzte Oel zu erkennen, sei es durch die Reagentien selbst, sei es durch den Geruch, indem man es gelinde erwärmt, wie es weiter oben beschrieben worden ist. Hat man dieses Oel gefunden, so setzt man von diesem kleine Portionen zu dem ganz reinen Oele von der untersuchten Sorte. Man prüft jede Mischung durch die Reagentien, bis man ganz ähnliche Resultate erlangt hat, als das zu untersuchende Oel giebt. Man wird so annäherungsweise das Verhältniss der beiden gemischten Oele erkennen.

3) Die Dichtigkeit. Zu diesen beiden, schon genannten Kennzeichen hat Hr. Heidenreich noch ein drittes, die Dichtigkeit der Oele, hinzugefügt, um den Versuchen mehr Sicherheit zu geben. Ich glaube, dass Oele desselben Namens, gleich rein, aber nicht identisch, nicht immer dieselbe Dichtigkeit haben müssen. Aber vielleicht findet wenig Unterschied in dieser Hinsicht statt, und ich habe fast stets die von Hrn. Heidenreich angegebene Dich-

tigkeit gefunden. Wenn das Alkoholometer und der Geruch des zu untersuchenden Oeles eine Verfälschung vermuthen lassen, so kann man seine Zuflucht zu den schon angegebenen Reactionen nehmen, um die Natur und die Menge des hinzugesetzten Oeles zu erkennen.

#### Nachschrift.

Bei Gelegenheit einer gerichtlichen Untersuchung, welche zum Zwecke hatte, über die Reinheit oder Verfälschung einer Quantität von Rüböl zu entscheiden, habe ich mich von der Wichtigkeit der Bestimmung des spec. Gewichtes der Oele für die Erkennung derselben überzeugt. Mehrere Proben verschiedener Oele, meist in der hiesigen Gegend erzeugt, zeigten genau die spec. Gewichte, welche Schübler (*Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chemie, Bd. II. S. 380*) ihnen zuschreibt, ungeachtet der verschiedenen klimatischen Verhältnisse, unter welchen sie erzeugt waren, und der verschiedenen Jahrgänge, so wie der wahrscheinlich verschiedenen Bereitungsmethoden. In der That bedient man sich auch in Sachsen allgemein und seit längerer Zeit zur Prüfung der Oele eines von dem Mechanikus Fischer in Leipzig construirten Aräometers, einer sogenannten Oelwage, welche das spec. Gewicht der Oele in Graden in der Art anzeigt, dass reines Rapsöl 37—38°, Hanföl 30—31° u. s. w. zeigt. Ich habe mich von der Zweckmäßigkeit dieser Oelwage durch Vergleichen ihrer Grade mit genauen spec. Gewichtsbestimmungen überzeugt.

Als ein sehr gutes Hülfsmittel bei dergleichen Prüfungen kann ich ferner die Untersuchung der Tropfbarkeit der Oele empfehlen, welche die Verfasser vorstehender Abhandlungen nicht speciell erwähnt haben. Man vergleiche darüber Schübler's oben citirte Abhandlung. E.

## XC.

## Ueber basisches Jodzink.

Von

WILH. MÜLLER in Jena.

Unter denselben Umständen, unter welchen sich nach Schindler's Angabe (*Berzelius's Lehrb. der Chem. Bd. IV. S. 475*) das dreifach-basische Chlorzink ( $= \text{ZnCl}_2 + 3\text{ZnO} + 3\text{aq}$ ) bildet, entsteht auch ein basisches Jodzink, welches auch von derselben stöchiometrischen Zusammensetzung sein dürfte. Bereitet man sich nämlich, etwa Behufs der Darstellung des Jodkaliums, nach der neuerdings vorgeschlagenen und sehr vortheilhaften Methode mit Jodzink, eine Auflösung von Zinkjodür durch Uebergiessen von Zink mit Wasser, Erwärmen und portionenweises Eintragen von Jod, und filtrirt dann die nach längerem Stehenlassen mit überschüssigem Zink und durch stärkeres Erwärmen farblos gewordene Flüssigkeit *noch heiss* von dem überschüssigen Zink und den dabei befindlichen schmutzigen Flocken von Eisenoxyd ab, oder wäscht man, wie Girault (*Archiv d. Pharm. XXIX. 346*) vorschreibt, dieses Zink und Eisenoxyd, wenn man auch *kalt* filtrirte, mit *heissem* Wasser aus, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit beim Erkalten sich trübt und endlich einen weissen Niederschlag, wenn auch nur in geringer Menge, absetzt, welcher nach angestellter Analyse als ein basisches Jodzink zu betrachten ist. Bei der Bildung von 5528 Th. Zinkjodür werden 12 Th. dieser Verbindung erhalten.

Es scheint nun dieselbe bis jetzt nicht bekannt oder wenigstens nicht berücksichtigt worden zu sein, wiewohl Girault *a. a. O. S. 347*) erwähnt, dass das bei der Zersetzung der Jodzinklösung durch kohlensaures Kali als Nebenproduct erhaltene basisch-kohlensaure Zinkoxyd eine kleine Menge eines unlöslichen Zinkoxydjodürs enthalte, worin ihm auch Andere in sofern beistimmen, als sie angeben, jener Niederschlag von basisch-kohlensaurem Zinkoxyd sei oft jodhaltig und daher zur directen Benutzung auf reines Zinkoxyd nicht geeignet. Es lässt sich aber dieses basisch-kohlensaure Zinkoxyd nicht nur völlig rein von fremden Metallen, sondern auch jodfrei erhal-

ten, wenn man entweder die Jodzinklösung erst nach dem *Erkalten* von dem überschüssigen Zink und dem dabei befindlichen Niederschlage abfiltrirt, oder noch besser, wenn man nach Duflos (dessen *Pharmaceut. Experimentalchemie*, S. 340) die Lösung des Zinkjodürs mit überschüssigem Zink noch 24 Stunden kalt in Berührung lässt und dann filtrirt. In beiden Fällen bleibt das in einer heissen Jodzinkauflösung auflöseliche basische Jodzink bei dem rückständigen Zink und Eisenoxyd zurück und braucht wegen seiner geringen Menge (ökonomisch) kaum berücksichtigt zu werden. Dass der Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd von Eisen sowohl als auch von anderen fremden Metallen völlig rein erhalten werde, bestätigen auch Girault (*a. a. O.*) und Eder in seiner Abhandlung über das Jodkalium (in dems. Bde. d. *Archivs*, S. 321).

Darf ich hierbei zugleich noch etwas hinzufügen, so ist es die Mittheilung über das Resultat einiger Versuche, die ich anstellte, um die Empfindlichkeit und Grenze der Reaction von Jodwasserstoff- und Jodsäure auf einander in ihrem mit Kali verbundenen Zustande, bei Zusatz von verdünnten, namentlich auch organischen Säuren, auszumitteln, und um auf den Werth aufmerksam zu machen, welchen dieses Verhalten als Methode zur Prüfung des officinellen Jodkaliums auf einen Gehalt an jodsaurem Kali, namentlich für den Pharmaceuten haben muss, wie sie auch, und zwar zuerst von Simon (*Berl. Jahrb. für Pharm.* XXXVI. 217), angegeben und bis jetzt wohl nur von Duflos (in seinem *Chem. Apothekerbuche*) und von Otto (in *Graham's Lehrb. der Chem.*) aufgenommen worden ist. Hat man ein Jodkalium, welches nur  $\frac{1}{80000}$  jodsaures Kali in seiner Mischung hat, so kann man diesen Gehalt noch bei 15000-facher Verdünnung durch eine gelbe, besonders nach einigen Augenblicken intensiver werdende Färbung erkennen, welche ein Zusatz von wenigen Tropfen einer sehr verdünnten Säure, z. B. Essigsäure, hervorruft.

## XCI.

*Ueber das Atomgewicht des Lanthans.*

Von

CHOUBINE. Bergingenieur.

(Bull. scient. de l'Acad. de St. Petersb. 1849.)

Anfang December des verfloßenen Jahres beauftragte mich Hr. Hess mit der Analyse des von Hrn. G. Rose neuerlich entdeckten *Tschewkinits*. Das Mineral besteht aus Kieselsäure, dem Oxydul des Eisens, des Cers, Lanthans und aus Titansäure, mit geringer Beimengung von Thonerde und Kalk.

Um eine genaue Ansicht über die Zusammensetzung dieses Minerals zu erhalten, widmete ich mich einigen Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften des Lanthanoxyds und das Atomgewicht dieser Substanz.

Um das Lanthanoxyd zu diesem Zwecke zu gewinnen, schloss ich gegen 80 Gr. Tschewkinit in Königswasser auf, wobei nur die Kieselsäure zurückblieb. Die durch Ammoniak neutralisirte Auflösung wurde durch benzoësaures Ammoniak vom Eisenoxyde befreit und aus der abfiltrirten Lösung Lanthanoxyd und Ceroxyd durch Ammoniak zusammen gefällt. Der voluminöse Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und stark geglüht.

Die geglühten Oxyde wurden mit Salpetersäure, welche mit 100 Thl. Wasser verdünnt war, bei gelinder Wärme digerirt und die abfiltrirte, nur lanthan- und kalkhaltige Flüssigkeit durch Ammoniak vom Lanthanoxyde befreit. Um dieses von einer Spur von Kalkerde zu trennen, wurde es in einer Salznitrlösung aufgelöst und durch Ammoniak nochmals gefällt, wobei es frei von jeder Beimengung niederfiel.

Die Auflösungen des Lanthanoxyds in Säure verhalten sich gegen die Reagentien folgendermaassen:

1. Kali bringt darin einen weissen voluminösen Niederschlag hervor, der im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich ist.

2. Ammoniak verhält sich auf dieselbe Weise.

3. Einfach- und doppelt-kohlensaures Kali oder Ammoniak bewirken einen weissen Niederschlag, welcher im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich ist.

4. Die neutralen oxalsauren Salze bringen einen weissen pulverförmigen Niederschlag von oxalsaurem Lanthanoxyd hervor, welcher in Wasser, neutralen oder alkalischen Salzlösungen unlöslich ist.

5. Phosphorsaures Natron giebt einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag.

6. Ein Schwefelwasserstoffstrom oder Schwefelwasserstoffwasser bringen keinen Niederschlag hervor.

7. Eine Schwefelammoniumlösung bewirkt einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher nur Lanthanoxydhydrat ist.

Um das Atomgewicht des Lanthans zu bestimmen, verwandelte ich das Oxyd in Chlorür und in das Doppelsalz von schwefelsaurem Lanthanoxyd-Kali.

1. Ueber das Oxyd wurde in der Glühhitze Chlorwasserstoffsäure geleitet. 1,8385 Gr. gaben 2,9800 Gr. Lanthanchlorür.

2. Dieses Salz, in Wasser gelöst, lieferte, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 5,9769 Gr. Chlorsilber oder 1,4745 Chlor. Der erste Versuch giebt das Atomgewicht 451,872, der zweite 451,956. Mittel 451,914.

3. 6,0 Gr. schwefelsaures Lanthanoxyd-Kali gaben:

		Sauerstoffmenge.
Lanthanoxyd	1,5414	0,3792
schwefelsaure Baryterde 8,149		
also Schwefelsäure	2,8009	1,6766
schwefelsaures Kali 3,050		
also Kali	1,6490	0,3795
	5,9913	

Die Sauerstoffmengen im Kali und Lanthanoxyd sind gleich, und zusammen ein Drittel der in der Schwefelsäure; daher ist das Lanthanoxyd = Ln. Aus der letzten Analyse folgt das Atomgewicht zu 451,879.

*Nachschrift der Redaction.*

Vor Kurzem hat Hr. Bammelsberg gleichfalls das Atomgewicht des Lanthanoxyds festzustellen gesucht\*) und es aus

\*) Dies. Journ. XXV. 226. Pogg. Ann. LV. 66.

der Zerlegung des schwefelsauren Salzes zu 454,88 gefunden. Die Methode, welche in beiden Fällen angewandt worden ist, um das Ceroxyd von dem Lanthanoxyd zu trennen, das gegläuhte Gemenge mit sehr schwacher Salpetersäure zu digeriren, ist jedoch keinesweges geeignet, um eine völlige Scheidung zu bewirken. Es gelang uns nicht, hierdurch ein Lanthanoxyd zu gewinnen, welches durch schwefelsaures Kali durchaus nicht mehr gefällt würde, und eben so erwies sich das zurückbleibende Ceroxyd stets noch lanthanhaltig. Jene Trennungsmethode konnte wohl benutzt werden, um eine neue Substanz von verschiedenem Verhalten in dem gemischten Ceroxyd nachzuweisen, nicht aber, um beide Stoffe völlig von einander zu scheiden.

Da Hr. Mosander bereits vor 4 Jahren das neue Metall entdeckt hat und nicht anzunehmen war, dass er sich von der Untersuchung eines so interessanten Gegenstandes zurückgezogen hätte, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass dieser geschickte Chemiker hierbei auf Schwierigkeiten gestossen sei, welche bei so einfachen Untersuchungen wie die über die Zusammensetzung der Metalloxydsalze sonst nicht aufzutreten pflegen. Es war daher vielleicht etwas zu schnell, schon jetzt, ohne Hrn. Mosander's Arbeit abzuwarten, das nach einer so unsichern Methode gereinigte Lanthanoxyd stöchiometrisch bestimmen zu wollen.

Die Vermuthung, dass noch besondere Umstände bei den Untersuchungen der Cer- und Lanthanverbindungen zu berücksichtigen seien, hat sich in der That bestätigt. Hr. Mosander hat nämlich in der letzten Versammlung der skandinavischen Naturforscher die interessante Thatsache mitgetheilt, dass er in allen cer- und lanthanhaltigen Mineralien ein *drittes neues Metall* entdeckt habe, dem er den Namen *Didym* (*δίδυμος*, zweifach, Zwilling) gegeben hat, der Aehnlichkeit mit dem Lanthan wegen. Die Trennung der Cers und Lanthans von diesem neuen Metalle ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und auf gewöhnlichem Wege nicht zu erreichen. Da sich alle drei Metalle in allen cerhaltigen Mineralien und daher auch in allem früher dargestellten Ceroxyde befinden, und zwar Lanthan und Didym in nicht geringer Menge, so gehören dieselben keinesweges zu den seltensten Elementen.



Unabhängig von Hrn. Mosander hat auch Hr. Schöerer in Christiania bei der Untersuchung einiger norwegischen Mineralien Beobachtungen gemacht, welche aus den Reactionen der bekannten Metalle nicht zu deuten waren, jedoch durch die Eigenschaften des Didyms hinlänglich erklärt werden konnten.

Wir hoffen, recht bald nähere Nachrichten über diesen interessanten Gegenstand geben zu können und durch Hrn. Mosander die vollständige Untersuchung des Lanthans zu erhalten.

## XCII.

### *Bericht über die Vergiftung mit Antimon und die Schwierigkeiten, welche seine Anwesenheit bei Arsenikvergiftungen herbeiführen kann.*

Von

DANGER und FLANDIN.

(Compt. rend. Juin 1842. p. 896.)

Das Verfahren, um in thierischen Materien die allgeringsten Mengen von Antimonpräparaten nachzuweisen, besteht nur in einer Modification desjenigen, welches wir zur Auffindung von Arsenik angewandt haben, einer Modification, die durch die chemischen Eigenschaften des Antimons bedingt wird.

In den Fällen von Arsenikvergiftung, welche durch Anwesenheit des Antimons verwickelter werden, glauben wir, dass ihre Aufsuchungsmethode die Operationen zur Trennung beider Körper abkürzt und erleichtert.

Wir haben Vergiftungen hervorgerufen theils mit Antimonpräparaten, theils durch ein Gemenge von Brauchweinstein und arseniger Säure. Das Antimon wird dabei viel leichter durch die Nierensecretion ausgeschieden als Arsenik. Wir glauben, durch chemische Analysen dargethan zu haben, dass das Antimon nicht unterscheidungslos alle Organe berührt, und haben es fast ausschließlich in der Leber wieder gefunden, und wenn dies bei einigen Ausnahmen nicht stattfand, so haben wir es doch nicht in den Lungen, im Nerven-, Muskel- und Knochen-system gefunden.

Dieser Umstand brachte uns zu der Vermuthung, dass die membranfähigen Stoffe in den Organismus nicht etwa wie eine Flüssigkeit in einen Schwamm eindringen, dass die Absorption nicht ein bloß physisches Phänomen ist und dass der Gefäßreichthum der Organe nicht hinreicht, um diese physiologische Thatsache zu erklären. Je nach seiner Natur scheint jedes Gift eine Einwirkung auf die näheren oder ferneren Bestandtheile des Körpers auszuüben, aber von Seiten dieser Bestandtheile findet eine Einwirkung statt, welche sowohl von der äußern Constitution der Organe als von der Lebensthätigkeit des Subjects abhängt.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind im Allgemeinen:

1) Es ist leicht, das Antimon zu erkennen, wenn es in kleinen Mengen mit den thierischen Materien verbunden ist; wir waren im Stande, es mit derselben Genauigkeit wie Arsenik zu sammeln.

2) Das Verfahren, welches uns die besten Resultate lieferte, ist folgendes: die organische Verbindung durch Schwefelsäure zu zerstören, dann im Augenblicke des Flüssigwerdens und des Abkühlens salpetersaures Natron hinzuzusetzen, die Verkohlung zu vollenden und die getrocknete Kohle mit einem durch Weinsteinsäure angesäuerten Wasser auszuwaschen; dann diese Flüssigkeit den weiteren Prüfungen zu unterwerfen, die zur nähern Charakteristik des Antimons angewandt werden.

3) In den Fällen einer Arsenikvergiftung, die durch Anwesenheit des Antimons complicirt sind, schien uns der Apparat, den wir zur Auffindung des Arseniks angegeben haben, die zur Trennung beider Körper nothwendigen Operationen zu vereinfachen und zu erleichtern \*).

4) Im Gegensatze zum Arsenik wird das Antimon durch Nierenabsonderung leicht ausgeschieden. In Vergiftungen durch Antimonpräparate ist es besonders die Leber, in welcher man das Antimon wiederfindet. Man findet es aber nicht in den Lungen und eben so wenig in dem Nerven-, Muskel- und Knochensystem.

5) Diese Localisation der Gifte ist eine vortreffliche Thatsache zur Lösung gewisser gerichtlich-medizinischer Fragen, z. B. der simulirten Vergiftungen.

\*) Dies. Journ. XXV. 308.

6) Diese Thatsache scheint uns den physiologischen und therapeutischen Untersuchungen einen neuen Weg zu bahnen.

### L i t e r a t u r .

Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Von Justus Liebig. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1849. gr. 8. 349 S.

Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Von Justus Liebig. 4. Aufl. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1842. gr. 8.

Beleuchtung der organischen Chemie des Hrn. Doctor J. Liebig in ihrer Anwendung auf Agricultur etc. Von Dr. F. X. Hlubeck, Prof. der Land- u. Forstwirtschaftslehre etc. Grätz 1842.

(Eine Würdigung dieser Schrift von J. L. unter der Ueberschrift: Hlubeck u. die organ. Chemie, s. in d. Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XLI. Heft 3.)

Hr. Dr. Justus Liebig in Giessen und die Pflanzenphysiologie. Von M. J. Schleiden, Dr. u. Prof. in Jena. Leipzig, bei Engelmann. 1842. 8. 37 S.

Ueber Liebig's Theorie der Pflanzenernährung und Schleiden's Einwendungen gegen dieselbe. Von Karl Winkelblech, Prof. in Cassel, bei Th. Fischer (Kriegersche Buchhandl.). 8. 81 S.

(Die Schlussworte lauten: Wie viel klüger hätte Schleiden gethan, von einem grossen Manne zu lernen, als ihn anzufechten, und wie viel leichter ist das letztere, als ihm ähnlich zu sein.)

Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit, oder Resultate der chemischen Untersuchung metallischer Alterthümer, insbesondere der in den Ostseegouvernements vorkommenden etc. Von Dr. Fr. Gübel, Prof. der Chemie etc. Erlangen, bei F. Enke. 8. 29 S.

Handbuch der Naturgeschichte. Von Dr. J. A. Wagner. 3. Band. Naturgeschichte des Mineralreiches. A. u. d. T.:

Naturgeschichte des Mineralreiches, nach den Vorlesungen des Dr. J. N. Fuchs. Mit 4 Figurentaf. Kempten, b. Dannheimer. 1842.

Die Physik in ausführlicher populärer Darstellung etc., für die Gebildeten beiderlei Geschlechts bearbeitet von Dr. M. v. Poppe, Hofrath etc. 1. Lief. (Das Ganze 7 Lief.) Zürich, Schulthess. 1842.

### XIII.

## Ueber die Zusammensetzung des Wassers.

Von

DUMAS \*).

(Compt. rend. des séances de l'Acad. des sciences. No. 15. 11. Avril 1849.)

Ich habe früher die mit Hrn. Stas unternommene Arbeit über die Zusammensetzung der Kohlensäure mitgetheilt; Boussingault und ich haben Analysen ausgeführt, welche die Zusammensetzung der Atmosphäre feststellten, jetzt will ich das Resultat der Untersuchung bekannt machen, welche ich unablässig über die wahre Zusammensetzung des Wassers und Ammoniaks angestellt habe und welche die für die allgemeine Physiologie nöthigen Bestimmungen vervollständigen wird.

Das Wasser ist aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, und man hat das Verhältniss, in welchem die beiden Gase sich vereinigen, sowohl durch Messung als auch durch Wägung genau zu bestimmen gesucht. Diese beiden Methoden sind von den Herren Berzelius und Dulong zur Ausführung gebracht worden und haben beide zu demselben Resultate geführt, welches ohne Widerspruch als Wahrheit angenommen worden ist.

Ich werde zeigen, dass diese zufällige Uebereinstimmung von einem doppelten Irrthume herrührt, welcher der Kritik der Chemiker schwerlich entgangen sein würde, wenn diese nicht seit langer Zeit gewohnt gewesen wären, ohne weitere Erörterung die von Hrn. Berzelius festgestellten Atomgewichte anzunehmen.

Es geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass das Wasser dem Gewicht nach aus 1000 Th. Wasserstoff und 8000 Th. Sauerstoff zusammengesetzt ist, d. h. dass diese Körper sich in dem einfachen Verhältnisse von 1:8 verbinden.

---

\*) Diese Untersuchungen sollten gemeinschaftlich mit Hrn. Stas unternommen werden, aber die Berufung desselben zur Lehrstelle der Chemie an der polytechnischen Schule zu Brüssel hat ihm nicht erlaubt, an anderen Versuchen Theil zu nehmen als an denen, welche wir als die vorbereitenden betrachten; ich habe demnach alle bei der Ausführung dieser Arbeit begangenen Fehler allein zu vertreten.

Die Herren Berzelius und Dulong haben ungefähr dasselbe Verhältniß angenommen, denn sie betrachten das Wasser als aus 1000 Th. Wasserstoff und 8008 Sauerstoff zusammengesetzt. Wenn diese Zahl das wirkliche Resultat ihrer Versuche ausdrückte, so würde die Berichtigung, welche ich jetzt vorschlage, sehr unbedeutend und die lange Reihe von schwierigen Untersuchungen, die ich anstellte, sehr nützlich erscheinen.

Wenn man aber auf die Untersuchungen weniger berühmten Vorgänger zurückblickt, so wird man finden, dass sie auf solche Bestimmungen der Dichtigkeit des Wasserstoffes und Sauerstoffes gegründet sind, denn es ist unterdessen erwiesen worden, dass die Dichtigkeit des Sauerstoffes nicht 1,1026 ist, und ich werde zeigen, dass die des Wasserstoffes nicht durch die Zahlen 0,0688 oder 0,0687, zwischen welchen die Herren Berzelius und Dulong schwanken, ausgedrückt wird.

In der That, wenn man annimmt, dass Wasserstoff und Sauerstoff sich in dem Verhältnisse von 2:1 dem Volumen nach verbinden, und wenn man versucht, hieraus die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach aus der Dichtigkeit dieser beiden Gase abzuleiten, indem man die Dichtigkeit des Wasserstoffes, wie sie von den Herren Berzelius und Dulong festgestellt ist, und die von Boussingault und mir bestimmte Dichtigkeit des Sauerstoffes annimmt, so findet man nicht das Verhältniß 1000 zu 8000, noch das von 1000 zu 8008, sondern das von 1000 zu 8010, welches natürlich nicht anzunehmen ist. Da jedoch Alles glauben lässt, dass der Wasserstoff auf keine merkliche Weise vom Sauerstoffe in der Art, auf welche sich die beiden Gase unter verschiedenem Drucke verhalten, unterschieden ist, und dass ihr Ausdehnungscoefficient keinen schätzungsfähigen Einfluss auf das Verhältniß, welches uns beschäftigt, ausübt, so muss entweder die Dichtigkeitsbestimmung des Wasserstoffes von Dulong ungenau, oder das Gesetz des Hrn. Gay-Lussac über die Verbindung der Gase nur eine Annäherung sein. In jedem Falle war es nöthwendig, die Dichtigkeit des Wasserstoffes zu bestimmen; und man konnte nur aus den bis jetzt bekannten Dichtigkeiten der Gase auf die genaue Zusammensetzung des Wassers schließen.

Aber Hr. Berzelius hat die Zusammensetzung des Wassers aus einem mehr directen Versuche abgeleitet. Er red-

nirte Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas, und indem er das mit einer bekannten Menge Sauerstoff gebildete Wasser sammelte, konnte er daraus auf die Zusammensetzung des Wassers schliessen.

Hr. Berzelius hat drei Versuche dieser Art angestellt, welche ihm im Mittel 1000 Wasserstoff auf 8008 Sauerstoff gaben. Die englischer Chemiker, Prout, hat schon die Meinung ausgesprochen, dass das Wasser wohl 1000 Wasserstoff und 8000 Sauerstoff enthalten könne, aber man setzte ihm das Resultat dieser Versuche entgegen, um zu zeigen, dass solche Verhältnisse nur Spiele des Geistes wären, welche keine Berücksichtigung verdienten.

Um zu zeigen, bis zu welchem Puncte man sich bei diesen Bestimmungen durch ein unbegrenztes Vertrauen leiten liess, genügt es, die Zahlen zu vergleichen, welche aus den drei Versuchen des Hrn. Berzelius hervorgehen.

1. Versuch.	1000	Wasserstoff	=	8043	Sauerstoff,	
2. —	1000	—	=	7936	—	
3. —	1000	—	=	8053	—	
				84031.		

Mittel = 8010.

Man kann die Zahlen 805, 804 und 793, deren Mittel 801 ist, gefunden hat, berechtigt gewiss nicht, zu schliessen, dass die wahre Zahl nicht 800 sei. Man kann nicht für  $\frac{1}{800}$  stehen, wenn man nur drei Versuche angestellt hat, welche unter sich um  $\frac{10}{800}$  differiren, und mit Versuchen, deren Zahlen um  $\frac{1}{66}$  von einander abweichen, kann man nicht berechtigt sein, die Annäherung von  $\frac{1}{800}$  zu verwerfen, welche hinreichte, um das Mittel dieser Resultate mit den Ansichten des Dr. Prout in Uebereinstimmung zu bringen.

Gleichen wir, dass die Ansichten des Dr. Prout noch nicht einer so strengen und gründlichen Betrachtung unterworfen worden sind, als sie verdienen. Ich weiss nicht, ob diese Ansichten in ihrer ganzen Ausdehnung wahr sind, aber, um dies zu wissen, muss man die Bestimmungen der Atomgewichte in einem grössern Maasstabe wieder aufnehmen, das Mittel auf die Resultate zahlreicher Versuche gründen und keine der Correctionen vernachlässigen, welche die Physik an die Hand gibt.

Wenn diese Correctionen in den Versuchen des Hrn. Berzelius angebracht worden wären, so würden die von dem

angenommenen Mittel bereits abweichenden Resultate sich davon noch mehr entfernen.

Die erste mit dem rohen Resultate des Versuches vorzunehmende Correction würde darin bestehen, das Gewicht des gebildeten Wassers auf den luftleeren Raum zurückzuführen, um das absolute Gewicht zu erhalten. Diese Correction beträgt nicht weniger als 10—12 Mgr. vom Gewicht des Wasserstoffes bei Versuchen, welche man bis auf 1 Mgr. genau ausführen zu können glaubte.

Auf gleiche Weise muss auch das Gewicht des angewandten Sauerstoffes auf den luftleeren Raum zurückgeführt werden.

Andrerseits verlangt die Trocknung des Wasserstoffgases viel genauere Vorsichtsmaassregeln, als Berzelius angewandt hat. Er setzte in der That voraus, dass ein Gasstrom zur absoluten Trockenheit gelangt, wenn er eine mit Chlorcalcium gefüllte Böhre rasch durchstreicht. Die Erfahrung und theoretische Gründe zeigen, dass diess nicht der Fall ist. Das Gas, welches bei der Umwandlung in Wasser verschwindet, bietet dem Dampfe einen Raum dar, welcher, indem er verschwindet, seine Verdichtung bestimmt. Also verbindet sich alles hygrometrische Wasser des verbrauchten Gases mit dem Wasser, welches durch den Versuch entsteht, wenn das verbrannte Wasserstoffgas nicht trocken ist.

Endlich angenommen, die Gewichte wären auf den luftleeren Raum zurückgeführt und die Gase ganz trocken, so würden die Versuche des Hrn. Berzelius schon deshalb viel Zweifel über die wahre Zusammensetzung des Wassers übrig lassen, weil sie blos mit 10—12 Gr. angestellt sind.

Diese Versuche sind demnach zu wenig zahlreich, sie sind in einem zu kleinen Maassstabe angestellt, man hat nicht die unumgänglich nothwendigen Correctionen dabei angebracht, welche die daraus abgeleiteten Zahlen ganz verändern würden; alle diese Gründe mussten mich bestimmen, diese Versuche wieder aufzunehmen. Meine erste Sorge war, mir vollkommen reines Wasserstoffgas zu verschaffen. Zu diesem Zwecke glaubte ich nichts versäumt zu haben durch Anwendung sehr einfacher Mittel, die allgemein für gut befunden und angenommen worden sind von Chemikern, die seit langer Zeit von meinen Versuchen Kenntniss genommen haben.

Das durch Zink, Wasser und Schwefelsäure erhaltene Wasserstoffgas kann durch Stickstoffoxyde, schweflige Säure, Arsenikwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas verunreinigt sein.

Die Stickstoffoxyde rühren von der unreinen Schwefelsäure her; man muss sich daher stets vor der Anwendung ihrer Reinheit versichern. Schweflige Säure findet sich manchmal in der Schwefelsäure, wenn man durch einen Strom schweflige Säure sie von der Verbindung mit Stickstoffoxyden zu reinigen versucht hat. Von dem Wasserstoffgas fortgerissen, geht sie mit ihm fort und verursacht grobe Fehler.

Arsenik- und Schwefelwasserstoffgas zeigen sich fast constant bei diesen Versuchen, das letztere besonders.

Man muss sich daher nur reiner Schwefelsäure bedienen und das Gas durch einige Flüssigkeiten leiten, welche fähig sind, die Spuren von Arsenik und Schwefelwasserstoffgas, die es enthält, wegzunehmen. Eine Auflösung von salpetersaurem Binoxid nimmt das Schwefelwasserstoffgas weg, eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd absorbirt ihrerseits das Arsenikwasserstoffgas. Ich bringe diese Auflösungen in Uförmig gebogene, mit Glasstücken angefüllte Röhren, die der Flüssigkeit mehr Oberfläche geben und sie zu dem bestimmten Zweck tauglicher machen.

Am Ende des Versuches bildet gewöhnlich die gefärbte Flüssigkeit in den Röhren, welche beinahe 1 Meter lang sind, eine Zone, welche nicht weiter als 3 oder 4 Centimeter reicht.

Das Gas geht hierauf durch ähnliche Röhren, welche mit Bimsstein angefüllt sind, der mit einer concentrirten Lösung von Kali angefeuchtet ist, dann durch eine Röhre, welche gewöhnliches Kali in Stücken enthält, dann durch eine, worin Aetzkali, bis zum Rothglühen erhitzt, sich befindet.

Das Wasserstoffgas, welches dieser Reinigung unterworfen wurde, ist vollkommen geruchlos. Ich habe häufig auf diese Art 100 Liter entwickelt, ohne den geringsten Geruch zu bemerken.

Aber dieses Gas ist noch nicht trocken, und ich habe, um es vollkommen trocken zu erhalten, bald concentrirte Schwefelsäure, bald wasserfreie Phosphorsäure angewandt.

Die Schwefelsäure eignet sich sehr gut, wenn man im Winter arbeitet, oder wenn man die trocknenden Röhren, um



sie bei 0° zu erhalten, mit Eis umgibt. Alle Jahr habe oft auch wasserfreie Phosphorsäure zum Trocknen angewandt. In diesem Falle: vortheilhaft ist als vermittelnd grosser Bismutsteintheilen.

Das trockne und reine Wasserstoffgas lässt man einige Stunden, um die Luft aus dem Apparat auszutreiben, entweichen.

Das Kupferoxyd ist in sehr starken Glasballons enthalten, wo es Rothglühhitze während eines ganzen Tages ertragen kann, ohne dass der Ballon in seiner Gestalt oder im Glanze seiner Oberfläche eine Veränderung erleidet. Ich habe zur Erhitzung Alkohollampen mit doppelter Luftzuga von einer neuen Construction angewandt, worin der Alkohol in einer niedrigen Temperatur durch eine Umgebung mit Wasser erhalten wird.

Die zu diesen Versuchen angewandten Ballons wurden mir durch Hrn. Bazou v. Klinglin geliefert, der in seiner schönen Glasfabrik zu Valoch und Valeristhal alle Gegenstände von hartem Glase, welche die Chemiker brauchen, fertigt. Sie sind Kugeln oder Flaschen mit zwei Hälften; durch den einen kurzen tritt das Wasserstoffgas ein, der andere, durch welchen das überschüssige Gas und das entwinkelte Wasser entweicht, ist viel länger. Die besondern Schwierigkeiten, welche sich bei der Fabrication dieser Stücke darbieten, haben uns tausend Hindernisse verursacht, aber wir haben sie überwunden.

Wir erhielten endlich Ballone, welche sowohl gut gebildet waren, um allen Temperaturwechsel zu ertragen, als auch hinlänglich hart, um Rothglühhitze, ohne das Glanz zu verlieren, anzuhalten, und die endlich mit einer 1 Meter langen Spitze versehen waren, wo die Abkühlung und Condensation des gebildeten Wasserdampfes erfolgte.

Sobald das Kupferoxyd in den Ballon gebracht worden war, befestigten wir an dem kleinen Hals einen Hahn und verschlossen die entgegengesetzte Seite vermittelst eines Kautschukstückes. Nachdem wir uns versichert hatten, dass der Apparat schliesse, leiteten wir in die Flasche einen durch Schwefelsäure getrockneten Luftstrom und erhitzten sie bis zum Glühen. Wenn man auf diese Art 15—20 Liter durchgelassen hat, nimmt man die Lampe weg und lässt den Apparat abkühlen, während noch 15—20 Liter wohl getrocknete Luft durchgelassen.

Ist nun alle zufällige Feuchtigkeit aus dieser Art entfernt,

so lässt man den Ballon vollkommen erkalten, macht ihn luftleer und wägt ihn. Nach Prüfung auf dessen Schluss wägt man ihn von Neuem. Man setzt hierauf den Ballon in Verbindung mit dem Apparate, aus welchem Wasserstoffgas sich entwickelt. Man fügt den zur Aufsammlung des flüssigen Wassers bestimmten Apparat und die trocknenden Röhren hinzu, welche das hygrometrische Wasser aus dem überschüssigen Gase aufnehmen sollen. (Diese Röhren sind von der nämlichen Einrichtung wie die vor dem Kupferoxyd befindlichen. Sie sind vorher gewogen, so dass, wenn man sie nach der Operation von Neuem wägt, man die Menge des gebildeten Wassers findet.

Ist das Kupferoxyd bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, so beginnt die Redaction und das Wasser fließt bald in Menge, aber nach Verlauf von einigen Stunden wird die Bildung von Wasser schwächer, und erst nach 10—12 Stunden ist der Versuch geendigt. Es ist nicht leicht, wenigstens 16—18 Stunden anhaltend auf die Ausführung jedes Versuches zu wenden, abgerechnet die ersten Vorarbeiten, welche mir stets 2—3 Tage voller Anstrengung gekostet haben.

Wenn ich anführe, dass ich bei den verschiedenen Versuchen mehr als 1 Kilogr. Wasser erhalten habe, welches ich der Academie vorzeige, so ist diess das Product von 19 Versuchen, deren Zahlen in der beifolgenden Tabelle aufgeführt sind. Wenn ich endlich die, welche durch Zufall misslungen, zähle, so habe ich nicht weniger als 40—50 Versuche angestellt, und hiernach wird man sich eine Idee machen können von der Zeit und der Anstrengung, welche diese Bestimmung gekostet hat.

Ich muss endlich hinzufügen, dass die notwendige Länge dieser Versuche, indem sie mich nöthigten, diese Arbeit weit in die Nacht hinein zu verlängern, so dass in den meisten Fällen die Wägungen 2—3 Uhr des Morgens geschahen, eine wirkliche Fehlerquelle ausmacht. Ich möchte kaum behaupten, dass solche Wägungen eben so viel Vertrauen verdienen, als wenn sie bei günstigeren Umständen und von einem Beobachter geschehen wären, der nicht durch 15—20 Stunden lange unangesezte Aufmerksamkeit ermüdet war.

Zusammensetzung des Wassers.

Die trocknenden Körper.	Gew. d. luftleeren Kupferoxyd.	Gew. d. luftleeren Balloons mit reiner Kupfer.	Gew. d. Gefässe zum Auffangen d. Wassers.	Gew. d. Gefässe mit d. Wasser.	Verbrauch des Sauerstoffs.	Gewonnenes Wasser.	Reines Aeq. d. Wasserstoffes.	Corrigirtes Aeq. in Bezug auf die Säure. enth. Luft.
Schwefelsäure	391,985	978,906	480,807	495,684	13,179	14,827	1250,5	1249,6
—	344,548	324,186	488,227	511,132	20,362	22,905	1249,0	1248,0
—	316,671	296,175	439,711	462,764	20,495	23,053	1248,1	1247,2
Phosphorsäure	625,829	568,825	884,190	948,323	57,004	64,044	1250,6	1249,0
Bobwefelsäure	804,546	728,182	887,331	973,291	76,364	85,960	1256,2	1254,6
—	523,726	480,155	867,159	916,206	43,571	49,047	1256,3	1255,0
—	661,915	627,104	839,304	878,482	34,811	39,178	1254,6	1253,3
Phosphorsäure	612,625	566,738	824,624	876,244	45,887	51,623	1250,0	1249,0
—	904,642	844,612	822,660	890,246	60,031	67,586	1258,3	1255,1
Schwefelsäure	642,325	590,487	741,095	799,417	51,838	58,320	1250,4	1248,9
—	587,645	535,137	874,882	933,910	52,508	59,078	1251,2	1249,0
Phosphorsäure	673,280	613,492	931,487	998,700	99,789	67,282	1253,3	1250,8
—	680,855	598,765	682,274	752,273	62,090	69,299	1257,7	1254,8
Schwefelsäure	642,325	590,487	741,097	799,455	51,838	58,360	1258,1	1256,2
—	937,845	881,362	1064,762	1128,319	56,483	63,577	1255,8	1252,2
—	756,352	719,563	878,640	920,030	36,739	41,390	1250,6	1249,1
Phosphorsäure	754,162	720,000	887,817	926,275	34,162	38,458	1257,3	1255,1
—	759,762	727,632	888,662	924,827	32,133	36,175	1257,5	1254,7
—	747,652	716,225	877,862	912,539	30,227	34,677	1248,8	1248,0
						Mittel		
							1253,2	1251,5

Ich habe das Möglichste gethan, und indem ich alle Umstände meiner Versuche wiederhole, habe ich nur den Zweck, alle Chemiker in den Stand zu setzen, den Werth derselben zu beurtheilen, und alle möglichen Fehlerquellen, von welchen diese Operationen behaftet sein können, mitzutheilen.

Wenn man glaubte, dass diese Versuche abgekürzt werden könnten, so wird man sehen, dass dem nicht so ist, sobald man das Gesammte der Operationen, aus denen der Versuch besteht, übersieht.

1) Entwicklung von Wasserstoffgas im Apparate, um die Luft auszutreiben.

2) Wägung des luftleeren, mit Kupferoxyd gefüllten Ballons.

3) Wägung des Apparates zum Aufsammeln des Wassers.

4) Zusammenstellung des Apparates.

5) Reduktion.

6) Abkühlung des Ballons im Wasserstoffstrom.

7) Wägung des abgekühlten, von Wasserstoffgas freien Ballons.

8) Austreibung des Wasserstoffgases aus dem Apparate, welcher das Wasser enthält, mittelst eines trocknen Luftstromes.

9) Wägung der Apparate, welche das Wasser enthalten.

Dabei muss man bedenken, dass der Tag vorher gänzlich darauf verwandt wird, die trockne Luft über das erwärmte Kupferoxyd gehen zu lassen und alle Wägungen vorzubereiten.

In der That, man könnte diese Versuche abkürzen, indem man die Quantität Wasser, welche man durch jeden Versuch hervorbringen will, verminderte; aber ein besonderer Umstand bestimmt die Grenze, bis zu welchem Grade diese Verringerung erlaubt ist.

Von allen Analysen, die ein Chemiker sich vornehmen kann, ist die des Wassers diejenige, welche die größte Ungewissheit mit sich führt. In der That, 1 Th. Wasserstoff verbindet sich mit 8 Th. Sauerstoff, um Wasser zu bilden, und nichts würde so genau sein als die Analyse des Wassers, wenn man den Wasserstoff und das Wasser wägen könnte, welches aus seiner Verbrennung hervorgeht. Aber der Versuch ist in dieser Form nicht möglich. Wir sind genöthigt, das gebildete Wasser und den Sauerstoff zu wägen, welcher zu dessen Erzeugung gedient hat, und aus der Differenz das Gewicht des Wasserstoffes, welcher in die Verbindung eingegan-

gen ist, also kein Feiglich: erzeugt ein Irrthum von  $\frac{1}{40}$  im Gewichte des Wassers, oder von  $\frac{1}{800}$  im Gewichte des Sauerstoffes einen gleichen Fehler von  $\frac{1}{80}$  oder  $\frac{1}{60}$  im Gewichte des Wasserstoffes. Wenn nun die Fehler in gleiche Richtung begangen werden und sich vereinigen, so kann man Fehler erhalten, welche bis auf  $\frac{1}{40}$  steigen.

Man darf sich daher nicht wundern, wenn Berzelius und Dulong das Atomgewicht des Wasserstoffes nur bis auf  $\frac{1}{60}$  etwa genau bestimmt haben.

Das einzige Ueberraschende Merkwürdige ist, dass sie haben glauben können, dass diese Bestimmung eine Genauigkeit von ungefähr  $\frac{1}{1000}$  erreiche. Ich würde mich sehr glücklich schätzen, wenn die Zukunft beweisen könnte, dass die von mir angestellten Versuche das Atomgewicht des Wassers bis auf  $\frac{1}{600}$  ungefähr angeben; ich wünschte, bis auf  $\frac{1}{1000}$  zu kommen, aber ich vermochte es nicht und muss es Geschickteren überlassen, dahin zu gelangen. Es ist mir vorgekommen, dass in dem Masse, als ich das Gewicht des gebildeten Wassers und die Länge des Versuches vermehrte, verschiedene Veranlassungen zu Fehlern die Wägungen erschwert und ihre Genauigkeit verminderten.

Wie dem aber auch sei, das Atomgewicht des Wasserstoffes kann kaum unter 12,50 sein, wenn der Sauerstoff gleich 100 gesetzt wird.

Meine Versuche stellen es zwischen 12,50 und 12,56, und wenn sie auch vom philosophischen Standpunkte aus noch etwas zu wünschen übrig lassen, so reichen sie vollkommen für alle praktischen Zwecke aus.

Wenn der Chemiker das Wasser aus 1 Wasserstoff und 8 Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, so wird er niemals in seinen Versuchen oder Rechnungen einen Fehler begehen, da man gefunden hat, dass es enthält:

8 Sauerstoff auf	1 Wasserstoff,
80 —	10 —
800 —	100 —
8000 —	1000 od. 1003 —

Ich weiss nunmehr, welchen Veranlassungen zu Fehlern ich begegnete und welche Mittel man anwenden muss, um ihnen auszuweichen. Vielleicht werde ich eines Tages diese Untersuchung wieder aufnehmen, welche ich als eine der schwierigsten und wichtigsten der Naturphilosophie betrachte.

In der That, wenn die Moleküle der Elementarkörper alle Multiple des Moleküls des Wasserstoffes sind, wie es Prout annimmt, so kann Niemand voraussehen, zu welchen Folgerungen eine Beziehung dieser Art die Chemiker führen wird, so bald sie wohl erwiesen ist und man es wagen kann, ihr zu vertrauen.

Die Dichtigkeit des Wasserstoffes kann uns in dieser Hinsicht zu nichts weiter führen, als zu dem, was wir aus der Analyse des Wassers selbst ableiten können.

Berzelius sagt und ich haben gefunden, dass diese Dichtigkeit zwischen 0,0681 und 0,0686 steht, Zahlen, welche beträchtlich höher sind als die der Herren Berzelius und Dulong, welche, wie man weiss, zu 0,0687 oder 0,0688 angesommen werden.

Die durch die Herren Berzelius und Dulong gefundenen Dichtigkeitszahlen der Gase sind, mit Ausnahme des Stickstoffes, zu klein. Es ist wahrscheinlich, dass diess an einem Fehler in der Messung der Temperatur der Gase und in der zufälligen Verunreinigung der gewogenen Gase mit Luft liegt.

Wenn man die Dichtigkeit des Wasserstoffes bis auf die vierte Decimale bestimmen könnte, so würde diese Bestimmung von einer grossen Wichtigkeit in der Frage, die uns beschäftigt, sein, aber es bedürfte, um dahin zu gelangen, einer grossen Menge von Wägungen, und bis jetzt haben wir deren nur fünf ausführen können. Später werden wir den dabei befolgten Gang und das Mittel von den Resultaten, welche wir erlangt haben, bekannt machen. Gegenwärtig lassen die Bestimmung der Atomgewichte von Berzelius und seine Synthese des Wassers insbesondere, die von Prout erhobene Frage unentschieden. Ich weiss wohl, dass in England vor einigen Jahren Hr. Turner untersucht hat, ob die Atomgewichte des Hrn. Berzelius der Erfahrung mehr entsprächen als die, welche die Ansichten des Dr. Prout verlangten, und dass er seine Untersuchung damit geschlossen hat, dass er den Tabellen des Hrn. Berzelius beistimmte, aber ich muss hinzufügen, dass Hr. Turner Methoden in Anwendung brachte, welche nicht hinreichten, um die Frage zu entscheiden.

Ich kann aus meinen eigenen Untersuchungen schliessen, dass, das Atomgewicht eines Moleküls Wasserstoff gleich 1 gesetzt, das des Kohlenstoffes 6, das des Stickstoffes 7, das des Sauerstoffes 8 ist.

Diese Verhältnisse können nur sehr unbedeutende Fehler enthalten. Um ihre Genauigkeit darzutun, oder um die anderen Atomgewichte zu controlliren, muss man das Feld, welches durch die neue Analyse der Kohlensäure geöffnet worden ist, betreten, d. h. Analysen oder Synthesen in einem grossen Massstabe mit sehr einfachen Reactionen zwischen sehr reinen Körpern ausführen.

Hierbei will ich noch als Beispiel die Analyse eines italienischen Kalkspathes geben. Dieser war durch Hrn. Eugène Robert gesammelt, der ihn meiner Untersuchung opferte.

Nach einer Analyse von 30 Gr. enthält er:

kohlensauren Kalk	29,991	9997,0
Kieselerde	0,004	1,3
Eisenoxyd	0,005	1,7
Magnesia	Spur	Spur
Manganoxyd	Spur	Spur
	<hr/>	<hr/>
	30,000	10000,0.

Dem Glühen unterworfen, bis sein Gewicht nicht mehr abnahm, gab dieser Kalkspath in 3 Versuchen folgende Resultate, auf den luftleeren Raum zurückgeführt:

Gew. des Kalkspathes.	Gew. d. Kalkes.	Kalk in p.C.
49,916	28,016	56,12
50,497	28,305	56,04
64,508	36,167	56,06.

Wenn diese sehr einfachen und sehr leicht zu wiederholenden Versuche durch neue Untersuchungen bestätigt werden, so muss man schliessen, dass das Aequivalent des Calciums genau gleich ist dem zwanzigfachen des Wasserstoffes.

Ich habe angeführt und wiederhole es nochmals, dass alle Atomgewichte einer genauen Revision bedürfen, dass, ohne die Ansicht des Dr. Prout anzunehmen oder zu verwerfen, ich gezwungen bin, einzugestehen, dass sie im Allgemeinen mit meinen Versuchen übereinkommt, und dass dem zufolge hier ein sehr fruchtbares Feld zur Untersuchung offen ist, bis man wird glauben können, dass eine weitere Bestimmung unnütz sei.

Seit langer Zeit mit Arbeiten anderer Art beschäftigt, habe ich diese neue Richtung nicht verfolgen können, aber ich habe Hoffnung, dass dieses Feld nicht mehr lange Zeit unbebaut bleiben und dass es seine Früchte tragen wird.

## XCIV.

*Ueber die Atomgewichte des Wasserstoffes  
und des Calciums.*

Von

O. L. ERDMANN und R. F. MARCHAND.

In der Absicht, uns so viel als möglich durch eigene Versuche von der Zuverlässigkeit der allen chemischen Rechnungen gegenwärtig zu Grunde gelegten Atomgewichtsbestimmungen zu überzeugen, haben wir, bereits ehe die in der Abhandlung des Hrn. Dumas über die Zusammensetzung des Wassers enthaltenen Resultate veröffentlicht worden waren, am Schlusse des vorigen und Anfange des laufenden Jahres eine ähnliche Untersuchung ausgeführt. Da uns indessen bekannt war, dass Hr. Dumas sich mit demselben Gegenstande beschäftige, so hielten wir uns verpflichtet, unsere Resultate bis nach dem Erscheinen seiner Arbeit zurückzubehalten, was wir um so eher thun konnten, als eine für die praktischen Zwecke irgend erhebliche Aenderung der für den Wasserstoff angenommenen Zahl aus unseren Versuchen nicht hervorging. Wir theilen dieselben gegenwärtig als eine Bestätigung der von Hrn. Dumas erhaltenen Resultate mit. In der That sind wir so glücklich gewesen, ungeachtet unser Verfahren vielleicht weniger schwierig in seiner Ausführung war, als das des französischen Chemikers, in den Resultaten so nahe als möglich mit ihm zusammenzutreffen. Ohne behaupten zu wollen, dass irgend eine der von Hrn. Dumas hervorgehobenen Vorsichtsregeln überflüssig gewesen sei, schöpfen wir aus dieser Uebereinstimmung zwischen seinen Resultaten mit den unsrigen die beruhigende Gewissheit, dass die Umgehung einiger der Schwierigkeiten, welchen Hr. Dumas begegnete, auf die Richtigkeit unserer Zahlen keinen nachtheiligen Einfluss ausgeübt haben kann. Wir müssen diess um so mehr hervorheben, als einige Aeusserungen des Hrn. Dumas zu der Ansicht führen könnten, als ob die Mittel, deren sich die Chemiker bisher bedienten; um Gase zu trocknen u. s. w., und deren Zuverlässigkeit man vollkommen vertrauen zu können glaubte, für genaue Bestimmungen nicht mehr ausreichend wären. Wir können diesen Befürchtungen nicht durchaus beistimmen, und in der That



bedarf es nur eines vergleichenden Blickes auf die Zahlen, welche früher Berzelius erhalten hat, mit den gegenwärtig festgestellten, um sich zu überzeugen, dass das einfache bisherige Verfahren, ausgeführt von der Hand des unübertroffenen Meisters, Resultate liefern konnte, deren Mittel eben so genau mit den neuesten Versuchen übereinstimmt als diese letzteren unter einander.

Wir schlossen an die Mittheilung unserer Versuche über die Zusammensetzung des Wassers die Resultate an, welche wir bei der Zersetzung des kohlensauren Kalkes erhalten haben. Auch diese stimmen vollkommen mit den von Hrn. Dumas erhaltenen überein. Unsere Analysen des kohlensauren Kalkes wurden zum Theil schon vor längerer Zeit zu dem Zwecke angestellt, das Atomgewicht des Kohlenstoffes daraus abzuleiten. In der Voraussetzung, dass das angenommene Atomgewicht der Kalkerde mit völliger Zuverlässigkeit bestimmt sei, suchten wir die Ursache der Abweichungen unserer Resultate von den berechneten Zahlen in einem Fehler der Methode. Wir legten deshalb die erhaltenen Zahlen, welche mit dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffes und dem bisher angenommenen des Kalkes durchaus nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren, bei Seite und erwähnten unserer Versuche in unserer Abhandlung über das Atomgewicht des Kohlenstoffes \*) nur beiläufig. Seitdem haben wir die Arbeit wieder aufgenommen und sind durch die Uebereinstimmung der erhaltenen Zahlen unter einander zu der Ueberzeugung gekommen, dass die scheinbare Unvereinbarkeit derselben mit dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffes vielmehr ihren Grund in dem nicht ganz richtig bestimmten Atomgewichte des Calciums hatte.

Diese Untersuchungen sind für uns der Ausgangspunkt einer ausführlicheren Arbeit über die Atomgewichte einiger der wichtigsten einfachen Körper geworden, deren Resultate wir später mitzuthellen gedenken.

### 1) Wasserstoff.

Wir suchten die Zusammensetzung des Wassers auf dieselbe Weise zu ermitteln wie früher Berzelius und gegen-

\*) Dies. Journ. XXXI. 161.

würdig im Rechen, indem wir eine gewogene Menge Kupferoxyd im Wasserstoffgasstrome gähneten und das gebildete Wasser dem Gewichte nach bestimmten. Das Gewicht desselben, verglichen mit dem Gewichtsverluste, welchen das Kupferoxyd bei der Reduction erlitten hat, gibt die Menge des im Wasser enthaltenen Wasserstoffes.

Das Wasserstoffgas wurde aus Zink, Schwefelsäure und Wasser entwickelt. Das angewandte Zink war aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck als chemisch rein bezogen und enthielt nur etwas Blei und Zinn, mit sehr geringen Spuren von Eisen und Kohle, war aber von Arsenik und Schwefel frei. Die Schwefelsäure war bis auf Spuren von Eisen vollkommen rein; das Wasser wurde vor dem Einfüllen in den Ballon durch Kochen luftleer gemacht. Als Entwicklungsgefäß diente ein gläserner, mit Sicherheitsrohr und Entwicklungsrohr versehener Schwefelsäureballon.

Das aus dem Entwicklungsrohre tretende Gas wurde zunächst durch eine Reihe von Woulf'schen Flaschen geleitet, von denen die erste concentrirte Kalilauge, die zweite eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die dritte concentrirte Schwefelsäure enthielt, um das Gas von etwa vorhandenen Spuren von Arsenik- oder Schwefelwasserstoffgas, so wie von dem grössten Theile des darin enthaltenen Wasserdampfes zu befreien. Aus der dritten Flasche trat das Gas zuerst in eine weite, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und aus dieser in eine mit einem Hahne versehene dreischenklige metallene Röhre, wie wir dieselbe bei den Stickstoffbestimmungen anwenden\*).



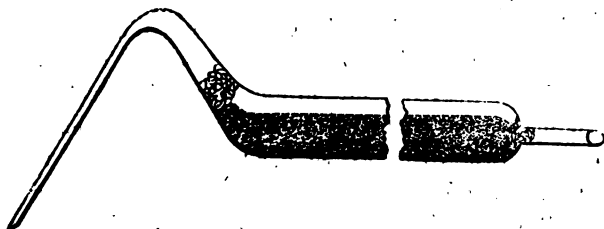
Der zur Seite austretende Schenkel war durch ein Kautschukrohr mit einem 30 Zoll langen, niederwärts gehenden und in Quecksilber eintauchenden Glasrohre versehen, so dass das Gas nach Verschluss des Hahnes durch das Quecksilber

austraten musste, während es, so lange der Hahn offen stand, durch das offene Hauptrohr entwich.

Aus diesem gelangte das bereits angetrocknete Gas in eine 3 Fuss lange, weite, U-förmig gebogene und mit Stücken und grobem Pulver von geschmolzenem Aetkalk gefüllte Röhre, durch welche es, auch bei raschem Gange der Entwicklung, vollkommen trocken heraustrat, wie wir uns durch directe Versuche mit vorgelegten gewogenen Chlorcalciumröhren überzeugt haben.

Aus der Kaliröhre gelangte das Gas in den zur Reduction des Kupferoxyds bestimmten Apparat.

Zur Aufnahme des Kupferoxyds dienten uns  $3\frac{1}{2}$  Fuss lange,  $1-1\frac{1}{2}$  Zoll weite Glasröhren, welche an dem einen Ende, das dem Wasserstoffentwicklungsapparate zugekehrt war, in Hälse ausliefen, eben weit genug, um das Kupferoxyd einzufüllen, während an dem andern enge, in Form eines Schwannenhalses gebogene und zur Spitze ausgezogene Röhren angelöthet waren, die zur Ableitung des gebildeten Wassers dienten.



Die Reductionsröhren wurden, vor der Anwendung, mittelst der Luftpumpe angetrocknet, mit trockener Luft gefüllt und bei bestimmter Temperatur gewogen.

Das angewandte Kupferoxyd war theils durch Glühen von salpetersaurem Salze erhalten, theils wurde künstlicher Kupferglühspan benutzt, welcher einen Antheil Kupferoxydul enthielt und dessen spec. Gewicht 6,04 war.

Bei Füllung der Röhren wurde zuerst in das vordere, mit der Spitze versehene Ende ein Wickel von feinen Kupferspänen eingeschoben, um das Hineinfallen von Kupferoxyd in den gebogenen Hals zu verhindern, sodann das Oxyd eingefüllt und so weit durch Aufklopfen zusammengerüttelt, dass das Gas frei über das Oxyd hinstreichen konnte. Die gefüllte Röhre wurde in eine aus starkem Messingblech zusammengebogene

und mit Magnesia ausgefüllte Röhre gelegt, so dass das Glas durchaus nicht mit der Asche und den Kohlen in Berührung kommen konnte. Sie wurde an dem einen Ende mit einer langen Röhre voll Aetzkalkstücken verbunden und sodann zum gelinden Glühen erhitzt, während mittelst einer am anderen Ende angebrachten Hand-Luftpumpe Luft durch die Röhre gezogen wurde. In einigen Fällen wurde der Luftstrom durch ein Gasometer hervorgebracht. Die ausgeglühete und im trockenen Luftstrome erkaltete Röhre wurde bei derselben Temperatur wie die leere Röhre gewogen, um die Menge des angewandten Kupferoxyds zu erfahren.

An den Hals der gewogenen und in die Messingröhre und den Ofen zurückgebrachten Röhre wurde der zur Aufsammlung des Wassers bestimmte Apparat angelegt, welcher aus einem zweihalsigen Kolben von dünnem Glase und zwei damit durch Kautschukröhren in Verbindung gesetzten Chlorcalciumröhren bestand. Die erste, unmittelbar an den Kolben befestigte, war mit einer ebenfalls mit Chlorcalciumstücken gefüllten Kugel versehen. Das zweite Chlorcalciumrohr zeigte, als es für sich allein vor und nach dem Versuche gewogen wurde, keine Gewichtsveränderung. Mit dieser zweiten Chlorcalciumröhre stand ein Rohr in Verbindung, das mit Kalkstücken gefüllt war, um den Einfluss der äussern Luft abzuhalten, und an dieses war endlich eine Handluftpumpe befestigt. Durch ein am unteren Theile derselben angebrachtes horizontales Rohr, das mit einem abwärts gehenden und in Quecksilber getauchten Rohre in Verbindung stand, konnte das Gas bei offen stehendem Hahne entweichen, während man nach Verschliessung desselben und Absperrung des zweiten, hinter der Reductionsröhre befindlichen Hahnes den Apparat auspumpen konnte.

Diess war im Allgemeinen die Einrichtung des Apparates bei unseren ersten 3 Versuchen, von der wir jedoch bei den späteren etwas abwichen. So brachten wir, um den nachtheiligen Einfluss der kleinen Sauerstoffmenge zu beseitigen, welche in der angewandten, allmählig nachgefüllten Schwefelsäure aufgelöst sein konnte, in den letzten 5 Versuchen zwischen den Woulf'schen Flaschen und der Chlorcalciumröhre eine mit feinertheiltem Kupfer gefüllte Röhre an, die während der ganzen Dauer des Versuches im Glühen erhalten wurde. In der That

scheint diese Vorsichtsmaassregel auf die Genauigkeit dieser späteren Versuche einen günstigen Einfluss ausgeübt zu haben.

Ferner wurden die mit Kupferoxyd gefüllten Röhren in einigen Fällen, nachdem sie an der einen Seite mit einem kleinen Hahne versehen, an der andern abgeschmolzen worden waren, luftleer gemacht und luftleer gewogen. Auf gleiche Weise erfolgte die Wägung nach der Reduction. Bei den ersten 4 Versuchen, in welchen diess nicht geschah, haben wir die Anbringung einer kleinen Correction nöthig gefunden, in Bezug auf die ungleiche Verdichtung, welche die atmosphärische Luft im Kupferoxyd und im feinertheilten metallischen Kupfer erleidet. Die Thatsachen, welche dieser Correction zu Grunde liegen, sind folgende.

Eine Röhre von bekanntem Rauminhalte wurde mit Kupferglühspan oder dem daraus reducirten Kupfer gefüllt, gewogen und aus dem gefundenen Gewichte, verglichen mit dem spec. Gew. des Oxyds (6,10) oder des Metalles (8,94), das Volumen der noch in der Röhre vorhandenen Luft gefunden. Darauf wurde durch die Röhre 12—15 Stunden lang ein Strom von chemisch reiner Kohlensäure geleitet und das hindurchgehende Gas über ausgekochtem Quecksilber und ausgekochter Kalilauge aufgefangen, wobei die Kalilauge die Kohlensäure aufnahm, während die ausgetriebene atmosphärische Luft übrig blieb. Im Mittel aus drei unter einander allerdings nicht ganz genau übereinstimmenden Versuchen ergab sich, dass 100 Gr. Kupferoxyd (Glühspan) 5,5 Cb. C. Luft, 100 Gr. reducirtes Kupfer dagegen 18,0 Cb. C. Luft condensirt enthalten. Barometer- und Thermometerstand blieben bei diesen Versuchen unbeachtet, da dieselben ihrer Natur nach ein sehr genaues Resultat nicht wohl geben konnten. Indessen glaubten wir, die auf die angegebenen Zahlen gegründete Correction einer gänzlichen Vernachlässigung der aufgefundenen Fehlerquelle vorziehen zu müssen.

Zu den Wägungen diente uns bei den Versuchen im grössten Maassstabe, wobei die zu bestimmenden Lasten auf mehr als 700 Gr. stiegen, eine vom Mechanikus Hoffmann für das Leipziger Laboratorium gefertigte Wage, welche bei 2 Kilogr. Belastung noch mit Sicherheit 1 Mgr. angiebt. Zu den übrigen, mit kleineren Mengen ausgeführten Versuchen brauchten wir eine Wage von Oertling in Berlin, welche die gleiche

Empfindlichkeit bei 300 Gr. Belastung zeigt. Die für die Wägung ziemlich unbequeme Form unserer Reductionsröhren machte natürlich eine besondere Construction der Behältnisse für die Wagen nöthig, führte aber sonst keine weiteren Schwierigkeiten herbei. Die Luft in den Behältern der Wagen wurde durch grosse, mit Aetzkalk und geglühter Pottasche gefüllte Schalen trocken erhalten. Die Wägungen geschahen bei 12—15°, und die Apparate wurden vor der Wägung so lange im trocknen Raume gelassen, bis sich mit Sicherheit annehmen liess, dass sie die Temperatur der Wage angenommen haben würden.

Die gefundenen Gewichte des Wassers, des Kupferoxyds und des reducirten Kupfers wurden, so weit es nöthig war, d. h. in sofern die Wägung nicht in den ausgepumpten Röhren geschehen war, auf den luftleeren Raum reducirt.

Ueber das Verfahren bei der Ausführung der Versuche wird es nach dieser Beschreibung des Apparates nur weniger Worte bedürfen.

Nachdem der zur Entwicklung des Wasserstoffgases bestimmte Ballon mit ausgekochtem Wasser vollgefüllt und das Zink nebst einer Portion Säure eingebracht worden war, wurde der Kork aufgesetzt und verkittet und die Ableitungsröhre verschlossen, so dass ein Theil der Flüssigkeit durch das Sicherheitsrohr entweichen musste. Darauf wurde das Entwicklungsgefäss mit dem übrigen Apparate in Communication gesetzt und mehrere Stunden lang Wasserstoffgas durch den Apparat strömen gelassen, um alle atmosphärische Luft aus demselben zu vertreiben. Um diesen Zweck noch sicherer zu erreichen und die im Kupferoxyd condensirte Luft vollständig zu entfernen, wurde von Zeit zu Zeit der zwischen dem Entwicklungsapparate und der Reductionsröhre angebrachte Hahn geschlossen und der Apparat ausgepumpt. Nach vollständiger Anfüllung des Apparates mit Wasserstoffgas wurde die Reductionsröhre durch Umgebung mit glühenden Kohlen zum gelinden Glühen erhitzt, worauf die Wasserbildung erfolgte. Um die Röhren nicht zu gefährden und eine Erweichung oder ein Anhaften derselben an die Umgebung zu verhüten, wurde die Erhitzung auch gegen Ende der Reduction nicht beträchtlich gesteigert. Sobald die Wasserbildung aufhörte, was bei unseren grössten Versuchen schon nach 5—6 Stunden der Fall war, wurden die

Kohlen entfernt und der Apparat erkalten gelassen, indem fortwährend Wasserstoffgas durch denselben strömte. Nach dem Erkalten wurde die Verbindung zwischen den zur Austrocknung des Gases bestimmten Röhren und dem Entwicklungsapparate gelöst und langsam atmosphärische Luft mittelst der am Ende befindlichen Luftpumpe durch den Apparat gezogen, darauf der Hahn geschlossen, der Apparat ausgepumpt, aufs Neue mit trockner Luft gefüllt und so abwechselnd fortgeföhren, bis alles darin enthaltene Wasserstoffgas verdrängt sein musste.

Zuletzt wurde die Spitze der Reductionsröhre abgeschmolzen und nach Beobachtung der schon angeführten Vorsichtsmaassregeln zur Wägung geschritten.

Die Reinheit des von uns angewandten Wasserstoffgases ergab sich daraus, dass die in den Woulfschen Flaschen enthaltenen, zur Reinigung des Gases bestimmten Reagentien durchaus keine sichtbare Veränderung erlitten, dass namentlich keine Trübung der Chlorquecksilberlösung eintrat. Indessen besass das Gas doch in dem Zustande, wie es sich aus der Flüssigkeit entwickelte, einen schwachen Geruch. Dagegen strömte es aus den zur Reinigung bestimmten Apparaten vollkommen geruchlos aus. Zum Ueberflusse wurde endlich das erhaltene Wasser der sorgfältigsten Prüfung unterworfen. Es fand sich vollkommen rein, namentlich frei von Kohlensäure, so dass es durch Barytwasser nicht im mindesten getrübt wurde.

Bei den einzelnen Versuchen, deren wir acht anstellten, wobei ungefähr 500 Gr. Wasser gebildet wurden, erhielten wir folgende Resultate.

I. Die Röhre, welche mit dem der Reduction unterworfenen Kupferoxyd und später mit metallischem Kupfer gefüllt war, wurde nicht luftleer gewogen, daher die Correction auf den luftleeren Raum und die wegen der condensirten atmosphärischen Luft hier in Anwendung kommen mussten. Das angewandte Oxyd war Kupferglühspan.

Gewicht des angewandten Kupferoxyds	385,942 Gr.
— desselben nach der Reduction	330,080 —
— des erhaltenen Wassers	62,899 —

Nach den Correctionen berechnet:

Gebildetes Wasser	62,980 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff	55,950 —
Zusammensetzung des Wassers	88,836 O, 11,163 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,565.

II. Die Details bei der Ausführung des zweiten Versuches waren dieselben wie bei dem ersten Versuche.

Gew. des angewandten Kupferoxyds	591,270 Gr.
— desselben nach der Reduction	506,482 —
— des erhaltenen Wassers	95,488 —

Nach der Correction berechnet:

Gebildetes Wasser	95,612 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff	84,924 —
Zusammensetzung des Wassers	88,821 O, 11,178 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,585.

III. Nach demselben Verfahren ausgeführt wie I und II, jedoch war hierbei Kupferoxyd, aus dem salpetersauren Salze erhalten, benutzt.

Gew. des angewandten Kupferoxyds	428,333 Gr
— desselben nach der Reduction	344,423 —
— des gebildeten Wassers	94,401 —

Nach den Correctionen berechnet:

Gew. des gebildeten Wassers	94,523 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff	84,007 —
Zusammensetzung des Wassers	88,874 O, 11,126 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,518.

IV. Nach dem vorbergehenden Verfahren, mit der Abänderung, dass das Wasserstoffgas vor dem Eintreten in die Trockenapparate über glühendes Kupfer geleitet wurde. Das Kupferoxyd war Kupferglühspan.

Gew. des angewandten Kupferoxyds	206,708 Gr.
— desselben nach der Reduction	175,294 —
— des gebildeten Wassers	35,356 —

Nach der Correction berechnet, giebt diess:

Gew. des erzeugten Wassers	35,401 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff	31,461 —
Zusammensetzung des Wassers	88,868 O, 11,132 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,526.

V. Bei diesem und den folgenden Versuchen wurden die



Wägungen im luftleeren Raume vorgenommen. Das Wasserstoffgas wurde über glühendes Kupfer geleitet.

Differenz der Wägung des mit Kupferoxyd und des mit Kupfer gefüllten Apparates, oder die Menge des im Wasser enthalte- nen Sauerstoffes	37,034 Gr.
Gew. des gebildeten Wassers	41,610 —
auf den luftleeren Raum reducirt	41,664 —
Zusammensetzung des Wassers	88,887 O, 11,113 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,502.

VI. Dem vorigen Versuche ganz gleich.

Gew. des gelieferten Sauerstoffes	39,195 Gr.
— des gebildeten Wassers	44,032 —
auf den luftleeren Raum reducirt	44,089 —
Zusammensetzung des Wassers	88,898 O, 11,102 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,487.

VII. Verfahren wie in den Versuchen V und VI.

Gew. des gelieferten Sauerstoffes	47,321 Gr.
— des gebildeten Wassers	53,163 —
reducirt auf den luftleeren Raum	53,232 —
Zusammensetzung des Wassers	88,895 O, 11,105 H.
Aeq. des Wasserstoffes	12,491.

VIII. Verfahren wie in den drei vorhergehenden Versuchen.

Gew. des gelieferten Sauerstoffes	49,460 Gr.
— des erzeugten Wassers	55,564 —
auf den luftleeren Raum reducirt	55,636 —
Zusammensetzung des Wassers	88,899 O, 11,101 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,487.

Das arithmetische Mittel aus diesen 8 Versuchen giebt für das Aequivalent des Wasserstoffes 12,520, das des Wassers 112,520. Theilen wir aber die Versuche in zwei Reihen, von denen eine die ersten vier Versuche, eine zweite die letzten vier umfasst, bei welchen die Wägungen des Kupferoxyds und des reducirtten Kupfers im luftleeren Raume angestellt und welche überhaupt nach einer etwas veränderten Methode ausgeführt wurden, so erhalten wir für jene die Mittelzahl 12,548, für diese 12,492. Berechnen wir daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate das wahrscheinliche Aequivalent des Wassers, so erhalten wir aus Reihe 1, nach dem mittlern Fehler

der einzelnen Beobachtungen 0,03239 ( $E_2$ ), dem wahrscheinlichen Fehler derselben 0,02184 ( $r$ ), mit seiner wahrscheinlichen Unsicherheit zwischen 0,01664 und 0,02704 und dem wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels 0,01092, die Zahl 112,548  $\pm$  0,041.

Reihe 2 dagegen giebt  $E_2 = 0,00849$ ,  $r = 0,00476$ . Der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels = 0,00238, mit der wahrscheinlichen Unsicherheit zwischen 0,0059 und 0,0037. Aeq. des Wassers = 112,492  $\pm$  0,0024.

Ziehen wir die von Dumas gefundenen Zahlen gleichfalls mit in unsere Berechnung, so erhalten wir aus ihnen das arithmetische Mittel 112,515,  $E_2 = 0,0308$ ,  $r = 0,02078$ , mit der wahrscheinlichen Unsicherheit zwischen 0,0230 und 0,0186. Aeq. des Wassers = 112,515  $\pm$  0,0050.

Die einzelnen Aequivalente sind also:

$$112,548 \pm 0,0109, \quad r = 0,0218$$

$$112,492 \pm 0,0024, \quad r = 0,0048$$

$$112,515 \pm 0,0050, \quad r = 0,0208.$$

Das wahrscheinlichste Aequivalent, welches aus diesen Zahlen resultirt, ist 112,498, mit der wahrscheinlichen Unsicherheit  $\pm$  0,002.

Ziehen wir dagegen aus allen unmittelbar gefundenen Zahlen das richtige arithmetische Mittel

$$\frac{4. 112,5485 + 4. 112,4918 + 19. 112,515}{4 + 4 + 19},$$

so erhalten wir 112,516, mit dem wahrscheinl. Fehler 0,004. Berechnen wir nach der wahrscheinlichen Zahl 112,498 die Zusammensetzung des Wassers, so erhalten wir das Verhältniss des Sauerstoffes zum Wasserstoffe = 8,00000 : 0,99984, und das des Wasserstoffes zum Sauerstoffe = 1 : 8,0012, in 100 Theilen 88,8903 : 11,1097. In der Natur der Versuche liegen nun aber Veranlassungen zu Fehlern, welche die erhaltenen Wassermengen nicht bis auf die Grenzen des wahrscheinlichen Fehlers 0,002 zu bestimmen erlauben, wir stehen daher nicht an, das einfache Verhältniss von 1 : 8 als das richtige anzunehmen und die geringe Abweichung der gefundenen Resultate von demselben den Fehlern der Versuche zuzuschreiben. Dieses Verhältniss von 1 : 8 als das rich-

tige angenommen, wird die Zahl für das Aequivalent des Wasserstoffes 12,50, sein Atomgewicht 6,25.

## 2) Calcium.

Wir haben bereits die Veranlassung angegeben, welche uns auf eine Untersuchung über die Zusammensetzung des kohlen-sauren Kalkes führte. Durch vorsichtige Zersetzung des kohlen-sauren Kalkes in der Glühhitze hofften wir das richtige Verhältniss zwischen Kohlensäure und Kalk ermitteln und, von dem bekannten Atomgewichte des Kalkes ausgehend, das Atomgewicht der Kohlensäure controliren zu können. Unter-dessen ist die Zusammensetzung der Kohlensäure durch directe Versuche genau ermittelt worden, und wir können die Zusam-mensetzung des kohlen-sauren Kalkes nunmehr, umgekehrt, aus-gehend von dem berichtigten Atomgewichte der Kohlensäure, als ein Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes der Basis und ihres Radicals, des Calciums, benutzen.

Unsere ersten Analysen wurden mit sehr reinen Stücken von isländischem Doppelspath angestellt. Derselbe wurde auf's Feinste gepulvert und bei 140—150° getrocknet. Das getrock-nete und gewogene Mineral wurde in einem Platintiegel über der Lampe einem mehrstündigen Glühen ausgesetzt, bis drei auf einander folgende Wägungen nicht mehr differirten. Darauf brachten wir den nach der letzten Wägung nochmals zum Roth-glühen erhitzten Tiegel, noch glühend und mit einem gut schlies-senden Deckel bedeckt, in einen Kasten, in welchem sich eine grosse Menge kaustischen Kalkes befand. Nachdem er darin erkaltet war, wurde er nochmals gewogen, was sehr schleu-nig ausgeführt werden konnte, da das Gewicht schon sehr nahe bekannt war. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen vollständig überein-stimmten. Im Wagekasten selbst befanden sich zwei Glaskäs-ten, mit Schwefelsäure und Kalk angefüllt.

4,12225 Gr. isländischer Kalkspath hinterliessen 2,3125 Gr. kaustischen Kalk. Diess beträgt 56,09 p.C.

4,54225 Gr. desselben Minerals hinterliessen 2,5495 Gr. kaustischen Kalk, oder 56,18 p.C.

Nehmen wir das Atomgewicht des Kalkes zu 356,019 an und das der Kohlensäure zu 275, so würden wir in der

Verbindung beider Körper 56,42 p.C. Kalkerde und 43,58 p.C. Kohlensäure haben. Diese Zahlen weichen von den gefundenen ausserordentlich ab. Sie geben, wenn man die Zahl 275 für die Kohlensäure annimmt, für das Atomgewicht der Kalkerde die Werthe 351,2 und 352,8. Die Ursache dieser Differenz, welche sich bei mehreren Versuchen wiederholte, glaubten wir in der Beschaffenheit des Minerals suchen zu müssen. Dieses fand sich in der That selbst bei Anwendung der schönsten Exemplare nicht durchaus rein. Die genaue Analyse eines völlig farblosen durchsichtigen isländischen Doppelspathes lieferte folgende Resultate:

25,000 Gr. gaben:

0,0035 Gr. Kieselerde,  
 0,0050 — Eisenoxyd,  
 0,0012 — Mangan, Talkerde

und vielleicht etwas Alkali. Chlor, Fluor und Schwefelsäure konnten nicht entdeckt werden. 100,000 Th. des Minerals enthielten hiernach:

99,961 kohlen-sauren Kalk,  
 0,014 Kieselerde,  
 0,020 Eisenoxyd,  
 0,005 Mangan, Magnesia u. s. w.

100,000.

Wir wollen hier noch einige Versuche anführen, in welchen wir sehr schöne Proben von isländischem Doppelspath in schwefelsauren Kalk verwandelten, obwohl auch sie wegen der angegebenen Unreinheit des kohlen-sauren Kalkes kein vollkommen genaues Resultat liefern konnten.

Der getrocknete feingepulverte Kalkspath wurde in einen mit gut schliessendem Deckel versehenen Platintiegel gebracht, in welchen ein kleiner, zugleich tarirter Tiegel gesetzt war; letzterer wurde nach der Wägung der Kalkerde mit Schwefelsäure angefüllt und, während der Deckel fest aufgedrückt war, durch allmähliges Neigen von der Schwefelsäure entleert. Diese floss langsam auf den Kalkspath und trieb die Kohlensäure aus. Der Ueberschuss wurde durch langsam steigende, aber später sehr heftige Glühhitze verjagt, was durch kleine Stückchen von kohlen-saurem Ammoniak, die in den kleinen Tie-

gel gelegt wurden, sehr beschleunigt werden konnte. Bei diesen Versuchen gaben:

2,370 Gr. Kalkspath	3,225 Gr. $\text{S}\ddot{\text{C}}\text{a}$ ,	100 Th. $\ddot{\text{C}}\text{C}\text{a} = 136,07$	$\text{S}\ddot{\text{C}}\text{a}$ .
4,796 — —	6,5255 — —	— — = 136,06	—
3,065 — —	4,1690 — —	— — = 136,02	—
5,446 — —	7,4100 — —	— — = 136,06	—
		Mittel	136,05 —

Nimmt man das Atomgewicht des Schwefels zu 201,16, das des Kalkes zu 356,01 an, so erhält man aus diesen Versuchen für die Zusammensetzung des kohlen-sauren Kalkes Zahlen, welche sich mit den aufgefundenen nicht vereinigen lassen.

Zu einer dritten Reihe von Versuchen über die Zersetzung des kohlen-sauren Kalkes in der Glühhitze, welche uns das sicherste Mittel schien, das Atomgewicht des Kalkes festzustellen, benutzten wir nicht mehr den natürlichen kohlen-sauren Kalk, sondern künstlich dargestellten, der durch Fällung von chemisch reinem, sehr schön krystallisirtem Chlorcalcium mittelst kohlen-sauren Ammoniaks bereitet worden war. Der sehr lange mit kochendem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde bei 160—180° so lange getrocknet, bis drei auf einander folgende Wägungen keine Differenzen mehr zeigten. Vor jeder Wägung liessen wir den Tiegel unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten.

Der genau tarirte Tiegel, mit der gewogenen Quantität kohlen-sauren Kalkes angefüllt, wurde in einen grössern, mit übergreifendem Deckel versehenen Platintiegel, und dieser endlich in einen etwas grössern Chamottetiegel, der gleichfalls gut bedeckt war, gebracht. Die Tiegel wurden in einem sehr gut ziehenden Ofen  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang der heftigsten Glühhitze ausgesetzt, darauf noch völlig glühend herausgenommen und beide Platintiegel sogleich in den schon erwähnten Kalkkasten gebracht, wo sie in einer wasser- und kohlen-säurefreien Atmosphäre völlig erkalteten, worauf der kleine, die gebrannte Kalkerde enthaltende Tiegel schnell gewogen wurde.

Nach beendeter Wägung wurde die Kalkerde, welche die Form des Tiegels beibehalten hatte, indessen ziemlich stark zusammengesenkt war, herausgenommen, was sehr leicht geschah, der Tiegel selbst sehr sorgfältig von den anhängenden Kalkstäubchen gereinigt und wiederum tarirt. Diese

Versicht war sehr nothwendig, denn fast nach einem jeden Versuche hatte sich die Tara ein wenig geändert, wenn gleich meist um so geringe Grössen, dass sie auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss haben konnten.

Ein geringer unvermeidlicher Fehler dieser Methode lag darin, dass nach dem Glühen die Atmosphäre in den Platintiegeln zum Theil aus Kohlensäure bestand, welche von der kaustischen Kalkerde wieder absorhirt werden musste, daher das Gewicht der zurückgebliebenen Kalkerde nothwendig etwas zu hoch ausfiel. Indessen war der leere Raum, welcher sich in beiden Tiegeln befand, so unbedeutend, dass der daraus entstehende Fehler kaum einen merklichen Einfluss auf das Resultat haben konnte. Der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln betrug höchstens 1 Cb. C., welcher bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 2 Mgr. Kohlensäure fassen würde; da aber die Temperatur, bei welcher die Tiegel in den Kalkkasten gebracht wurden, fast noch Weissglühhitze war, so möchte wohl kaum ein halbes Mgr. Kohlensäure sich in dieser Atmosphäre befunden haben. Leichter wäre ein Fehler im entgegengesetzten Sinne denkbar; es könnte nämlich durch die sich entwickelnde Kohlensäure mechanisch etwas von der festen Substanz fortgerissen und dadurch ein zu bedeutender Gewichtsverlust herbeigeführt werden. Wenn der pulverförmige kohlensaure Kalk sehr fest in den Tiegel eingestampft wird, kann ein solcher Umstand wohl eintreten, und wenn er auch nur von wenig Einfluss ist, so macht er sich doch alsbald bemerkbar. In einem Falle, wo der Kalk sehr fest in den Tiegel eingestampft worden war, zeigte sich in der That ein solcher zu grosser Glühverlust, welchen man keiner andern Ursache zuschreiben konnte. Hierbei zeigten sich im äussern Platintiegel Spuren von Kalk. Die übrigen Versuche waren folgende:

- 1) 8,2335 Gr. kohlensaurer Kalk hinterliessen, heftig ge-  
glüht, 4,6135 Gr. kaustische Kalkerde oder 56,03 p.C. Kalkerde.
  - 2) 10,8850 Gr. hinterliessen 6,0940 Gr. Kalkerde oder  
55,98 p.C. Kalkerde.
  - 3) 10,1315 Gr. hinterliessen 5,6740 Gr. oder 56,00 p. C.
  - 4) 5,5310 Gr. hinterliessen 3,0970 Gr. oder 55,99 p.C. Ca.
- Ziehen wir das Mittel aus diesen vier Beobachtungen, so

**476 Erdmann u. Marchand, üb. die Atomgewichte**  
**haben wir für die Zusammensetzung des kohlensauren**  
**Kalkes:**

$$\begin{array}{r}
 56,03 \\
 55,98 \\
 56,00 \\
 55,99 \\
 \hline
 224,00 \\
 \hline
 4 = 56,00 \text{ CaO.}
 \end{array}$$

Wir haben die Zahlen für die procentische Zusammensetzung nicht auf mehrere Stellen ausgedehnt, da schon die zweite ausserhalb der Grenzen der Wägung liegt.

Die Differenz, welche zwischen diesen Zahlen und den bisher angenommenen stattfindet, ist zu beträchtlich, als dass wir uns mit diesen Versuchen hätten begnügen sollen. Nach den älteren Annahmen für das Atomgewicht des Kohlenstoffes und der Kalkerde waren in dem kohlensauren Kalke 56,299 p.C. CaO enthalten, und bei der Annahme für CO<sub>2</sub> = 275 und der Beibehaltung des bisherigen Kalkatoms würde sich, wie angeführt, diese Zahl in 56,43 verwandelt haben, mit der auch die Angaben einiger Chemiker übereinstimmen, während Andere ein abweichendes Resultat erhielten.

So fanden:

Berzelius *)	56,4 p.C. Kalk,
Thénard **)	56,3 — —
dagegen: Stromeyer ***)	56,15 — —

bei der Zerlegung des kohlensauren Kalkes durch Glühen.

Um bei der Bestimmung der Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes einem Fehler, der in der angewandten Methode begründet sein könnte, zu begegnen, wandten wir endlich eine zweite Art der Analyse an, welche gleichfalls durch ihre Einfachheit eine genaue und sichere Ausführung gestattete.

Wir trieben nämlich aus einer gewogenen Quantität von kohlensaurem Kalk durch eine gewogene Säuremenge die Kohlensäure aus und bestimmten den Verlust. Hr. Fritzsche, welcher schon

\*) Gilbert's Ann. XXXVIII. 198.

\*\*\*) Ebendas. XXXI. 301.

\*\*\*) Untersuchungen über die Mischung d. Mineralkörper, S. 52.

früher auf diese Weise die Analyse der kohlensauen Salze ausgeführt hat \*), bediente sich dazu eines recht zweckmässigen Apparates, bei welchem jedoch die Manipulation nicht sehr bequem ist und welcher überdiess nicht grosse Quantitäten anzuwenden gestattet. Wir wandten folgenden Apparat an.

Ein weites Glasrohr von 1—1½ Zoll Durchmesser und 6—8 Zoll Länge war zur Aufnahme des kohlensauen Salzes bestimmt. Ein gut passender, mit Siegellack überzogener, doppelt durchbohrter Kork verschliesst dasselbe, nachdem die zu untersuchende Substanz und ein kleines ½ Zoll weites Reagenzglaschen, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gefüllt, hineingebracht worden ist. Durch den Kork gehen 2 Röhren, eine enge, welche oberhalb rechtwinklig gebogen und in eine dünne Spitze ausgezogen ist, und eine weitere, welche Chlorcalcium enthält. Der ganze Apparat wiegt ungefähr 40—50 Gr. Hat man das Gewicht der angewandten Substanz bestimmt und den Apparat so zusammengesetzt, dass er luftdicht schliesst, so macht man vorsichtig an der dünnen ausgezogenen Spitze der einen Röhre einen scharfen Feilstrich, ohne sie abzubrechen, tarirt jetzt den Apparat mit der Substanz, neigt das Glas, dass die Säure auf das Salz *langsam* fliesst und *kein heftiges Schäumen eintritt*, und wiederholt diess so oft, bis das kleine Reagenzglas ausgeleert und das kohlensauere Salz gänzlich zersetzt ist. Die Reaction kann durch gelinde Wärme unterstützt werden. Nach einiger Zeit sprengt man die angefeilte Spitze durch eine Sprengkoble ab, legt sie auf die Wage, bindet mit einer Kautschukröhre ein Chlorcalciumrohr an die geöffnete Glasröhre und zieht langsam trockne Luft durch den Apparat, etwa 10—20mal so viel, als sein Volumen beträgt. Der Apparat wird sodann mit der Spitze zusammen gewogen; der Gewichtsverlust giebt unmittelbar die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Wenn gleich der schwefelsaure Kalk in Wasser fast unlöslich ist, so ist doch die Anwendung der Schwefelsäure räthlicher als die der verdünnten Chlorwasserstoffsäure, da sich von letzterer, selbst wenn sie mit vielem Wasser verdünnt ist,

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII. 304.



## 478 Marchand, üb. die Einwirkung der glühenden

leicht ein wenig verflüchtigen und somit einen zu starken Gewichtsverlust herbeiführen könnte.

1) 3,5885 Gr. verloren 1,557 Gr.  $\bar{C} = 44,00$  p.C.

2) 3,2125 — — 1,413 —  $\bar{C} = 43,98$  —

Es ergibt sich also auch aus diesen Versuchen für die Zusammensetzung der kohlensauren Kalkerde ganz nahe das Verhältniss von:

56,00 Kalkerde,

44,00 Kohlensäure.

Das richtige arithmetische Mittel, aus den Versuchen beider Reihen zusammengenommen, ist:

56,008 Kalkerde,

43,997 Kohlensäure.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, werden diese Verhältnisse kaum verändert. Eben so ist eine Reduction der gefundenen Gewichte auf den leeren Raum bei der nahen Uebereinstimmung der specifischen Gewichte des kautischen und des kohlensauren Kalkes und der verhältnissmässig geringen Mengen der angewandten Substanz ohne Einfluss auf das Resultat.

Wir haben also fast genau auf 275 Th. Kohlensäure 350 Th. Kalkerde. Das Atomgew. des Calciums ist hiernach = 250.

---

### XCV.

## *Ueber die Einwirkung der glühenden Metalle auf das ölbildende Gas.*

Von

B. F. MARCHAND.

Die Verbindungen, welche aus den organischen stickstofffreien Körpern durch anhaltende und wiederholte Einwirkung der Hitze abgeschieden werden und noch nicht vollständig in anorganische Vereinigungen umgewandelt sind, zeichnen sich dadurch aus, dass sie meistens nur Kohlenstoff und Wasserstoff als Elemente enthalten. Sie sind die letzten Glieder der Kette von Stoffen, die bei fortschreitenden Reactionen endlich in ihre Elemente zerfallen, ihre Entstehung nicht mehr verrathen kön-

nen und somit gänzlich dem Gebiete der anorganischen Natur zurückgegeben sind, aus welchem nur der lebende Organismus der Pflanze sie wiederum in den Kreislauf zurückführen kann, aus welchem sie gewaltsam ausgeschieden worden sind \*).

Das ölbildende Gas ( $\frac{1}{8}$  CH), welches so mannigfachen kräftigen Reactionen seine Entstehung verdankt, bietet eins dieser letzten Glieder dar, welches nur noch durch eine einzige organische Verbindung, oder vielmehr eine Verbindung organischen Ursprunges, überschritten wird, durch das Grubengas  $\frac{2}{3}$  CH.

Diese letztere Verbindung erhalten wir daher auch aus dem ölbildenden Gase, wenn man dieses durch eine Röhre leitet, welche bis zum hellen Rothglühen erhitzt worden ist. Am besten gelingt der Versuch, wenn man diese Röhre, etwa von Porcellan, mit kleinen Porcellanstücken anfüllt, so dass die Berührungspunkte des Gases und des festen Körpers recht gross sind.

Ich leitete auf diese Weise ölbildendes Gas, durch Einwirkung der Schwefelsäure, auf Alkohol bereitet und durch Waschen desselben durch concentrirte Schwefelsäure, Kalkmilch, nochmals durch Schwefelsäure und endlich Austrocknung durch trocknes kaustisches Kali gereinigt, in welchem, wie ich mich namentlich überzeugt hatte, kein Kohlenoxydgas vorhanden war, über eine stark rothglühende Fläche und das austretende Gas über glühendes Kupferoxyd. An der Glasröhre, welche dasselbe enthielt, war ein gewogener Chlorcalcium- und Kaliapparat angebracht, in welchem das gebildete Wasser und die erzeugte Kohlensäure aufgefangen wurden. Aus dem Verhältnisse beider Mengen wurde die Zusammensetzung des eintretenden Gases berechnet. Die Versuche sind folgende.

- 1) 0,520 Gr. C, 0,220 Gr. H = 0,141818 C und 0,0244 H,
- 2) 0,412 — C, 0,192 — H = 0,112363 C — 0,02133 H,
- 3) 0,310 — C, 0,161 — H = 0,0845454 C — 0,017888 H,
- 4) 0,151 — C, 0,101 — H = 0,0411818 C — 0,011222 H.

Die Zeitdauer, während welcher die verbrannten Producte aufgefangen wurden, war ungefähr 30 bis 50 Minuten, jedoch

\*) Vergl. dies. Journ. XXIII. 367.

war natürlich die einströmende Menge des Gases während der gleichen Zeit nicht gleich, so dass man nur ungefähr aus den Verhältnissen einigen Ueberblick über die Zusammensetzung gewinnen kann. Es ergibt sich aus diesen Versuchen folgendes Verhältniss:

- |    |     |             |       |           |     |        |    |
|----|-----|-------------|-------|-----------|-----|--------|----|
| 1) | 100 | Kohlenstoff | waren | verbunden | mit | 17,236 | H, |
| 2) | 100 | —           | —     | —         | —   | 18,765 | H, |
| 3) | 100 | —           | —     | —         | —   | 21,158 | H, |
| 4) | 100 | —           | —     | —         | —   | 27,251 | H. |

In dem ölbildenden Gase sind auf 100 Th. Kohlenstoff 16,67 Th. Wasserstoff enthalten, eine Menge, welche bis auf  $\frac{1}{2}$  p.C. mit dem in dem ersten Versuche gefundenen Verhältnisse übereinstimmt. In den folgenden Versuchen wurde durch die Glühhitze die Menge des Kohlenstoffes vermindert, es bildete sich nach und nach ein Gemenge von Sumpfgas  $C_1H_4$  oder  $C_2H_6$ , und ölbildendem Gase, während Kohle in den glühenden Röhren zurückblieb.

In einer zweiten Reihe von Versuchen wurden die Röhren, durch welche die Gasarten streichen mussten, mit Kupferdraht angefüllt und bis zur heftigsten Weissglühhitze erhitzt. Die nach einer Viertelstunde untersuchte Gasprobe gab beim Verbrennen auf 0,158 Gr. C 0,126 Gr. H, oder 0,04309 C und 0,01399 H. Diess giebt auf 100 Th. C 30,771 Th. Wasserstoff. Es war also fast reines Sumpfgas, denn in diesem sind auf 100 Th. Kohlenstoff 33,33 Th. Wasserstoff enthalten. Das Gas brannte mit einer matten blauen Flamme und wurde von Chlor im Dunkeln nur zu einem sehr kleinen Theile absorbirt. Nachdem die Temperatur der Porcellanröhren längere Zeit die der starken Weissglühhitze gewesen war, fand ich, dass fast aller Kohlenstoff aus dem Gase verschwunden war und sich nur fast reines Wasserstoffgas noch entwickelte. Bei der Verbrennung erhielt ich auf:

0,008 Gr. Kohlensäure 1,202 Gr. Wasser, oder auf  
0,0021818 Gr. Kohlenstoff 0,133555 Gr. Wasserstoff, oder auf  
100 Th. Kohlenstoff 6121,1 Th. Wasserstoff.

Eine kleine Beimengung von Sumpfgas war noch darin geblieben, welche jedoch wahrscheinlich durch Anwendung noch höherer Temperatur hätte gleichfalls zersetzt werden können.

Das ölbildende Gas zerfällt also anfangs aus  $C_4H_6$  in  $C_2 + C_2H_2$ , sodann in  $C_2 + C_2 + H_2$ .

Von dieser Eigenschaft, reines oder doch fast reines Wasserstoffgas auf wenig kostspieligem Wege zu erhalten, kann man namentlich Anwendung in der Aëronautik machen. Bekanntlich hat Green das gewöhnliche Leuchtgas zu diesem Zwecke angewandt, indessen, da es zu schwer ist, die Benutzung desselben nicht vortheilhaft gefunden. Das spec. Gewicht des Leuchtgases ist fast so gross wie das der atmosphärischen Luft. Beide verhalten sich nach Saussure's Versuchen, welche nahe mit der Theorie übereinstimmen, wie 0,9852:1,0000. Es würde daher dasselbe ohne Beimengung von Sumpfgas und Wasserstoffgas gar nicht anzuwenden sein; das spec. Gewicht des Sumpfgases ist 0,5589, und das des Wasserstoffes, welches immer jene beiden Gasarten im Leuchtgase begleitet, 0,0691. Das gewöhnliche, aus den Steinkohlen erhaltene Gemenge dieser Gasarten besitzt eine Dichtigkeit, welche ungefähr 2—3mal so gering als die der atmosphärischen Luft ist.

Um dieses Gas, welches man sich auf wenig kostspieligem Wege namentlich an den Orten verschaffen kann, in welchen sich Gasfabriken befinden, noch leichter und daher zur Luftschiffahrt geeigneter zu machen, braucht man dasselbe nur durch stark glühende Röhren zu leiten, welche am besten mit eisernen Drähten oder selbst Nägeln und anderen alten eisernen Gegenständen angefüllt sind. Auf diese Weise erhielt ich aus dem in Berlin angewandten Leuchtgase, welches nach einem oberflächlichen Versuche ein spec. Gew. von 0,43 besass, nach dem Durchstreichen durch eine heftig glühende Röhre, welche mit Eisendraht angefüllt war, ein Gas, welches nur noch ein spec. Gewicht von 0,212 hatte. Durch anhaltendes Glühen und namentlich längere Röhren, wie sie zu dem letzten Versuche bei der Analyse angewandt worden waren, erhielt ich ein spec. Gewicht, welches nur noch 0,172 betrug. Ich zweifle nicht, dass genaue Wägungen, namentlich mit dem zerlegten reinen ölbildenden Gase angestellt, eine Gasart nachweisen werden, welche sich in der Dichtigkeit sehr dem reinen Wasserstoffgase nähern wird.

Diese Zerlegung geht schon zum Theil in den Retorten vor sich, in welchen das Leuchtgas aus den Steinkohlen durch

Destillation dargestellt wird. In einigen Fabriken, in welchen die Hitze der Retorten ausserordentlich gross ist, habe ich diese Erscheinung namentlich bemerkt, während sie sich nicht, oder in viel geringerem Maasse zeigt, wo die Hitze der Retorten nicht so ausserordentlich hoch ist.

Das Innere der Retorten kleidet sich mit einem mehr oder weniger dicken Ueberzuge von Kohle aus, welcher nach und nach immer dicker wird und oft eine Stärke von mehreren Zollen erreicht. Nicht allein das übbildende Gas, sondern auch die übrigen kohlebaltigen Destillationsproducte der Steinkohle zerlegen sich durch die glühende Metallfläche auf ähnliche Weise und veranlassen die Bildung jener Kohlendecke. Die Vermeidung derselben würde für die Fabrication des Leuchtgases von grossem Nutzen sein, denn einmal wird die Leuchtkraft des dargestellten Gases durch den Absatz der Kohle wesentlich vermindert, und zweitens werden die Retorten so stark carbonisirt, dass sie stellenweise in eine schwarze pulverförmige Masse verwandelt werden, welche so geringe Cohäsion besitzt, dass man sie mit geringer Mühe zerstören kann. Diese Zerstörung geht von innen aus und rührt ohne Zweifel meistens von der Aufnahme des Kohlenstoffes her, obwohl auch der Schwefelgehalt der Steinkohle nicht ohne Einfluss sein kann.

Die Kohle selbst, welche sich im Innern der Retorten abgesetzt hat, besitzt einige merkwürdige Eigenschaften, welche die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker verdienen. Ich fand die Eigenschaften dieses Körpers durchaus verschieden, je nachdem er von der Stelle entnommen war, welche dicht an der Retorte angesessen hatte, oder die innere Höhlung der Retorte begrenzte. Jener Theil besitzt eine bedeutende specifische Schwere, welche nach dem Innern hin mehr und mehr abnimmt. Hr. Moys aus Kiel, welcher mir bei der Ausführung dieser Untersuchung behülflich war, fand das spec. Gew. bei 18° C., von aussen nach innen fortschreitend, zu 2,356; .. 2,056; .. 1,989; ... 1,831; ... 1,723. Diese letztere Zahl ist fast die geringste, welche gefunden wurde, und wenn sie niedriger war, schienen es kleine Risse zu sein, welche diesen Umstand herbeiführten. Die höchste Zahl stimmt fast genau mit der Dichtigkeit des schwersten reinen Graphits überein. Auch die spec. Wärme ist nach Regnault's Versuchen fast die, welche er bei dem natürlichen

Graphit fand \*). Der natürliche Graphit besass eine spec. Wärme von 0,20187 und der Graphit aus den Gasretorten eine von 0,20360. Dabei besitzt der dichte Theil des Gasretorten-Graphits eine so beträchtliche Härte, dass er am Stahl Funken giebt und sich nur durch Schleifen mit Smirgel, mit ganz ähnlichen Schwierigkeiten wie Glas, bearbeiten lässt

Es schien mir interessant, die chemische Zusammensetzung des Graphits zu ermitteln; derselbe wurde daher in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, wozu eine viel höhere Temperatur angewandt werden musste als zur Verbrennung des Diamants und selbst des natürlichen und Hohofen-graphits. Hr. Meyn führte einige dieser Verbrennungen aus, und wir erhielten dabei folgende Zahlen:

1) Graphit von der äussersten Seite, dicht an der Oberfläche der Retorte:

0,558 Gr. lieferten 2,015 Gr. C und hinterliessen 0,014 Eisenoxyd, oder enthielten 0,549 C und 0,0097 Fe, oder:

98,28 p.C. C und 1,72 p.C. Fe.

0,500 aus einer andern Retorte, gleichfalls dicht an der Wand anliegend, gaben 1,830 C und hinterliessen 0,0015 Gr. Eisenoxyd, oder enthielten 0,499 C und 0,001 Fe, oder:

99,80 p.C. C und 0,20 p.C. Fe.

In beiden Fällen war keine Wasserbildung zu bemerken. Die Kohle enthielt, wie man sieht, auch das Eisen in sehr wechselnder Menge und, wie es scheint, als Kohleneisen. Dass jede Spur von Wasserstoff hier ausgeschlossen war, überraschte mich, da ich in einem frühern Versuche nicht im Stande war, durch anhaltendes Glühen der Zuckerkohle dieser allen Wasserstoff zu entziehen \*\*), doch ist es wahrscheinlich, dass hier die noch höhere und namentlich viel länger anhaltende Glühhitze die Ausscheidung des Wasserstoffes bedingt hat. Bei der Untersuchung der darauf liegenden Schichten war die Gegenwart des Wasserstoffes nicht zu verkennen.

2) Graphit aus der Mitte eines 1 1/2 Zoll dicken Ueberzuges.

\*) Dies. Journ. BKV. 167.

\*\*) Dies. Journ. XXIII. 179.

0,321 Gr. gaben 1,147 Gr. Kohlensäure und 0,016 Wasser und hinterliessen 0,007 Gr. Asche.

Dies beträgt also:

97,44	p.C. C,
0,55	— H,
2,18	— Asche
100,17.	

Die Asche bestand aus Eisenoxyd und Kieselsäure. Diese rührte offenbar aus der Asche der Steinkohlen her, welche mechanisch mit fortgerissen war, während das Eisenoxyd vermuthlich als Kohleneisen in dem Graphit vorhanden und erst beim Verbrennen in Eisenoxyd umgewandelt worden war.

Die Reinheit, in welcher man sich hier sehr dichte, feste Kohlenstückchen verschaffen konnte, welche sich zu gleicher Zeit als gute Wärmeleiter erwiesen \*) und keine Eigenschaften der porösen Kohle, z. B. in Bezug auf Condensationsfähigkeit der Gasarten, besaßen, veranlasste mich, das elektrische Verhalten dieses Körpers genauer zu untersuchen. Dieses fand ich namentlich ausgezeichnet in Beziehung der *Thermoelektricität*. Wurde ein Stückchen der Kohle, welches ungefähr  $\frac{1}{4}$  Linie im Durchmesser hatte, mit einem gleich grossen Stückchen Wismuth in einer Berührungsfäche von  $\frac{1}{4}$  Linie im Quadrat zusammengepresst und durch die Hand erwärmt, so wurde dadurch ein starker elektrischer Strom erregt, welcher die Nadel eines Nobili'schen Multiplicators in starke Schwingungen versetzte \*\*). Gegen Antimon verhielt sich die Kohle fast eben so stark thermoelektrisch, doch wurde die Nadel, wie sich voraussehen liess, nach der entgegengesetzten Seite als bei dem Wismuth abgelenkt. Die Kohle steht also zwischen beiden Metallen. Eine Melloni'sche Thermosäule, aus Wismuth und Graphit gefertigt, zeigte sich sehr empfindlich, weniger eine solche aus Antimon und Graphit combinirt. Gegen Nickel, Neusilber, Zink, Kupfer, Eisen erwies sich der Graphit

\*) Vgl. Berzelius's Anwendung des Löthrohrs. 2. Aufl. S. 25. Berzelius fand eine ähnliche Kohle wie die hier beschriebene zuweilen in den Hohöfen unverzehrt bis in die Form herabkommen.

\*\*\*) Die Messungen über die Stärke des Stromes auf einer Sinau-  
boussole werde ich in einer spätern Abhandlung mittheilen.

gleichfalls wirksam, doch in absteigender Ordnung. Die thermoelektrische Kraft stieg nicht, als der Graphit mit kochendem Königswasser ausgezogen worden war.

Ausser dieser auffallend starken thermoelektrischen Eigenschaft zeigt dieser Graphit auch eine besondere Kraft in der Bunse n'sche Kohlenzinkkette, bei welcher er jedoch nicht mit Vortheil vor dem gewöhnlichen Coaks - Steinkohlenpulver angewandt werden kann, da seine Bearbeitung sehr schwierig und kostspielig ist.

Die Bildung dieser Kohle in den Gasretorten findet namentlich dort statt, wo die Temperatur der Retorten eine unverhältnissmässig hohe ist. Die Retorten leiden dadurch natürlich ausserordentlich, und ausserdem wird die Güte des Productes beeinträchtigt. Die hohe Temperatur hat ausserdem noch einige Nachtheile. Besonders wird dadurch der Angriff der Retorten durch die Steinkohlen während der Vercoakung vermehrt, was jedoch in einigen Anstalten durch das Einlegen der Steinkohlen in Drahtkörbe, in welchen dann die ausgeglühten Coaks herausgezogen werden, vermieden wird. Die Anwendung dieser Körbe hat noch den Vortheil, dass die Operation des Entleerens und Füllens der Retorten schneller geschehen kann und auf diese Weise ein nicht ganz unbeträchtlicher Verlust an Gas vermieden wird. Die niedrigere Temperatur der Retorten hat jedoch einen andern Nachtheil. Der gebildete Theer nämlich condensirt sich namentlich oben an den etwas kühleren Theilen der Retorte, tropft von dort herab und bildet jetzt eine sogenannte Glanzkohle, welche die Coaks bedeckt, zusammenkittet, die Retorten sehr angreift und selbst sehr verstopft. Um diesen Uebelstand zu umgehen, wird in einigen Fabriken, z. B. den von Leipzig und Dresden, in die Retorten eine Art von eisernem Bock gesetzt, dessen höchster Theil nach vorn gerichtet ist. Auf diesen fällt der Theer herab, fliessen nach hinten, verkohlt da ziemlich langsam und liefert, ohne beträchtlichen Kohlenabsatz, selbst noch eine Menge Leuchtgas. Die Bildung dieses Theers bedingt die Erzeugung eines ganz eigenthümlichen Graphits, welcher nicht, wie der oben beschriebene, aus leicht erkennbaren horizontalen Schichten besteht, sondern durch das wiederholte Auftropfen auf eine Stelle concentrische Schichten zeigt, so dass die Kohle beim Durchschla-



gen ganz wie eine Holzkohle erscheint und wie diese Jahrlingen ähnliche Streifen erkennen lässt.

Diese Kohlemassen, welche die Gasfabriken so häufig zeigen, finden wir bei jeder Verkohlung, welche in Cylindern vorgenommen worden, und die Holzverkohlung, die Behufs der Schiesspulver-Fabrication ausgeführt wird, zeigt gleichfalls diese Erscheinung. In der Pulverfabrik zu Spandau, der besten, welche ich kenne, findet dieser Uebelstand in sehr geringem Maasse statt. Es ist diess die sogenannte Glanzkohle, welche sich bildet, indem der Theer an den Wänden der Retorte auf das heisse, halb oder ganz verkohlte Holz tropft, die Poren desselben durchdringt, nun selbst verkohlt und den Stücken eine glänzende, gleichsam lackirte Oberfläche giebt; die Bildung dieser Glanzkohle beträgt in oben erwähnter Fabrik noch bei weitem kein halbes Procent; andere Pulverfabricanten habe ich klagen hören, dass sie zuweilen bis zu 5 p.C. stiege. Die Kohle ist nicht porös, hart und schwer verbrennlich, wird daher in der preussischen Artillerie sorgfältig ausgemärzt. Bei der Bereitung der Coaks finden sich zuweilen, ausser den genannten Graphitbildungen, noch andere Massen, welche den von Deegen beschriebenen Holzkohlenfasern sehr ähnlich sind. Es sind schwarze, sehr feine haarähnliche Fäden, welche an einzelnen Stellen der Coaks in grosser Menge sich ausbreiten. Man könnte sie im ersten Augenblicke für haarförmig krystallisirte Kohle, wie z. B. gediegenes Silber, halten, aber bald überzeugt man sich, dass sie aus der Asche der Coaks entstanden sind, welche sich hier im geschmolzenen Zustande ausgeschieden hat. Sie haben die grösste Aehnlichkeit mit den bei der Holzkohle auftretenden Fäden, welche Deegen als aus den Gefässen des Holzes entstanden erklärt, eine Deutung, die bei den Coaks schwerlich zulässig sein dürfte.

Die Zersetzung, welche die Kohlenwasserstoffarten durch glühende Oberflächen erleiden, beschränkt sich auf Kohleabscheidung, wenn die Fläche durch eine Substanz gebildet wird, welche nicht im Stande ist, sich mit der Kohle chemisch zu vereinigen; daher findet bei Glas und Porcellan keine andere Reaction statt. Anders ist es bei den Metallen, und namentlich denen, welche eine Neigung besitzen, sich mit Kohle zu vereinigen. Das Eisen gehört namentlich dazu, und ich habe schon

sangeführt; dass dasselbe sich in den Gasretorten fast völlig in pulverigen Kohleneisen umwandelt. An einigen Stellen fand ich die Retorten in zwei und mehrere Blätter getheilt, welche horizontal auf einander lagen. Beim Aufbrechen der dadurch gebildeten kleinen Höhlungen fand ich, dass auf der untern Seite sich kleine krystallähnliche Warzen mit spiegelglänzenden, aber unebenen Flächen angesetzt hatten, welche aus Kohleneisen bestanden, und zwar auf 86 Th. Eisen 14 Th. Kohle enthielten. Es nähert sich dieses Verhältniss der noch nicht aufgefundenen Verbindung von 1 Fe, 1 C, jedoch ist es wahrscheinlich ein Gemenge, da es nicht möglich war, ausgebildete Krystalle aufzufinden. Graphit enthielten die Massen nicht. McIntosh hat bekanntlich die Eigenschaft des übildenden Gases, durch Eisen in Wasserstoff und Kohle zerlegt zu werden, angewandt, um aus dem weichen Eisen Stahl zu erhalten. Natürlich muss dabei jede Beimengung von Schwefel sehr sorgfältig vermieden werden.

Von den übrigen Metallen habe ich noch bei einigen die Einwirkung derselben in der Glühhitze auf das übildende Gas untersucht, und zwar beim Kupfer, Platin, Palladium und Nickel.

Das Kupfer zeigt schon bei geringer Glühhitze im Strome des übildenden Gases ein besonderes Verhalten. Der blaue Kupferdraht von  $1\frac{1}{2}$  Mm. Dicke wurde blind und überzog sich mit einer sehr dünnen Schicht einer schwärzlichen Substanz, welche zwar durch Reiben zu entfernen, jedoch mit selbst sehr genauen Instrumenten nicht zu messen war. Dieses war um so erklärlicher, da das Gewicht von 25,626 Gr. dabei nur auf 25,620 Gr. gestiegen war. Dennoch zeigte das Kupfer eine sehr wesentliche Veränderung in der Aggregation. Die rothe Farbe des Kupfers war verschwunden und in eine töthlichweisse umgewandelt, der Bruch war körnig, fast krystallinisch zu nennen, und besonders war das Metall so spröde und leicht zerbrechlich, dass man den Draht mit Vorsicht aus der Röhre herausnehmen musste, um ihn dabei nicht gänzlich zu zertrümmern. Die zerbrochenen Stückchen liessen sich in der Hand leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, genug, die Cohäsion des Metalles war fast aufgehoben. Die chemische Veränderung konnte nur höchst unbedeutend sein nach der geringen Glüh-

wichtzunahme, desto grösser war die mechanische. Auffallend ist, dass eine blosse Glühhitze diess auf kaum eine irgend ähnliche Weise hervorzubringen im Stande ist. Das Gas war übrigens rein von Schwefel. Bei Kupferdrähten, welche 2, 3 und 5 Mm. dick waren, traten dieselben Veränderungen, wiewohl erst nach längerem Glühen, ein, aber auch mit sehr unbedeutlicher Gewichtszunahme.

Dieser Versuch wurde nun in der Weise modificirt, dass anstatt des Kupferdrahtes ein pulverförmiges, durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhaltenes metallisches Kupfer angewandt wurde. Dieses war nach einiger Zeit oberflächlich mit einer schwarzen Decke überkleidet, welche an der Seite, von welcher der Gasstrom herkam, eine mehrere Linien betragende Dicke erreicht hatte, während an der entgegengesetzten Seite dieselbe nur sehr gering war.

Als sie von dem zusammengesinterten Metalle mit einem Pinsel sorgfältig entfernt war, erschien dieses noch sehr glänzend an den Stellen, welche vorher mit dem Polirstahl zusammengedrückt waren, doch zeigten sich einige grössere Körner so spröde, dass sie in einem Achatmörser sich mit Leichtigkeit pulverisiren liessen.

Das schwarze, sehr leichte und lockere Pulver hatte ganz das Ansehen von reiner ausgeschiedener Kohle; hinterliess jedoch beim Verbrennen stets eine Quantität von Kupferoxyd, dessen Menge sehr nach der Höhe oder Tiefe wechselte, aus welcher die Substanz entnommen war. Je näher dem Kupfer; desto mehr Kupferoxyd war darin enthalten. Ich fand bei einem Versuche in der obersten, von dem Kupfer entferntesten Schicht, dass 100 Th. der Substanz 5 Th. Kupferoxyd hinterliessen, also 4 p. C. metallisches Kupfer enthielten. In einem andern Versuche hinterliessen 100 Theile der obersten Schicht nur 3 Th. Kupferoxyd; sie enthielten also nur 2,4 p. C. metallisches Kupfer. Dagegen fand ich in 100 Theilen des unmittelbar auf dem Metalle abgesetzten schwarzen Pulvers in dem ersten Falle 15 Th. Kupferoxyd oder 12 Th. metallisches Kupfer, und im zweiten 12,5 Th. Kupferoxyd oder 10 Th. metallisches Kupfer. Ich suchte durch anhaltendes Glühen eine constante chemische Verbindung hervorzubringen, jedoch gelang diess nicht. Stets fand ich zwischen dem Kohlenkupfer eine

grosse Menge von wahrscheinlich mechanisch eingemengter überschüssiger Kohle, welche sich überdiess nur schwierig als solche, selbst durch mikroskopische Betrachtung erkennen liess.

Dass hier das Kupfer sich entfernt von dem Metalle mit der Kohle verbunden hat, zeigt eine der Cementation gerade entgegengesetzte Erscheinung. Offenbar nimmt die zuerst niedergeschlagene Kohle Kupfer auf, darüber schlägt sich von Neuem Kohle nieder, diese entzieht dem darunter liegenden Kohlenkupfer dieses Metall, während dafür die darunter liegende Schicht sich mit dem Metall von Neuem verbindet, und so fort, bis selbst die mehrere Linien entfernte Kohlschicht Metall zugeführt bekommen hat. Eine ganz ähnliche Erscheinung finden wir bei den meisten anderen Metallen. So auch bei dem Eisen. Eisenblech, welches z. B. zu tief in die Spiritusflamme hineinreicht, so dass sich Russ an demselben anscheidet, bildet in diesem Russ Kohleneisen, welches, wenn der Luftzutritt ungehindert ist, sehr bald verbrennt und baumförmige Vegetationen von Eisenoxyd hinterlässt. Auch hier geht eine solche umgekehrte Cementation vor sich.

Die Bildung des Kohlenkupfers, dessen Existenz von einigen Chemikern bezweifelt wird, und gerade seine Bildung auf diesem Wege durch metallisches Kupfer und ölbildendes Gas hat einiges Interesse für die analytische Chemie, nämlich die Analyse organischer Verbindungen durch Kupferoxyd. Hierbei ist es in der That möglich, wie auch Dumas annimmt, dass, wenn ein Theil des Kupferoxyds in metallisches Kupfer verwandelt worden ist, die durch die Erhitzung der organischen Substanz gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffe, oder wohl gar die unveränderten verflüchtigten Verbindungen auf gleiche Weise zerlegt werden wie das ölbildende Gas, und durch Bildung von Kohlenkupfer ein nicht zu reparirender Verlust an Kohlenstoff entsteht. Es ist diess ohne Zweifel eine derjenigen Fehlerquellen, welche bei der grossen Menge organischer Analysen, die mit den kohlenstoffreichsten Verbindungen ausgeführt sind, so lange Zeit gehindert haben, die früher angenommene Zusammensetzung der Kohlensäure als unrichtig zu erkennen. Natürlich wird dieser Fehler durch die Anwendung des Sauerstoffes verhindert, und es gewährt daher dieselbe eine grosse Sicherheit für die Richtigkeit der ausgeführten Analysen.

So wie das Kupfer verhalten sich auch die anderen Metalle, welche ich noch in dieser Beziehung untersucht habe, nämlich Nickel, Palladium und Platin.

Auch das Nickel bedeckt sich im gepulverten Zustande mit einer Kohlendecke, welche in der obersten Schicht zwischen 2 und 4 p.C. metallisches Nickel enthält. Nickeldraht wurde gleichfalls spröde, schien aber für den Magnetismus empfänglicher zu werden als er vorher war; möglich, dass man dieses Mittel anwenden könnte, um die Nickelstäbe geeigneter zu Magneten und Nadeln zu machen.

Dass sich das Platin, wie das Palladium, mit Kohle verbinden kann, wenn Kohlenwasserstoffgase an seiner glühenden Fläche hinstreichen, haben die Chemiker oft an den Platintiegeln erfahren, welche in die Spiritusflamme einer Lampe zu tief eingehängt sind, so dass der Luftzutritt beschränkt und Kohle unverbrannt ausgeschieden wird. Dieselbe Beobachtung kann man leicht beim Palladium machen. Es ist hier indessen nicht die *ausgeschiedene* Kohle, welche sich mit dem Platin vereinigt, sondern es ist vielmehr der unverbrannte Kohlenwasserstoff, welcher zerlegt wird, indem er mit der glühenden Metallfläche in Berührung kommt, und dessen Kohle sich im *status nascentis* mit dem Metalle vereinigt. Man findet, dass manche Platingefäße besonders dazu geneigt sind, und es mag vielleicht eine gewisse Verunreinigung des Metalles nicht ohne Einfluss sein, obwohl ich auch bemerkt habe, dass die Form des Gefäßes zuweilen dazu beizutragen scheint.

Es wachsen in diesen Fällen schwarze Vegetationen von Kohlenplatin aus dem Gefäße hervor, welche bei freiem Luftzutritt sehr bald zu Platinchwamm verbrennen. An den Stellen, welche einmal diese üble Erscheinung gezeigt haben, pflegt sich dieselbe oft zu wiederholen, und ich besitze einen Tiegel, welcher nur aus diesem Grunde in sehr kurzer Zeit an einer Stelle durchlöchert wurde, nachdem dieselbe durch einen Umstand ihre glatte Oberfläche verloren hatte. Zuweilen hilft es, solche raue Stellen mit dem Polirstahl wiederum zu glätten.

Ich leitete einen Strom von übelriechendem Gase durch eine stark glühende Porcellanröhre, in welcher sich ein spiralförmig gewundener Draht von Platin von  $\frac{1}{4}$  Mm. Dicke befand. Derselbe bedeckte sich, ähnlich wie der starke Kupferdraht, mit

einer dünnen schwarzen Schicht, welche sich schwer abwischen liess, aus Kohlenplatin bestand und den früher blanken Draht jetzt völlig zerfressen hinterliess, als wenn derselbe in Königswasser gelegen hätte. Ein dünner Draht von  $\frac{1}{15}$  Mm. Durchmesser, gleichfalls zu einer Spirale gewunden und einer starken Hitze ausgesetzt, bedeckte sich schnell mit einer dichten Kohlenschicht, welche jetzt, als die Reaction einmal begonnen hatte, erstaunlich schnell wuchs und eine ganz lockere, aber wenigstens 30mal so dicke Schicht von Kohlenplatin bildete. Dieses verstopfte endlich fast die ganze Porcellanröhre, so dass der Gasstrom die Masse vorschleuderte. An der Luft verbrannte die Masse sehr leicht und hinterliess 11,5 p.C. Platin in Form eines ungemein feinen und zarten grauen Schwammes, welcher an chemischer Wirksamkeit den gewöhnlichen Platinschwamm bei weitem übertraf. Diese Zusammensetzung erhielt ich auch ungefähr, als ich statt des Drahtes Platinschwamm anwandte. Ich bemühte mich vergebens, eine Verbindung von Kohle und Platin in einfachen Procenten auf diese Weise zu erzeugen. Uebrigens hatte das Platin in beiden Fällen nur sehr wenig von seiner Geschmeidigkeit eingebüsst.

## XCVI.

### *Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure im thierischen Organismus.*

Von

O. L. ERDMANN u. R. F. MARCHAND.

Unter den Nierensecretionsproducten des Pferdes, des Rindviehes und vermuthlich aller GrASFresser befindet sich bekanntlich eine eigenthümliche Säure, welche von den früheren Chemikern allgemein für Benzoësäure erklärt wurde. Erst durch Liebig's Untersuchung ist nachgewiesen worden, dass es eine besondere stickstoffhaltige Säure sei, welche in ihrem Verhalten zwar einige Aehnlichkeit mit der Benzoësäure besitzt, jedoch wesentlich verschiedene Reactionen hervorbringt; es ist diese die *Hippursäure*.

Es scheint jedoch, dass nicht alle früheren Angaben, nach

dessen im Pferdeharn u. s. w. Benzoesäure gefunden sein sollte, unrichtig seien; denn der eine von uns fand bereits vor mehr als 4 Jahren \*), dass der Harn von denselben Pferden bald Hippursäure, bald Benzoësäure enthielt, ohne dass die Ursache dieser sonderbaren Erscheinung aufzufinden war.

Die Vermuthung, dass die Fütterung der Thiere hierbei eine Rolle spiele, lag sehr nahe und schien dadurch bestätigt zu werden, dass Luxusperde gewöhnlich Hippursäure, Ackerperde hingegen Benzoësäure lieferten, obwohl Tags darauf, nachdem diese erhalten war, dieselben Ackerperde bei derselben Fütterung Hippursäure erzeugten.

Liebig, welcher gleichfalls diese Beobachtung gemacht hatte, glaubte sie anfangs in einer Zersetzung der Hippursäure während der Darstellung suchen zu müssen, eine Meinung, welche Dumas gleichfalls früher hegte \*\*); dem widersprach indessen der Umstand, dass jedes Mal bei der Darstellung genau dasselbe Verfahren angewandt worden war. In neuerer Zeit hat Liebig eine neue, sehr sinnreiche Erklärungsweise aufgestellt, welcher durch keine bis jetzt bekannte Thatsache widersprochen wird \*\*\*). Er nimmt nämlich an, dass nicht sowohl die Nahrung als die Thätigkeit des Thieres die Erzeugung der Hippursäure bedinge. Durch eine erhöhte Thätigkeit wird auch der Lebensprocess gesteigert und die Menge der consumirten Körpersubstanz vermehrt, welche daher auch reichlicher ersetzt werden muss. Die zu ersetzende Körpermasse ist stickstoffhaltig, daher wird, um sie in grosser Menge zu reproduciren, auch eine grosse Menge von Stickstoff erfordert. Der meiste oder aller Stickstoff der Nahrung wird aufgenommen und nur solcher durch den Urin ausgeschieden, welcher aus dem thierischen Organismus selbst, nicht aber aus der Nahrung herrührt, diese müsstedenn im Uebermaasse genossen worden sein.

Für diese Ansicht spricht der oben erwähnte Umstand, dass bei Luxusperden besonders die Hippursäure häufig gefun-

---

\*) Erdmann in dies. Journ. XIII. 422.

\*\*\*) *Ann. de chim. et de phys.* LVII. 331.

\*\*\*) Die organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie, S. 64.

den wurde, selten bei Ackerpferden. Jene erhielten ein grösseres Aequivalent von Futter, als ihrer consumirten Körpermassé entsprach, diese hingegen erforderten bei grösserer Thätigkeit eine grössere Menge Nahrungstoff, welcher völlig assimiliert wurde. Wir können hinzufügen, dass in dem Urin der Pferde in Veterinäranstalten stets eine reichliche Menge von Hippursäure sich befindet, während in vielen chemischen Fabriken Benzoëssäure aus dem Harne von Arbeitspferden dargestellt wird, woher die käufliche Säure so oft den höchst widrigen Geruch nach Pferdeurin besitzt, welcher bei der Umwandlung der Hippursäure in Benzoëssäure durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure \*) unfehlbar völlig vernichtet werden würde.

Ein *Experimentum crucis* für die Liebig'sche Erklärung würde es sein, wenn man ein gesundes unthätiges Pferd einige Zeit lang ganz ohne Nahrung liesse. Der Harn dürfte dann nur Benzoëssäure enthalten, da die Hippursäure als stickstoffhaltige Substanz nur dem Stickstoff-Ueberschusse der Nahrung ihre Entstehung verdanken und nicht aus dem Stickstoffgehalte der Körpersubstanz, welche in den Secretionsprocessen abgeseondert wird, hervorgehen soll \*\*).

Wöhler hatte schon vor längerer Zeit die Vermuthung ausgesprochen, dass die Hippursäure in dem Urin der Pflanzenfresser von dem Benzoëssäuregehalt einiger Futterarten herrühre, ohne darüber entscheidende Versuche anzustellen. Er hatte zwar, als er einem Hunde Benzoëssäure im Futter darreichte \*\*\*), Krystalle aus dem Harne erhalten, welche der Beschreibung nach gewiss nichts Anderes als Hippursäure waren, indessen war diese Säure damals noch nicht entdeckt, und Wöhler glaubte Benzoëssäure vor sich zu haben.

Es wäre diess das erste Beispiel, dass auch fleischfressende Thiere im Stande wären, die Benzoëssäure durch die Verdauung in Hippursäure umzuwandeln.

Aber auch der menschliche Organismus kann Hippursäure erzeugen. Im Harne kleiner Kinder war früher Benzoëssäure

\*) Pelouze, dies. Journ. XIII. 420.

\*\*\*) Vgl. Marchand, abend. XIV. 495.

\*\*\*) Tiedemann's Zeitschr. I. 142.



angegeben, ohne Zweifel nur durch Verwechslung mit der Hippursäure, und von Lehmann wurde im diabetischen Harn ziemlich reichlich diese Verbindung nachgewiesen \*); welche auch durch Ambrosiani darin gefunden wurde. Bouchardat fand in einigen Fällen so viel Hippursäure im menschlichen Urin, dass er eine eigene Krankheitsform daraus zu bilden sucht, die sogenannte Hippurie.

Welches der Ursprung der Hippursäure bei den Menschen sei, ist sehr unentschieden, und ohne auf diese für die Physiologie nicht unwichtige Frage hier näher eingehen zu wollen, bemerken wir nur, dass es wahrscheinlich nicht, wie bei den Herbivoren, der unmittelbare Genuss der Benzoëssäure ist, da die gewöhnlichen Gemüse nichts von dieser Substanz enthalten, und sie namentlich nicht bei Kindern, welche nur erst Muttermilch geniessen, durch die Nahrung zugeführt werden kann. Es muss hier die Hippursäure aus anderen Elementen sich zusammensetzen, vielleicht, indem sie selbst nicht anfangs entsteht, sondern aus zuerst gebildeter Benzoëssäure ihren Ursprung nimmt.

Dass jedoch beim Genusse der Benzoëssäure der Mensch dieselbe wirklich in Hippursäure durch die Verdauung umwandle, zeigte Ure jun., indem er einem Patienten Benzoëssäure in ziemlich grossen Gaben darreichte und im Harn Hippursäure wieder fand \*\*). Durch diese interessante Thatsache wurde Hr. Keller veranlasst, die Umwandlung der einen Substanz in die andere an sich selbst zu versuchen \*\*\*), und seine im Laboratorio des Hrn. Prof. Wöhler angestellten Versuche zeigten, dass die im Harn ausgeschiedene Säure in der That Hippursäure war, mit der sie in Ansehen, Verhalten und Zusammensetzung übereinstimmte; bei der Analyse wurde jedoch nur der Kohlenstoff bestimmt.

Wir wurden durch diese Erscheinungen auf die Idee gebracht, zu untersuchen, wie sich die Zimmtsäure, welche in vielen Beziehungen der Benzoëssäure so ähnlich ist, unter gleichen Umständen verhalten möchte. Es wurden zu diesem Ende

\*) Dies. Journ. VI. 114.

\*\*\*) *Pro. med. and surg. Journ.* 1866.

\*\*\*) Göttinger gelehrte Anzeigen, 1848.

von 6 Personen, von Jedem ungefähr 5—6 Grm. reiner Zimmtsäure, mit Zuckersirap angerührt, Abends vor dem Schlafengehen eingenommen. Trotz der so grossen Dosis wurde darnach nicht die geringste Beschwerde oder Unbequemlichkeit wahrgenommen. Es trat nicht einmal ein Schweiss ein, und selbst das Kratzen, welches die Zimmtsäure sonst im Halse zurücklässt und welches so höchst unangenehm ist, konnten wir nicht, oder doch nur in kaum merkbarem Maasse wahrnehmen.

Der am andern Morgen zuerst gelassene Urin wurde eingedampft, wobei sich schon am Rande der Schale Krystalle einer sonst im Urin nicht enthaltenen Substanz absetzten, sodann mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche sofort einen dicken Niederschlag einer weissen, etwas bräunlich gefärbten Substanz in kleinen Spiesschen bewirkte. Diese Krystalle wurden mit Thierkoble und Wasser gekocht, wodurch die zuerst braune Auflösung fast farblos wurde und kaum gelblich gefärbte Krystalle lieferte. Der diesen anhaftende urinöse Geruch wurde durch Behandlung derselben mit etwas Chlorkalk und Wiederausscheidung der Säure durch Salzsäure vertrieben.

Die schneeweisse, in langen Säulen krystallisirte Säure hatte durchaus das Ansehen der Hippursäure, zeigte beim Schmelzen dieselbe Reaction wie diese, lieferte ein nach Bittermandelöl riechendes röthgefärbtes Destillat, während eine krystallisirende Masse sublimirte, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem benzoesauren Ammoniak besass. Wenn wir hiernach kaum zweifelhaft sein durften, dass wir in der That Hippursäure vor uns hatten, so schien uns doch die Zerlegung der Substanz nothwendig, um jedem Zweifel darüber begegnen zu können. Die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde daher analysirt.

0,569 Gr. lieferten 1,248 Gr. Kohlensäure und 0,357 Gr. Wasser, oder 59,62 p. C. C und 5,01 p. C. H.

0,856 Gr. gaben bei 750 Mm. B. und 24° C. 60 Cb. C. feuchtes Stickgas, oder bei 758 Mm. und 0° C. 52,7 Cb. C. trocknes Gas. Diess sind 7,92 p. C. N.

Diess ist die Zusammensetzung der Hippursäure. Es besteht derselbe aus:

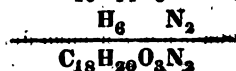
$C_{18}$	$=$	1350,0	60,34
$H_{18}$	$=$	112,5	5,03
$N_2$	$=$	175,0	7,82
$O_6$	$=$	600,0	26,81
		2237,5	100,00.

Die Erzeugung der Hippursäure auf diesem Wege hat durchaus nichts Befremdendes. Wir sehen die Zimmtsäure in so verschiedener Art und Weise in Verbindungen der Benzoylreihe übergehen und sich in Bittermandelöl und Benzoesäure umwandeln, dass wir, wenn wir die Hippursäure als eine Benzamid enthaltende Substanz betrachten, die Erscheinung mit nicht grösserer Mühe erklären können, als die bei der Benzoesäure selbst stattfindende. Durch eine einfache Oxydation eines Theils ihres Kohlenstoffes und Wasserstoffes wird aus der Zimmtsäure  $C_{18}H_{18}O_4$  die Benzoesäure  $C_{14}H_{12}O_4$ . Man kann jedoch durch die Betrachtung der Zusammensetzung der Hippursäure und der Zimmtsäure auf einen sehr einfachen Zusammenhang beider Substanzen geführt werden.

Die Zusammensetzung des Cinnamids ist  $C_{18}H_{18}N_2O_2$ ,

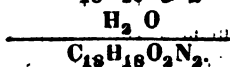
1 At. wasserfreie Zimmtsäure  $C_{18}H_{14}O_3$

1 — Ammoniak



minus 1 — Wasser

1 — Cinnamid



Die Hippursäure würde dann dargestellt werden durch ein durch 4 At. Sauerstoff oxydirtes Cinnamid.

Dumas hat schon versucht, die Zimmtsäure mit der Hippursäure in Zusammenhang zu bringen, und wir haben uns bemüht, einen directen Beweis dafür zu finden, ob es Benzoesäure oder Zimmtsäure sei, welche in der Hippursäure enthalten sein möchte. Zuerst richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Destillationsproducte der Hippursäure, welche von Liebig studirt worden sind. Liebig giebt unter diesen die Benzoesäure, mit Ammoniak vereinigt, an. Es war möglich, dass diese Substanz Zimmtsäure gewesen sein konnte, denn Liebig's Untersuchung war zu einer Zeit angestellt, als die Zimmtsäure noch unbekannt war, und die Eigenschaften der Zimmtsäure sind denen der Benzoesäure bekanntlich sehr ähnlich.

Das Destillat, welches anfangs gebildet wird und aus Bittermandelöl, Ammoniak und einem sauren Salze desselben besteht, enthält zuletzt, wie diess schon lange angegeben wird, Blausäure, auf deren Entwicklung wiederum Ammoniak folgt. Die Hauptmasse des Destillates wird durch das erwähnte saure Ammoniaksalz gebildet, welches, in kochendem Wasser gelöst, durch Schwefelsäure zerlegt und filtrirt, jetzt glänzende Blättchen darstellt, die der Benzoëssäure ganz gleich erscheinen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren hatten sie allen Geruch nach Bittermandelöl völlig verloren.

Um zu entscheiden, ob eine Substanz Benzoëssäure oder Zimmtsäure sei, reicht es hin, zu untersuchen, ob sie fähig sei, durch gewisse Reactionen Bittermandelöl zu bilden. Gewöhnlich wendet man dazu concentrirte Salpetersäure an, indessen ist die Reaction mit einer Auflösung freier Chromsäure, wie man sie nach Fritzsche's Methode erhält, jener bei weitem vorzuziehen. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, aber sowie das Gemenge gekocht wird, so entwickelt sich bei Gegenwart von Zimmtsäure sofort Bittermandelöl, welches durch Benzoëssäure auf diesem Wege niemals erzeugt wird.

Jene für Benzoëssäure gehaltenen Krystalle wurden dieser Reaction unterworfen und zeigten in der That nicht die geringste Entwicklung von Bittermandelöl, waren daher in keinem Falle Zimmtsäure.

Da jedoch die Benzoëssäure durch mehrere Reactionen mit Leichtigkeit aus der Zimmtsäure entsteht, so konnte es wohl möglich sein, die Benzoëssäure sei während der kräftigen Reaction einer trocknen Destillation entstanden, und wir bemühten uns daher, die Zimmtsäure in der Hippursäure selbst aufzufinden, und zwar gleichfalls durch die Einwirkung der Chromsäure. Eine verdünnte Auflösung der Chromsäure wurde mit Hippursäure gekocht, wobei anfangs gar keine Einwirkung stattfand. Nachdem die Lösung mehr und mehr concentrirt war, entwickelte sich neben einer kleinen Menge in dem überdestillirten Wasser schwimmender Krystalle, welche der Benzoëssäure durchaus ähnlich waren, ein schwacher Blausäuregeruch, und als das Gemenge begann, einzutrocknen, ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche im Wesentlichen Wasser war, das jedoch einen Geruch nach Bittermandelöl oder Blausäure besass.

Wir wollen aus dieser unentschiedenen Reaction nicht einen voreiligen Schluss auf die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung machen; wir beschränken uns nur darauf, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Punct hinzulenken, indem wir noch hinzufügen, dass, wäre die Zimmtsäure früher bekannt gewesen als die Benzoësäure, man vielleicht nicht angethan haben würde, jene in der Hippursäure anzunehmen.

---

## XCVII.

### *Ueber die Verbindung des Rohrzuckers mit den Basen.*

Von

E. SOUBEIRAN.

(*Journ. de pharm. et de chim. Nouvelle série. No. VI. Juin 1842.*)

Als im Jahre 1838 \*) Hr. Péligot seine Untersuchungen über die Natur und Eigenschaften des Zuckers veröffentlichte, glaubte er, die Ansichten der Chemiker über diesen Gegenstand festgestellt zu haben.

Die Billigung, welche dieser Arbeit durch einen berühmten Professor bei einer feierlichen Gelegenheit zu Theil wurde, musste die Ueberzeugung dieses Chemikers noch mehr befestigen und ihm die Beistimmung des grössten Theils der Chemiker gewinnen. Aber die Kritik, welcher dieser Gegenstand anderwärts begegnete, kam bald und war in mehreren Puncten nicht grundlos.

Es wird nicht ohne Nutzen sein, eine gedrängte Uebersicht über diese Streitigkeiten zu geben, um den Stand der Untersuchung in dem Augenblicke, wo ich meine Versuche begann, zu beschreiben. Ich werde nur den Rohrzucker behandeln, mit welchem allein ich mich beschäftigt habe.

Die geschicktesten Chemiker haben die Zusammensetzung des Rohrzuckers durch ihre Analysen bestimmt, und man nimmt allgemein an, dass er aus 42,58 Kohlenstoff und 57,43 Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bil-

---

\*) Dies. Journ. XV. 65.

den, zusammengesetzt ist; die letzten Analysen von Hrn. Péligot und die von Hrn. Liebig haben diese Zusammensetzung bestätigt. Nimmt man 75 als das Kohlenstoffatom an, so hat man:

Kohlenstoff	49,16
Wasserstoff und Sauerstoff	57,84
	100,00.

Das Aequivalent des Zuckers ist durch Hrn. Berzelius bestimmt vermittelst Bleioxyd, welches in die Verbindung eingeht. Dieser ausgezeichnete Chemiker betrachtete die Verbindung zusammengesetzt aus 1 At. Zucker und 2 At. Bleioxyd. Hr. Péligot, welcher neue Analysen des Bleisalzes machte und die entsprechenden Verbindungen des Baryts und Chlor-natriums damit verband, wurde veranlasst, das Atomgewicht des Zuckers zu verdoppeln; nach ihm ist wasserfreier Zucker  $C_{24}H_{36}O_{18}$  und verbindet sich mit 4 At. Basis, um folgende Reihe zu geben:

Wasserfreier Zucker	$C_{24}H_{36}O_{18} = Zu$
krystallisirter —	$Zu + 4aq.$
Bleiverbindung des Zuckers	$Zu + 4PbO$
Chlornatriumverbindung des Zuckers	$Zu + \begin{cases} 3aq. \\ NaCl_2 \end{cases}$
Barytverbindung des Zuckers	$Zu \begin{cases} 2aq. \\ 2(BaO, aq). \end{cases}$

Hr. Péligot hat die Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd im luftleeren Raume bei  $170^\circ$  getrocknet. Es erhoben sich Zweifel über den wahren Zustand des Zuckers in dieser Zusammensetzung, und sie waren um so begründeter, als alle anderen, von Hrn. Péligot beobachteten Verbindungen einen Theil des Wassers viel stärker zurückhielten. Diese Zweifel gewannen noch mehr an Wahrscheinlichkeit, als Berzelius ankündigte, nur einen unkrystallisirten Sirup aus der bei  $170^\circ$  getrockneten Bleiverbindung wieder abgechieden zu haben. Hierauf zeigte Hr. Péligot, dass eine Temperatur von  $100^\circ$  hinreichte, um die Bleiverbindung des Zuckers von allem Wasser zu befreien; er konnte ausserdem Rohrzucker in Krystallen wieder daraus gewinnen. Jetzt scheint mir keine Ungewissheit über diesem Gegenstande zu schweben.

Die Analyse der Barytverbindung ist von grosser Wichtigkeit in der Arbeit des Hrn. Péligot; die von ihm bekannt

gemachten Resultate wurden von einigen deutschen Chemikern nicht angenommen. Diejenigen, welche diese Verbindungen bearbeitet hatten, wollten nicht eingestehen, dass es möglich wäre, allen Kohlenstoff mittelst Kupferoxyd allein zu verbrennen, wie es Hr. Pélilot versucht hatte; ausserdem hatte dieser Chemiker weder das Wasser noch den Kohlenstoff, welche nothwendig, mit Baryt verbunden, in der Verbrennungsröhre zurückbleiben mussten, in Anschlag gebracht.

Die Analysen des Hrn. Pélilot hatten zu der Formel



geführt. Hr. Liebig, indem er das Wasser und die Kohlensäure in Anschlag brachte, welche nothwendig, mit dem Baryt verbunden, zurückbleiben muss, zog die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10} + BaO$  vor, wo 1 At. Wasser weniger ist. Hr. Liebig hatte aber durch die Correction noch nicht alle Schwierigkeiten gehoben, weil das bestimmte relative Verhältniss des Wassers und der Kohlensäure bei jedem Versuche variirt, aber er stützte sich auf eine Analyse des Hrn. Stein, welcher sie mit chromsaurem Bleioxyd machte. Diese Analyse von Hrn. Stein liess selbst Mehreres zu wünschen übrig, sie gab nur 31,034 und 31,03 p.C. Baryt, während sie, um mit der Formel zu stimmen, 32,09 geben musste. Dieser Verlust von 1 p.C. an Baryt verdient um so mehr Berücksichtigung, da Hr. Pélilot 31,31, 30,9—30,8 Baryt gefunden hatte und demnach das wahre Verhältniss des Baryts mit einer grossen Genauigkeit bestimmt zu sein scheint.

Hr. Liebig hat in seiner Uebersetzung der organischen Chemie das alte Atomgewicht des Zuckers, 2137,37, beibehalten; da er nicht die Gründe angiebt, welche ihn abgehalten haben, das von Hrn. Pélilot vorgeschlagene doppelte Atomgewicht anzunehmen, so ist vorzusetzen, dass die Verbindung des Rohrzuckers mit dem Chlornatrium allein zu der Annahme des doppelten Atomgewichtes führen könnte, und dass er die Entscheidung der Analyse eines Körpers nicht überlassen wollte, den man nur mit grosser Mühe in Mitte einer zähen Flüssigkeit erhält und der nicht durch wiederholte Krystallisationen gereinigt war.

Was ich eben gesagt habe, wird den Leser selbst in den Stand setzen, zu urtheilen, warum ich, ungeachtet der ausge-

zeichneten Arbeit des Hrn. Pélilot, glauben konnte, dass neue Untersuchungen über die Verbindung des Rohrzuckers mit den Basen nöthig wären. Bei dem Analysiren dieser Verbindungen lernt man die grossen Schwierigkeiten bei dem Verbrennen jedes organischen Stoffes kennen. Die vollkommene Verbrennung ist unmöglich, wenn man Kupferoxyd anwendet, und gelingt selbst nicht allemal, wenn man sich chromsauren Bleioxyds bedient. Bei den ersten, mit diesem Salze angestellten Analysen, habe ich fast regelmässig einen Verlust erhalten, besonders an Kohlenstoff. Ich habe hierauf chromsaures Bleioxyd mit geschmolzenem saurem chromsaurem Kali gemengt, um ganz versichert zu sein, dass kein Theil des Alkali's als Hydrat oder kohlensaures zurückbleibe, aber es ist mir nur dann gelungen, wenn ich eine sehr grosse Menge des verbrennenden Salzes anwandte. Um 1 Gr. Substanz zu verbrennen, wende ich 100 Gr. chromsaures Bleioxyd an, gemengt mit 10 Gr. zweifach-chromsaurem Kali. Vor das Gemenge fülle ich eine lange Schicht von Kupferoxyd; jede Verbrennung verlangt nicht weniger als 4 Stunden. Das Wasser wurde condensirt in einer Uförmigen Röhre, welche aus einer kleinern Röhre, um den grössern Theil des flüchtigen Wassers aufzunehmen, bestand, sodann eine Säule von Chlorcalciumstücken enthielt und endlich eine Säule von mit Schwefelsäure angefeuchteten Bernsteinstücken. Die Kohlensäure wurde in einem Liebig'schen Apparate gesammelt, welche eine Kalilauge von 1,360 Dichtigkeit besass. Eine kleine Röhre voll Kali in Stücken hielt die Dämpfe zurück, welche der am Ende der Operation sich entwickelnde Sauerstoff aus der Kalilauge fortreissen konnte. Zu der durch die Wägung des Liebig'schen Apparates gefundenen Kohlensäure wurde die Menge der in der letzten Röhre gefundenen zugezählt, eine Quantität, welche nie mehr als 6 oder 7 Mgr. betrug. Zur Probe für die Kohlensäure habe ich einige Verbrennungen mit einer Mischung von Quecksilberoxyd und zweifach-chromsaurem Kali gemacht. Das Quecksilberoxyd war mit einer schwachen Auflösung von Kali, um vollständig alle Salpetersäure zu entfernen, gewaschen. Die Verbrennung ging leicht und vollständig von Statten, aber ich habe diesem Mittel entsagt und bin dahin gelangt, regelmässig mit Chromsäure und Bleioxyd zu verbrennen.



**Zucker, an Baryt gebunden.**

Die Verbindung von Rohrzucker und Baryt war krystallisirt, bei 100° getrocknet und gab 30,8—30,9—31,1 p.C. Baryt. Diese Zahlen stimmen mit denen, welche Hr. Péligot und Hr. Stein gefunden haben, überein.

Der Barytzucker, verbrannt mit chromsaurem Bleioxyd, gemengt mit zweifach-chromsaurem Kali, hat folgende Resultate gegeben:

Erste Substanz	0,824 Gr. = Wasser	0,330
	Kohlensäure 0,876, od. Kohlenstoff	0,239.
Zweite Substanz	1,193 — = Wasser	0,480
	Kohlensäure 1,259, od. Kohlenstoff	0,343.
Dritte Substanz	1,200 — = Wasser	0,483
	Kohlensäure 1,299, od. Kohlenstoff	0,359.
Oder:	1. 2. 3.	
	Wasser nach p.C.	40 40,3 40,3
	Kohlenstoff — —	29 28,75 29,4.

Diese Zahlen vereinigen sich am besten mit folgender Formel:

Kohlenstoff	24 At.	1800	29,1
Wasser	22 -	2474	39,9
Baryt	2 -	1914	30,9.

Dies ist die von Hrn. Péligot gegebene Formel.

Ich habe versucht, eine minder an Baryt reiche Verbindung zu erhalten, indem ich die vorige Barytverbindung in einer Lösung von Zucker auflöste und durch Alkohol fällte. Ich fand in dem Niederschlage 30 p.C. Baryt. Hr. Brendecke \*) hat 18,5 p.C. Baryt in einem Niederschlage erhalten, der durch einen Zusatz von sehr starkem Alkohol in einer Auflösung von Zucker und Baryt hervorgebracht worden war; aber da beide Elemente der Verbindung für sich durch starken Alkohol niedergeschlagen werden, so kann man nicht versichert sein, eine entscheidende Verbindung erhalten zu haben. Um zu einem bessern Resultate zu gelangen, habe ich eine concentrirte Mischung von 25 Gr. Zucker in einer Auflösung von 5 Gr. Baryt gemacht, und goss in die Flüssigkeit eine grosse Quantität Holzgeist, ohne jedoch einen Niederschlag zu erhalten.

\*) Archiv d. Pharm. Jan. 1842.

***Verbindung des Zuckers mit dem Kalk.***

Hr. Péligot hat sich vor Kurzem mit der Verbindung des Rohrzuckers und Kalkes beschäftigt. Er scheint zu glauben, dass diese Verbindung sich stets gleichmässig bildet, wenn man Kalk in Berührung mit dem Zucker bringt. Er hat darin 14 p. C. Kalk gefunden. Er stützt sich ausserdem nur auf eine Eigenthümlichkeit dieses Körpers, nämlich sich in dem Maasse aus seiner Auflösung niederzuschlagen, als man diese erhitzt.

Jedoch hat Daniell schon vor längerer Zeit das Vorhandensein einer Verbindung angekündigt, welche das Drittel ihres Gewichtes an Kalk enthält. Um sie zu erhalten, empfiehlt er, 15 Th. Wasser mit 6 Th. Kalk und 10 Th. Zucker  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kochen zu lassen. Weder indem ich die Vorschrift des Hrn. Daniell genau befolgte, noch indem ich sie abänderte, habe ich jemals eine so grosse Quantität Kalk mit Zucker verbinden können, als es Daniell angiebt. Die Verbindung enthält diese beiden Körper in dem Verhältnisse von 1:4, und diess ist diejenige, welche die meiste Neigung hat, sich zu bilden. Man erhält sie jedes Mal, wenn der Kalk im Verhältnisse zum Zucker im Ueberschusse vorhanden ist und wenn man beim Aufwallen der siedenden Flüssigkeit, wie es Daniell gethan hat, die Operation vornimmt, oder wenn die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Brendecke erwähnt ebenfalls diese Verbindung. Er schlägt vor, sie so darzustellen, dass man mit  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser ein Gemenge von gleichen Theilen Aetzkalk und Rohrzucker anfeuchtet. Die Masse erhitzt sich und man erhält daraus eine dem Anscheine nach harzige Masse, welche man in Wasser auflöst. Es ist einfacher, Kalkmilch im Ueberschusse zu einer Auflösung von Rohrzucker zuzufügen.

Die daraus hervorgehende Kalkverbindung ist bei 100° in einem von Kohlensäure befreiten Luftstrome getrocknet. Um die Menge des Kalkes zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge der Substanz mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure gemengt und bei einer gelinden Hitze getrocknet, bis nichts als eine schwarze kohlehaltige Masse zurückblieb. Das Gefäss wurde auf eine Weingeistlampe gestellt und die Kohle verbrannt, wobei schwefelsaure Kalkerde zurückblieb, welche

## 504 Soubeiran, Verbind. d. Rohrzuckers mit d. Basen.

zur grössern Sicherheit mit ein wenig Schwefelsäure angefeuchtet und von Neuem gegläht wurde. Ich habe gleiche Resultate erlangt, sowohl wenn ich mit durch Alkohol gefällten Verbindungen oder mit dem Producte der Verdunstung, im luftleeren Raume bei 100° getrocknet, gearbeitet habe.

Substanz 1 Gr. =	schwefels. Kalk	0,485	oder Kohlenstoff	20,14
1 — =	—	0,476	—	20,03
1,16 — =	—	0,57	—	23,6.

Mittel nach Procenten 20,1.

Ich habe diese Verbindung auf gleiche Weise wie die mit Baryt analysirt und habe erhalten:

Erste Substanz	0,794 Gr. =	Wasser	0,368	
Kohlensäure	0,960, od.	Kohlenstoff	0,262.	
Zweite Substanz	0,912 — =	Wasser	0,425	
Kohlensäure	1,130, od.	Kohlenstoff	0,308.	
Dritte Substanz	0,896 — =	Wasser	0,418	
Kohlensäure	1,110, od.	Kohlenstoff	0,302.	
Vierte Substanz	0,533 — =	Wasser	0,248	
Kohlensäure	0,655, od.	Kohlenstoff	0,1786.	
Oder:	1.	2.	3.	4.
Wasser nach p. C.	46,3	46,6	46,5	46,5
Kohlenstoff — —	32,9	33,7	33,8	33,5.

Diese Zahlen vereinigen sich mit folgender Formel:

Kohlenstoff	24 At. =	1800	33,8
Wasser	22 — =	2474	46,3
Kalk	3 — =	1068	20
		<hr/>	5342.

Dieser Zucker mit 3 At. Kalk ist weiss und krystallisirt nicht. Wenn man ihn in dünnen Lagen verdampfen lässt, so trocknet er in Blättchen, welche das Ansehen haben wie arabisches Gummi. Er riecht sehr unangenehm, löst sich in Wasser sehr leicht auf und scheidet sich aus der Auflösung in dem Maasse, als sie erhitzt wird, aus. Er ist in starkem Alkohol nicht löslich, löst sich jedoch in schwachem Alkohol und in Alkohol, mit Zucker gesättigt.

Die Verbindung des Kalkes und des Rohrzuckers, welche 14 p. C. Kalk enthält, ist weit schwieriger als die vorige zu erhalten, denn der Zucker zeigt ein viel grösseres Streben, 3 At. Kalk aufzunehmen, und ist die Verbindung einmal entstanden, so zersetzt sie sich durch einen Zusatz von Zucker nicht leicht. Man muss eine recht dünne Kalkmilch in eine Auflösung von Zucker, indem man umrührt, giessen. Man muss das Gewicht des Zuckers und Kalkes vorausbestimmen (Zucker 13, ungelöschter Kalk 2) und zwar so, dass man einen kleinen Ueberschuss an Zucker hat; man filtrirt und schlägt ihn durch Alkohol nieder. Wenn der Zucker in zu grossem Ueberschusse ist, so bleibt Alles gelöst, denn die Kalkverbindung ist in mit Zucker gesättigtem Alkohol löslich. Brendecke schlägt vor, eine concentrirte Zuckerlösung zu Kalkmilch zu setzen, bis aller Kalk gelöst ist, und die filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol zu 85° niederzuschlagen. Dieses Verfahren gelang mir, aber man muss gestehen, dass es nie ganz sicher ist, die Verbindung rein zu erhalten. Mehrmals fand ich darin einen Ueberschuss an Kalk, welcher die Gegenwart von dreibasischem Kalkzucker anzeigte.

Der in Frage stehende Zucker hat gegeben:

Subst. 0,884 Gr. = schwefelsaur. Kalk	0,31 od. Kalk	0,129 $\frac{2}{3}$ , 14,6
1,066 — = —	— 0,372 —	0,154 $\frac{1}{2}$ , 14,4
0,995 — = —	— 0,34 —	0,141 $\frac{1}{2}$ , 14,2.

Der Wasser- und Kohlenstoffgehalt wurde mittelst chromsauren Bleies, vermischt mit saurem chromsaurem Kali, bestimmt.

Erste Substanz	0,844 Gr. = Wasser	0,410
Kohlensäure	1,112, od. Kohlenstoff	0,303.
Zweite Substanz	0,897 — = Wasser	0,447
Kohlensäure	1,180, od. Kohlenstoff	0,3217.
Dritte Substanz	0,876 — = Wasser	0,436
Kohlensäure	1,166, od. Kohlenstoff	0,318.
Vierte Substanz	0,560 — = Wasser	0,275
Kohlensäure	0,752, od. Kohlenstoff	0,205.
Oder:	1. 2. 3. 4.	
Wasser	48,6 49,8 49,77 49,2	
Kohlensäure	35,8 35,8 36,3 36,6.	

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel überein:

Kohlenstoff	24 At.	1800	36,1
Wasser	22 —	2474	49,6
Kalk	2 —	712	14,3
		4986	100,0.

### *Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd.*

Es schien mir ganz überflüssig, die Analyse der Verbindung des Rohrzuckers mit Bleioxyd zu wiederholen. Sie bietet nicht die nämlichen Schwierigkeiten des Verfahrens wie die vorigen dar, und ich habe keinen Grund, um an der Richtigkeit der von Péligot erhaltenen Resultate zu zweifeln. Dieser Chemiker hat 4 At. Bleioxyd und 1 At. wasserfreien Zucker erhalten. Ich werde jetzt eine Reihe von Versuchen geben, welche beweisen, dass die vieratomige Verbindung mehr Neigung hat, sich zu bilden, als die übrigen.

a) Ich habe in eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Auflösung von Zucker mit 3 At. Kalk gegossen, in der Absicht, um eine dreibasische Verbindung mit Blei zu erhalten. Der Niederschlag, der sich sogleich beim Hineingliessen zeigte, löste sich beim Umrühren auf; ich goss weiter die Kalklösung hinzu, bis der gebildete Niederschlag sich nicht mehr löste; ich entfernte die Trübung der Flüssigkeit durch einige Tropfen Bleizucker.

Die Flüssigkeit wurde nun durch Alkohol niedergeschlagen und der Niederschlag gesammelt und bei 100° getrocknet. Er gab bei der Analyse 59,5 Bleioxyd, das ist die Zusammensetzung der vierbasischen Bleiverbindung.

b) Ich machte einen dem vorhergehenden ähnlichen Niederschlag, aber ich liess ihn bis zu dem Punkte kommen, wo der Kalkzucker aufhörte, einen Niederschlag mit Bleizucker zu geben (ein Ueberschuss an Kalkzucker würde Alles wieder aufgelöst haben).

Der gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag gab 58,6 Bleioxyd. Dies wäre ebenfalls eine vierbasische Verbindung mit Blei.

c) Ich goss eine zweibasische Verbindung des Zuckers mit Kalk in eine Auflösung von Bleiessig, bis kein Niederschlag mehr entstand. Ich wusch und sammelte denselben nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  und analysirte ihn, wo er 59 p.C. Bleioxyd gab.

Also hat der durch die Verbindung des Zuckers mit Kalk in verschiedenen Proportionen der Basen niedergeschlagene Bleizucker immer die nämliche Verbindung geliefert, nämlich die, welche 4 At. Bleioxyd enthält.

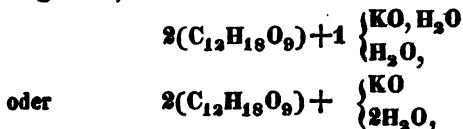
#### *Verbindung des Zuckers mit Natron.*

Giesst man eine concentrirte Auflösung von Natron oder Kali in eine Auflösung des Zuckers in Alkohol, so entsteht ein dicker Niederschlag, welcher noch mehr an Consistenz gewinnt, wenn man ihn von Neuem mit Alkohol behandelt. Das Product ist eine Verbindung des Zuckers mit Natron oder Kali, welche man trocknen kann, sei es im luftleeren Raume, sei es mit Hilfe der Wärme in einem von Kohlensäure befreiten Luftstrom. Brendecke hat allein eine Analyse zu geben versucht. Er hat folgende Eigenthümlichkeiten dieser Verbindung gefunden.

Sie wird theilweise durch Kohlensäure zersetzt, welche nur schwierig die letzten Theile des Alkali's abscheidet; sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, in Alkohol kaum, sie löst sich dagegen mit Leichtigkeit in einer Auflösung von Zucker in Alkohol. Eine Wärme von  $110^{\circ}$  reicht hin, um eine Zersetzung der Verbindung, welche sich braun färbt, beginnen zu lassen.

Brendecke hat in der Verbindung mit Kali 12,6 p.C. Kali gefunden und in der mit Natron 8,2 p.C. Natron. Er hat hieraus geschlossen, dass diese Verbindung aus 1 At. Basis und 2 At. wasserfreiem Zucker besteht. Dieser von Brendecke angenommene wasserfreie Zucker hat die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , Atomgewicht 2048,04. Diese Resultate scheinen sehr zweifelhaft, wenn man bedenkt, dass die Zusammensetzung des wasserfreien Zuckers vielmehr  $C_{12}H_{18}O_9$  ist und dass es wenig wahrscheinlich ist, dass das alkalische Oxyd mit dem Zucker, ohne selbst Wasser zurückzubehalten, sich verbinde. Wenn man

vom Zucker das Atom Wasser, welches Brendecke ihm giebt, wegnimmt, so hat man eine von diesen beiden Verbindungen:



wovon weder die eine noch die andere mit der bekannten Zusammensetzung der anderen Zuckerverbindungen stimmt.

Ich habe es nicht für möglich gehalten, die Zahl der Wasseratome in diesen Verbindungen genau bestimmen zu können, die man nur mit Schwierigkeit im reinen Zustande erhält, und die zu zerfliesslich sind, als dass man versichert sein könnte, sie in einem vollkommen trocknen Zustande zu analysiren. Ich habe mich mit der Untersuchung begnügt, ob sie in der That nur  $\frac{1}{2}$  At. Basis enthielten. Ich untersuchte die Verbindung mit Natron, nachdem sie in einem von Kohlensäure befreiten Luftstrome bei einer Temperatur von  $100^\circ$  getrocknet worden war. Ich habe nicht die absoluten Mengen des Kohlenstoffes, Wassers und des Kali's bestimmt, sondern das Verhältniss des Kali's zum Kohlenstoffe.

0,677 Gr. der Verbindung. des Zuckers mit Natron wurden in einer Mischung von Quecksilberoxyd und zweifach-chromsaurem Kali verbrannt; sie gaben 0,880 Kohlensäure oder 240 Gr. = 35,4 p.C. Kohlenstoff.

0,7 Gr. derselben Verbindung mit Natron gaben 0,118 schwefelsaures Natron, welches 0,0517 Gr. oder 7,385 p.C. Natron enthält.

Das Natron steht also zum Kohlenstoffe im Verhältnisse von 7,385 zu 35,4, oder 1 zu 4,79. Eine Verbindung, welche nur  $\frac{1}{2}$  At. Natron enthielte, gäbe das Verhältniss von 1:4,6.

#### *Bestimmung des Aequivalents vom Zucker.*

Die Verhältnisse, in welchen sich der Zucker mit den Basen verbindet, führen zu diesen Folgerungen: Das Aequivalent des Zuckers enthält 18 oder 24 Aeq. Kohlenstoff. Die erste dieser Verbindungen wurde seit langer Zeit von den Chemikern allein angenommen, Liebig hat sie ebenfalls in seinem *Handbuche der Chemie* beibehalten; die zweite zog Péligot vor, welcher sich auf die Zusammensetzung (die etwas ungewiss ist) der Ver-

bindung des Rohrzuckers mit Chlornatrium stützte. Die Resultate, welche ich in dieser Abhandlung mittheile, sind für die letztere Hypothese günstiger; sie geben folgende Reihe:

Wasserfreier Zucker	$C_{24}H_{36}O_{18}$	$=Zu,$
krystallisirter —	—	$=Zu + 4aq.,$
Zucker mit 4 At. Bleioxyd	—	$=Zu + 4PbO,$
Zucker mit 3 At. Kalk	—	$=Zu + \begin{cases} 3(CaO + H_2O) \\ 1aq., \end{cases}$
Zucker mit 2 At. Kalk	—	$=Zu + \begin{cases} 2(CaO + H_2O) \\ 2aq., \end{cases}$
Zucker mit 2 At. Baryt	—	$=Zu + \begin{cases} 2(BaO + H_2O) \\ 2aq., \end{cases}$
Zucker mit Kali	—	$=Zu + KO,$ wahrscheinlich $Zu + \begin{cases} (KO, H_2O) \\ 3aq., \end{cases}$
Zucker mit Natron	—	$=Zu + NaO,$ wahrscheinlich $=Zu + \begin{cases} (NaO, H_2O) \\ 3aq., \end{cases}$
Zucker mit Chlornatrium	—	$=Zu + \begin{cases} NaCl_2 \\ 3aq. \end{cases}$

Es ist merkwürdig, dass, während das Bleioxyd alles basische Wasser aus dem Zucker vertreibt und zu der Formel  $C_{24}H_{36}O_{18}$  führt, die Verbindungen mit den alkalischen Oxyden dagegen alles Wasser, welches der krystallisirte Zucker enthält, beibehalten und eben so gut durch Verbindungen des krystallisirten Zuckers mit den Basen, als durch die vorhergehende Reihe von Formeln ausgedrückt werden können, welcher zu Gunsten man wiederum annehmen könnte, dass die Verwandtschaft des Zuckers nicht mächtig genug sei, um die alkalischen Basen vom Hydrat zu befreien, und dass es Hydrate und nicht Oxyde sind, welche in die Verbindung eingehen. Diese letztere Hypothese wird unterstützt durch das Verhältniss der Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd und mit Chlornatrium.

Die betrachteten Thatsachen können eben so gut in der innern Natur der Molecüle und in andern Einwirkungen liegen, als die verschiedentlich reducirbaren Oxyde Einfluss auf sie haben können. Wir kennen noch nicht die Thatsachen, welche uns über diesen Gegenstand aufklären könnten. Ich gebe der durch Péligot unterstützten Hypothese aus dem Grunde



allein den Vorzug, weil die erhaltenen Resultate durch eine einfache und natürliche Theorie zusammengehalten werden, was mehr werth ist, als sie durch eine neue Theorie, die nicht mehr Vortheile darbietet, umzustellen,

Kurz, ich bin dazu gelangt, die Resultate der Arbeit von Pélignot über die Zusammensetzung des Zuckers zu bestätigen. Ich habe das Aequivalent dieses Körpers so, wie er es bestimmt hat, angenommen, aber ich liess zugleich die Ursachen der Unbestimmtheit, welche durch seine Arbeit entstand, verschwinden, und ich habe die Resultate auf neue und sichrere Zahlen gestützt, als die sind, deren er sich bedient hat.

Man hat bemerken können, dass in der ganzen Abhandlung der Ausdruck Saccharat (Zuckersalz) von mir vermieden worden ist, während Pélignot ihn anwendet, um die Verbindung des Zuckers mit den Basen zu bestimmen. Einer der wichtigsten Gründe, welche man gegen diese Anwendung anführen könnte, ist, dass der Ausdruck Zuckersäure (*Acide saccharique*) in der Wissenschaft schon angenommen worden ist, um einen vom Zucker ganz verschiedenen Körper zu bezeichnen, nämlich die Säure, welche bei der Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure entsteht. Diess ist eine Säure von unterschiedenen Eigenschaften, welche mit den Basen Verbindungen eingeht, die ohne Zweifel unter die Salze gehören. Der Zucker steht auf der Grenze der indifferenten Körper, seine Rolle ist in den Verbindungen noch nicht genau ausgesprochen; das Verhältniss seiner Verbindungen scheint mir deutlich und passend durch die Nomenclatur, deren ich mich bedient habe, ausgedrückt zu sein.

---

### XCVHL

#### *Krystallisirtes Rose'sches Metall.*

Aus einer 100 Pfd. schweren Menge von leichtflüssigem Rose'schem Metalle, welches aus 3 Th. Blei, 3 Th. Zinn- und 5 Th. Wismuth zusammengeschmolzen war, krystallisirtes beim Erkalten ziemlich deutliche Krystalle heraus, deren Schmelzpunkt noch unter 100° lag. Der Hr. Artillerie-Lieutenant v. Luebel

analysirte die Verbindung in meinem Laboratorio und fand sie zusammengesetzt aus:

15,76	Th. Zinn,
36,56	— Blei,
57,68	— Wismuth
100,00.	

Dies stimmt fast genau mit der stöchiometrischen Proportion Sn, Pb, Bi<sub>2</sub> überein. Diese giebt:

Sn =	15,6
Pb =	37,7
Bi <sub>2</sub> =	56,7
100,0.	

Die Mischung ist nicht dem gewöhnlichen Rose'schen Metalle vorzuziehen, da sie sich noch leichter in höherer Temperatur zu oxydiren scheint als dieses. R. F. Md.

## XCIX.

### Literarische Nachweisungen.

*Ann. der Chemie u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig.*

*April 1842.*

*Untersuchungen üb. die Kakodytrethe. Von R. Bunsen. (Fortsetzung.)*

*Ueber die in der Butter enthaltenen Fette und fetten Säuren. Von Bromeis.*

*Notiz über das Verhalten der fetten Körper gegen braunes Bleisuperoxyd. Von Demselben.*

*Analyse des Mineralwassers von Geilnau. Von J. Liebig.*

*Notiz über einige chromsaure Salze. Von H. Kopp.*

*Neues Platinsalz.*

*Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin.*

*Dieselben. Mai 1842.*

*Die Schnellseigfabrication etc., beurtheilt von Knapp.*

*Beitrag zur Kenntniss des Ceriums. Von Beringer.*

*Chemische Untersuchung des Neubrunnens zu Homburg o. d. H. Von J. Liebig.*

*Ueber die einfachen und doppelten Cyanverbindungen des Goldes. Von Himly.*

*Ueber einige Ferrocyanverbindungen. Von Posselt.*

*Beiträge zur patholog. Chemie. Von Scheerer.*

*Ueber die Naphtalinsäure. Von Marignac.*

*Ueber eine eigenthümliche flüchtige Säure in d. Angelicawurzel. Von Buchner jun.*

*Dieselben. Juni 1842.*

*Ueber die Zusammensetzung u. Destillat. des Wallraths, so wie über seine Oxydation durch Salpetersäure. Von Laurence Smith.*

*Chem. Untersuchung der Kockelskörner. Von Francis.*

*Untersuchungen über den Harn. Von Scharling.*

*Ueber die Ernährung der Pflanzen. Von Saussure.*

*Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Von J. Liebig.*

*Ueber Schleiden's vermeintliche Verwandlung der Holzfaser in Amylon. Von J. Liebig.*

*Untersuchungen über die organ. Basen. Von Ch. Gerhardt.*

*Zusammensetzung des Coniins. Von Ortigosa.*

*Ueber ein neues Platinoxydul-Doppelsalz. Von Litton u. Schneidermann.*

*Ueber die Cyanverbindungen des Goldes. Von Himly. (Fortsetzung)*

*Notizen (Vorkommen des Selens; Unterscheidung von Zink u. Mangan in Flüssigkeiten, welche Ammoniaksalze enthalten; Aufindung des Arsens). Von Otto.*

*Bemerkungen zu ein. Briefe des Hrn. Laurent etc. Von J. Liebig. (Würdigung einiger Prioritätsansprüche des Hrn. Laurent.)*

*Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff.*

*1842. No. 5.*

*Ueber die Schwefelcyanmetalle. Von Meitzendorff.*

*Ueber die in Wasser schwerlöslichen und unlöslichen Modificationen des schwefelsauren Kali-Chromoxyds. Von Hertwig.*

*Ueber das Beryllium und dessen Verbindungen. Von Awdejew. Berichtigung eines Aufsatzes über das Atomgewicht des Urans etc. Von Rammelsberg.*

*Dieselben. No. 6.*

*Beiträge zur Kenntniss der unterschwefligsauren Salze. Von Rammelsberg.*

*Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXVII. Heft 1.*

*Untersuchung der Salzsoole und Mutterlauge von Rosenheim. Von Buchner jun.*

# Literarischer Anzeiger

1842. № III.

---

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorff, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann und R. F. Marchand, beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz, 1 Gr. no. B. Z.

---

Im Verlage von **Ferdinand Hirt** in **Breslau**, sind die nachstehenden, anerkannt werthvollen

## WERKE AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE

erschienen, und durch jede namhafte Buchhandlung des In- und Auslandes zu beziehen:

**Düflos, Dr. A., und Hirsch, A. G., das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organisirten Körpern.** Leitfaden zur Selbstbelehrung und zum praktischen Gebrauche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, für Aerzte, Physiker, Apotheker und Rechtsgelehrte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. gr. 8. 4 Bogen. Elegant geheftet. 1842. 12 gGr.

**Düflos, Dr. A., und Hirsch, A. G., „Oekonomische Chemie.“** Ein Buch für alle Stände. In einzelnen, in zwangloser Reihenfolge erscheinenden Abtheilungen, deren jede ein für sich bestehendes Ganze bildet. Erster Theil. Auch unter dem selbstständigen Titel: *Die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte, ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen, auf chemischem Wege orläutert.* — Zur Selbstbelehrung für Jedermann, wie auch zum Handgebrauche bei polizeilich-chemischen Untersuchungen. Gr. 8. 10 1/2 Bogen compressen Drucks. Elegant geheftet. Preis Rthlr. 1. —

**Düflos, Dr. Adolf, pharmakologische Chemie.** Die Lehre von den chemischen Arzneimitteln und Giften; ihre Eigenschaften, ihre Erkennung, Prüfung und therapeutische Anwendung. Ein Handbuch für akademische Vorlesungen und zum Gebrauche für den praktischen und gerichtlichen Arzt und Wundarzt. gr. 8. 25 Bog. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Eleg. geh. 1842. Unter der Presse.

**Düflos, Dr. Adolf, chemisches Apothekerbuch, unter dem Titel: Theorie und Praxis der pharmaceutischen Experimentalchemie** oder erfahrungsmässige Anweisung zur richtigen Au führung und Würdigung der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch- und analytisch-chemischen Arbeiten. Mit specieller Berücksichtigung der Pharmacopoea Aenstriaca, Borrussica etc. Nebst einem Anhange, die wichtigsten chemischen Hülftabellen enthaltend. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. gr. 8, 45 Bog., compressen Drucks. Elegant geh. 1841. Rthlr. 4, —

Dasselbe Werk in einer besonders für die K. K. Oesterr eichischen Staaten bestimmten Ausgabe. Eleg. geh. 1841. Rthlr 4. —

**Düflos, Dr. Adolf, Handbuch der pharmaceutisch-chemischen Praxis.** Zweiter Theil. Für Aerzte, Physiker und Apotheker, „als nothwendige Ergänzung des bekannten, 1839 in 2ter Auf. erschienenenen Handbuches“ etc. gr. 8. 25 Bogen. geh. 1839.

Rthlr. 2. 8 gGr.

**Martin Websky's Lustfeuerwerkkunst, oder leicht fassliche und bewährte Anweisung zur Verfertigung von Lustfeuerwerken.** Für Alle, welche mit dieser Kunst in praktischer und theoretischer Beziehung sich beschäftigen, insbesondere für Dilettanten und Freunde der Lustfeuerwerke. Vierte, umgearbeitete und bereicherte Ausgabe. Mit Koska's allegorischem Titelkupfer und zahlreichen, in den Text gedruckten Holzschnitten nach Zeichnungen von Haberstrom. gr. 8. 16 Bogen compressen Drucks. Elegant geheftet.  
Rthlr. 1. 8 gGr.

---

Im Verlage von **J. L. Schrag** in **Nürnberg** ist erschienen, und durch alle Buchhandlungen zu haben:

**Dr. A. J. du Menil,**  
**treuer Wegweiser für arbeitende Chemiker und Freunde der analytischen Chemie.**

gr. 8. 1842. In Umschlag geheftet. Ladenpreis: 12 gGr. oder 54 Kreuzer.

Man kann einen ziemlichen Grad der Kenntniss und Uebung in der praktischen Chemie, namentlich in der chemischen Analyse erreicht, und doch die für seinen Zweck anzuwendenden Mittel nicht vor Augen haben, wie auch sie zu suchen, manchmal unanfechtbar sein; in solchen nicht seltenen Fällen, wird dieser Wegweiser erwünschte Dienste thun. Indem er übrigens dem arbeitenden Chemiker anzeigt, wodurch er eine Substanz erkennt und zwei Körper von einander scheidet, erinnert er ihn auch zugleich daran — wie es in der Natur der Sache liegt — was dabei zu bedenken und zu thun ist, und welche Nebenstände zu beobachten sind. Dieses kleine Werk wird also ungefähr den Nutzen eines Nomenklators der Pflanzen bekannter Gegenden gewähren, worin man oft nachschlägt, damit er als schnelles und mehrentheils hinreichendes Hilfsmittel zur Bestimmung solcher Individuen diene, deren Namen uns entfielen oder die wir nicht kennen, aber bald unter dem Reste derer, die als ihre Nächstverwandten gelten, unterscheiden.

d. V.

---

Bei **Karl Winter** in **Heidelberg** ist erschienen:

**Leopold Guelin's**  
**Handbuch der theoretischen Chemie.**

Dritte und vierte Lieferung. Preis: Rthlr. 1. —

---

So eben ist erschienen

# REPERTORIUM DER PHYSIK.

Eine Zusammenstellung

der neueren Fortschritte dieser Wissenschaft.

Band VI.

Enthält:

*Akustik* von *A. Seebeck*.

*Electricitätslehre* von *P. Riess*.

gr. 8. 21 Bogen. Mit 2 Figurentafeln. Preis: Rthlr. 2. —

Mit diesem Bande beginnt ein neuer Cyclus für die im Repertorium abzuhandelnden einzelnen Disciplinen der Physik, während der nächstens auszugebende fünfte Band den ersten im Jahre 1837 angefangenen Cyclus mit der Mechanik und der physikalischen Optik abschliesst. — Die ausgezeichneten Mitarbeiter deren das Repertorium auch fernerhin sich wird erfreuen dürfen, haben die bisherige Behandlungsweise im Wesentlichen beizubehalten für gut befunden.

*Berlin, Juni 1842,*

*Veit & Comp.*

Bei *C. G. Lüderits* in *Berlin* ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Lehrbuch

der

## Stöchiometrie

und

der allgemeinen theoretischen Chemie,

von

*Dr. E. F. Rammelsberg.*

gr. 8. geh. 2 Thlr.

Bei der Wichtigkeit chemischer Studien, welche heutzutage an ihrer selbst und ihrer Anwendung willen so allgemein sind, ist eine genaue Kenntniss der Stöchiometrie in ihrer Verbindung mit den allgemeinen theoretischen Grundlehren der Wissenschaft von hoher Bedeutung. Der Verfasser hat sich bemüht, diese Lehren, die dem Anfänger nicht selten einige Schwierigkeiten machen, möglichst klar und übersichtlich, und dem neuesten Standpunkte der Chemie entsprechend darzustellen, und insbesondere durch zahlreiche practische Beispiele die Anwendung chemischer Rechnungen in den verschiedensten Fällen zu erläutern. Wir empfehlen daher das Werk Allen, denen das Studium der Chemie in irgend einer Beziehung Bedürfniss ist.

Bei **Robert Horwitzky** in **Frankfurt a.O.** ist so eben erschienen und in allen guten Buchhandlungen zu erhalten:

**Eduard Dittmann**

die

# Rezeptirkunst

nach preussischen Medizinal-Gesetzen, oder Anleitung die vorkommenden Magistral-Formeln kunstgerecht anzufertigen. Ein Handbuch für angehende Rezeptarien und zur Controlle für Aerzte.

gr. 8. broch. — Preis: Rthlr. 1. —

So eben ist erschienen, und durch alle gute Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen:

## Das Chemische Laboratorium

der

Ludwigs-Universität

zu

Giessen,

dargestellt von

**J. P. Hoffmann,**

Provinzial-Baumeister.

Nebst einem Vorwort

von

**Dr. Justus Liebig.**

Mit einer äusseren und einer inneren Ansicht, nebst 6 Blättern erläuternder Risse und Detailzeichnungen, in einer besondern gr. Foliomappe.

Preis: Rthlr. 3. — oder 5 Gulden 24 Kreuzer Rhein.

Jedem Chemiker muss es erwünscht seyn, die Einrichtung eines Laboratoriums genau kennen zu lernen, welches durch seine Grossartigkeit und Zweckmässigkeit, so wie durch die daraus hervorgegangenen Leistungen, berühmt ist; jeder wird in dieser Beschreibung vielfache Belehrung finden.

Solchen aber, welche in dieser Anstalt gearbeitet haben, bietet das Werk ein schönes Denkmal der Erinnerung an ihre Studienzeit. Die von ausgezeichneten Künstlern ausgeführten 2 Blätter innerer und äusserer Ansicht des Laboratoriums werden diesen besondere Freude machen

**Heidelberg, Mai 1842.**

**C. F. Winter,**  
akademische Verlagsbuchhandlung.

# Apparate

zur

## Polarisation des Lichtes,

vorräthig zu haben bei:

**Joh. Val. Albert Sohn in Frankfurt a.-M.**

---

Die Erscheinungen der Polarisation und doppelten Strahlenbrechung des Lichtes gehören gewiss zu den interessantesten der Optik, werden dem Chemiker und dem Mineralogen immer mehr Hilfsmittel zur Charakterisirung der zu untersuchenden Körper darbieten, finden schon praktische Anwendung in der Technik, und die Erklärungen derselben durch die Vibrationshypothese sind die vollendetsten Theorien der Physik.

---

- Nr. 1. Apparat zur Darstellung und Erläuterung der Farbenercheinungen dünner Gipsplättchen im polarisirten Lichte, mit vier Pappmodellen, um diese Erscheinungen sehr leicht fasslich zu erklären, nebst einer Abhandlung von Herrn Dr. J. Müller in Giessen, sehr zweckmässig zum Gebrauche beim Unterrichte. Preis: 10 Gulden. — Die zweite Abtheilung, welche die Polarisations-Erscheinungen der ein- und zweiaxigen Krystalle umfasst, erscheint in Kürze.
- Nr. 2. Nicol'sche Prismen nach einer neuen Construction, welche einen doppelt so grossen Sehwinkel haben als die bisherigen und die nach Radik e, und in allen Grössen von mir verfertigt werden.
- Nr. 3. Zangen mit solchen zwei Prismen, statt Turmalinzangen dienend, welche die Farben ausgezeichnet schön zeigen.
- Nr. 4. Polarisations-Apparat nach Dove, mit zwei Nicol'schen Prismen nach obiger neuen Construction, wodurch derselbe ein sehr grosses Sehefeld und grosse Lichtstärke erhält.
- Nr. 5. Polarisations- Apparate verschiedener Einrichtung, nach von Nürrenberg, Airy und andern.
- Nr. 6. Dergleichen, um diese Erscheinungen gross, objectiv wider eine weisse Wand, darzustellen, zur gleichzeitigen Beobachtung für grössere Auditorien.
- Nr. 7. Mikroskope mit der Einrichtung, kleine mikroskopische Objecte im polarisirten Lichte zu beobachten.
- Nr. 8. Turmalinapparate oder Zangen mit zwei Turmalinplatten, parallel mit der Axe geschnitten, um zwischen denselben die Farberinge, Ringsysteme und dgl. Erscheinungen in den Platten verschiedener Krystalle und nach verschiedener Richtung geschnittenen Platten zu beobachten.
- Nr. 9. Dieselbe Zange mit einer convexen Linse und farbigen Glasplatten versehen, zu Beobachtungen im homogenen Lichte.



Nr. 10. Lose Turmalinplatten, parallel mit der Axe geschliffen, zu solchen Turmalinzangen, von verschiedener Grösse und Schönheit.

Nr. 11. Mehr und weniger vollständige Sammlungen von Platten, aus verschiedenen Krystallen geschnitten, um die Ringsysteme etc. in denselben zwischen der Turmalinzange zu beobachten.

Nr. 12. Platten, senkrecht auf die Axe geschnitten, von folgenden einaxigen Krystallen:

a. Turmalin, grüner, weisser und rother, von Elba und Brasilien.

b. Quarz oder Bergkrystall verschiedener Dicke, auch so dünne, dass das Kreuz in den innersten Ring fällt.

c. Rauchquarz, dunkler Quarz (*Quarz fume*).

d. Kalkspath vom Harz (*Chaud carbonaté asciculaire*).

e. Isländischer Kalkspath oder Doppelspath.

f. Beryll aus Sibirien.

g. Chrysoberyll.

h. Aquamarin von Elba.

i. Smaragd, grüner (*Émeraude*), von Elba.

k. Saphir.

l. Mellilith oder Honigstein, aus Thüringen.

m. Idokras (*Vesuvian*), vom Pfitsch in Tyrol.

n. Glimmer, einaxiger, aus Miask im Ural.

o. Meionit, pyramidaler Feldspath, vom Vesuv.

p. Chrysolith, von Ceylon.

q. Amethyst.

r. Apophyllit, die Farbenringe anderer Ordnung zeigend.

s. Rubin (*Korund*).

t. Wernerit.

u. Titanit (*Rutil*).

v. Chrysopras.

w. Zirkon.

x. Anorthit.

y. Schwefelsaures Nickel (die erste Art).

z. Arseniksaures Kali (*Arsenat de potasse*).

zz. Iolit oder Dichroit.

Nr. 13. Kugeln von Bergkrystall.

Nr. 14. Zwei Bergkrystallplatten, eine rechts, die andere links gewunden, welche sich aufeinanderlegen lassen, um die rechte und linke Spirale zu zeigen.

Nr. 15. Bergkrystallplatte, aus zwei zusammengewachsenen, rechts und links gewundenen Krystallen so herausgeschnitten, dass sie das Kreuz oder obige Erscheinung zeigt.

Nr. 16. Platten von Bergkrystall, welche viereckige und ovale Ringe zeigen.

Nr. 17. Platten, aus zwei- und mehraxigen Krystallen geschnitten, so geschliffen, dass man bei den meisten die beiden Bilder sehen kann, aus folgenden Krystallen:

- a. Arragonit aus Böhmen und Spanien.
- b. Salpeter (*Nitre*).
- c. Kohlensaures Blei (*Plomb carbonate*).
- d. Glimmer (*Mica*) aus Sibirien.
- e. Talk aus Tyrol.
- f. Adular (Feldspath, *Pierre de lune*).
- g. Baryt und Apatit aus Ungarn, Tyrol und Sibirien.
- h. Diopsid (*Pyroxène*) aus Tyrol.
- i. Axinit aus der Dauphiné.
- k. Schwefelsaures Eisen (*Fer sulfate*).
- l. Chromsaures Kali (*Bichromate de potasse*).
- m. Ameisensaures Kupfer.
- n. Blausaures Kali.
- o. Rochelsalz (Seignettesalz, *Tartarus natronatus*).
- p. Aepfelsaures Ammonium.
- q. Borax und phosphorsaurer Borax.
- r. Topas aus Böhmen und Brasilien.
- s. Zink.
- t. Schwefelsaures Zink (*Zink sulfate*).
- u. Schwefelsaures Nickel, die zweite Art.
- v. Essigsäures Blei (*Bleizucker*).
- w. Weinstensäure (*Acidum muristicum*).
- x. Analzim, Würfelzeolith.
- y. Mesotyp aus Island.
- z. Heulandit, weiss.
- aa. Lithoxalate d'Ammoniak.
- bb. Schwefelsaure Potasche.
- cc. Schwefelsaures Cadmium.
- dd. Salicine.
- ee. Chlorsaures Kali.
- ff. Xanthosaures Ammoniak.
- gg. Pistazit (*Epidote*) aus Tyrol und Sibirien.

(Bemerkung. Diejenigen Platten, welche die Verchiedenheiten der Farbenvertheilung bei den beiden Ringsystemen und Unregelmässigkeiten der Lage der Axen haben, sind so geschliffen, dass sich diese Erscheinungen gut beobachten lassen.)

Nr. 18. Würfel, aus Axinit geschliffen.

Nr. 19. Dergl. aus Analzim.

Nr. 20. Dergl. aus Apatit, welche die zwei Ringsysteme und die Hyperbole zeigen.

Nr. 21. Herschel's Apparät zur Messung der Lage der Axen und Breite der Farbenringe etc.

- Nr. 23.** Derselbe Apparat nach Biot, zur Messung derselben im Terpentinöle.
- Nr. 23.** Platten aus Zwillingskrystall geschnitten, aus Arragonit und aus Selpeter.
- Nr. 24.** Hemitrope Doppelspathplatte (mit einem Durchgang).
- Nr. 25.** Apparate mit zwei Doppelspärthen und einer Glimmerplatte, um die Hemitropie künstlich hervorzubringen und zu erklären.
- Nr. 26.** Platten von Turmalin, den Dichroismus zeigend, Parallelepeden, senkrecht und parallel mit der Axe, wo die eine Seite hell, die andere dunkel aussieht, und die eine die Farbenringe zeigt, die andere polarisirt.
- Nr. 27.** Dergleichen von Iolit oder Dichroit.
- Nr. 28.** Platten, die Hyperbole zeigend, im homogenen Lichte oder mit der Weingeistflamme.
- a. Anhydrit.                      c. Doppelspath, parallel mit der Axe.  
b. Coelestin.                      d. Quarz.
- Nr. 29.** Platten, welche die Hyperbole mit Farben bei gewöhnlichem Lichte zeigen.
- a. Distem (welcher mit natürlicher Oberfläche die Erscheinung zeigt).  
b. Doppelspath (parallel mit der Axe, zwei Platten gekreuzt).  
c. Quarz, desgleichen.  
d. Topas, desgleichen.  
e. Glimmer, zwei Platten gekreuzt.  
f. Gips, desgl.  
g. Arragonit (senkrecht auf die Axe geschnittene Platten, gekreuzt, die Hyperbole und vier Ringsysteme zeigend).
- Nr. 30.** Parallelstreifen im Quarze, zwei Platten, im 45. Grade auf die Axe geschnitten und gekreuzt.
- Nr. 31.** Desgleichen im Doppelspathe.
- Nr. 32.** Platten von Hyalit (Müllerischem Glase), welche das Licht in der Turmalinzange polarisiren, aber keine Farbenringe zeigen.
- Nr. 33.** Platten von Spinell und Milchopal, welche das Licht in der Turmalinzange nicht polarisiren.
- Nr. 34.** Platten, parallel mit der Axe geschliffen, welche das Licht polarisiren wie der Turmalin und statt des Turmalins gebraucht werden können, von
- a. Arragonit.  
b. Achat.  
c. Rauchquarz.  
d. Amethyst.

e. Adular.

f. Weissem Turmalin.

- Nr. 35. Zange mit zwei solchen Platten, namentlich mit Arragonitplatten, statt Turmalinzange dienend.
- Nr. 36. Platten von Doppelspath, welche, nach einem leuchtenden Punkte hin gesehen, zwei weisse Ringe zeigen.
- Nr. 37. Platten von Beryll, welche einen weissen Ring zeigen.
- Nr. 38. Platten von Granat, welche einen sechsfachen Stern zeigen.
- Nr. 39. Platten von Leucit (weissem Granat), dieselbe Erscheinung zeigend.
- Nr. 40. Platten aus Salpeter von hinreichender Dicke, senkrecht auf die Mittelaxe geschnitten, zur Beobachtung der hyperbolischen Büscheln, von Dr. Müller.
- Nr. 41. Sammlung von mehreren Salpeterplatten verschiedener Dicke, um die Erscheinungen, durch die Dicke hervorgebracht, zu zeigen.
- Nr. 42. Sammlung von 7 Bergkrystallplatten, in der Dicke geschnitten, so dass jede eine der sieben Farben des Spectrums zeigt.
- Nr. 43. Keilförmige Quarzplatte, welche der Reihenfolge nach die sieben Farben des Spectrums zeigt.
- Nr. 44. Dünne Keile von Bergkrystall (*lame compassatrice*), senkrecht und parallel mit der Axe, zu den Farbenstreifen und zur Veränderung der Farbenringe und Ringsysteme anderer Platten.
- Nr. 45. Dergleichen von Gips, zwischen Glas gekittet.
- Nr. 46. Vorrichtung, wo eine Arragonitplatte mit einer solchen keilförmigen Platte verbunden ist, um sie in die Turmalinzange zu bringen.
- Nr. 47. Dieselbe Vorrichtung mit zwei Bergkrystallplatten, parallel mit der Axe geschnitten.
- Nr. 48. Doppelspathplatte, senkrecht auf die Axe geschnitten, mit zwei gekreuzten Glimmerplatten versehen, wodurch das Kreuz verschwindet (Verwandlung der Circularpolarisation in Linearpolarisation).
- Nr. 49. Gipsplättchen, ganz dünn und concav ausgeschliffen, welches die Farbenringe gleich den Newton'schen Ringen zeigt.
- Nr. 50. Doppelspathplatte mit natürlichen Oberflächen, zwischen zwei Prismen so bereitet, dass sie das Ringsystem zeigt und von der einen Seite das Licht einmal, von der andern Seite doppelt bricht.
- Nr. 51. Doppelspätze in Stücken beliebiger Grösse und Reinheit, oder auch zwei gleich grosse Stücke, zu den ersten Versuchen über die doppelte Strahlenbrechung, Verschwinden und Erscheinen der doppelten und vierfachen Bilder und ihrer Lichtstärke.

- Nr. 53. Stephanometer**, eine Röhre mit zwei achromatisirten Doppelspathprismen, zu denselben Versüchen, womit sich dieselben viel deutlicher darstellen lassen.
- Nr. 53. Platte von Arragonit**, deren innere Structur ohne Polarisations-Instrument das Ringsystem zeigt, ein natürliches Polarisations-Instrument.
- Nr. 54. Apparat**, bestehend aus einer Doppelspathplatte und zwei Prismen, um diese Erscheinung künstlich nachzuahmen und zu erklären.
- Nr. 55. Prismen**, achromatisirte doppelte Bilder zeigend, verschiedener Winkel und GröÙe.
- a. von Doppelspath, gewöhnliche und nach Nörrenberg.
  - b. von Bergkrystall, mit Glas und mit Bergkrystall achromatisirt, auch solche zu Rochon's Mikrometer.
  - c. von Turmalin, die Eigenthümlichkeit des Turmalins zeigend, dass das Bild mit der gröÙeren Dicke verschwindet;
  - d. von Arragonit.
  - e. von Topas.
  - f. von Aquamarin.
- Nr. 56. Analyseur von Delezenne**, mit zwei dünnen schwarzen parallelen Spiegeln, bequemste Einrichtung zu Polarisations-Versüchen. Gleichzeitig, um die parallelen Streifen, durch Interferenz hervorgebracht, ohne sonstigen Apparat bei Wolkenlicht zu zeigen.
- Nr. 57. Glimmerskolen**, nach Kobell, als Kopf oder Analyseur auf Polarisations-Instrumente, so wie zu Handversüchen dienend.
- Nr. 58. Dergleichen**, von dünnen Glasplatten gefertigt.
- Nr. 59. Fresnel's Parallelepiped** von Glas, wie auch dergl. zwei, zum Uebereinandersetzen eingerichtet.
- Nr. 60. Polariskop** nach Savart, zur Untersuchung, ob Lichtstrahlen polarisirt sind, mit zwei gekreuzten, unterm 45. Grade auf die Axe geschnittenen Quarz- und einer Turmalinplatte.
- Nr. 61. Aehnlicher Apparat**, zu Beobachtungen über die Strahlenbrechung des Wassers auf dem Meere.
- Nr. 62. Delezenne's Apparat**, um mannigfaltige Figuren mit brillanten Farben hervorzubringen, bestehend aus zwei Bergkrystallen und einer Turmalinplatte.
- Nr. 63. Ein ähnlicher Apparat** nach Nörrenberg, bestehend aus zwei Doppelspathplatten und einem Nicol'schen Prisma.
- Nr. 64. Gothisches Fenster** von Glimmer und Gips, so dass es bei gewöhnlichem Lichte wie Glas aussieht, aber durch ein Nicol'sches Prisma oder sonstigen polarisirenden Körper angesehen, gleich einem gemalten gothischen Fenster erscheint.

- Nr. 65. Schmetterlinge, auf dieselbe Weise gefertigt.  
Blumen, namentlich Vergissmeinnicht, mit Inschrift, wo die Blätter bald grün und roth, die Blumen blau und gelb erscheinen, nachdem man das Nicol'sche Prisma dreht.
- Nr. 66. Dergleichen Sterne und andere Figuren, auch mit beweglichen Plättchen.
- Nr. 67. Spiegel von Obsidian, vollkommen rein und plan.
- Nr. 68. Spiegel von schwarzem Hyalitglase, in der Masse gefärbt, ausgezeichnet schön, von 18 Zoll im  $\square$ ; in Mahagonirahmen.
- Nr. 69. Kleinere Hyalitspiegel, länglich viereckige und runde in kleinerer Größe.
- Nr. 70. Lampe mit breitem Dochte zu homogenem Lichte.
- Nr. 71. Würfel, Cylinder, Parallelepipeden, Sterne, Ringe und viele andere Formen von schnell abgekühltem Glase, welche die Farbenercheinungen im polarisirten Lichte zeigen.
- Nr. 72. Dergleichen ganz kleine Glasplatten, um diese Erscheinungen zwischen der Turmalinzange zu zeigen.
- Nr. 73. Presse zu Glaswürfeln, um die Polarisations-Erscheinungen durch Druck zu zeigen.
- Nr. 74. Quarzplatten zu diesen Pressen, welche durch Druck doppelaxig werden.
- Nr. 75. Dergleichen für Glaszylinder.
- Nr. 76. Dieselben Apparate für die Turmalinzange.
- Nr. 77. Apparat, einen Glasstab zu biegen, um die Polarisation durch Biegen des Glases zu zeigen.
- Nr. 78. Apparat, einen Glaswürfel zu erwärmen, um die Polarisations-Erscheinung durch Erwärmung oder beim Erkalten hervorzurufen und zu beobachten.
- Nr. 79. Derselbe Apparat für Glaszylinder.
- Nr. 80. Derselbe Apparat, zwischen der Turmalinzange zu brauchen.
- Nr. 81. Apparat, um die Polarisations-Erscheinungen in Flüssigkeiten zu beobachten.
- Nr. 82. Fresnel's Presse zur directen Nachweisung, dass Glas durch Druck die Eigenschaft der doppelten Strahlenbrechung erhält.
- Nr. 83. Apparat, um kleine Krystallplatten in heissem Oel zu erwärmen, um die Veränderungen der Polarisations-Erscheinungen zu beobachten.
- Nr. 84. Cylinder mit Gallerte zu denselben Versuchen.
- Nr. 85. Saccharometer nach Marx.
- Nr. 86. Steinheil's Gehaltmesser zur Untersuchung der Intensität von Lösungen.
- Nr. 87. Arago's Apparat, um in die Tiefen des Wassers sehen zu können, durch Polarisation des Lichtes.

- Nr. 88.** Leuth's Apparat zur Darstellung des Versuchs über conische Polarisation, von Hamilton.
- Nr. 89.** Eine Zusammensetzung von schnell abgekühltem Glase, welche das Licht doppelt bricht.
- Nr. 90.** Rohe Krystalle und alle die verschiedenen Mineralien, Salze etc. zu optischem Gebrauche.
- Nr. 91.** Grosse Krystalle, woran verschiedene Flächen geschliffen sind, als z. B. parallel und senkrecht auf die Axe.
- Nr. 92.** Grosse Krystalle zu Prismen; parallel mit der Axe geschliffen und theilweise durch kleine Prismen von demselben Stoffe und durch Glas polarisirt, um den Unterschied zu zeigen.
- Nr. 93.** Sammlung von Krystallen und Mineralien und hölzerne Krystallmodelle, des Tesseralsystems und der wichtigsten Krystalle, welche bei der Lehre der Polarisation des Lichtes vorkommen, mit Angabe ihrer optischen Axen.
- Nr. 94.** Sammlungen von hölzernen Krystallmodellen nach Roos und anderen.
- Nr. 95.** Mikroskopschieber, mit mikroskopischen Objecten, welche Polarisations-Erscheinungen unter einem mit Nicol'schen Prismen oder Turmalinplatten versehenen Mikroskope zeigen, als z. B. Durchschnitte von Zähnen, Nägel oder Hornhaut von Menschen, Federposen, Blätter, Flügel von Insecten, Salze und Mineralien.

Eine grosse Auswahl Objecte zu Mikroskopen, welche schön zubereitet sind, sowohl kleinere als grössere Sammlungen, und die seltneren Objecte auch einzeln, wie z. B. Krätzmilben von Menschen und verschiedenen Thieren, Durchschnitte von Menschenhaaren, von Kohlen, von Holz in drei verschiedenen Richtungen, von versteinertem Holze etc.

Achromatische Objectivlinsen und achromatische Handloupen, Stanhope's und Cottingdon's Cylinderloupen, Mikrometer, auf Glas getheilt, auf den Millimeter 100, 200, 300, 400 und 500 Theile, und alle die kleinen verschiedenen Apparate zu mikroskopischen Untersuchungen. Stöpsel-Perspective und Stöpsel-Teleskope etc.