

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

**HERAUSGEGEBEN**

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN**

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

UND

**RICHARD FELIX MARCHAND**

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

---

**JAHRGANG 1846.**

**ERSTER BAND.**

---

**LEIPZIG 1846.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.**

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

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

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

SIEBEN UND DREISSIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

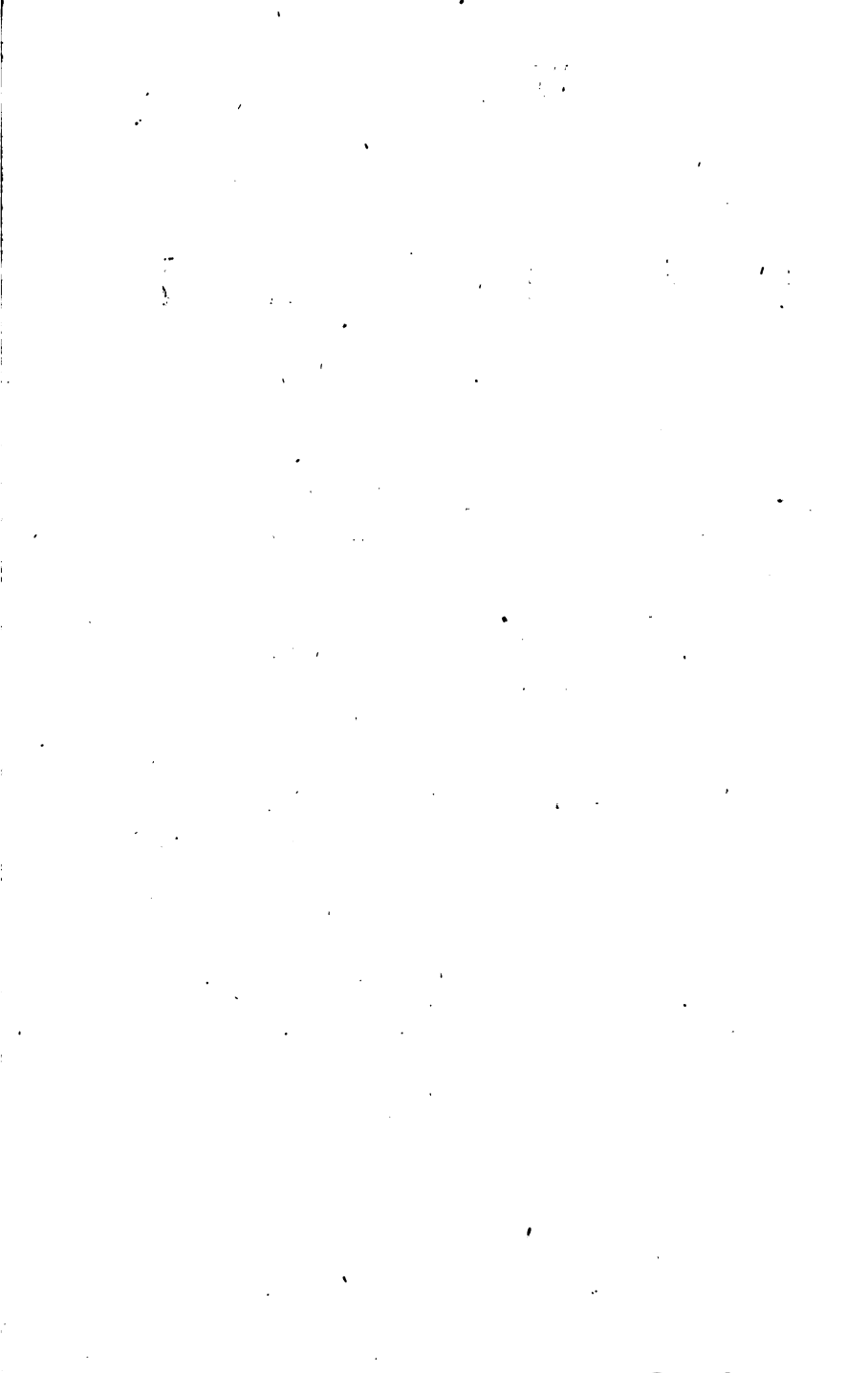
DER HERREN

KNOP, SCHNEDERMANN, SCHÖNBEIN, SCHUBERT,  
ELSNER, GENTH, HERMANN, JONAS, KERSTEN,  
FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, TÖRMER.

---

LEIPZIG 1846.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



# Inhalt des sieben und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

## Erstes Heft.

|   | Seite |
|---|-------|
| I. Ueber die Respiration der Frösche. Von R. F. Marchand.<br>(Zweite Abhandlung.) . . . . .   | 1     |
| II. Zusammensetzung der Milch der Fleischfresser. Von Dumas   | 14    |
| III. Constitution des Harns der pflanzenfressenden Thiere. Von<br>Boussingault . . . . .  | 25    |
| IV. Notiz über die Chlorverbindungen des Chroms. Von H. Loewel  | 38    |
| V. Ueber die Darstellung eines gelben Flusses für die Porcellan-<br>malerei. Von Salvétat . . . . .   | 43    |
| VI. Ueber einige auf den Hämmern zu Berg und zu Sclessin bei Lüt-<br>tich bei Anwendung der Hohofengase gewonnene Resultate.<br>Von Barruel . . . . .                       | 48    |
| VII. Neues eudiometrisches Verfahren zur Bestimmung des Verhält-<br>nisses der Elemente in der atmosphärischen Luft nach Volu-<br>men. Von Lassaigue . . . . .              | 50    |
| VIII. Bemerkung über die Darstellung des Jodoforms. Von E. Millon   | 53    |
| IX. Ueber eine merkwürdige Veränderung des Morphins durch Schwe-<br>felsäure. Von Dr. Arppe . . . . .   | 55    |
| X. Ueber die Erzeugung von durchsichtigem Kiesel und von Hydro-<br>phan. Von Ebelmen . . . . .  | 58    |
| XI. Beobachtungen über die Zersetzung des Wassers durch die Me-<br>talle unter Einfluss sehr kleiner Mengen verschiedener Metall-<br>lösungen. Von Ch. Barreswill . . . . . | 60    |
| XII Ueber ein neues wasserhaltiges Thonerde-Kalisilicat. Von<br>Achille Delesse. . . . .  | 61    |
| XIII. Literarische Nachweisungen . . . . .  | 64    |

## Zweites Heft.

|   |     |
|---|-----|
| XIV. Rechtfertigung einiger Atomgewichtsbestimmungen. Von<br>O. L. Erdmann und R. F. Marchand. . . . .  | 65  |
| XV. Ueber die Kartoffelkrankheit. Von Ehrenberg. . . . .  | 80  |
| XVI. Ueber Oenanthaldehyd, Oenanthylwasserstoff und Oenanthol.<br>Von Bussy. . . . .  | 92  |
| XVII. Ueber den Allotropismus des Chlors, auf die Substitutions-<br>theorie bezogen. Von Joh. Will. Draper, Professor zu<br>New-York. . . . . | 103 |



|   | Seite |
|---|-------|
| XVIII. Ueber die Producte der Einwirkung von Jod und Chlor auf Ammoniak. Von Bineau. . . . .  | 110   |
| XIX. Ueber das ammoniakalische Quecksilberoxyd. Von E. Millon. . . . .  | 117   |
| XX. Eine Methode, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Talkerde auf vortheilhafte Weise für landwirthschaftliche Zwecke zu gewinnen. Von Dr. J. Stenhouse. . . . . | 123   |
| XXI. Einige Beobachtungen über die Wirkung der Thierkohle. Von Rob. Warrington. . . . .   | 125   |
| XXII. Ueber eine krystallisirte Legirung von Zink, Eisen, Blei und Kupfer. Von Warren de la Rue. . . . .  | 126   |
| XXIII. Analyse eines Mangankiesels von Algier. Von Ebelmen. . . . .   | 127   |

### Drittes und viertes Heft.

|   |     |
|---|-----|
| XXIV. Die Zersetzungsverhältnisse des ersten Salpetersäurehydrats, verglichen mit denen des Wasserstoffsperoxyds und des Ozons. Von C. F. Schönbein. . . . .                  | 129 |
| XXV. Ueber das Verhalten des wässerigen Broms und Chlors zur Untersalpetersäure. Von C. F. Schönbein. . . . .   | 144 |
| XXVI. Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Pikrotoxins und die Analyse stickstoffhaltiger Körper im Allgemeinen. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. . . . .          | 146 |
| XXVII. Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in den organischen Körpern. Von Melsens. . . . .   | 153 |
| XXVIII. Ueber das Atomgewicht des Chlors. Von Ch. Gerhardt. . . . .   | 156 |
| XXIX. Ueber die Einwirkung des Chlorkalkes auf die Salze von Kupfer und Blei. Von Walter Crum. . . . .  | 158 |
| XXX. Resultate der chemischen Untersuchung sächsischer Mineralien. Vom Prof. C. Kersten in Freiberg. . . . .  | 162 |
| XXXI. Untersuchungen russischer Mineralien. Von R. Hermann. (6. Fortsetzung.) . . . . .   | 175 |
| XXXII. Chemische Untersuchung der beim Kupferschieferhüttenprocess fallenden Producte. Von Friedr. August Genth, Assistenten des chemischen Laboratoriums zu Marburg. . . . . | 193 |
| I. Der Hüttenprocess auf der Friedrichshütte bei Riechelsdorf. . . . .  | 193 |
| II. Methoden, welche bei den Analysen befolgt wurden. . . . .   | 195 |
| III. Die Producte der Friedrichshütte. . . . .  | 203 |
| IV. Analysen anderer Kupfersorten. . . . .  | 226 |
| V. Zusammenstellung der Analysen der untersuchten Hüttenproducte. . . . .   | 230 |
| VI. Technische Bemerkungen zu obiger Untersuchung. . . . .  | 234 |
| XXXIII. Ueber den Einfluss der extremen Wärmegrade der Atmosphäre auf die Erzeugung der Kohlensäure bei der Respiration der warmblütigen Thiere. Von F. Letellier. . . . .    | 241 |
| XXXIV. Ueber die Hippursäure, die Benzoësäure und den Leimzucker. Von Dessaignes. . . . .   | 244 |
| XXXV. Ueber die Constitution des Bebeerins. Von Douglas Maclagan und Thomas G. Tilley. . . . .  | 247 |
| XXXVI. Ueber die Anwendung des Jods, um bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen die kleinsten Arsenikflecken von Antimonflecken zu unterscheiden. Von Lassaigne. . . . . | 250 |
| XXXVII. Beitrag zur Darstellung des Zink-Eisencyanürs (Berzelius) oder Ferrocyan-Zinks. Von L. E. Jonas, Apotheker in Eilenburg. . . . .                                      | 252 |
| XXXVIII. Einwirkung der Schwefelsäure auf den Zucker. . . . .   | 254 |

|  |              |
|--|--------------|
| XXXIX. Analyse verschiedener alter Bronzestücken ( <i>coins</i> ), welche im Departement de l'Oise gefunden wurden. Von Amedée Moëssard. . . . . | Seite<br>255 |
| Literatur.   |              |

### Fünftes Heft.

|   |     |
|---|-----|
| XL. Ueber die Zersetzungsproducte der mineralischen Gruppen der Silicate. Von Ebelmen. . . . .                                  | 257 |
| XLI. Ueber das Quecksilber und einige seiner Verbindungen. Von Millon. . . . .  | 268 |
| XLII. Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Cyan-Quecksilber unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen. Von Julius Bouis. . . . . | 278 |
| XLIII. Ueber die Zimmtsäure und über das Cinnamén. Von E. Kopp. . . . .   | 280 |
| XLIV. Ueber das Oel, welches sich bei der Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erzeugt. Von Dr. John Stenhouse. . . . .          | 285 |
| XLV. Ueber den Stickstoffgehalt der Nahrungsmittel. Von Dr. J. Schlosberger und Alexander Kemp. . . . .                         | 289 |
| XLVI. Ueber die chemische Zusammensetzung des Eigelbs. Von Gobley. . . . .  | 301 |
| XLVII. Ueber die Zusammensetzung des Inulins. Von Dr. A. Weskressensky. . . . .   | 309 |
| XLVIII. Notiz über die Chloracetaminsäure. . . . .  | 313 |
| XLIX. Notiz über Grubenluft. Von F. Leblanc. . . . .  | 314 |
| L. Bestimmung der Heizkraft einiger Brennmaterialien. Vom Prof. G. Forchhammer. . . . .   | 316 |
| LI. Erwiderung auf Liebig's Abhandlung über Weingährung. Von Dr. Schubert in Würzburg. . . . .                                  | 318 |
| Literatur.  |     |

### Sechstes Heft.

|   |     |
|---|-----|
| LII. Ueber die Anwesenheit der kohlensauren Salze in dem Blute. Von R. F. Marchand. . . . .   | 321 |
| LIII. Mikrochemische Untersuchungen über die Beschaffenheit und die Entwicklung des Zellgewebes der Pflanzen. Von P. Harting. . . . .                         | 329 |
| LIV. Ueber Pflanzenschleim. Von G. J. Mulder. . . . .   | 334 |
| LV. Versuche über Düngung. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar. . . . .  | 341 |
| LVI. Einwirkung des Chlors auf den Oxaläther und auf das essigsaure Methyloxyd. Von S. Cloez. . . . .   | 343 |
| LVII. Untersuchung der Verbindungen der Borsäure und der Kieselsäure mit den Aethern. Von Ebelmen. . . . .  | 347 |
| LVIII. Zusammensetzung des jodhaltigen Wassers von Gebangan (im niederländischen Indien). Von G. J. Mulder. . . . .   | 376 |
| LIX. Krystallisirtes Zinoxyd. Vom Artilleriehauptmann J. Törmer. . . . .  | 380 |
| LX. Ueber die Bildung einer kautschukartigen Substanz als Rückstand der abgebrannten siccativen fetten Oele. Von L. E. Jonas, Apotheker in Eilenburg. . . . . | 381 |

### Siebentes und achttes Heft.

|   |     |
|---|-----|
| LXI. Ueber die Euxanthinsäure. Von Otto Linné Erdmann. Zweite Abhandlung. . . . . | 385 |
| LXII. Untersuchung über die Chloräther. Von Malaguti. . . . .                     | 414 |
| LXIII. Ueber den citronensauren Methyläther. Von St. Evre. . . . .                | 437 |

|  | Seite |
|--|-------|
| LXIV. Ueber die Existenz einer ternären, mit der Cellulose identischen Substanz in einer ganzen Classe wirbelloser Thiere, der Tunicaten. Von C. Loewig und A. Koelliker . . . | 439   |
| LXV. Beobachtungen über das Verhalten regulinischer Metalle in einer wässerigen Lösung von Cyankalium. Von Dr. L. Elsner.  | 441   |
| LXVI. Einige auf die galvanische Vergoldung und Versilberung Bezug habende Notizen. Von Dr. L. Elsner. . . . .   | 447   |
| LXVII. Ueber eine neue Methode der Bestimmung des Kupfers. Von J. Pelouze. . . . .   | 449   |
| LXVIII. Ueber die Darstellung von künstlichem Aventurin. Von Frémy und Clémandot. . . . .  | 456   |
| LXIX. Neue Verbindung von Brom und Bor, Bromborsäure und Ammoniakbromborat. Von Poggiale. . . . .  | 458   |
| LXX. Ueber die Cyanverbindungen des Platins. Von Dr. W. Knop und Dr. G. Schnedermann. . . . .  | 461   |
| LXXI. Ueber Chromchlorüre. Von Péligot. . . . .  | 475   |
| LXXII. Ueber einige neue Verbindungen des Zinnchlorids. Von B. Lewy. . . . .   | 478   |
| LXXIII. Ueber eine vortheilhafte Methode der Aufschliessung des Osmium-Iridiums. Von J. Fritzsche. . . . .   | 483   |
| LXXIV. Ueber ein neues krystallisirtes Kupferammoniakarseniat. Von Damour. . . . .   | 485   |
| LXXV. Ueber einige von den Oxyden der Magnesiagruppe gebildete Doppelsalze. Von J. J. Pierre. . . . .  | 486   |
| LXXVI. Entdeckung einer natürlichen, nicht vulcanischen Puzzolane im Departement der Ardennen. Von Vicat. . . . .  | 489   |
| LXXVII. Notiz über den Diaspor. Von A. Damour. . . . .   | 491   |
| LXXVIII. Notiz über ein krystallisirtes Blei-Sulpharseniat, ein neues Mineral. Von Damour. . . . .   | 491   |
| LXXIX. Notiz über das Verfahren Levol's, Zinn von Antimon zu trennen. . . . .  | 492   |
| LXXX. Ueber die Anwendung des Thonerdeoxalats bei der Fabrication des Rohr- und Rübenzuckers. Von Mialhe. . . . .  | 493   |
| LXXXI. Neues Verfahren in der Lohgerberei. Von Turnbull. . . . .   | 494   |
| LXXXII. Analyse der grauen Feldschnecke ( <i>Limax agrestis</i> ). Von Henri Braconnot. . . . .  | 496   |
| LXXXIII. Einwirkung der Salpetersäure auf Choloïdinsäure und Cholesterin. . . . .  | 500   |
| LXXXIV. Schwefelgehalt des Taurins. . . . .  | 506   |
| LXXXV. Kupfergehalt der Galle. . . . .   | 506   |
| LXXXVI. Hefe. . . . .  | 507   |
| LXXXVII. Reduction der Chromsäure durch Alkoholdunst, Ammoniak u. s. w. . . . .  | 508   |
| LXXXVIII. Atomgewicht des Chroms. . . . .  | 509   |
| LXXXIX. Chemische Apparate. . . . .  | 510   |
| Literatur.   |       |
| Verbesserungen.  |       |

## I.

# Ueber die Respiration der Frösche.

Von

*R. F. Marchand.*

Zweite Abhandlung. Fortsetzung von Bd. XXXIII. S. 129.

In meiner ersten Abhandlung über die Respiration der Frösche habe ich gezeigt, 1) dass bei der normalen Ernährung die Thiere eine grössere Menge von Sauerstoff aufnehmen, als nothwendig ist zu der Bildung der Kohlensäure, die sie aushauchen. Wenn man diesen überschüssigen Sauerstoff als zur Wasserbildung verwandt betrachtet, so findet man das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff in der Kohlensäure und dem in gebildetem Wasser schwankend zwischen 100 : 30 und 100 : 18. Eine Mittelzahl stellt das Verhältniss 100 : 25 dar. Dieses Verhältniss war ungefähr auch bei dem Kaninchen gefunden worden (a. a. O. S. 147). Die Quantität der ausgeathmeten Kohlensäure richtet sich, so wie die des aufgenommenen Sauerstoffes, nach der Grösse und dem Alter der Thiere; eben so nach der Zeit, seit welcher sie fasten. 100 Grm. des Thieres in Rechnung gebracht, zeigten einen Kohlenstoffverlust in 24 Stunden von 0,1283 Grm. — 0,0501; eine Sauerstoffabsorption von 0,4136—0,1735 Grm. Die zahlreichen Versuche, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe, scheinen mir zur Feststellung der angeführten Erfahrungen zu genügen; ich habe sie daher nur durch eine Wiederholung geprüft, wenn ein solcher Versuch zu noch anderen Zwecken erforderlich war; die Resultate sind hier zerstreut angeführt.

2) Dass die Respiration bei Nacht schwächer ist als bei Tage, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Prout bei dem Menschen. Die Verhältnisse waren bei Tag und Nacht in den

zwei Versuchen, die je zwölf Tag- und Nachtstunden währten, wie  
 100 : 76,3 und  
 100 : 47,2.

Diese Differenz veranlasste mich, den Versuch zu wiederholen, s. u.

3) Dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Respiration habe; sowohl die niedrige als die hohe schwächen die Reaction, indem die Thiere in eine Art von Lethargie versinken. Die Richtigkeit dieser Resultate scheinen von Vierordt bezweifelt zu werden \*). Wenn die Meinung ist, dass ich von den Fröschen einen Schluss auf die übrigen Thierclassen hätte machen wollen, so habe ich davon nirgends etwas angedeutet. Bei den Fröschen scheint es mir hinlänglich klar zu sein und innig mit dem Zustande, in welchem die Thiere sich bei den extremen Temperaturen befinden, zusammenzuhängen. Ich habe daher über diesen Punct keine weiteren Versuche mit Fröschen angestellt, wohl aber mit warmblütigen Thieren.

4) Dass bei der Respiration in reinen Sauerstoffgase zwar eine grössere Menge Sauerstoff absorbirt wird als aus der atmosphärischen Luft, aber fast die gleiche Kohlensäure-Menge gebildet wird. Auch diesen Versuch habe ich nur mit warmblütigen Thieren wiederholt.

5) Dass bei der Respiration in reinem Wasserstoffgase die Thiere Kohlensäure ausathmeten, jedoch nicht so viel, als in früheren Untersuchungen gefunden wurde, was ich auf einen Rückhalt des Wasserstoffes an Sauerstoff schiebe. Eben so glaube ich, dass die Thiere, welche in früheren Versuchen fast 24 Stunden in Wasserstoff gelebt haben, auch durch einen kleinen Sauerstoffgehalt ihr Leben fristeten. Bei meinem Versuche, bei welchem die Thiere, bevor sie in die Wasserstoffatmosphäre kamen, in ein stark verdünntes Vacuum gebracht wurden, hätte den Thieren vielleicht die starke Luftverdünnung schaden und ihr zeitigeres Ableben herbeiführen können; doch fand ich, dass Thiere, welche sich einige Zeit lang in fast vollständigem Vacuum befanden, an die Luft gebracht, wieder auflebten und ganz unverändert gegen früher fortlebten.

---

\*) Physiologie des Athmens mit besonderer Rücksicht auf die Ausscheidung der Kohlensäure. Karlsruhe 1845. S. 73.

6) Dass die in dem Blute enthaltene Kohlensäure durch anhaltendes Verweilen des Thieres im Vacuum ausgeschieden wird, und dass die Menge der Kohlensäure im Blute eines Thieres circa 16—18 Milligrm. beträgt.

7) Dass die Kohlensäure-Menge bei der Respiration im abgeschlossenen Raum sich steigert. Diese Versuche habe ich in gegenwärtiger Untersuchung wiederholt.

8) Dass endlich die fastenden Thiere fortschreitend weniger Sauerstoff absorbiren und weniger Kohlensäure aushauchen; dass nach längerem Fasten ein Zeitpunkt eintritt, in welchem neben dem Kohlenstoff viel Wasserstoff oxydirt wird, dass diese Reaction sich mindert, fast nur Kohlenstoff verbrannt wird, und nach noch längerem Fasten die Oxydation des Wasserstoffes wahrscheinlich wieder zunimmt. Diesen Punct habe ich gleichfalls noch einmal aufgenommen.

Ehe ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, will ich einige Modificationen meines früher angewandten Verfahrens beschreiben:

Nachdem ich mich durch sehr häufig wiederholte Wägungen überzeugt hatte, dass das Chlorcalciumrohr  $b'$  und das Kalirohr  $a'$  (Bd. XXXIII. Taf. 1) während des ganzen Versuchs an Gewicht nicht merklich zugenommen hatte, die Anzahl also nicht vermehrt zu werden brauchte, so wurden die Wägungen der Apparate  $a'$   $a''$   $a'''$  und  $e'$  auf einmal ausgeführt, und eben so die Wägungen von den Chlorcalciumröhren  $b'$   $b''$   $b'''$ . Ich benutzte eine Wage von Oertling, welche bei einer Belastung von 1500 — 2000 Grm. sehr genau 1 Milligrm. angab. Dadurch wurden vierzehn Wägungen auf vier reducirt, also 10 mögliche Fehler vermieden.

Anstatt des Liebig'schen Kaliapparates, welcher bei starkem Hindurchströmen der Luft leicht überschäumt, habe ich ein weites Reagenzglas angewandt (Taf. 1. Fig. 3), welches mit Bimssteinstücken gefüllt ist. Diese sind mit Kalilauge benetzt, auf dem Boden befindet sich von dieser eine mehrere Linien hohe Schicht. Durch die kurze Röhre  $a$  strömt die Luft ein, drängt sich durch die Stücke hinab und entweicht durch die lange Röhre  $b$ , nahe dem Boden des Gefässes.

Anstatt der mit Chlorcalcium gefüllten Röhren  $b'$   $b''$   $b'''$  habe ich drei mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllte Röhren ange-

wandt. Die hierzu verwandte Schwefelsäure wird in einer Retorte anhaltend gekocht; nachdem die Hälfte übergegangen ist, wird der Rückstand verwandt. Er giebt an hindurchstreichende Luft nichts ab.

*Respiration der fastenden Thiere.*

Die Untersuchungen von Chossat \*) haben dargethan, dass ein Thier, welches dem Hungertode überlassen wird, seine Temperatur nicht wesentlich sinken lässt.

Man könnte daraus den Schluss ziehen, dass die Prozesse, durch welche die thierische Wärme erzeugt wird, mit eben der Energie vor sich gehen bei Entziehung der Nahrung wie bei vollkommener Unterhaltung des Thieres. Dass diess nicht der Fall sei, lehren die Untersuchungen, welche Hr. Boussingault über die Respiration der hungernden Turteltauben, und ich über die der hungernden Frösche angestellt habe.

Die Erscheinung wird dadurch möglich, dass die Körpermasse fortwährend abnimmt und die geringere Masse natürlich weniger Heizmaterial erfordert, um auf derselben Höhe der Temperatur erhalten zu werden. Indessen kann diess nicht allein ausreichen, um dieses Phänomen zu erklären, denn alsdann müsste die Menge der Respirationsproducte, oder vielmehr des aufgenommenen Sauerstoffes, im geraden Verhältnisse wie die Körpermasse sich vermindern. Diess ist nicht der Fall. Das Thier wird aber durch den anhaltenden Hunger träger und verfällt in eine Art von Lethargie, die, auf welche Weise sie auch erzeugt sein mag, stets eine Minderung der gesammten respiratorischen Thätigkeit herbeiführt.

Die merkwürdigen Resultate, welche Chossat über die Inanition der warmblütigen Thiere erhalten hat, werden in hohem Maasse die Aufmerksamkeit der Physiologen in Anspruch nehmen; hier können wir uns darauf beschränken, die nicht so ausgedehnten und weniger zahlreichen Thatsachen anzuführen, welche dieser Forscher für die kaltblütigen Thiere und namentlich für die Frösche aufgefunden hat.

Bei Fröschen, denen alle Nahrung entzogen war, fand Chossat als längste Lebensdauer 15 Monate, als kürzeste 6 Monate

\*) *Annales des Sciences naturelles* en 1843. Tom. XX. p. 54. 182. 293.

und als mittlere 9 Monate. Den integralen Körperverlust fand er zu 0,59 \*) im Maximum und 0,33 im Minimum. Im Mittel zu 0,41. War dieser Verlust erreicht, so erlagen die Thiere. Bei den warmblütigen Thieren fand dieser Verlust in ähnlicher Proportion statt, nämlich im Mittel = 0,397. Dabei fand Chossat, dass der tägliche Verlust (bei diesen Thieren durch Wägungen bestimmt, die alle 14 Tage wiederholt wurden) ziemlich gleichmässig fortschritt.

Meine Beobachtungen hierüber sind nur nebenbei gewonnene Resultate, die jedoch zum Theil von denen abweichen, die Chossat erhalten. Diese Abweichungen beziehen sich namentlich auf die Gleichartigkeit der täglichen Verluste. Möglich, dass die Art und Weise der Aufbewahrung der Thiere etwas zu der Abweichung beitrug. Meine Thiere hatten stets so viel Wasser, dass sie schwammen. Im nächsten Frühjahr werde ich die Versuche in verschiedener Weise wiederholen. Die Beobachtungsreihen gehen nicht bis zum Tode der Thiere fort, da sie in zu verschiedener Zeit starben und sie nicht einzeln, sondern in drei Sectionen zu je vier Thieren gewogen wurden.

1) Das Anfangsgewicht der Thiere war 466 Grm.

nach 30 Tagen 405 -

- 68 - 346 -

- 38 - 320 -

2) Das Gewicht zu Anfang war 314 Grm.

nach 30 Tagen 286 -

- 15 - 273 -

- 90 - 233 -

- 45 - 212 -

3) Das Anfangsgewicht war 467 Grm.

nach 30 Tagen 389 -

- 100 - 230 -

Bei diesen Wägungen waren die Vorsichtsmaassregeln angewandt, welche auch Chossat für nöthig fand, die Thiere durch Drücken auf den Leib zum Ausgeben des Harns zu zwingen.

Wenn man die 136 Tage der ersten Reihe mit dem Gesamtverlust, 146 Grm., vergleicht, so kommt auf jeden Tag 1,07 Grm.

\*) Im Original steht 0,39 wahrscheinlich statt 0,59.



Verlust. Dass dieser *aber keinesweges gleichmässig vertheilt* ist, sieht man, indem sonst nach den ersten 30 Tagen ein Verlust von nur 32 Grm. hätte entstehen müssen, der aber in der That 61 Grm. betrug. In den letzten 38 Tagen hätte er 40,5 Grm. betragen müssen, betrug jedoch nur 26 Grm.

Bei der zweiten Reihe trat in 180 Tagen ein Gewichtsverlust von 102 Grm. ein; also ein täglicher von 0,57 Grm. Nach den ersten 30 Tagen hätte der gleichmässige Verlust 17,1 Grm. betragen müssen, er betrug jedoch 28 Grm.; in den nächsten 15 Tagen hätte er 8,5 Grm. betragen müssen, er betrug 13 Grm. In den letzten 45 Tagen hätte er 25,6 Grm. betragen müssen, er betrug 21 Grm.

Bei der dritten Reihe endlich verloren in 130 Tagen die Thiere von 467 Grm. 137 Grm., also täglich fast genau 1 Grm. Nach den ersten 30 Tagen hätten sie durch gleichartigen Verlust verlieren müssen 31 Grm., sie verloren jedoch 78 Grm. Anstatt in den letzten 100 Tagen 106 Grm. abzugeben, war der Verlust nur 59 Grm.

Die Details der einzelnen Zwischenbestimmungen übergehe ich, da sie keine Momente zur Bildung einer allgemein gültigen Curve darbieten. Die untersuchten Thiere waren in zu wenig gleichem Alter und von zu verschiedener Constitution, als dass sie zu einer genauern Untersuchung hätten den Gegenstand darstellen können.

Das allgemeine Resultat ergibt sich jedoch, dass im Anfang die Gewichtsabnahme viel bedeutender ist als zu Ende. Ob und wann eine gleichförmige Abmagerung eintrete, oder wie sich diese zu der Zeit, in der sie stattfindet, überhaupt verhalte, diess muss durch künftige Untersuchungen festgestellt werden.

Nach meinen früheren Beobachtungen über die bedeutende Abnahme der Kohlensäureexhalation und Verminderung der Sauerstoffabsorption durch die der Inanition unterworfenen Thiere liess sich diess Resultat im Allgemeinen vorhersehen, bei Thieren, welche wie die Frösche so wenig Excremente ausgeben. Wenn die Körperausgaben so ausserordentlich abnehmen, dass 1 Thier, welches in 24 Stunden 69 Milligramm. Kohlenstoff verbrannte, nach 4 Monaten nur 21 Milligramm. in demselben Zeitraume oxydirt, so kann nur ein Resultat erhalten werden, wie es oben angegeben ist.

Eine andere Frage ist es, ob der tägliche Körperverlust eine constante Aliquote des jedesmaligen täglichen Körpergewichts sei? Diess zu beantworten, bin ich wenigstens für jetzt ausser Stande, doch scheint es mir bei Thieren, welche so lange fasten können und welche so sehr durch den Hunger verändert werden in Beziehung auf das ursprüngliche Verhältniss von Muskel-, Haut-, Fett- und Knochengewebe, nicht sehr wahrscheinlich.

Die schon früher so evident heraustretende Verminderung der Respirationsproducte bei den fastenden Thieren, welche Boussingault bei den Turteltauben ebenfalls gefunden, wird sich noch deutlicher zeigen, wenn man die folgende Tabelle betrachtet, in welcher die Versuche zusammengestellt sind, die ich mit den zu den frühern Versuchen dienenden Thieren ausgeführt habe. Man sieht in der Tafel die Fortsetzung derjenigen, mit welcher meine vorige Abhandlung schliesst.

| Verhältniss des Sauerstoffes<br>in dem Wasser zu dem in<br>der Kohlensäure. | Verhältniss des Sauerstoffes<br>in der Kohlensäure zu dem<br>in dem Wasser. | Verhältniss des Sauerstoffes<br>zu dem verbrannten Koh-<br>lenstoffe. | 100 Gr. Frösche absorbiren<br>Sauerstoff in 24 Stunden. | 1 Fr. absorbt Sauerstoff<br>in 24 Stunden. | 100 Gr. Frösche verbren-<br>nen Kohlenstoff in 24 St. | 1 Fr. verbrennt Kohlenstoff<br>in 24 Stunden. | Dauer des Versuches in St. | Fortlaufende Nummer. |
|---|---|---|---|--|---|---|----------------------------|----------------------|
|---|---|---|---|--|---|---|----------------------------|----------------------|

*I. Reihe (V. Reihe der frühern Vers.)*

|   |    |        |        |        |        |           |            |            |
|---|----|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|------------|
| 1 | 33 | 0,0256 | 0,0296 | 0,0747 | 0,0866 | 291 : 100 | 100 : 9,30 | 100 : 1074 |
| 2 | 24 | 0,0210 | 0,0225 | 0,0590 | 0,0737 | 280 : 100 | 100 : 3,50 | 100 : 2850 |

*II. Reihe (III. Reihe der frühern Vers.)*

|   |    |        |        |        |        |           |            |            |
|---|----|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|------------|
| 1 | 24 | 0,0181 | 0,0310 | 0,0542 | 0,0940 | 300 : 100 | 100 : 11,8 | 100 : 843  |
| 2 | 24 | 0,0136 | 0,0255 | 0,0380 | 0,0713 | 276 : 100 | 100 : 4,82 | 100 : 2071 |

Am 28. Juni starben 2 Thiere, die

*III. Reihe (IV. Reihe der frühern Vers.)*

|   |    |        |        |        |        |           |             |           |
|---|----|--------|--------|--------|--------|-----------|-------------|-----------|
| 1 | 24 | 0,0210 | 0,0382 | 0,0627 | 0,1139 | 299 : 100 | 100 : 11,90 | 100 : 840 |
|---|----|--------|--------|--------|--------|-----------|-------------|-----------|

Einen einzeln stehenden Versuch führte ich noch mit drei Fröschen aus, welche im Mai d. J. gefangen waren und 6 Monate gefastet hatten.

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Die Thiere wogen     | 176,826 Grm. |
| nach dem Versuch     | 176,284 -    |
| abgedunstetes Wasser | 0,534 -      |
| geb. Kohlensäure     | 0,092 -      |

Dauer des Versuchs 24 Stunden.

Man erhält daraus:

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| Aufgenommener Sauerstoff | 0,082 Grm. |
| davon in $\ddot{U}$      | 0,067 -    |
| davon im Wasser          | 0,015 -    |

Verhältniss des O in  $\ddot{U}$  zu O in Aq = 100 : 22,4.

| Zeit des Versuches. | Gewicht der Thiere vor dem Versuche. | Gewicht der Thiere nach dem Versuche. | Ausgeathmete Kohlensäure und abgedunstetes Wasser. | Darin. enthaltener Kohlenstoff. | Aufgenommener Sauerstoff. | In der Kohlensäure enthaltener Sauerstoff. | Im Wasser enthaltener Sauerstoff. |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------|--|-----------------------------------|
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------|--|-----------------------------------|

4 Frösche, gefangen am 11. Juli.

|       |       |       |       |                      |         |         |          |
|-------|-------|-------|-------|----------------------|---------|---------|----------|
| 0,035 | 0,376 | 0,411 | 0,141 | 0,517 K.<br>0,476 W. | 345,505 | 346,087 | 21. Oct. |
| 0,008 | 0,228 | 0,236 | 0,084 | 0,312 K.<br>0,945 W. | 319,942 | 320,963 | 29. Nov. |

4 Frösche, gefangen am 9. Juni.

|       |       |       |       |                      |         |         |          |
|-------|-------|-------|-------|----------------------|---------|---------|----------|
| 0,023 | 0,194 | 0,217 | 0,072 | 0,266 K.<br>0,476 W. | 233,010 | 233,535 | 15. Nov. |
| 0,007 | 0,145 | 0,152 | 0,055 | 0,200 K.<br>0,685 W. | 212,562 | 213,295 | 26. Nov. |

Reihe wurde daher nicht fortgesetzt.

6 Frösche, gefangen am 9. Juni.

|       |       |       |       |                      |         |         |          |
|-------|-------|-------|-------|----------------------|---------|---------|----------|
| 0,040 | 0,336 | 0,376 | 0,126 | 0,462 K.<br>0,377 W. | 329,980 | 330,443 | 17. Nov. |
|-------|-------|-------|-------|----------------------|---------|---------|----------|

Ein Frosch absorbirt in 24 Stunden 0,027 Grm. O

— — verbrennt — — 0,0083 - C.

100 Grm. Fr. absorbiren — — 0,046 - O

100 - - verbrennen — — 0,0142 - C.

Diese höchst unbedeutende Reaction, welche die Thiere zeigten, hatte ich in meinen früheren Beobachtungen noch nicht wahrgenommen. Die Respiration war fast auf 0 herabgesunken, und wenn sie noch ausreichte, das Leben des Thieres zu fristen, so bewies diess, dass eine ähnliche Körperconsumtion nicht stattfinden kann, wie zur Zeit, da das Thier durch den Hunger noch nicht geschwächt war.

In gegenwärtigem Versuche nahm Ein Thier von circa 60 Grm. Gewicht für jede Stunde 1 Milligrm. Sauerstoff auf, während

in früheren Versuchen Thiere vorkamen, die in jeder Stunde bis auf 13 Milligrm. absorbirten.

Ich tödtete die fast verhungerten Thiere, um das Blut zu sammeln und zu untersuchen, ob eine wesentliche Zersetzung stattgefunden habe; jedoch gelang es mir nicht, nachdem ich 6 Thiere geöffnet hatte, mir eine so grosse Menge von Blut zu verschaffen, dass die Untersuchung einigen Werth hätte haben können. Die Beschaffenheit des Blutes schien mir von dem normalen nicht wesentlich abzuweichen; das Blut selbst war aufgezehrt. Joh. Müller hat gefunden, dass die Lymphe der hungernden Frösche nicht mehr gerinne. Von dem Blute kann diess nicht gesagt werden.

Aus den letzten Versuchsreihen, welche sich an die früheren anschliessen, ergibt sich, dass das schon früher beobachtete Sinken der Menge des Sauerstoffes, der zur Oxydation des Wasserstoffes dient, gegen den zur Kohlensäure-Bildung verwandten, auch hier wieder eintritt. In der zweiten Reihe hat sich gegen das früher beobachtete Verhältniss eine Steigerung ergeben, so dass es scheint, dass, wenn ein gewisser Punct erreicht wird, z. B. wo das Verhältniss des Sauerstoffes in der Kohlensäure zu dem im Wasser ungefähr 100:6 ist, Schwankungen auf und ab sich zeigen.

Da man die Frösche im Wasser halten muss und über die Excretionen gar keine genügenden Beobachtungen angestellt werden können, so habe ich diesen Punct bei diesen Thieren nicht weiter verfolgt, sondern mich entschlossen, ihn bei anderen, zu diesem Versuche passenderen wieder aufzunehmen.

### *Respiration bei Tage und bei Nacht.*

Was die Verschiedenheiten der Respiration zu den verschiedenen Tageszeiten betrifft, so habe ich zu meinen früheren Versuchen eine Ergänzung hinzuzufügen.

Ich hatte die früheren Versuche auf diese Weise angestellt, dass die Thiere am Morgen in den Apparat gebracht wurden, den Tag über darin verweilten und am Abend die Bestimmungen der gebildeten Kohlensäure-Mengen vorgenommen wurden. Die Thiere blieben im Apparat die Nacht hindurch, also im Ganzen 24 Stunden hintereinander; die während der Nacht gebildete Kohlensäure wurde bestimmt und mit der am Tage ausgeschie-

denen verglichen. In eben derselben Art wurde ein neuer Versuch angestellt: Die 5 Thiere, 604,195 Grm. an Gewicht, bildeten am Tage in 12 Stunden 0,5885 Grm.  $\ddot{U}$ ; in der Nacht

— — — 0,4980 -  $\ddot{U}$ .

Das Verhältniss ist hier gleich 100 : 83,7, also bedeutend verschieden von dem, welches die früheren Versuche zeigten. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Thiere viel kräftiger waren, als die früher angewandten. Sie waren sehr gross und stark und befanden sich erst seit 5 Tagen in der Gefangenschaft.

Darauf wurden 6 andere Thiere, welche schon 4 Wochen lang gefangen waren, auf dieselbe Weise behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass sie am Abend zuerst in den Apparat gebracht wurden, die Nacht also frisch und am darauf folgenden Tage durch die längere Dauer des Abschlusses etwas ermattet waren. Die Thiere wogen 438,690 Grm. und bildeten während der Nachtstunden 0,560 Grm. Kohlensäure, während der 12 darauf folgenden Tagstunden indessen nur 0,4015 Grm., also hier im Verhältniss wie 100 : 71,7 von Nacht zu Tag.

Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass bei den übrigen Versuchen dieser Art gleichfalls die Differenz zwischen den Respirationenproducten bei Tag und Nacht auf die Weise wenigstens zum Theil zu erklären sei, das die Thiere unmittelbar nach dem Einbringen in den Apparat kräftiger sind, als nachdem sie 12 Stunden darin verweilt haben, und sie somit in den ersten 12 Versuchs-Stunden durchaus mehr Kohlensäure bilden, diese seien nun Tag- oder Nachtstunden. Da die Verhältnisse dann ziemlich gleich sich zeigen, so kann man aus diesen Versuchen schliessen, dass, wenn in der Nacht von den Fröschen wirklich weniger Kohlensäure gebildet werde als bei Tage, so werde die Differenz unter gleichen Umständen gewiss nicht sehr bedeutend sein.

Ich habe diesem Gegenstande für den Augenblick nicht viel Aufmerksamkeit zugewandt; ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung der Tageszeit auf die Respiration einer grössern Anzahl von Thieren auszudehnen, und dabei werde ich Gelegenheit haben, auf die Verhältnisse zurückzukehren, welche bei den Amphibien und unter diesen auch bei den Fröschen statthaben.

Ehe ich zu dem folgenden Abschnitte übergehe, muss ich die Leser bitten, einige Fehler zu berichtigen, welche sich in

meiner frühern Abhandlung eingeschlichen haben und welche, da sie Zahlen betreffen, Irrungen veranlassen können.

Es muss Bd. XXXIII. S. 137, Zeile 7 von unten heissen 1674 statt 1074 Cub. Cent., bei der Angabe des Cylinders, in welchem die Thiere sich befanden; da übrigens die Dimensionen angegeben sind, so konnte dieser Fehler leicht gefunden werden.

Von mehr Bedeutung sind die Fehler S. 166. Es müssen daselbst die Zahlen folgendermaassen verbessert werden: Z. 16 v. o. statt 920 l. 1920; in der folgenden Zeile statt 184 l. 404. Z. 21 l. 1,047 statt 1,086 und zwei Zeilen darauf l. 0,444 statt 0,244 Grm.

Es stellt sich hierdurch die Erscheinung, welche die Respiration der Thiere im abgeschlossenen Raume darbietet, nicht so durchaus unerklärlich heraus, wie es bei diesem Versuche zu sein schien, obwohl er immer ein sehr eigenthümliches Resultat liefert. Ich habe daher diese Versuche noch einmal aufgenommen.

#### *Respiration im abgeschlossenen Raume* \*).

Das Ergebniss, welches ich bei meinen früheren Versuchen gefunden hatte, war so eigenthümlich, dass ich die Wiederholung derselben nicht unterlassen durfte, um zu sehn, ob die vermehrte Kohlensäure-Exspiration beim Aufenthalte in nicht erneuter Luft den Thieren stets eigenthümlich sei, oder ob Beobachtungsfehler oder andere zufällige Umstände mir so seltsame Erscheinungen gezeigt hätten, wie ich sie wahrgenommen.

1) 5 grosse Frösche, am 21. Mai gefangen, wurden am 28. Morgens 9 $\frac{1}{2}$  Uhr in den Apparat gebracht und blieben darin 24 Stunden. Sie wogen 604,195 Grm.

|                                      |                        |
|--------------------------------------|------------------------|
| Sie hatten in 24 Stunden ausgeathmet | 1,0865 CO <sub>2</sub> |
| darin                                | 0,2967 C.              |
| Sauerstoff aufgenommen               | 0,9460 Grm.            |
| davon in der Kohlensäure             | 0,7900 -               |
| davon im Wasser                      | 0,156 -                |

Am folgenden Tage, den 29., wurden die Thiere um 6 $\frac{1}{2}$  Uhr Abends in den Cylinder zurückgebracht, nachdem sie sich in frischem Brunnenwasser einige Stunden befunden hatten. Bis 10 $\frac{1}{2}$  Uhr blieben die Thiere ganz abgeschlossen (4 Stunden); die

\*) A. a. O. S. 163.

Nacht hindurch erhielten die Thiere Luft, die durch einen sehr schwachen Luftstrom hinzugeleitet wurde. Um 8½ Uhr Morgens wurden die Thiere abgeschlossen bis 4 Uhr Nachmittags, wodurch sie sichtlich beschwert wurden. Von dieser Zeit bis 6½ Uhr wurde ihnen ein starker Luftstrom zugeführt. Die Thiere, deren Gewicht 570,535 Grm. betrug, hatten innerhalb dieser 24 Stunden mehr Kohlensäure gebildet als im vorigen Versuche (I). Ich will beide Ergebnisse neben einander stellen:

|                                    | I.            | II.       |
|------------------------------------|---------------|-----------|
| Gewicht der Thiere vor dem Versuch | 604,195       | 570,537   |
| — — — nach — —                     | 603,300       | 570,180   |
|                                    | Verlust 0,895 | 0,357 *). |
| Ausgeathmete Kohlensäure           | 1,0865        | 1,9535    |
| darin enthaltene Kohle             | 0,2964        | 0,5328    |
| abgedunstetes Wasser               | 0,7545        | 0,3275    |
| aufgenommener Sauerstoff           | 0,946         | 1,926.    |

Es war also hier bei dem Aufenthalte in selten erneuter Luft die Kohlensäure-Ausathmung und die Sauerstoffabsorption ausserordentlich gestiegen, wie diess meine früheren Versuche gleichfalls zeigten.

Auch ist das Verhältniss des Sauerstoffes, welcher von den Thieren zur Wasser- und Kohlensäure-Bildung verwandt wurde, ein wesentlich anderes geworden.

In I war O in CO<sub>2</sub> : O in HO = 100 : 18,48,

— II — — — — = 100 : 35,50.

Derselbe Versuch wurde mit drei sehr abgehungerten Thieren angestellt. Es hatten dieselben, 176 Grm. an Gewicht, in 24 Stunden 0,092 Grm. Kohlensäure geliefert. Darauf wurden sie 36 Stunden vollständig abgesperrt. Während dieser Zeit athmeten sie aus 0,101 Grm. Kohlensäure. Die Thiere waren sehr matt geworden, und da die letzten 12 Stunden die Respiration nicht kräftiger als in den ersten 24 Stunden, sondern wesentlich geringer zeigten, so kann man aus diesen Versuchen ohne Zweifel mit Recht schliessen, dass die Thiere in einer Luft, welche nicht erneut wird, in gleicher Zeit mehr Kohlensäure aushauchen, als in einer, welche stets frisch zugeführt wird.

\*) Der Verlust musste hier geringer sein, da der häufig unterbrochene Luftstrom nicht so viel Wasser mit fortführen konnte.



Mit dieser zweiten Abhandlung beschliesse ich die Untersuchung über die Respiration der Frösche. Wo es nöthig sein wird, werde ich bei Gelegenheit der Untersuchung anderer Thierclassen diese Thiere hin und wieder vergleichsweise mit in die Beobachtungen ziehen und die Ergebnisse darüber mittheilen.

---

## II.

### Zusammensetzung der Milch der Fleischfresser.

Von

**Dumas.**

(*Compt. rend. T. XXI. p. 707.*)

Die Milch der Pflanzenfresser schliesst immer, aber in wechselnden Verhältnissen, die vier Arten der Grundstoffe ein, welche einen Theil aller ihrer Nahrung ausmachen, das heisst, die eiweissartigen Stoffe in der Gestalt des Caseïns, die fetten Stoffe in der Gestalt der Butter, die zuckerartigen Stoffe in der Gestalt des Milchzuckers, endlich die verschiedenartigen Salze, welche in allen Geweben und in allen thierischen Flüssigkeiten vorkommen.

In der Milch der Fleischfresser verschwindet, so viel man darüber urtheilen kann, das eine dieser Producte, der Milchzucker; und die Nahrung des jungen Fleischfressers, indem sie auf diese Weise blos die eiweissartigen Stoffe, die fetten und die salzigen Stoffe einschliesst, ist auf die allgemeine Zusammensetzung des Fleisches selbst zurückgeführt.

Man wird indess aus den folgenden Versuchen sehen, dass, wenn in der That der Milchzucker in der Milch der Fleischfresser nicht entdeckt werden kann, man ohne Zweifel ihn darin wiederfindet, wenn man zu den Nahrungsmitteln derselben Brod fügt.

Ich glaubte, im Interesse der Wissenschaft, versuchen zu müssen, die in den constituirenden Bestandtheilen der Milch und den relativen Verhältnissen vorkommenden Modificationen zu verfolgen, indem ich mit der Milch eines und desselben Thieres, welches verschiedenen Arten der Ernährung unterworfen wurde, welche es abwechselnd den Pflanzen- oder Fleischfressern näherte, ope-

rirte. Die Versuche, welche ich mit Schweinen machte, blieben ohne Erfolg. Die Milchsecretion konnte weder durch Melken, noch durch Saugen mit Hülfe von Luftpumpen bestimmt werden. Man erhält Blut, ohne Milch zu gewinnen. Ich entschied mich in Folge dessen, mit Hunden zu operiren, welche sich zu dieser Art von Experimenten sehr gut eignen.

Die Methoden der Analyse waren bis auf Weniges bei den verschiedenen Proben dieselben. Jedoch erkannte ich bald, dass, wenn man die Abdampfung der Milch im Wasserbade und an freier Luft vornimmt, man stets die Färbung der extractiven Stoffe veranlasst; die Verdampfung muss demnach in der Kälte über Schwefelsäure im leeren Raume vorgenommen werden.

Die ausgetrocknete Milch wurde mit kochendem Aether bis zur Auflösung des fetten Stoffes behandelt; die ätherische Solution wurde in einer tarirten Schale eingedampft, welche am Rande vergoldet war, um das Hinaufsteigen ihres Inhaltes zu verhindern; sie gab die Menge der Butter. Der Rückstand, mit durch einige Tropfen Essigsäure gesäuertem kochendem Wasser ausgezogen, giebt an dieses den Extractivstoff, den Zucker, wenn etwas davon vorhanden war, die Salze, oder einen Theil derselben, ab; die Menge dieser verschiedenen Bestandtheile kann durch Abdampfen zur Trockne der wässrigen Lösung bestimmt werden.

Wenn der Zucker in der Milch reichlich vorhanden ist, so krystallisirt er mitten in der gummigen, in Wasser löslichen Substanz, und man kann ihn durch Pressen zwischen doppeltem, etwas befeuchtem Fliesspapier absondern. Ist die Menge desselben gering, so trennt man ihn besser durch Behandeln des gummigen Extractes mit einer kleinen Menge kalten Alkohols und Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser, um ihn krystallisiren zu lassen, nachdem die phosphorsauren Kalksalze getrennt worden sind; jedoch löst der Alkohol bei diesem Verfahren stets ein wenig Zucker.

Der mit Aether und gesäuertem Wasser behandelte Rückstand ist Casein, welches oft noch eine gewisse Menge unlösliche Salze enthält.

Wenn man nur die Gegenwart oder Abwesenheit des Zuckers feststellen wollte, so beschränkte man sich darauf, die siedende Milch durch einige Tropfen Essigsäure zu coaguliren und den Zucker in der filtrirten und fast zur Trockne eingedampften Flüssigkeit zu bestimmen.

sigkeit zu suchen. Das Extract, welches lange Zeit gummig bleibt, gab in mehreren Fällen Krystalle; es ist angemessen, diese Abdampfung in der Kälte und im luftleeren trocknen Raume auszuführen.

### *Milch der Hündin I.*

Diese Milch kam von einer Hündin von starkem Bau, welche zu Alfort unter der Aufsicht des Professor Delafond einer strengen Wartung unterworfen wurde. Die erste Probe wurde nach ihrer Ankunft zu Alfort genommen; man nimmt an, dass dieselbe eine gemischte Nahrung von Brod, Fleisch, Knochen und Fett erhalten habe.

|  |              |
|--|--------------|
| Kaum auf Papier sauer reagirende Milch | 129,920 Grm. |
| Rückstand der Abdampfung im Wasserbade | 45,000 -     |
| In Aether lösliche Butter              | 16,225 -     |
| Extractivstoff und lösliche Salze      | 4,302 -      |
| Käse und Salze                         | 18,750 -     |

0,671 Grm. des Extractivstoffes gaben 0,145 weisser Asche; 1,419 Käse hinterliessen 0,067 Asche, woraus man herleitet:

|                  | Auf 100 Th. |
|------------------|-------------|
| Wasser           | 69,8        |
| Butter           | 12,4        |
| Extractivstoff   | 2,5         |
| Käse             | 13,6        |
| lösliche Salze   | 0,71        |
| unlösliche Salze | 0,77        |
|                  | <hr/>       |
|                  | 99,78.      |

Die Hündin wurde funfzehn Tage lang mit Pferdefleisch gefüttert; sie gab eine Milch, welche enthielt:

|   |             |
|---|-------------|
| Frische Milch   | 138,32 Grm. |
| Rückstand der Verdampfung im Wasserbade                 | 32,70 -     |
| krystallinische Butter, flüssiger als die vorhergehende | 10,082 -    |
| Käse und unlösliche Salze                               | 16,230 -    |
| Extractivstoff und lösliche Salze                       | 5,320 -     |

|                  | In 100 Theilen. |
|------------------|-----------------|
| Wasser           | 77,14           |
| Butter           | 7,32            |
| Käse             | 11,15           |
| Extractivstoff   | 3,39            |
| lösliche Salze   | 0,45            |
| unlösliche Salze | 0,57            |
|                  | <hr/>           |
|                  | 100,00.         |

Man konnte diese Hündin nicht erhalten, um ihre Nahrung zu verändern; aber die Analyse der Milch nach der animalischen Nahrung führte zu dem Schlusse, dass dieselbe keinen Milchzucker enthalte, wenigstens wurde keiner erhalten, selbst als die Proben mehrere Monate in einem seiner Krystallisation günstigen Zustande erhalten wurden.

Die Milch dieser, so wie der folgenden Hündinnen zeigte übrigens eine merkwürdige Eigenthümlichkeit; sie wird zu einem dicken Brei, wenn man sie erwärmt, aber sie verliert diese Eigenschaft, wenn man sie mit Wasser verdünnt.

Es wurde das Auffinden von Buttersäure in der Milch dieser Hündin, welche von Fleischnahrung herrührte, versucht. Nicht die geringste Spur konnte entdeckt werden.

#### *Milch der Hündin II.*

Die Milch einer zweiten Hündin, welche vierzehn Tage hindurch zu Alfort mit Pferdefleisch gefüttert worden war, enthielt:

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Wasser                      | 74,74  |
| Butter                      | 5,15   |
| extractive Stoffe und Salze | 4,13   |
| Käse und Salze              | 15,85. |

Dieselbe Hündin, funfzehn Tage mit in fetter Fleischbrühe geweichtem Brod genährt, gab eine Milch, welche nach der Analyse enthielt:

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Wasser                      | 81,10  |
| Butter                      | 3,09   |
| extractive Stoffe und Salze | 4,40   |
| Käse                        | 11,39. |

Der Extractivstoff, von der Milch selbst abgeschieden, gab einige Krystalle, welche den Charakter des Milchzuckers besaßen.

Nach Verlauf von vierzehn Tagen, bei derselben Nahrung von Brod und fetter Bouillon, enthielt die Milch der Hündin:

|   |       |
|---|-------|
| Wasser  | 75,90 |
| Butter  | 6,84  |
| Käse  | 12,17 |
| extractive Stoffe, Milch-<br>zucker und Salze | 5,04. |

Auch diessmal gab der Extractivstoff Krystalle, welche, angemessen gereinigt, alle Eigenschaften des Milchzuckers zeigten. Es wurde genug davon gesammelt, um seine Natur zu constatiren. Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt.

Die Milch wurde im luftleeren Raume zur Trockne verdampft und mit siedendem Aether ausgezogen. Der Rückstand, mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, gab den Extractivstoff. Dieser war wenig gefärbt und setzte Krystalle ab, nachdem er einen oder zwei Tage klebrig geblieben war. Um ihn von einer reichen Menge Salze zu befreien, wurde er mit mässig starkem siedendem Alkohol behandelt, welcher den Extractivstoff und eine merkliche Quantität Zucker löste. Der Rückstand, bis zur gummigen Consistenz abgedampft, gab nach Verlauf einiger Tage einen Haufen Krystalle, welche, nachdem sie durch einfaches Pressen zwischen Fliesspapier von den gummigen Stoffen befreit worden waren, den Charakter des Milchzuckers darboten; es war genug, um die Elementaranalyse zu machen.

0,05 Grm. gaben 0,001 Asche; 0,220 Grm. gaben 0,127 Wasser und 0,306 Kohlensäure, woraus:

|             |             |                         |
|-------------|-------------|-------------------------|
|             |             | Milchzucker (Rechnung). |
| Kohlenstoff | 39,0        | 40,0                    |
| Wasserstoff | 6,6         | 6,6                     |
| Sauerstoff  | 54,4        | 55,4                    |
|             | <hr/> 100,0 | <hr/> 100,0.            |

Diess Resultat, in Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Productes, zeigt eine hinreichende Genauigkeit, um die Gegenwart des Milchzuckers zu bestätigen, wenn man die geringe Menge berücksichtigt, welche zur Analyse verwandt wurde.

Die Vergleichung dieser drei Analysen zeigt, dass die Menge des Käses geringer wird, wenn man Brodnahrung der Fleischnahrung folgen lässt. Der Milchzucker, welcher nicht nachgewiesen werden konnte, als die Hündin unter der Zahl ihrer Nah-

rungsmittel kein Mehl erhielt, erschien im Gegentheil sehr deutlich, als stärkemehlartige Bestandtheile in ihrer Nahrung vorwalteten.

Diese Versuche erschienen mir nichts desto weniger nicht genau genug, um auf das Bestimmteste die Meinung zu widerlegen, dass die eiweissartigen Stoffe unter dem Einflusse der Verdauung in zuckerige Körper übergehen könnten. In der That sind die Analysen nicht unter völlig gleichen Bedingungen gemacht worden. Die Abdampfung des Extractivstoffes, welche einige Male im Wasserbade und an freier Luft geschah, konnte eine gewisse, unter andern durch die dunkle Färbung dieses Extracts angezeigte Veränderung veranlassen. Bei dem reichlichen Vorkommen dieses Extracts in der Milch ist es schwer, darin die Gegenwart kleiner Mengen Zucker zu entdecken. Endlich konnte dieser Stoff bei der Berührung mit der stickstoffhaltigen Substanz durch eine wirkliche Gährung verschwinden.

Um diese Zweifel, welche die Versuche bei mir erhoben hatten, zu beseitigen, habe ich eine neue Reihe derselben unternommen.

### *Milch der Hündin III.*

I. Das dritte Thier, mit welchem ich operirte, wurde in der Menagerie des Museums ernährt; zuerst sechs Tage hindurch mit Brod. Es gab eine ausserordentlich dicke Milch, wie die vorhergehenden Proben; wenn man sie erwärmte, verwandelte sie sich fast sogleich in einen dicken Brei, jedoch gerann sie nicht, wenn man sie reichlich mit Wasser verdünnte, was die Möglichkeit der Anwesenheit des Albumins ausschliesst. In dem Augenblicke, wo die Milch aus den Zitzen fliesst, ist sie gegen Papier neutral, aber in Berührung mit Luft nimmt sie sogleich eine saure Reaction an.

Diese Milch lieferte 152 Grm. eines im luftleeren Raume getrockneten Rückstandes, aus welchem siedender Aether 23,65 Grm. Butter auszog. Die käsige, in Aether unlösliche Masse wurde mit absolutem Alkohol in der Kälte behandelt, um den Extractivstoff wegzunehmen, ohne den Milchzucker zu lösen. Man erhielt 3,055 Grm. in wasserfreiem Alkohol löslichen Extractivstoff.

Der Rückstand, mit durch Essigsäure gesäuertem kochendem Wasser behandelt, gab beim Abdampfen eine gummige Masse,

welche eine sehr kleine Menge einer krystallinischen Substanz einhüllte.

Die gummige Masse, behandelt mit Alkohol von 36 Grad, hinterliess eine weisse Materie, welche auf Platinblech nicht schmolz, den Geruch nach verbranntem Brode aussties, eine schwer verbrennliche Kohle und Salze gab. Dieser Stoff erfordert eine beträchtliche Menge siedendes Wasser zur Auflösung; die Bemühungen, ein krystallinisches Product daraus darzustellen, waren vergebens. Der extractartige Stoff, ähnlich dem Fleischextract, schien jedoch nicht in diesem Körper vorzuwalten.

Wenn der Milchzucker in der Milch vorkommen sollte, so ist diess wenigstens in einem Zustande, wobei man ihn nicht in Krystallen ausziehen kann; die Ernährung mit Brod hatte vielleicht zu kurze Zeit gedauert. Wie dem auch sei, die Analyse zeigt die Gegenwart einer Substanz, welche die Eigenschaften der stickstofffreien neutralen Materien besitzt. Der Milchzucker findet sich vielleicht darin mit irgend einer Substanz gemischt, von welcher er sich nicht abscheidet, aus Mangel zu seiner Krystallisation günstiger Umstände.

II. Dieselbe Hündin, fünf Tage lang einer Fleischnahrung unterworfen, gab 53,45 Grm. Milch, welche, im luftleeren Raume abgedampft, 14,8 Grm. trocknen Rückstand gaben.

Dieser Versuch wurde mit Entdeckung eines wunderlichen Umstandes begonnen, welcher geeignet war, Zweifel gegen die Schlüsse zu erheben, welche aus den bisher gezogenen Resultaten gewonnen worden waren.

Die Excremente dieser Hündin enthielten Heu, das Thier hatte seine Streu benagt.

Die verschiedenen festen Bestandtheile der Milch wurden unter diesen Umständen nicht bestimmt; aber es schien mir, dass der von dieser Milch herkommende Extractivstoff Anzeigen eines krystallinischen Körpers darbot.

III. Dieselbe Hündin wurde von Neuem fünf Tage lang unter meinen Augen und im Garten meines Laboratoriums mit Fleisch genährt; sie war angekettet, wie früher; das Lager von Stroh war durch ein wollenes ersetzt.

Man erhielt 83,45 Grm. Milch, welche 20,95 trockne Materie durch Abdampfen im trocknen, luftleeren Raume hinterliess.

Aether zog 2,755 Grm. Butter aus.

Der Käse und die unlöslichen Salze wogen 10,320 Grm. Der Extractivstoff und die löslichen Salze wurden nicht bestimmt, aber aufmerksamen Versuchen unterworfen, um mit Bestimmtheit den Milchzucker zu ermitteln. Die von Butter befreite Masse wurde mit gesäuertem Wasser behandelt und die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Extractes abgedampft. Es krystallisirte, selbst nach hinreichend langer Zeit, nichts.

*Milch der Hündin IV.*

Die vierte Hündin, welche zum Versuch gebraucht wurde, war von kleiner Statur und hatte leider schon längere Zeit gesäugt, was nicht erlaubte die Milch zweimal hinter einander bei veränderter Nahrung zu sammeln. Auch war die Menge, welche sie geben konnte, sehr gering. Diese Hündin wurde zu Alfort ernährt.

Nachdem sie acht Tage mit Pferdefleisch gefüttert war, gab sie 31,5 Grm. Milch. Die getrocknete Masse wurde nicht gewogen; sie enthielt:

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Käse und unlösliche Salze | 3,065 Grm. |
| Butter                    | 3,275 -    |

Es war mir unmöglich, im gummigen Extract, welches auf ähnliche Weise erhalten worden war, die Gegenwart von Milchzucker zu entdecken.

Der Versuch konnte nicht fortgesetzt werden, denn die Hündin gab keine Milch mehr. Man hatte von dieser in 100 Milch:

|        |       |
|--------|-------|
| Käse   | 11,0  |
| Butter | 10,4. |

*Milch der Hündin V.*

Der Versuch, dessen Resultate hier folgen, wurde mit der Milch einer sehr kräftigen Hündin gemacht, welche zu Alfort ernährt wurde. Dieses Luxusthier, welches zuerst eine Fleischnahrung mit Ausschluss aller stärkemehlartigen Stoffe erhielt, erlitt diese Behandlung nicht lange, weil man die Folgen fürchtete. Sie erhielt ein wenig Brod bei ihrer Nahrung und gab nach sechs Tagen fast  $\frac{1}{2}$  Litre Milch. Eine Portion dieser Milch wurde zurückgesetzt, um die quantitative Analyse zu machen. Die grössere Menge diente zum ausschliesslichen Aufsuchen des Milchzuckers. Es wurde folgendermaassen verfahren.



Die siedende Milch wurde durch einige Tropfen Essigsäure coagulirt. Die siedende Flüssigkeit wurde filtrirt; der Käse und die Butterkügelchen blieben auf dem Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wurde im trocknen luftleeren Raume zur Extractstärke verdampft; es entstanden sehr bald Krystalle darin, deren Menge sich nach und nach vermehrte; nach Verlauf einiger Tage war Alles eine Masse geworden. Diese Masse wurde mit gewöhnlichem siedendem Alkohol in genau hinreichender Menge, um dadurch eine in der Wärme gesättigte Solution zu erhalten, behandelt. Darauf wurde sie mit kaltem Wasser ausgezogen, um die löslichen Salze wegzunehmen; der Rückstand, in siedendem Wasser aufgenommen, gab eine Flüssigkeit, welche, zur gummigen Consistenz abgedampft, nach vierundzwanzig Stunden sehr reichlich Krystalle eines Stoffes ausschied, welcher alle Charaktere des reinen Milchezuckers besass. Die andern Extracte gaben gleichfalls Krystalle von Milchezucker, welche mehr oder weniger mit gummigem Stoff verunreinigt waren; dieser letztere war übrigens nur sehr mässig vorhanden.

Der krystallisirte und gereinigte Milchezucker wurde der Analyse unterworfen:

0,06 Grm. gaben 0,002 Grm. Asche; 0,300 Grm. = 0,2925 wirklicher Stoff gaben 0,175 Grm. Wasser und 0,424 Kohlen-säure; hieraus folgt:

|             | Gefunden. | Berechnet. |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 39,8      | 40,0       |
| Wasserstoff | 6,6       | 6,6        |
| Sauerstoff  | 53,6      | 53,4.      |

Das Vorhandensein von Milchezucker in der Milch dieser Hündin ist demnach eine festgestellte Thatsache.

54,15 Grm. dieser Milch gaben 14,450 im luftleeren Raume getrockneten Rückstand, 4,375 krystallinische Butter und 2,3 Extractivstoff, Milchezucker und lösliche Salze \*).

\*) Diese 2,3 Extractivstoff, Milchezucker und lösliche Salze zeigten mir eine besondere Eigenschaft. Mit siedendem Alkohol behandelt, traten sie an denselben eine kleine Menge eines Stoffes ab, welcher bei der Verdampfung in sirupartigem Zustande zurückblieb. Durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure verwandelte sich derselbe in perlmutterähnliche Krystalle, welche dem salpetersauren Harnstoff sehr ähnlich waren. Indessen schienen mir der Körper doch vom Harnstoffe verschieden; seine geringe Menge erlaubte mir nicht, ihn einem gründlicheren Studium zu unterwerfen.

Vergeblich habe ich ihn in der Kuhmilch gesucht.

Es ergibt sich daraus:

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Wasser                   | 73,4  |
| Butter                   | 7,9   |
| Extractivstoff und Salze | 4,2   |
| Käse                     | 14,5. |

*Der Käse der Hündin.*

Da die Milch der Hündin blos durch Wärme sich freiwillig coagulirt, so wünschte ich zu erfahren, ob ihr Käse dieselbe Zusammensetzung besitze wie der der Kuh. Folgende zwei Analysen werden ihre Gleichheit zeigen.

*Käse der Hundemilch, bei Fleischnahrung.*

I. 0,40Grm. gereinigtes Casein hinterliessen keine Asche; 0,620 Grm. bei 140° getrocknetes Casein gaben 1,205 Kohlensäure und 0,398 Wasser; 0,617 Grm. Casein gaben 81 Cb.C. Gas bei 10° und 753,7 Mm. Es enthielt 3 Cb.C. Stickoxyd, weswegen der Stickstoff betrug: 79,5 bei 10 Grad und 753,7 Mm. Dasselbe Casein, von Melsens mit der grössten Sorgfalt analysirt, gab 16,5 Stickstoff. Es ergibt sich daraus:

|             |        |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 53,0   |
| Wasserstoff | 7,1    |
| Stickstoff  | 16,5   |
| Sauerstoff  | 23,4   |
|             | <hr/>  |
|             | 100,0. |

*Käse der Milch der mit Brod ernährten Hündin.*

II. 0,426 Grm. hinterliessen 0,002 Grm. Asche; 0,371 Grm. gaben 0,231 Wasser und 0,724 Kohlensäure; 0,439 gaben 60,5 Cub.C. Stickstoff bei 11 Grad und 762,5 Mm. Es ergibt sich daraus:

|             |        |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 53,7   |
| Wasserstoff | 7,2    |
| Stickstoff  | 16,6   |
| Sauerstoff  | 22,5   |
|             | <hr/>  |
|             | 100,0. |

*Schlüsse.*

Berechtigten die Versuche, welche ich berichtet habe, auf eine bestimmte Weise zu der Annahme, dass die Bildung von Milch-

zucker unmöglich sei, wenn die eingeführten Nahrungsmittel kein Stärkemehl enthalten? Ohne Zweifel nein, denn wenn schon ich unter diesen Bedingungen den Milchzucker bei den Analysen niemals erhielt, so sind doch die Versuche, welche die absolute Abwesenheit des Zuckers beweisen sollen, sehr schwierig. In dieser Arbeit wurden die angewandten Methoden einige Male verändert, unter andern wurden die Versuche nicht immer mit gleichen Mengen gemacht. Ich habe mir vorgesetzt, besonders eine Reihe von Versuchen mit der Rücksicht auszuführen, dass dabei unter gleichen Bedingungen gearbeitet werde.

Für den Augenblick kann man mit Sicherheit dennoch schliessen, dass die Milch der Hündin Milchzucker enthalten kann, welcher dem der Pflanzenfresser völlig gleicht, wenn schon immer nur in sehr kleiner Menge. Die Gegenwart von Zucker scheint mit der Gegenwart von Brod in der Nahrung zusammenzuhängen.

Die Nahrung mit reinem Fleisch giebt eine Milch, in welcher die Analyse bis jetzt keinen Milchzucker zu entdecken vermochte.

Wenn diese Resultate durch neue Versuche bestätigt sind, wird man einen wesentlichen Unterschied in den Bestandtheilen der Milch eines weiblichen Pflanzenfressers zu erkennen vermögen, wenn derselbe ungenügend genährt wird, ein Umstand, wo sich dieselbe der Milch des Fleischfressers nähert, weil er da Stoffe seiner Milch von seinem Blute oder seinen eignen Geweben entlehnt.

Meine Versuche haben auf unzweideutige Weise dargethan, dass der Käse der Hundemilch dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der der Pflanzenfresser. Indessen verdickt sich die Hundemilch freiwillig in der Wärme, während die Kuhmilch die Wirkung einer Säure verlangt. Man erinnere sich, dass die Frauenmilch sich weder durch Wärme, noch durch Säuren coagulirt \*), wenn man nicht eine reichliche Menge Alkohol hinzufügt. Ich habe schon gezeigt, dass die Frauenmilch dennoch dieselbe Zusammensetzung besitze wie die vorhergehenden.

Indem ich die Milch studirte, glaube ich mit Evidenz das Vorhandensein einer käsigen Membran rings um die Butterkügelchen erkannt zu haben.

\*) Das Colostrum der Frauen durch Erhitzen noch nach den ersten drei Tagen.

In der That, wenn man die Milch mit reinem Aether schüttelt, so trennen sich die anfangs gemischten Flüssigkeiten durch Ruhe, und die Milch behält ihr Ansehen, während der Aether nichts Erhebliches in Lösung erhält. Fügt man aber Essigsäure zur Milch und siedet sie auf, so genügt es, sie nachher mit Aether zu schüteln, um ihr die gesammte Butter zu entziehen. In diesem Falle ist die sich absetzende Milch nicht mehr opalisirend.

Wenn man unter anderm Kochsalz bis zur Sättigung in Milch löst, so giebt die Filtration dieser Flüssigkeit ein völlig helles Serum, welches den ganzen löslichen Käse, den Milchzucker und die Salze enthält. Die Milchkügelchen bleiben auf dem Filter. Aber trotz lange fortgesetzter Waschungen mit Salzwasser fand ich stets einen käsigen Stoff, welcher mit der Butter dieser Kügelchen verbunden und folglich unlöslich in gesalzenem Wasser war. Es ist sicher, dass die Einführung dieses Verfahrens in die Analyse der Milch ihr künftig mehr Sicherheit und Regelmässigkeit geben wird.

### III.

## Constitution des Harns der pflanzenfressenden Thiere.

Von

**Boussingault.**

Die Thatsachen, welche ich, indem ich mich dieser Arbeit unterzog, beobachtete, scheinen mir für Chemiker und Physiologen von Interesse zu sein; sie erweitern unsere Kenntnisse über den Harn der Pflanzenfresser.

Die Untersuchungen beziehen sich auf unmittelbar entlassenen Harn.

#### I. Harn vom Schwein.

Bei der Untersuchung der Respiration des Schweins fand ich Veranlassung, eine Analyse des Harns zu unternehmen. Das Thier, dessen Harn untersucht wurde, hatte keine andere Nahrung als in schwachem Salzwasser gekochte Kartoffeln bekommen; der Harn

war vollkommen klar, sehr blassgelb, von schwachem Geschmack und zeigte deutlich alkalische Reaction, wenschon er fast geschmacklos war, und hatte einen wenig merklichen Geruch. Zusatz einer Säure bewirkte darin ein sehr lebhaftes Aufbrausen. Sein spec. Gewicht bei 12,5° war 1,0136.

Wenn man diesen Harn erhitzt, so trübt er sich und setzt einige Flocken von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia ab. Der Kalk findet sich darin nur in höchst geringer Menge, denn oxalsaures Ammoniak trübt den frischen Harn anfangs nicht; erst nach langer Zeit tritt dieses ein, und wenn man den Harn nach dem Absatze dieses Niederschlages gekocht hat, so enthält er auch keine Spur mehr von Kalk. Fügt man Kali hinzu und erwärmt man, so findet man keine Andeutung von Ammoniak.

*Kohlensaure Talkerde.* 100 Grm. Harn setzten beim Kochen 0,042 geglühte Talkerde, welche eine Spur Kalk enthielt, ab. Dieses beträgt 0,87 Procent Talkerde.

*Stickstoff, Harnstoff.* 100 Grm. Harn lieferten beim Abdampfen 2,12 Grm. eines zähen Extractes, welches hellgelb war und beim Erkalten das Ansehen und die Consistenz des Waxes annahm. Die Masse war stark alkalisch und zog stark Feuchtigkeit an. Den Stickstoff habe ich bei allen Untersuchungen des Harns von Fleischfressern auf folgende Weise bestimmt. Ich liess 0,250 Grm. des trocknen Extractes so lange in einem Platinschälchen stehen, bis es durch Anziehung von Feuchtigkeit so dünn wie Wasser geworden war. Darauf schüttete ich kaltes Kupferoxyd hinein, welches sehr fein war, indem es durch Glühen des salpetersauren Kupferoxyds dargestellt war. Die Flüssigkeit wurde dadurch vollständig und schnell aufgesogen und man konnte die Masse sehr gut reiben, bevor man sie mit gröberem Kupferoxyd mischte.

Auf diese Weise war die Operation genau dieselbe, als arbeitete man mit einem pulverförmigen Körper, und die Mischung scheint auf diesem Wege überhaupt besser zu sein. Um beim Verbrennen die Erzeugung von Stickoxydgas zu verhindern, nahm ich nach einer Mittheilung von Regnault nicht Kupferspäne, sondern fein vertheilt, aus Kupferoxyd durch Reduction erhaltenes Metall.

Aus jenem Extract von 0,250 Grm. erhielt ich 23 Cb.C.

Stickstoff bei 7,7° und 737,8 Mm. Barometerstand, dem Gewichte nach 0,027 Stickstoff, oder 2,29 für 1000 Theile des Harns.

200 Grm. des Harns wurden im Wasserbade abgedampft, der Rückstand wieder in wenig Wasser aufgenommen; Zusatz von Salzsäure verursachte ein sehr lebhaftes Aufbrausen, allein es setzte sich nicht eine Spur von Hippursäure ab. Ich bemerke noch, dass ich dieselbe auch nicht durch Anwendung der sehr delicaten Methode fand, welche Liebig für die Auffindung derselben Säure im Menschenharn angewandt hatte. In dem gehörig concentrirten Harn brachte verdünnte Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff hervor. Da ich mich überzeugte, dass der Harn frei von Harnsäure sei, so nahm ich an, dass der Stickstoff allein dem Harnstoff angehöre, 1000 Theile Harn würden darnach 4,90 Harnstoff enthalten.

*Alkalische Salze, Kali, Kieselerde.* 50 Grm. Harn wurden im Platintiegel abgedampft; es geht sehr langsam, aber ohne Verlust von Statten, wenn man die Flamme etwas mehr gegen die obere Wand des Tiegels richtet, und wenn man dann die Hitze so weit steigert, dass die Masse schmilzt, so erreicht man zuletzt eine vollständige Verbrennung. Der Rückstand wog nach dem Rothglühen 0,625 Grm.; beim Auflösen in Wasser hinterliess derselbe einen Rückstand von ein wenig Talkerde; die Lösung enthielt kohlen-saures Kali, welches durch Salzsäure in Chlormetall umgewandelt wurde, worauf die zur Trockne abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand hinterliess, welcher 0,0035 Kieselerde oder 0,7 Tausendtheile des Harns enthielt.

Platinchlorid gab in der salzhaltigen Flüssigkeit 1,851 Grm. Niederschlag = 0,360 Kali, oder 7,20 für 1000 Theile des Harns.

*Phosphorsäure.* Aus 50 Grm. Harn wurden 0,035 phosphorsaure Talkerde erhalten, indem der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniaktalkerde geglüht wurde. Auf 1000 Theile des Harns berechnet, beträgt dieses 0,44 Phosphorsäure.

*Schwefelsäure.* 60,45 Grm. Harn gaben 0,180 schwefelsauren Baryt = 0,062 Schwefelsäure, oder 0,91 Tausendtheile.

*Chlornatrium.* 144,08 Grm. Harn lieferten 0,138 geschmolzenes Chlorsilber. Das Chlor ist im Harn an Natrium gebunden, denn man erhält daraus Krystalle von Chlornatrium. Dieser Gehalt entspricht 1,28 Tausendtheilen Chlornatrium. Vertheilt man die übrigen bestimmten Säuren an das Kali, so erhält man:

|                                 |       |         |
|---------------------------------|-------|---------|
| An die Phosphorsäure gebundenes | 0,580 | Alkali, |
| an die Schwefelsäure            | —     | 1,072   |
|                                 |       | <hr/>   |
|                                 |       | 1,652.  |

Von dem Gehalte von 7,200 Kali bleibt der grössere Theil von 5,548 für kohlen-saures Kali, welches dem Harn die alkalische Reaction und die zerfliesslichen Eigenschaften ertheilt. 5,548 Kali würden 2,60 Kohlensäure zur Bildung von einfach-kohlen-saurem Salze erfordern; bestimmt man dieselbe aber direct, so erhält man fast die doppelte Quantität, denn 159,55 des frischen Harns lieferten bei Behandlung mit Kalkwasser unter Luftabschluss 2,337 kohlen-sauren Kalk, welcher keine Spur organischer Materie enthielt. Zieht man davon 0,078 für Kiesel- und Talkerde ab, so bleiben 2,259 Grm. kohlen-saurer Kalk = 0,987 Kohlensäure, oder für 1000 Theile Harn 6,1, während, wenn das Kali als einfach-kohlen-saures darin enthalten wäre, nur 2,6 Kohlensäure erforderlich wären.

Essigsäure habe ich vergebens gesucht, aber als ich die Methode von Berzelius anwandte, um im Menschenharn Milchsäure nachzuweisen, erhielt ich aus 150 Grm. Harn 0,100 eines löslichen Kalksalzes, dessen Eigenschaften mit denen des milchsäuren Kalkes übereinstimmten. Da die erhaltene geringe Menge mir nicht gestattete, Milchsäure darzustellen, so nahm ich zur Erkennung zu der von Pelouze gegebenen Methode meine Zuflucht. Ich setzte salpetersaures Kupferoxyd hinzu und dann Kalkmilch. Es blieb eine Portion Kupferoxyd in der Flüssigkeit, welche durch den Ueberschuss von Kalkmilch nicht weiter gefällt wurde. Dieses ist, wie man nach Pelouze weiss, eine Eigenthümlichkeit der Milchsäure, dass sie die Fällung des Kupferoxyds verhindert. Es existirt mithin im Harn der Schweine eine organische Säure, welche nicht Essigsäure ist, und unter der Verantwortlichkeit der Reaction von Pelouze nahm ich an, dass sie Milchsäure sei. Durch einen Versuch überzeugte ich mich, dass Kalkmilch die angewandte Lösung des salpetersauren Kupfers vollständig fällte.

Dass das Alkali als doppelt-kohlen-saures in dem Harn existire, ergab sich durch die directe Bestimmung der Kohlensäure so bestimmt, dass weitere Versuche darüber nicht nöthig erschienen. Der untersuchte Harn war von einer Zuchtsau, welche mit Kartoffeln und fettigem Wasser allein ernährt war; er liess beim

Kochen kohlensaure Talkerde fallen. Schwefelsaure Talkerde verursachte keinen Niederschlag in dem frischen Harn, aber nach dem Kochen und Filtriren erfolgte dann ein Niederschlag von kohlensaurer Talkerde.

156,48 Grm. Harn gaben mit Kalkwasser 0,504 kohlensauen Kalk.

Von 156,48 Grm. Harn wurden durch Chlorcalcium 0,250 kohlensaurer Kalk, d. h. die Hälfte des vorigen gefällt. Man weiss, dass zweifach-kohlensaure alkalische Salze aus neutralem Kalksalz ein basisches Salz fallen und dass sie dabei eine der im Niederschlage enthaltenen Menge Kohlensäure gleiche Quantität entwickeln. Vernachlässigt man die sehr unbedeutenden Mengen fremder Materien, welche die beiden Niederschläge enthielten, so hat man in 1000 Theilen Harn:

Durch Kalkwasser gefällte Kohlensäure 1,41,  
 — Chlorcalcium — — 0,70.

Die Angaben, welche ich so eben angeführt habe, zeigen, dass in 1000 Theilen des Harns eines mit Kartoffeln ernährten Schweines sich finden:

|  |                |
|--|----------------|
| Harnstoff                                  | 4,90           |
| zweifach-kohlensaures Kali                 | 10,74          |
| kohlensaure Talkerde                       | 0,87           |
| kohlensaurer Kalk                          | Spuren         |
| schwefelsaures Kali                        | 1,02           |
| Chlornatrium                               | 1,28           |
| milchsaures Alkali                         | nicht bestimmt |
| Hippursäure                                | 0,00           |
| Kieselerde                                 | 0,07           |
| Wasser und unbestimmte organische Materien | 979,14         |
|  | <hr/> 1000,00. |

## II. Harn von einer Kuh.

Die Kuh bekam Grummet und Kartoffeln zum Futter. Der des Morgens gesammelte Harn brauste stark, wenn man ihn mit Säuren versetzte, und liess sogleich zahlreiche Krystalle von Hippursäure fallen. Er war alkalisch, schmeckte indessen mehr bitter als alkalisch. Ich habe bei 12,2° das spec. Gewicht 1,040 gefunden.



Der Harn der Kuh zeigte viele Eigenschaften, welche mit dem vorigen übereinstimmten, und welche dahin deuten, die Gegenwart eines zweifach-kohlensauren Alkali's darin anzunehmen; der einzige Unterschied ist der, dass seine Eigenschaften wegen der grösseren Menge darin aufgelöster Substanzen bestimmter hervortreten. So trübt das oxalsaure Ammoniak diesen Harn allmählig; hat man denselben einmal aufgekocht, so wird er durch den Zusatz dieses Reagens nicht getrübt oder es setzt sich während des Kochens kohlensaure Talkerde, mit ein wenig kohlensaurem Kalk gemischt, ab, und es entwickelt sich zugleich Kohlensäure. Giesst man in den frisch gelassenen Harn eine Auflösung von Chlorcalcium, so bemerkt man ein sehr lebhaftes Aufbrausen von Kohlensäure. Es ist dieses das Verhalten, welches neutrale Kalksalze zu zweifach-kohlensauren Alkalien zeigen. Der frische Harn der Kuh gab bei Anwendung von Ammoniak keine ammoniakalischen Dämpfe zu erkennen.

*Kohlensaure Talkerde und kohlensaurer Kalk.* 119,15 Grm. Harn liessen bei längerem Kochen einen weissen Niederschlag fallen, welcher nach dem Glühen 0,337 wog; er bestand aus Talkerde und kohlensaurem Kalk. Der Kalk gab 0,064 schwefelsaures Salz = 0,065 kohlensaurem, die Talkerde betrug in Folge dessen 0,273 und es enthalten 1000 Theile Harn 4,74 Theile kohlensaure Talkerde und 0,55 kohlensauren Kalk.

*Mit Alkalien verbundene Kohlensäure.* 197,30 Grm. Harn gaben, nach der Behandlung mit Kalkwasser, bei Luftabschluss einen Niederschlag, welcher, getrocknet und geglüht, 4,081 wog.

Aus der vorigen Quantität von 119,15 Harn berechnen sich 0,558 Grm. für kohlensauren Kalk und kohlensaure Talkerde und es bleiben für den kohlensauren Kalk, welcher den Gehalt an freier oder an Alkali gebundener Kohlensäure ausdrückt, 3,523 Grm.

Es wurde ferner in 197,3 Grm. Harn Chlorcalcium im Ueberschuss gegossen, es entwickelte sich Kohlensäure; beim Kochen der vorher mit vielem Wasser verdünnten Flüssigkeit wurde ein Niederschlag erhalten, welcher nach gehörigem Auswaschen, Trocknen und Glühen 2,170 wog. Zieht man davon 0,558 für den darin enthaltenen kohlensauren Kalk und die Talkerde ab, so bleiben 1,607 Grm. kohlensaurer Kalk.

Bei der Bestimmung mit Kalkwasser lieferten mithin 1000 Theile Harn 7,80 Kohlensäure und bei der mit Chlorcalcium 8,56.

**Stickstoff.** 3,105 Grm. Harn, welcher von Kupferoxyd aufgesogen war, gaben 25,7 Cb.C. Stickstoff bei 19,2°, Barometerstand 747,55 Mm. In 1000 Theilen Harn waren nach dieser Analyse mithin 9,65 Stickstoff enthalten.

**Hippursäure, Harnstoff.** 987 Grm. Harn, welche im Wasserbade eingedampft waren, lieferten durch Zusatz von Salzsäure 11,67 Grm. Hippursäure, welche ein wenig gefärbt war; sie wurde bei 110° getrocknet. Die Waschwässer enthielten noch 1,25 von dieser Säure. Demnach sind in 1000 Theilen Harn 13,1 Hippursäure enthalten, deren Stickstoffgehalt 1,02 beträgt. Rechnet man den Ueberschuss von 8,63 an Stickstoff als dem Harnstoff angehörig, so hätte man in 1000 Theilen des Harns 18,48 Harnstoff.

**Alkalische Salze, Kali.** 33,417 Grm. Harn, welche in einem Platintiegel eingedampft und eingeäschert wurden, liessen 1,190 vollkommen weisse alkalische Salze. Diese Salze hinterliessen, in Chlormetalle verwandelt und von Neuem geglüht, beim Auflösen 0,05 Talkerde, welche eine geringe Menge Kiesel enthielt. Platinchlorid gab einen Niederschlag von 3,491 oder 0,683 Kali, welches für 1000 Theile Harn 20,44 beträgt.

**Phosphorsäure.** Der durch Zusatz von Chlorcalcium aus dem Harn erhaltene Niederschlag enthielt keinen kohlensauen Kalk.

**Schwefelsäure.** Indem ich diese Säure in 119,15 Grm. Harn bestimmte, erhielt ich 0,573 schwefelsauren Baryt = 0,197 Schwefelsäure, was für 1000 Theile Harn 1,65 beträgt.

**Chlornatrium.** Von 119,15 Grm. Harn konnte ich 0,443 Chlorsilber erhalten = 0,181 Kochsalz, oder für 1000 Th. Harn 1,52.

**Milchsäure.** Bei Anwendung der Methode von Pelouze ergab sich ein beträchtlicher Gehalt an Milchsäure im Harn der Kuh, wenigstens behielt die Flüssigkeit eine merkliche Menge Kupferoxyd in Auflösung, als sie mit Kalkmilch versetzt wurde.

Vertheilt man die bestimmten Säuren an das Kali, so hat man, indem man stets für 1000 Theile Harn berechnet:

|  |                  |        |
|--|------------------|--------|
| Von 1,65 Schwefelsäure   | erfordertes Kali | = 1,95 |
| von 13,10 Hippursäure  |                  | = 3,41 |
| von 7,80 Kohlensäure, um zweifach-kohlensaueres Salz zu bilden |                  | = 8,32 |

13,68.

Es bleiben mithin noch 6,76 Kali, welche vielleicht mit Milchsäure verbunden waren; es ist indessen auch möglich, dass noch andere organische Stoffe, die nicht aufgefunden wurden, damit verbunden waren, vielleicht ist auch die Hippursäurebestimmung ein wenig zu gering. Nimmt man bei alle dem an, dass das überschüssige Alkali an Milchsäure gebunden sei, so hätte man in 1000 Theilen Harn 10,4 Grm. Milchsäure und 17,16 milchsaures Kali.

Zusammengestellt, hat man in 1000 Theilen des Harns folgende Bestandtheile:

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| Harnstoff                     | 18,48    |
| hippursaures Kali             | 16,51    |
| milchsaures Kali              | 17,16    |
| zweifach-kohlensaures Kali    | 16,12    |
| kohlensaure Talkerde          | 4,74     |
| kohlensaurer Kalk             | 0,55     |
| schwefelsaures Kali           | 3,60     |
| Chlornatrium                  | 1,52     |
| Kieselerde                    | Spuren   |
| Phosphorsäure                 | 0,00     |
| Wasser und unbestimmte Stoffe | 921,32   |
|                               | <hr/>    |
|                               | 1000,00. |

### III. Harn von einem mit grünem Klee und Hafer ernährten Pferde.

Dieser Harn war sehr alkalisch und liess unmittelbar nach seiner Entlassung einen reichlichen Kalkniederschlag fallen, und da die letzten Mengen trübe sind, kann man annehmen, dass dieses Sediment sich schon in der Blase bildet.

Dieser kalkige Niederschlag wurde für sich gesammelt und analysirt. Der darüber stehende Harn war von sehr blassgelber Farbe, am Zutritt der Luft aber wurde er sehr schnell dunkelbraun. Sein spec. Gewicht war bei 22° = 1,0373.

*Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Talkerde.* 100 Grm. Harn hinterliessen nach dem Aufkochen eine weisse Materie, welche nach dem Glühen 0,59 Grm. wog. Der Niederschlag, welcher sich abgesetzt hatte, wurde auf ein Filter gebracht und mit vielem Wasser ausgewaschen. Nach dem Erhitzen bis nicht

ganz zum Rothglühen wog der von 2600 Grm. erhaltene Niederschlag 18,01 Grm., die Substanz hatte das Ansehen und die Feinheit des Mehles, sie löste sich ohne Rückstand unter Aufbrausen in verdünnter Salzsäure auf. Von 1,87 Grm. wurden mittelst Schwefelsäure und Weingeist 2,14 schwefelsaurer Kalk = 1,577 kohlen saurem Kalke erhalten, und durch den Verlust findet man für die Talkerde 0,293 Grm. in der angewandten Quantität von 1,87 Grm.

In 100 Theilen des bei hinreichend hoher Temperatur ge-  
glühten Sedimentes, um die Kohlensäure aus der Talkerde auszu-  
treiben, findet man nach dieser Analyse:

|                    |         |
|--------------------|---------|
| kohlen sauren Kalk | 84,33   |
| Talkerde           | 15,67   |
|                    | <hr/>   |
|                    | 100,00. |

Der ganze Betrag des Niederschlages, welcher durch Kochen  
des Harns und Sammeln des Sediments erhalten wurde, betrüge  
demnach für die 2600 Grm. Harn 33,35 Grm. und diese enthielten  
5,226 Talkerde oder 10,81 kohlen saure Talkerde und 28,124  
kohlen sauren Kalk.

In 1000 Theilen Harn fänden sich demnach 10,82 kohlen saurer  
Kalk und 4,16 kohlen saure Talkerde.

*Kohlensäure, an Alkali gebunden.* 200 Grm. Harn gaben, mit  
Kalkwasser gefällt, einen Niederschlag, welcher 4,61 Grm. wog.

200 Grm. Harn, mit Chlorcalcium gefällt, gaben einen Nieder-  
schlag von 2,876 Grm.

Da aber 200 Grm. Harn beim Kochen einen Niederschlag von  
1,18 kohlen saurem Kalke gaben, so erhält man nach Abzug dieser  
Menge von dem durch Kalkwasser erzeugten Niederschlage 3,43  
kohlen sauren Kalk, worin 1,499 Kohlensäure, und von den durch  
Chlorcalcium erzeugten 1,69 kohlen sauren Kalk, worin 0,739 Koh-  
lensäure sich befinden.

Für 1000 Theile Harn hat man:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| aus dem ersteren Niederschlage | 7,50  |
| und aus dem zweiten            | 3,70. |

*Stickstoff.* 2,007 Harn, welcher von Kupferoxyd eingesogen  
analysirt wurde, gaben 25,5 Cb. C. Stickstoff bei 14,5° und  
744,63 Mm. Barometerstand.

1000 Theile Harn enthalten demnach 14,76 Stickstoff.

*Hippursäure, Harnstoff.* 1037 Grm. Harn gaben nach dem Concentriren und Behandeln mit Salzsäure 3,40 Grm. Hippursäure; in dem Waschwasser konnte sich auch wohl noch  $\frac{1}{2}$  Grm. befinden, da das Wasser, das einen Tag lang über der Säure gestanden hatte, 250 Grm. betrug. Demnach enthalten 1000 Theile des untersuchten Harns 3,76 Hippursäure und diese 0,30 Stickstoff. Es bleiben bei der Annahme, dass sich weiter keine stickstoffhaltige Substanzen in dem Harne finden, demnach 0,01446 Stickstoff für den Harnstoff übrig, und der Harn enthielt in 1000 Theilen 31,0 Harnstoff.

*Alkalische Salze, Kali.* 19,71 Harn liessen 0,524 alkalische Salze, welche in Chlorverbindungen umgewandelt wurden. Beim Auflösen blieb ein Rückstand von 0,02 Kieselerde. Die alkalischen Chlorverbindungen, welche eine sehr geringe Menge von schwefelsaurem Kali enthielten, wogen 0,542, welche 1,38 Chlorplatinkalium = 0,271 Kali oder für 1000 Theile Harn 13,75 betragen.

*Phosphorsäure.* Der durch Chlorcalcium erzeugte Niederschlag enthielt keinen phosphorsauren Kalk.

*Chlornatrium.* Aus 50 Grm. Harn erhielt ich 0,037 Chlorsilber, welche 0,015 Chlornatrium entsprechen; für 1000 Theile Harn = 0,74.

Die geringe Menge des gefundenen Chlornatriums veranlasste mich, weiter nach Natron zu suchen, was bei den früheren Analysen nicht geschehen war. Die Chlorverbindungen, welche durch Auflösen der alkalischen Asche in Salzsäure erhalten wurden, wogen 0,542. Die bereits bestimmten Mengen von Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali betragen zusammen 0,453. Es bleiben mithin für Chlornatrium 0,089 = 0,047 kohlensaurem Natron, oder für 1000 Theile Harn 2,44.

*Milchsäure.* Die Methode von Pelouze zeigte die Gegenwart dieser Säure in dem Harn an.

Die gefundenen Säuren erfordern, um Kalisalze zu bilden:

0,54 Schwefelsäure 0,64 Kali,

0,76 Hippursäure 0,98 Kali,

7,50 Kohlensäure 8,00 (zweifach-kohlensaures Kali).

Es bleiben mithin 4,13 Grm. Kali und 2,44 Natron, welche wahrscheinlich mit Milchsäure gesättigt sind, wenigstens konnte ich keine Essigsäure im frischen Harne nachweisen, und auf die

Methode von Pelouze vertrauend, würde ich jenen Ueberschuss an Alkali der Milchsäure zuschreiben.

In 1000 Theilen Harn finde ich demnach:

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| Harnstoff                     | 31,00    |
| hippursaures Kali             | 4,74     |
| milchsaures Kali              | 11,28    |
| milchsaures Natron            | 8,81     |
| zweifach-kohlensaures Kali    | 15,50    |
| kohlensauren Kalk             | 10,82    |
| kohlensaure Talkerde          | 4,16     |
| schwefelsaures Kali           | 1,18     |
| Chlornatrium                  | 0,74     |
| Kieselerde                    | 1,01     |
| phosphorsaure Salze           | 0,00     |
| Wasser und unbestimmte Stoffe | 910,76   |
|                               | <hr/>    |
|                               | 1000,00. |

#### IV. Harn von einer mit grünem Klee ernährten Kuh.

Die vorhin mitgetheilten Thatsachen zeigen zwar schon, dass das Alkali im Harn als zweifach-kohlensaures enthalten ist, die folgende Analyse liefert indessen noch einen Beweis dafür.

Der untersuchte Harn war von einer mit blühendem Klee ernährten Kuh, er war vollkommen klar und kaum gelblich gefärbt. Bei 16° war sein spec. Gewicht = 1,0268, er war deutlich alkalisch, Salzsäure brauste stark damit auf und nach einigen Augenblicken erschienen Krystalle von Hippursäure, aber in viel geringerer Menge als im Harn einer mit Heu und Kartoffeln ernährten Kuh.

328 Grm. dieses Harns, mit Kalkwasser behandelt, gaben einen Niederschlag, welcher nach dem Erhitzen 2,60 wog.

308 Grm. desselben Harnes wurden in einen Ballon von 2 Litern Inhalt gebracht. Aus dem Halse des Ballons ging ein Rohr, welches in eine grosse Flasche mit geradem Halse führte, welche mit Kalkwasser gefüllt war. Der Ballon wurde nun erhitzt, es bildete sich zuerst eine Haut von kohlensauren Erden, dann entwickelte sich Kohlensäure, welche in das Kalkwasser überging, und der Harn, welcher klar in den Ballon gebracht war, trübte sich durch ausgeschiedene kohlensaure Erden. Der im Kalkwasser erzeugte Niederschlag wog 1,29.

Wenn schon dieser Versuch nicht genau ist, so zeigt er doch, dass die durch Kochen ausgetriebene Menge Kohlensäure fast die Hälfte von der direct bestimmten ganzen Menge derselben beträgt. Der Harn verhielt sich mithin in dieser Beziehung wie eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali.

Die Eigenthümlichkeit dieses Harns, seine Klarheit durch Aufkochen oder längeres Stehen an der Luft zu verlieren, zeigte, dass er freie Kohlensäure enthalten müsse.

Ich habe dieses auf folgende Weise zu bestimmen gesucht.

Der Harn wurde in eine Flasche gebracht, welche mit einem Rohr versehen war, und dieses tauchte in Barytwasser. Der ganze Apparat wurde unter die Luftpumpe gebracht. Der Harn war, um das Schäumen desselben zu verhüten, mit einer Oelschicht bedeckt, was indessen, wie sich ergab, unnöthig war. Sowie der Luftdruck vermindert wurde, stiegen Gasblasen aus dem Harn und das Barytwasser trübte sich. Der Harn selbst trübte sich erst nach Verlauf mehrerer Stunden.

Die Gegenwart der freien Kohlensäure im Harn veranlasst die Bildung von zweifach-kohlensauern Salzen, denn bei freier Kohlensäure kann gewiss kein einfach-kohlensaures Salz im Harn existiren.

*Der Schaum, welcher sich beim Kochen des Harnes von Pflanzenfressern bildet.*

Die albuminartige, coagulirte Materie, welche von verschiedenen Chemikern in diesem Harn angegeben ist, habe ich nicht finden können. Beim Kochen schäumt dieser Harn zwar oft bedeutend, allein dieser Schaum enthält nur eine unbedeutende Spur organischer Materie, er schien mir ganz aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde zu bestehen.

*Färbende Materie.* Ich habe die schwache Färbung, welche der frische Harn zeigt, wiederholt in's Auge gefasst. Der Harn wird schnell an der Luft dunkelbraun. Man kann daher nicht bezweifeln, dass eine wahre Oxydation stattfindet. Wenn man z. B. einige Tropfen frischen Pferdeharn auf einer Porcellanschale ausbreitet, so erscheint derselbe farblos; aber nach kurzer Zeit wird er braun, eine halbe Stunde Zeit reicht dazu hin.

Füllt man ein hohes Glasgefäss mit geraden Wänden mit dem Harn und lässt man dieses an der Luft stehen, so sieht man die dunkle Färbung sich von oben nach unten allmählig fort-pflanzen, dagegen bleibt er in einem luftdicht verschlossenen Ge-fässe farblos.

*Roths Oel.* Von verschiedenen Autoren ist ein rothes Oel in dem Harn der Pflanzenfresser angegeben, welches demselben die Farbe und den eigenthümlichen Geruch ertheilen soll.

Der frische Harn enthält aber keinen rothen Farbstoff und jene Färbung des Harns ist Folge einer Oxydation. Ich ver-suchte vergebens ein Oel aus dem Harn darzustellen. Einerseits destillirte ich 100 Liter Pferdeharn, es ging ein farbloses, klares Wasser über, welches den eigenthümlichen Geruch des Pferde-harns besass. Andererseits concentrirte ich 50 Liter Harn von einer Kuh, und nachdem ich die Hippursäure davon durch über-schüssige Salzsäure getrennt hatte, destillirte ich aus einer grossen Glasretorte und setzte die Destillation so lange fort, bis sich in der Retorte Salze abzusetzen angingen. Das aufgefangene Wasser hatte im höchsten Grade den eigenthümlichen Geruch der Pflanzen-fresser. Die Gegenwart der Salzsäure in den Destillationspro-ducten machte die Reindarstellung des riechenden Stoffes einiger-maassen schwierig, nach einigen Versuchen aber scheint derselbe eine flüchtige Säure zu sein. Endlich löst sich die färbende Ma-terie nicht in Aether, was gewiss der Fall sein würde, wenn dieses rothe Oel einigen Zusammenhang mit den übrigen fetten oder flüchtigen Oelen hätte. Nur wenn man den Harn bis zur Trockne destillirt, erhält man ein rothes Oel, welches aber ein brenzliches Product sein kann und vielleicht demjenigen, welches man bei der Destillation hippursaurer Salze erhält, analog ist; vielleicht ist es auch dasselbe.



## IV.

## Notiz über die Chlorverbindungen des Chroms.

Von

**H. Loewel.**

(Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Septbr. 1845.)

Das violette, dem Oxyd entsprechende Chromchlorid wurde zuerst von Oerstedt durch Glühen des grünen Oxyds mit Kohle in Chlorgas erhalten. Es ist in diesem Zustande in Wasser vollkommen unauflöslich.

Viele Chemiker nehmen an, dass die grüne Auflösung des Chromoxydhydrats in Salzsäure dasselbe Chromchlorid enthalte, womit ausgedrückt ist, dass der Wasserstoff der Salzsäure, mit dem Sauerstoffe des Oxyds zu Wasser vereinigt, das Chlor an das Metall abtrete.

Ich bin seit längerer Zeit mit einer Arbeit über das Chrom beschäftigt, welche zur Veröffentlichung noch zu unvollständig ist, aber es ist ein Auszug derselben kürzlich in dem *Journ. de Pharmacie* unter dem Titel: *Observat. sur le Sesquioxyde de Chrome et ses modifications isomères* erschienen. Nach den in jener Abhandlung enthaltenen Versuchen kommt man, wie ich glaube, zu folgenden Schlüssen.

1) Das Chromoxyd giebt mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure sogenannte neutrale Salze, in welchen auf ein Aeq. Base drei Aeq. Säure kommen, und das Oxyd existirt darin in drei verschiedenen Modificationen, indem die Lösungen entweder grün, blau-violett oder carminroth erscheinen.

2) Ausser diesen drei Modificationen erleidet das Chromoxyd noch eine in einer anderen Beziehung, es nimmt eine andere Sättigungscapacität an wie die Phosphorsäure. Die Lösungen dieser Modificationen sind im Allgemeinen grün und es ist darin ein Aeq. des Oxyds mit zwei Aeq. irgend einer der drei genannten Säuren verbunden.

3) Wenn man ein Aeq. Chromoxydhydrat mit drei Aeq. Salzsäure sättigt, so enthält die Auflösung nicht ein Metallchlorid, sondern ein salzsaures Oxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{H Cl}$ , dem neutralen schwefelsauren Salze  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{S O}_3$  oder dem salpetersauren  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{N O}_5$  correspondirend.

4) Beim Verdampfen dieser grünen Auflösung des salzsauren

Oxyds und Trocknen des Rückstandes unter gewissen Vorsichtsmaassregeln bei ungefähr  $150^{\circ}$  verliert dieses neutrale Salz ein Aeq. Säure; das so erhaltene schwach grau-rosenfarbene Pulver, welches in Wasser mit grüner Farbe vollständig auflöslich ist, ist kein Metallchlorid, sondern vielmehr ein salzsaures Oxyd, welches auf 1 Aeq. Oxyd 2 Aeq. Salzsäure enthält. Es ist  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{H Cl}$  und entspricht dem basischen auflöslichen schwefelsauren Salze  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{S O}_3$ , oder dem basisch-salpetersauren  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{S O}_3$ .

5) Dieses trockne salzsaure Chromoxyd giebt, wenn man es in verschlossenen Gefässen auf  $300^{\circ}$  oder ein wenig unter Rothglühhitze erhitzt, zum Theil violette unlösliches Chromchlorid  $\text{Cr}_2\text{Cl}_3$ , zum Theil zersetzt es sich in grünes Oxyd und entwickelt Salzsäure.

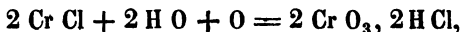
6) Jenes grau-rosenrothe Pulver ist in der That ein salzsaures Oxyd, was sich daraus ergibt, dass es, wenn man es in verschlossenen Gefässen nicht so hoch wie vorhin erhitzt, sich nur in Salzsäure und grünes Oxyd zersetzt; es bildet sich dann nur eine höchst geringe Menge von Chromchlorid. Auch hat Chevreul in dem *Dictionnaire des Sciences naturelles*, Tom. XXII beim Artikel *Hydrochlorate de Chrome* eine ähnliche Ansicht als diejenige, welche ich mir nach meinen Versuchen gebildet habe, ausgesprochen.

Péligot hat gefunden (*Annal. de Chim. et de Phys.* 3. Sér. Tom. XII. p. 528), dass man beim Darüberleiten von Wasserstoffgas über das bis zum Rothglühen erhitzte violette unlösliche Chlorid Chromchlorür erhält, welches weiss ist und sich in Wasser mit blauer Färbung der Flüssigkeit auflöst.

Wenn das Chromchlorür ebenfalls wie das Chlorid nur als salzsaures Oxydul im Wasser löslich ist, so müssen die Elemente von einem At. Wasser hinzutreten und eine Verbindung  $\text{Cr O}$ ,  $\text{H Cl}$  geben.

Die blaue Auflösung dieses Salzes nimmt sehr schnell Sauerstoff aus der Luft auf und wird grün. Péligot fand, dass zwei Aeq. dieses aufgelösten Chlorürs ein Aeq. Sauerstoff aufnehmen und eine Verbindung  $\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{O}$  liefern.

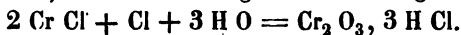
Lässt man zu, dass sich das Chlorür, indem es sich im Wasser auflöst, in salzsaures Oxydul verwandelt, und dass zwei Aeq. Chlorür ein Aeq. Sauerstoff aufnehmen, so hat man:



oder dasselbe Salz, dessen Existenz ich oben nachgewiesen habe, welches auf ein Aeq. Chromoxyd zwei Aeq. Säure enthält.

Péligot hat gefunden, dass die blaue Auflösung des Chromchlorürs die merkwürdige Eigenschaft habe, das violette, nach ihm in Wasser und Säuren unauflösliche Chromchlorid auflöslich zu machen. Die auf diesem Wege erhaltene Lösung ist grün. Da dieses durch eine höchst geringe Menge des Chlorürs bewirkt wird, so schliesst Péligot daraus, dass dieses keine Wirkung der Affinität, sondern Contactwirkung sei etc.

Vielleicht lässt sich dieses Phänomen auch noch auf eine andere Weise erklären, indem wir das Resultat einer rein chemischen Reaction zuschreiben. Wir haben gesehen, dass das Chromchlorür sich in seiner blauen Auflösung schnell oxydirt, indem es grün und nach Péligot ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2 \text{ Cl}_2 \text{ O}$ , oder, nach meiner Ansicht, wahrscheinlich ein salzsaures Salz  $\text{Cr}_2 \text{ O}_3, 2 \text{ H Cl}$  wird. Eben so wird die blaue Auflösung jenes Salzes auch durch Chlor, welches davon absorbirt wird, grün; sie fällt ferner Calomel aus Sublimatlösung und hat mithin eine grosse Tendenz, sich mit dem Chlor zu verbinden. Nimmt man an, dass zwei Aeq. Chromchlorür eben so, wie sie ein Aeq. Sauerstoff aufnehmen, auch ein Aeq. Chlor hierbei binden, so ist es in Chlorid umgewandelt, und dieses, weil es nur als salzsaures Oxyd auflöslich ist, nimmt nun noch die Elemente von drei Aeq. Wasser auf, so wie es aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Nach dem so eben Gesagten hat das Chlorür überhaupt die Tendenz, eine mehr beständige Verbindung einzugehen, indem zwei Aeq. Chlorür zusammentreten, 1) um unter Aufnahme von einem Aeq. Sauerstoff und den Elementen von zwei Aeq. Wasser die Verbindung  $\text{Cr}_2 \text{ O}_3, 2 \text{ H Cl}$  zu bilden, und 2) um, indem sie ein Aeq. Chlor und die Elemente von drei Aeq. Wasser aufnehmen, das salzsaure Oxydsalz, welches sehr constant ist,  $\text{Cr}_2 \text{ O}_3, 3 \text{ H Cl}$  zu erzeugen.

Nach meinen Versuchen kann das Chlorid als solches nicht in Auflösung existiren, es verwandelt sich stets in salzsaures Oxyd, und ich glaube, dass es sich eben so mit Aluminiumchlorid, Eisenchlorid und vielleicht mit allen übrigen Metallsesquichloriden verhält; allein ich habe nicht dieselben Gründe, auch vom Chrom-

chlorür anzunehmen, dass es sich in salzsaures Oxydul bei der Auflösung verwandelt. Es ist sehr wohl möglich, dass dieses als Metallchlorür in der Lösung bleibt und dass nur einem Doppelatom desselben, indem es sich mit einem Aeq. Chlor oder Sauerstoff verbindet, die Eigenschaft zukommt, im ersten Falle die Elemente von zwei Aeq. Wasser, im letzteren von drei Aeq. Wasser aufzunehmen, um salzsaure Salze mit zwei oder drei Aeq. Säure auf ein Aeq. des Oxyds zu bilden.

Péligot dagegen hält die durch das Chlorür bedingte Auflösung des Chlorids und überhaupt alle Chromoxydlösungen für wirkliche Auflösungen des Metallchlorids. Da man nicht annehmen kann, dass eine chemische Reaction da eintreten kann, wo das Resultat nur ein Uebertragen von einem Aeq. Chlor von der einen Verbindung zur anderen sein würde, so konnte Péligot auch seine merkwürdige Thatsache nicht erklären und musste sie unter die unerklärlichen Contactwirkungen einreihen.

Das Chromchlorid ist ganz unauflöslich in Wasser; seine Elemente sind, wie daraus ersichtlich, in einem sehr constanten Gleichgewicht, aber diese Beständigkeit ist nur scheinbar und scheint nur durch seine starke Cohäsion bedingt zu sein; denn wenn durch irgend eine Ursache diese Cohäsion einmal gestört ist, so treten seine Elemente bei Gegenwart von Wasser auf eine andere Weise zusammen. Und wenn man berücksichtigt, dass das Chromchlorür eine grosse Tendenz hat, sich mit Chlor zu verbinden, und dass dadurch nicht Chromchlorid, sondern ein Salz von ganz verschiedener Zusammensetzung entsteht, so kann man als wahrscheinlich annehmen, dass bei dieser merkwürdigen Einwirkung des Chromchlorürs auf das Chlorid die dabei thätigen complexen Affinitäten eben sowohl den Uebertritt eines Aeq. Chlor von der einen Gruppe der Elemente zur anderen veranlassen können. Folgendes ist nach meiner Ansicht das Verhalten bei jener Reaction:

Ein Doppelatom Chromchlorür  $2 \text{ Cr Cl}$  nimmt, indem es auf ein Aeq. Chlorid  $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$  einwirkt, ein Aeq. Chlor Cl daraus hinweg und zersetzt zu gleicher Zeit drei Aeq. Wasser  $3 \text{ H O}$ , deren Elemente mit in die Verbindung eintreten und  $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$ ,  $3 \text{ H Cl}$  darstellen. Das angegriffene At. Chromchlorid ist dadurch in Chlorür verwandelt, welches seinerseits eben so weiter wirkt.

Man sieht zugleich, dass auf diese Weise unter der Mitwirkung der Elemente des Wassers ein einziges Doppelatom des Chlorürs genügen müsse, um jede beliebige Menge des unlöslichen Chromchlorids in salzsaures Chromchlorid umzuwandeln, und dass das Wasser, nachdem diese Auflösung erfolgt ist, wiederum wie zu Anfang ein Doppelatom Chlorür neben jenem Salze in Auflösung enthalten müsse.

Damit diese Reaction eintrete, muss der Zutritt des Sauerstoffes (so wie es auch P é l i g o t angiebt) abgehalten werden, denn die blaue Auflösung des Chlorürs würde sich durch Absorption desselben in grünes salzsaures Oxydsalz mit zwei At. Säure auf 1 At. Oxyd verwandeln, welches weiter keine Wirkung auf das violette unlösliche Chromchlorid hat.

Die Art und Weise, auf welche ich die von P é l i g o t beobachtete merkwürdige Thatsache erkläre, ist kurz folgende:

Die zwei Aeq. Chrom des Chlorürs treten zusammen und bilden mit den drei Aeq. Sauerstoff, welche durch die Zersetzung von drei Aeq. Wasser austreten, ein Aeq. Chromoxyd; die drei entsprechenden Aeq. Wasserstoff verbinden sich mit zwei Aeq. Chlor des Chlorürs und einem Aeq., welches das Chlorid abgiebt, um drei Aeq. Salzsäure zu bilden, und diese liefert, mit dem Oxyd verbunden, das Salz  $\text{Cr}_2 \text{O}_3, 3 \text{H Cl}$ .

Durch die Veränderung in der Lage der Elemente im Chlorid trennen sich die beiden übriggebliebenen Aeq. Chrom und verbinden sich einzeln mit zwei Aeq. Chlor, um zwei Aeq. Chromchlorür zu erzeugen, welches sich auflöst.

Demnach scheint es schliesslich, dass es ein Aeq. Wasserstoff ist, welches, bei der Wasserzersetzung, welche durch jene complexen Affinitäten bedingt wurde, thätig geworden, das Gleichgewicht der Elemente des Chlorürs stört und ein Aeq. Chlor daraus hinwegnimmt. Man könnte demnach folgern, dass der Wasserstoff im Ausscheidungszustand dieselbe Wirkung auf das Chlorid äussere, welche das Wasserstoffgas auf denselben Körper bei anfangender Rothglühhitze ausübt.

## V.

## Ueber die Darstellung eines gelben Flusses für die Porcellanmalerei.

Von

**Salvetat.**

(*Annal. de Chim. et de Phys.* III. Série. Septbr. 1845.)

Auszug.

Die Porcellanmalerei unterscheidet sich sowohl durch die Mittel als durch die Methode von der Oelmalerei: der Künstler verbindet mit seinem Talente in der Composition und Ausführung langjährige Erfahrung und eine genaue Kenntniss der Modificationen, welche die Farben, namentlich die Goldfarben, in ihren verschiedenen Nüancen erleiden.

Die Herren Jaquotot, Beranger, Georget und Robert erreichten zwar durch eine lange Uebung ihrer Kunst das Wichtigste, die Harmonie der Farben, allein selbst die schönsten ihrer früheren Kunstwerke haben jenen gleichförmigen Schmelz nicht, welcher ihre späteren Arbeiten, seit sie sich des folgenden schmelzbaren gelben Flusses bedienten, auszeichnet.

Die Schwierigkeit, welche den ersteren Punct bedingt, liegt in den Reactionen, welche die angewandten Farben bei der Temperatur, bei welcher sie einschmelzen, auf einander ausüben. Diese Reactionen sind zwar für wenig geübte Augen oft kaum merklich, aber sie entgehen dem Künstler nicht, und der Maler, der seine Kunst inne hat, kennt die Farben, welche sich mit einander mischen lassen. Es ist vielleicht möglich, dass die Chemie die mehr oder weniger verwickelten Principe vermehren könne, um selbst bei gemengten Farben den Ton, welchen sie vor dem Einbrennen haben, zu erhalten.

Was die Bedingungen eines guten gleichförmigen Flusses anbetrifft, so scheinen die Porcellanfarben hier Hindernisse in den Weg zu stellen, wenigstens für solche Decken, welche aus reinem Pegmatit bestehen.

Ich nenne diese besonders, weil das Berliner Porcellan, auf welchem die Farben so sehr gleichförmig glasirt sind, eine ganz eigenthümliche und von der zu Sèvres üblichen ganz verschiedene Decke hat.

Die Glasur einer Farbe hängt zum grossen Theil von dem Verhältniss des färbenden Oxyds zum Flussmittel, mit dem es gemengt ist, ab. Hat die Farbe einen hinreichenden Zusatz von Flussmittel, um an den feineren Partien fest zu schmelzen, so springt sie an den Stellen, wo sie stärker aufgetragen ist, in Schuppen ab, und setzt man andererseits nur so viel des Flussmittels dazu, dass die Farbe an den stärkeren Stellen sich nicht ablöst, so erscheinen die schwächeren Partien matt und trocken. Dann giebt es noch einige Oxyde, wie die des Eisens, welche bei einem gewissen Zusatze des Flusses verschwinden.

Man wird es entschuldigen, dass ich hier so weit in's Detail eingegangen bin, um den Nutzen der Farbe, deren Zusammensetzung ich mittheilen will, um so mehr an's Licht zu stellen und den für die Porcellanmalerei damit geleisteten Dienst zu würdigen, da sie alle diejenigen Eigenschaften besitzt, welche sie zu einer der wichtigsten machen.

In der That soll die Farbe, welche zu Sèvres unter dem Namen „*Jaune pour les chairs No. 47*“ bekannt ist, so leicht schmelzbar sein, dass sie das Schmelzen solcher Farben, die erst bei einer gewissen Stärke des Auftrags glänzen, erleichtert; auch soll sie sich mit denselben sehr gut mischen lassen und ihnen Körper ertheilen und sie ohne Aenderung des Tones verdünnen, und endlich soll sie zugleich möglichst blass sein.

Diese Farbe wurde für die königliche Manufactur zu Sèvres von Hrn. F. Robert zuerst dargestellt. Im Jahre 1821 wurde sie unter die Farben des Assortiments zu Sèvres eingereiht. Erst später gelangten die Pariser Fabricanten dahin, sie nachzuahmen, sie wurde unter dem Namen Elfenbein-Gelb bekannt.

Seit 1823 lieferten die Herren P. und F. Robert, nach einander Chefs des Ateliers für Glasmalerei, und Hr. B u n e l, Chemiker dieser Anstalt, diese Farbe für die Fabrik. Die Darstellungen aber sind bis zu dem Momente, wo Brogniart sein wichtiges Werk „*Traité des arts céramiques*“ herausgab, unbekannt geblieben.

Ich verdanke es der Güte des Hrn. F. Robert, die Analyse und Darstellung dieser Farbe mittheilen zu können. Eine Probe derselben, welche 1821 bereitet war und von welcher ich eine genügende Quantität erhielt, gab die folgenden Resultate:

|              | I.      | II.   | Berechnet. |
|--------------|---------|-------|------------|
| Kieselerde   | 19,23   | 19,40 | 19,29      |
| Bleioxyd     | 57,64   | 57,80 | 57,88      |
| Natron       | 3,08    | —     | 2,98       |
| Borsäure     | 7,09    | —     | 6,66       |
| Eisenchlorid | 6,12    | —     | 6,03       |
| Zinkoxyd     | 2,99    | —     | 3,00       |
| Antimonsäure | 3,41    | —     | 3,63       |
| Kali         | 0,44    |       |            |
|              | 100,00. |       | 99,98      |

Die Borsäure wurde durch den Verlust bestimmt, das Antimon ist wahrscheinlich als antimonige Säure darin enthalten.

Indem ich dann die Kieselerde, das Bleioxyd und die Borsäure und das Natron als Flussmittel betrachtete, entwarf ich folgende Zusammensetzung, deren Berechnung mit den Analysen zur Genüge übereinstimmt.

|                                       |      |                           |    |
|---------------------------------------|------|---------------------------|----|
| Grauer Fluss                          | 84   | Dieser Fluss besteht aus: |    |
| wasserhaltiges kohlen-saures Zinnoxid | 4    | Sand                      | 22 |
| Eisenoxydhydrat                       | 8    | geschmolzenem Borax       | 11 |
| saures antimonsaures Kali             | 4    | Mennige                   | 66 |
|                                       | 100. |                           | 99 |

Nach neueren, kürzlich von mir angestellten Versuchen erhält man eine in jeder Hinsicht vorzuziehende Farbe aus folgenden Bestandtheilen:

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| Grauer Fluss              | 88,02   |
| Zinkblumen                | 3,52    |
| Eisenoxydhydrat           | 7,04    |
| saures antimonsaures Kali | 1,42    |
|                           | 100,00. |

Diese Stoffe werden gut gepulvert und zweimal bei lebhaftem Feuer umgeschmolzen, worauf man die Masse auf ein Eisenblech ausgiesst; sie hat, in Stücken zerbrochen, das Ansehen von Bouteillenglas, zuweilen sieht sie blassgelb aus.

Das Zinkoxyd stelle ich durch Verbrennen von käuflichem Zink dar. Die letzten Portionen, die durch Eisengehalt ein wenig gelb ausfallen, kann man sehr gut dazu benutzen.



Das antimonsaure Kali wurde durch Verbrennen von metallischem Antimon mit drei Theilen Salpeter dargestellt.

Das Eisenoxydhydrat wurde mit schwefelsaurem Eisenoxydul in einer sehr grossen Menge Wasser gelöst und durch Aussetzen der Lösung an die Luft dargestellt. Nach hinreichend langer Zeit setzt sich ein braungelbes Pulver ab, welches 27 — 28 Procent Wasser enthält. Wenn es mit käuflichem Vitriol dargestellt wurde, so löst es sich in Salzsäure und wird durch Ammoniak braun gefällt; Chlorbaryum erzeugt in der Auflösung keinen Niederschlag. Dieses kann demnach kein basisches Salz sein.

Bei Anwendung von reinem Wasser und reinem Vitriol erhielt ich ein vollkommen reines Hydrat.

|           | I.    | II.   | III.  | Berechnet.                             |
|-----------|-------|-------|-------|--|
| Wasser    | 25,30 | 25,16 | 25,34 | 3 Aq = 25,24                           |
| Eisenoxyd | 74,70 | 74,84 | 74,66 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 74,76 |
|           |       |       |       | 100,00.                                |

Hierbei habe ich für den Wasserstoff die Zahl 12,5 und für das Eisen die Zahl 350 nach den neueren Versuchen von Norlin und Svanberg, die neuerdings von Berzelius bestätigt wurden, angenommen.

Diese Zusammensetzung entspricht der chemischen Formel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Dieses Hydrat enthält mithin 1½ Aeq. Wasser mehr als das natürliche 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O und 1 Aeq. mehr als die Ockererde von Artana Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Es ist mit demjenigen identisch, welches Soubeiran durch Fällen von Eisenoxydulsalzen mit Alkalien und Aussetzen des Niederschlages an die Luft erhielt, es ist aber reiner. Es ist bekannt, dass das nach Soubeiran dargestellte stets ein wenig des Fällungsmittels enthält.

Das Antimonoxyd hat nur den Zweck, der Farbe eine gewisse Undurchsichtigkeit und ein wenig Körper zu ertheilen, auch verbessert es den ziegelrothen Ton, welchen Gemenge von Eisenoxyd und Zinkoxyd oft annehmen. Die Gegenwart desselben ist daher nothwendig, was auch die Erfahrung bestätigt.

Wahrscheinlich bildet das Eisen mit dem Zink ein eisensaures Salz; immer geben, wenn diese beiden Substanzen gegenwärtig sind, sie einen gelb-braunen Ton, welcher, wenn er durch das Eisen- und Bleisilicat verdünnt und elfenbeinfarbig erscheint, von

den Figuren-Malern dem schwefelfarbenen jener Mischung vorgezogen wird.

Eben dem Eisenoxyde verdankt die unter dem Namen „*Jaune pour les chairs*“ bekannte gelbe Farbe die Eigenschaft, das Roth, ohne es zu ändern, zu verglasen, indem es die Eigenschaft hat, mit kieselsaurem Bleioxyd farblose oder blassgelbe kieselsaure Doppelverbindungen einzugehen. Sind diese einmal gebildet, so kann man dann noch eine höchst geringe Menge orangefarbenes, rothes, carminrothes oder violettes Eisenoxyd hinzufügen, um diese Färbung beständig zu machen. Es ist vortheilhaft, um dieses Gelb mit Eisenoxyd zu sättigen, dasselbe im Hydratzustande anzuwenden, weil es, wenn es geglüht ist, sehr wenig von der Kieselerde angegriffen wird.

Diese Erklärung scheint im Widerspruch mit derjenigen zu sein, welche Brogniart und Dumas über die verglasbaren Farben gegeben haben und nach welcher der Fluss keine Verbindung mit dem färbenden Stoffe eingeht; verfolgt man aber den Verlauf der Dinge, so wird man jene Theorie bestätigt finden.

Bei den rothen Eisenfarben theilt sich das Oxyd in zwei Theile. Der eine tritt in das Bleisilicat ein und sättigt dasselbe für die zum Schmelzen angewandte Temperatur und ist nicht das färbende Princip; diese Verbindung ist farblos oder gelb. Der andere dagegen bleibt im Zustande von Oxyd, und dieser giebt nach dem Einbrennen die Farbe, deren Nüance von dem Oxyde an und für sich herrührt. So erhält man alle Eisenfarben vom Orange gelb an bis zum Dunkelviolett, je nachdem man das Eisenoxyd zuvor für sich allmählig bei immer höherer Temperatur glüht.

Diese Art der Theilung des Eisenoxyds konnte ich leicht durch den Versuch beweisen. Ich schmolz eine Quantität der ganz zum Malen präparirten Farbe in der Muffel, zerrieb dieselbe nachher und erhielt durch Behandeln mit Salpetersäure ein rothes, fast rein aus Eisenoxyd bestehendes Pulver, welches theilweise löslich war und in dessen Lösung Reagentien Blei, borsaures Natron und eine bedeutende Quantität Eisenoxyd anzeigten. Das Eisenoxyd vor dem Schmelzen mit dem Fluss verlor bei der Behandlung mit Salpetersäure fast nichts vom Gewicht.

Diese Betrachtungen lehren den Grund kennen, weshalb gewisse Farben bei gleichem Verhältniss von Oxyd und Flussmittel ein so verschiedenes Verhalten zu Säuren zeigen. Wenn sich ein

Theil des Eisens im Fluss auflöst, so wird dieses dadurch viel schwerer angreifbar und die eisenhaltigen Farben selbst werden dadurch solider.

Die Farbe selbst, welche ich kennen lehrte, empfehle ich den Kunstmalern als Flussmittel für alle solche Farben, welche erst bei einer gewissen Dicke des Auftrags gut glänzen. Ich erinnere daran, dass alle Gemälde, welche vor der Erfindung dieser Farbe gefertigt waren, in den Figuren trübe und trocken erscheinen. Um diesem Uebel abzuhelpfen, hatte Herr F. Robert seine Versuche angestellt.

## VI.

### Ueber einige auf den Hämmern zu Berg und zu Sclessin bei Lüttich bei Anwendung der Hohofengase gewonnene Resultate.

Von

**Barruel.**

(Comptes rendus, Tom. XXI. p. 888.)

#### *Hämmer zu Berg.*

Die Gase werden zum Puddeln des Gusseisens ohne vorhergehendes Feinschmelzen angewandt. Die Natur dieser Gase muss sehr variiren, wenn man darüber nach den verschiedenen Erscheinungen urtheilt, welche sie während der Arbeit darbieten. In der That wird die Flamme zu gewissen Zeiten so ausserordentlich weiss, dass das Auge sie nicht zu ertragen vermag, was zu der Annahme berechtigt, dass die Gase noch Wasserstoff in irgend einem Verbindungszustande enthalten. Die Temperatur erhebt sich in diesem Falle so beträchtlich, dass die Arbeiter alle Arbeitsthüren öffnen müssen, da sonst, wie sie sagen, der Ofen in kurzer Zeit schmelzen würde. Die Arbeit verläuft unter diesen Umständen bei weitem schneller und zugleich ist das erhaltene Eisen von besserer Qualität als bei Abwesenheit dieser Erscheinung. Sehr schnell bildet sich da, wo das Gas aus der Gicht tritt, ein sehr fester, harter, gelblich-grauer, etwas röthlicher Absatz, welcher enthält:

|           |       |
|-----------|-------|
| Zinkoxyd  | 91,85 |
| Eisenoxyd | 2,64  |
| Bleioxyd  | 6,11. |

In allen Theilen der Windzüge, welche das Gas herbeileiten, setzt sich sehr dünnes, leichtes Zinkoxyd ab, welches eine ähnliche Zusammensetzung hat.

Bei der Anwendung dieser Gase zum Puddeln zeigte sich auf diesem Hammer beim Zängen der Luppe ein Umstand, welcher nie bemerkt worden war, so lange der Betrieb mit freiem Steinkohlenfeuer unterhalten wurde, obwohl man im Hohofen dieselben Mineralien und dasselbe Brennmaterial anwandte.

Oft zeigt die Luppe bei der Operation Blasen; schlägt man mit dem Schlägel darauf, so springen Kerne heraus, welche oft die Grösse einer Flintenkugel haben; sie sind hart und von glänzend blättrigem, krystallinischem Bruch. Sie sind zusammengesetzt aus:

|                    |       |
|--------------------|-------|
| Eisen              | 95,00 |
| Zink               | 3,65  |
| Silicium und Kohle | 1,35. |

Wenn man die Luppe zu viereckigen Stangen streckt, so trennen sich dieselben, obgleich sie von gutem Ansehen sind, auf einer mehr oder weniger beträchtlichen Länge in zwei platte Stangen. Die Trennungsflächen sind schwarz und glanzlos; das Eisen ist indessen von sehr guter, ja selbst besserer Beschaffenheit als das durch Puddeln mit Steinkohlen gewonnene.

#### *Hammer zu Sclessin.*

Die Gase der dortigen vier Hohöfen werden zum Heizen der Kessel von acht Gebläsemaschinen verwandt; sie setzen, von dem Austrittsorte des Gases ab, durch die ganze Länge der Windführungen und sogar an den Seitenwänden der Kessel Zinkoxyde von verschiedener Zusammensetzung ab. Diejenigen, welche dem Gasfange nahe lagen, waren unglücklicher Weise der Feuchtigkeit ausgesetzt und hatten dieselbe in grosser Menge absorbirt. Sie entwickelten einen starken Ammoniakgeruch; bei der Analyse gaben sie:

|                   |        |
|-------------------|--------|
| Lösliche Stoffe   | 43,68  |
| unlösliche Stoffe | 56,32. |

Die löslichen Stoffe waren wahrscheinlich entweder ein Gemisch von Cyankalium und Kalicarbonat oder gar allein Cyankalium gewesen, aber in Folge der durch das absorbirte Wasser erlittenen Veränderung enthielten sie:

|                  |    |
|------------------|----|
| Cyankalium       | 69 |
| Kalicarbonat     | 27 |
| Ammoniakcarbonat | 4. |

Die unlöslichen Stoffe, so wie die von dem Gasfange entfernter abgesetzten Zinkoxyde, enthielten im Mittel:

|           |     |
|-----------|-----|
| Zinkoxyd  | 79  |
| Eisenoxyd | 7   |
| Bleioxyd  | 14. |

Die Menge des ausserdem in die Atmosphäre mit fortgerissenen Oxyds ist so beträchtlich, dass die Bewohner der Nachbarschaft davon mehr belästigt werden als die benachbarten Bewohner der Zinkbergwerke zu Vielle Montagne und der Nachbarschaft von Huy und gegenwärtig um Aufhebung dieser Art der Arbeit klagen.

## VII.

### Neues eudiometrisches Verfahren zur Bestimmung des Verhältnisses der Elemente in der atmosphärischen Luft nach Volumen.

Von

**Lassaigne.**

(Comptes rendus, Tom. XXI. p. 890.)

Seit der Entdeckung der Zusammensetzung der Luft sind von den Chemikern mehrere Mittel angewandt worden, um das Volumenverhältniss der sie bildenden Elemente zu bestimmen. Diese Verfahrensweisen, welche im Allgemeinen in den Laboratorien praktisch ausgeführt werden, sind alle auf die Absorption des Sauerstoffes durch verschiedene einfache oder zusammengesetzte Körper, entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Hilfe der Wärme oder Elektrizität, gegründet. Zu diesem Zwecke wandte man früher Schwefelkaliumauflösung an; in der Folge wurden Phosphor, Wasserstoff, Stickstoffoxyd und, wie in den

letzten Jahren empfohlen wurde, das durch Kali zerlegte schwefelsaure Eisenoxydul angewandt.

Dumas und Boussingault haben zuletzt eine wesentliche Modification angegeben, indem sie die Luft der Einwirkung des fein zertheilten, dunkel rothglühenden Kupfers aussetzen; es ist hierdurch möglich, das Verhältniss des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffes und Stickstoffes durch das Gewicht, statt jedes derselben nach dem Volumen zu bestimmen, wie diess bei den ältern eudiometrischen Verfahrensarten geschah.

Als ich in der letzten Zeit unter dem Beirathe Dupasquier's mit dem schwefelsauren Eisenoxydul experimentirte \*) und das Verfahren wiederholte, welches dieser angegeben und bekannt gemacht hat, wurden wir darauf geführt, eine allen Chemikern wohl bekannte Reaction anzuwenden, welche aber, so viel wir wissen, bei der Analyse der Luft bisher nicht angewandt worden ist.

Diess Mittel ist auf die Leichtigkeit, mit welcher das in Späne vertheilte metallische Kupfer sich bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak oxydirt, und auf die Bildung von blauem Kupferoxydammoniak gegründet.

Mehrere nach einander folgende Experimente bewiesen uns, dass die in einer abgeschlossenen Menge Luft vor sich gehende Reaction in genügend kurzer Zeit eine vollständige Absorption des Sauerstoffes, welcher darin enthalten war, bewirkte, wobei reiner Stickstoff zurückblieb. Wir machten nun den Versuch, auf diese Weise die atmosphärische Luft zu analysiren, und der Erfolg entsprach unsern Erwartungen.

Die Anwendung dieses neuen Mittels ist sehr einfach; es erfordert die Anwendung eines eignen Apparates nicht. Eine gewöhnliche graduirte Glasröhre von 14 bis 15 Centimeter Länge und 12 Millimeter Durchmesser und eine kleine Flasche mit eingeschliffenem Pfropf von 30 bis 35 Cb.C. Capacität sind die einzigen nöthigen Gefässe.

\*) Anstatt des schwefelsauren Eisenoxyduls hat Hr. Lassaigne mit demselben Erfolge das schwefelsaure Manganoxydul, gleichfalls durch Kali zersetzt, zur Eudiometrie angewandt. Die Sauerstoffabsorption geht, wenn das Gemenge häufig umgeschüttelt wird, schnell und vollständig von Stattem. Lassaigne glaubt, diess Mittel mit Vortheil für die Darstellung des Stickstoffes anwenden zu können. *Journ. de Chimie méd.* 1845. 575.

Das Verfahren ist folgendes. Man bringt in die Flasche 3 bis 4 Grammen Drehspäne von blankem Kupfer und füllt sie darauf halb mit destillirtem Wasser und halb mit Ammoniakflüssigkeit. Man bringt das verstopfte Glas in die pneumatische Wanne mit der Vorsicht, dass die Kupferdrehspäne die Oeffnung nicht verstopfen. Nach dieser Vorbereitung misst man in der mit Wasser gefüllten Röhre ein Volumen Luft und bringt diese mit Hülfe eines kleinen Glastrichters in die Flasche, welche man unter Wasser geöffnet hat. Nach dem Einfüllen der Luft verschliesst man die Flasche sogleich wieder, nimmt sie aus der pneumatischen Wanne und schüttelt sie 8 oder 10 Minuten hindurch heftig. In einer oder 2 Minuten sieht man das Ammoniak eine bläuliche Farbe annehmen, welche in Folge der Bildung von Kupferoxydammoniak immer dunkler wird. Diese blaue Färbung erreicht ihre höchste Tiefe, wenn man mit 15 bis 20 Cb.C. Luft arbeitet, sehr bald; darauf verbleicht sie in dem Maasse mehr und mehr, als der Sauerstoff des Luftvolumens, mit welchem man arbeitet, absorhirt worden ist. Diese nach und nach erfolgende Entfärbung, welche ein Zeichen der Beendigung der Operation ist, wird durch die Einwirkung des überschüssigen metallischen Kupfers auf das Kupferoxydammoniak hervorgerufen, welches sich in farbloses Kupferoxydulammoniak umwandelt.

Wenn man zu diesem Punkte des Versuchs gekommen ist, bringt man den Gasrückstand in die graduirte Röhre zurück, um ihn zu messen, wobei man alle bei derartigen Operationen nöthigen Vorsichtsmaassregeln anzuwenden hat. Bei den verschiedenen, mit Anwendung dieses Verfahrens gemachten Versuchen, welche wir der Beurtheilung der Chemiker unterwerfen, enthielt der Gasrückstand durchaus keinen Sauerstoff mehr, denn der Phosphor, welchen man zur Untersuchung darauf hinein brachte, zeigte weder in der Dunkelheit Phosphorescenz, noch verminderte er das Volumen. Das Volumen des Stickstoffes, durch diesen Versuch bestimmt, war stets 2 oder 3 Zehntel eines Grades grösser als das durch Einwirkung des Phosphors auf die Luft erhaltene. Das Verhältniss war 79 : 79,22. Diese letztere, aus unsern Versuchen abgeleitete Zahl nähert sich der von 79,17 sehr, welche Dumas und Boussingault bei der Analyse der Luft durch die Methode der Wägung erhalten haben.

Bei der Analyse eines künstlichen Gemisches, welches aus

41,5 Luft und 57,5 Stickstoff bestand und worin die Menge des Stickstoffes dem zufolge 90,2 betrug, zeigte das neue Verfahren 90 Stickstoff.

Die Einfachheit dieser Operation und die Schnelligkeit, mit welcher sich der Process ausführen lässt, empfehlen sie ohne Zweifel unter gewissen Umständen für die Praxis.

## VIII.

### Bemerkung über die Darstellung des Jodoforms.

Von

*E. Millon.*

(*Compt. rend. Tom. XXI. p. 828.*)

Das Jodoform wird durch die vereinigte Einwirkung des Jods und der Alkalien auf den Alkohol erhalten; die Analogie der Zusammensetzung, welche zwischen dieser Verbindung und dem Chloroform besteht, lässt glauben, dass man es auch darstellen könne, wenn man den Alkohol durch Aceton oder Holzgeist oder irgend ein Product der Methylreihe ersetzt. Ich habe den Versuch mit dieser Art der Darstellung nicht gemacht, aber ich habe gefunden, indem ich ein schnelles Verfahren zur Darstellung des Jodkaliums suchte, dass mehrere Substanzen das Jodoform erzeugen können, wenn man auf dieselben zugleich Jod und kohlen-saures Kali, oder besser noch das Bicarbonat derselben Base wirken lässt.

Der Rohrzucker, der Traubenzucker, der Milchzucker, das Gummi, das Dextrin und mehrere eiweissartige Substanzen sind dazu geeignet. Das Jodoform erzeugt sich mit diesen Substanzen sehr reichlich; dieselben konnten jedoch unter den Umständen, bei welchen ich arbeitete, den Alkohol nicht mit Vortheil vertreten.

Man wendet äquivalente Mengen Jod und Kalibicarbonat und eine sehr kleine Menge der organischen Substanz an; man setzt das Jod zuletzt und nach und nach zu; man erwärmt und das Jodoform zeigt sich fast sogleich.



Die Menge des Wassers kann mehr oder weniger verschieden sein; man gelangt mit dem Zucker am besten zum Ziele, wenn man 4 bis 5 Theile Wasser auf einen Theil Jod anwendet.

Wenn man auf diese Weise eine eiweissartige Substanz (Albumin, Fibrin, Casein, Gluten, Legumin) behandelt, so ist es gut, zuerst ein wenig kaustisches Kali anzuwenden; man löst auf diese Weise die stickstoffhaltige Materie sehr gut auf und der Schaum wird weniger beständig, welcher sich später durch das Entweichen der Kohlensäure bildet.

Die Erzeugung des Jodoforms ist trotz der angeführten Beispiele sehr eingeschränkt. Ich habe dasselbe weder mit den Harzen, noch mit den fetten Körpern, noch mit den ätherischen Oelen darstellen können, auch der Amylalkohol gab mir ein negatives Resultat.

Wenn man die andern organischen Producte als die Producte der letzten Zersetzung, welche bis jetzt den Zuckerarten, dem Gummi und dem Alkohol gemeinschaftlich angehören, zusammenstellt, so findet man nur die Essigsäure und die Ameisensäure. Diesen muss man Jodoform hinzufügen.

Die Producte der Zersetzungen, welche immer zugleich aus den Kohlenwasserstoffverbindungen wie den Zuckerarten, den Gummiarten u. s. w. und den eiweissartigen Substanzen entstehen, sind schon sehr zahlreich. Die Essigsäure findet sich in den Destillationsproducten beider; eine energische Oxydation erzeugt in den einen und den andern Oxalsäure; die Ameisensäure ist von Mulder in der Zahl der Stoffe nachgewiesen worden, welche das Kali aus den eiweissartigen Substanzen entwickelt; eben so verdankt man Mulder die sehr merkwürdige Entdeckung der humusartigen Körper zufolge der Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf eiweissartige Stoffe; dieselbe Säure erzeugt auch humussaure Verbindungen auf Kosten der Kohlenwasserstoffverbindungen. Das Jodoform ist ein neues gemeinschaftliches Glied für diese beiden Classen von Substanzen, welche jeden Tag einen beträchtlicheren Theil im Spiel der organischen Phänomene einnehmen. Bestehen wohl in diesen beiden grossen Classen der organischen Grundstoffe einige Glieder, welche von einer und derselben ursprünglichen Gruppierung herkommen? Sollte wohl die innige Verbindung der organischen Grundstoffe uns hier eine ihrer merkwürdigsten Thatsachen darbieten? Bilden endlich die eiweiss-

artigen Substanzen den letzten Grad des organischen Complexes, indem sie in sich alle wesentlichen organischen Gruppierungen wiederholen?

Es würde leicht sein, über diesen Punct eine lange Discussion zu eröffnen; aber die Thatsachen, welche heute eine unbestreitbare Annäherung zur Beantwortung dieser Fragen begründen, werden auch in einer vielleicht sehr nahen Zukunft eine befriedigende Lösung derselben hervorrufen.

## IX.

### Ueber eine merkwürdige Veränderung des Morphins durch Schwefelsäure.

Von

Dr. *Arppe*.

(Aus d. Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, No. 7.)

Das Morphin bietet eine sehr auffallende Erscheinung dar, welche bis jetzt unbeobachtet geblieben ist. Löst man nämlich diese Salzbasis in einem Ueberschuss von Schwefelsäure auf und dampft die saure Flüssigkeit bis zur anfangenden Zersetzung ab, so wird aus der bräunlichen Masse durch zugemischtes Wasser ein weisser Körper abgeschieden, der kein schwefelsaures Morphin ist, überhaupt kein Morphin enthält, welches hierbei ganz verschwindet.

Diese weisse Substanz wird nach folgendem Verfahren in grösster Menge erhalten. Krystallisirtes schwefelsaures Morphin wird mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen, die Masse abgedunstet und bis zu 150 oder 160° erhitzt. Die so erhaltene braune Masse wird mit Wasser gekocht, wodurch der bei Hinzufügung des Wassers entstandene weisse Niederschlag vollständig aufgelöst wird. Die Lösung wird kochend heiss filtrirt, wobei der weisse Körper in der durchgegangenen Flüssigkeit sich wieder abscheidet, wenn die Auflösung hinreichend concentrirt war. Der Theil der braunen Masse, welcher vom

Wasser nicht aufgenommen wurde, wird nochmals auf dieselbe Weise behandelt; nur ist zu bemerken, dass einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt werden müssen, um beim Kochen eine vollständige Auflösung zu bewirken. Hat man eine wohlgetroffene Quantität von Schwefelsäure angewandt und ist bei der Eindampfung die angegebene Temperatur nicht überschritten, so ist der gedachte Niederschlag vollkommen weiss, die über ihm stehende Flüssigkeit nahe farblos und das Filter nur von einer unbedeutlichen Menge eines lichtbraunen Körpers gefärbt. — Die weisse Substanz, auf ein Filter gesammelt, lässt sich mit kaltem Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure sehr leicht auswaschen, wird dann auf Löschpapier von der anhängenden Flüssigkeit befreit und zuletzt in einer sehr mässigen Wärme getrocknet. — Die Mutterlauge enthält zwar etwas von der Substanz aufgelöst; versucht man sie aber durch Eindampfen daraus zu gewinnen, so erhält man immer nur ein höchst unreines Präparat.

Dieser Körper ist pulverförmig, weiss und nach dem Trocknen immer reiner als im feuchten Zustande, oft doch mit einem Stich in's Bräunliche, welcher durch die gewöhnlichen Reinigungsmittel nicht zu entfernen ist. — In der Flüssigkeit aufgeschlemmt, scheidet er sich leicht in grossen, käseartigen Flocken ab, die beim Eintrocknen ausserordentlich stark zusammenschrumpfen. — Unter dem Mikroskope stellt er sich, bei 200facher Vergrösserung, als eine aus runden, glänzenden Kügelchen bestehende, vollkommen homogene, nicht krystallinische Masse dar.

Der Luft ausgesetzt, wird er auf der Oberfläche nach und nach grünlich; in Wasser mag er zwar in geringer Menge auflöslich sein, die Auflösung wird aber beim Kochen zersetzt und nimmt eine intensive smaragdgrüne Farbe an. Von Alkohol und Aether wird er nicht aufgelöst oder verändert. In sauren Flüssigkeiten, namentlich wenn Schwefelsäure oder Salzsäure vorhanden ist, wird er mit der grössten Leichtigkeit, ohne Veränderung, aufgelöst. Alle Versuche aber, salzartige Verbindungen darzustellen, misslingen; denn aus den verdünnten Auflösungen scheidet sich die Substanz beim Eindampfen unverändert ab, und von den concentrirten Säuren wird sie, mit Hinterlassung eines braunen Körpers, zersetzt. — Die alkalischen Flüssigkeiten, besonders wenn sie kaustisch und concentrirt sind, wirken auf ähnliche Weise wie die concentrirten Säuren: sie zerstören die Substanz

und bringen ein braunes Zersetzungsproduct hervor. — In den sauren Auflösungen werden von Kali und Ammoniak reichliche Niederschläge erzeugt, die in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich sind. Kohlensaures Ammoniak giebt auch einen Niederschlag, löst ihn aber nicht auf. — Diese Niederschläge, die durch Alkalien hervorgebracht sind, zeichnen sich ganz besonders dadurch aus, dass sie, in Berührung mit der Luft gelassen, in kurzer Zeit eine mehr oder weniger dunkelgrüne Farbe annehmen, indem sie in einen andern Körper umgewandelt werden.

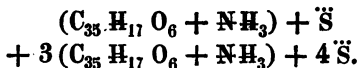
Die weisse Substanz enthält Schwefelsäure. Ihr Schwefelsäure-Gehalt ist grösser als der des schwefelsauren Morphins. — Aus einer chlorwasserstoffsaurer Auflösung wird durch Chlorbaryum nur ein Theil der Schwefelsäure abgeschieden, während der andere Theil erst durch Zersetzung mit Chlor zum Vorschein gebracht werden kann. — Morphin konnte auf keine Weise aus diesem Körper wieder abgeschieden werden.

Zur Ausmittelung der Zusammensetzung dieses Körpers wurden 7 verschiedene Analysen davon gemacht, die zu der empirischen Formel  $C_{140} H_{80} N_4 O_{24} S_5$  führten. Der organische Bestandtheil dieser Verbindung ist, seinem Aequivalente nach, gleich 4 Atomen Morphin, sie kann folglich durch die Formel  $4(C_{35} H_{20} NO_6) + 5S$  ausgedrückt werden.

Wie diese Zusammensetzung theoretisch zu betrachten sei, kann wohl schwerlich ausgemacht werden, bevor mehrere gleichartige Verbindungen entdeckt werden. Es wäre aber möglich, dass sie dann im Stande sein wird, einiges Licht über die noch räthselhafte Constitution der vegetabilischen Salzbasen zu werfen.

Geht man von der Annahme aus, dass das Morphin eine copulirte Ammoniak-Verbindung ist, so kann sein schwefelsaures Salz, welches, wie die Salze der organischen Basen im Allgemeinen, ein Atom Wasser enthält, durch die Formel  $C_{35} H_{17} O_6 + NH_4 S$  ausgedrückt werden, d. h. es enthält statt des Ammoniaks ein Atom Ammoniumoxyd. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird alles Wasser ausgetrieben und es bilden sich die von H. Rose entdeckten schwefelsauren *Ammoniak*-Salze, in welchen das Ammoniak mit der Schwefelsäure copulirt ist. Von diesen Verbindungen ist die neutrale =  $NH_3 S$  und die von Jacquelin analysirte =  $3NH_3 + 4S$ . Haben sich diese beiden Salze in der hier

untersuchten Substanz gebildet, so muss die oben angegebene Zusammensetzung herauskommen, wie leicht zu ersehen ist, und die rationale Formel wäre demnach:



Für diese Vorstellungsweise spricht zwar die Thatsache, dass wasserfreie Schwefelsäure, über verwittertes Morphin geleitet, diesen Körper hervorbringt; indessen muss die Veränderung, die das Morphin hierbei erleidet, tiefer eingreifend sein, da dasselbe aus dieser Verbindung nicht mehr abgeschieden werden kann. Auch der Umstand, dass ein Theil Schwefelsäure von Chlorbaryum niedergeschlagen, während in den Ammoniak-Salzen nichts davon gefällt wird, ist mit der hier ausgesprochenen Ansicht nicht recht in Einklang zu bringen, könnte aber doch aus einer durch die zur Auflösung angewandte Säure möglicher Weise bewirkten Zersetzung erklärt werden.

In Betreff des oben erwähnten grünen Zersetzungsproducts ist noch anzuführen, dass es, zufolge der Analyse, 5,93 Proc. Schwefelsäure enthält, oder nur  $\frac{2}{5}$  von dem Schwefelsäuregehalt der weissen Substanz.

## X.

### Ueber die Erzeugung von durchsichtigem Kiesel und von Hydrophan.

Von

**Ebelmen.**

(*Compt. rend. Tom. XXI. p. 502. 507.*)

Wenn man einen der beiden Kieselsäureäther der längern Einwirkung einer feuchten Atmosphäre aussetzt, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit sich in eine feste durchscheinende Masse umzuwandeln beginnt. Diess Product, in den ersten Tagen nach dem Festwerden sehr mürbe und zerbrechlich, zieht sich unter dem Einfluss der feuchten Luft mehr und mehr zusammen, indem es stets durchsichtig bleibt. Wenn man mit 5 bis 6 Grammen Aether arbeitet, dauert es 2 oder 3 Monate, bis der Gewichtsver-

lust der Substanz aufhört und bis die Moleculärbewegung derselben beendet ist.

Die auf die angegebene Weise erzeugte Substanz ist hart, sie ritzt schwach das Glas, besitzt viel Cohäsion, ihr Glanz, ihr Bruch und ihre Durchsichtigkeit sind völlig wie beim durchsichtigsten Bergkrystall; ihre Dichtigkeit ist 1,77. Sie ist ein Hydrat, welches zweimal mehr Sauerstoff in der Kieselsäure enthält als im Wasser und dessen Formel folglich ist  $(\text{Si O})_2 \text{H O}$ .

Eine wesentliche Bedingung, um zu verhüten, dass der Körper sich während der Zusammenziehung nicht spalte, wozu er Neigung hat, ehe er die oben angegebene Formel  $(\text{Si O})_2 \text{H O}$  erreicht hat, ist, dass man die feuchte Luft nur durch eine Oeffnung von sehr kleinem Durchmesser zutreten lässt. Während des ganzen Versuchs haucht das Glas, welches den Kieseläther enthält, einen alkoholischen Geruch aus, welcher noch lange Zeit nach seinem Festwerden fort dauert, was beweist, dass nur ein Theil der organischen Materie sich vom Kiesel während seines Festwerdens abgeschieden hatte. Die Contraction ist um so langsamer, je schwieriger sich die feuchte Atmosphäre in der Flasche erneuern kann, und diese Langsamkeit scheint zum Gelingen des Versuchs wesentlich zu sein.

Ein Hydrophan kann mit Leichtigkeit erhalten werden, wenn man statt des *reinen* Kieselsäureäthers einen solchen anwendet, welcher etwas Chlorsilicium enthält. Diess ist stets der Fall, wenn man bei der Bereitung des Aethers keinen Ueberschuss von Alkohol angewandt hat. Die Masse, zu der dieser etwas saure Aether erstarrt, ist anfangs durchsichtig, wird jedoch immer trüber und trüber. In Wasser zerlegt, erscheint die Masse vollkommen durchsichtig, ist also ein wirklicher Hydrophan. — Biot überzeugte sich, dass der durchsichtige künstliche Quarz durchaus kein optisches Drehungsvermögen besitze; eben so wenig die unregelmässige Polarisation anderer eingetrockneter Substanzen, z. B. des Gummi's, Leims u. s. w.

## XI.

## Beobachtungen über die Zersetzung des Wassers durch die Metalle unter Einfluss sehr kleiner Mengen verschiedener Metalllösungen.

Von

**Ch. Barreswill.**

(*Compt. rend. T. XXI. p. 292.*)

In der letzten Sitzung am 7. Juli theilte Millon der franz. Academie zahlreiche Versuche über die Zersetzung des Wassers durch Metalle bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Metallsalzlösungen mit.

Wenn ich mich nicht täusche, ist die Erklärung der Versuche Millon's sehr einfach, und ohne Zweifel wird diess Jeder gefunden haben wie ich; ich bin jedoch bemüht gewesen, dieselbe durch einige Versuche zu unterstützen.

Man kann annehmen, dass, wenn das Zink, das Zinn und das Blei mit der grössten Energie bei Gegenwart einiger Tropfen eines Platinsalzes durch Salzsäure angegriffen werden, diess geschieht, weil das gefällte Metall (Platina) mit dem fallenden Metall ein wirkliches volta'sches Element bildet. In der That, wenn man statt gelösten Platins sich eines Platindrahtes bedient, mit welchem man das zu lösende Metall berührt, so erhält man ein ähnliches Resultat. Wenn die arsenige Säure, wie diess Jeder weiss, die Zersetzung des Wassers durch das Zink beschleunigt (ein dem vorhergehenden ganz analoges Phänomen), während sie die Einwirkung der Säuren auf das Eisen verhindert, so hängt diese scheinbare Anomalie davon ab, dass der auf dem Zink gefällte Niederschlag porös ist, während der das Eisen wie eine Vergoldung überziehende undurchdringlich ist. Der Beweis davon ist, dass, wenn man eine Oberfläche des auf solche Weise mit Arsenik überzogenen Eisens kratzt, die Einwirkung weit lebhafter wird, als wenn dieselbe auf das ganz gereinigte Eisen stattfindet.

Diese schützende Decke braucht nicht nothwendig metallisch zu sein; es genügt, dass dieselbe undurchdringlich, anhaftend und in der Flüssigkeit unlöslich sei. So löst sich der Marmor nicht in concentrirter Salpetersäure, weil er sich mit einer unlöslichen Decke von salpetersaurem Kalk überzieht.

Es konnten also die Resultate der Versuche Millon's vorausgesehen werden, man konnte eine sehr einfache Erklärung finden, ohne auf eine neue Kraft zurückzugehen.

Die metallischen Auflösungen, welche dieser Chemiker anwandte, um die Einwirkungen der Säuren auf die Metalle zu beschleunigen oder zu zerstören, wirkten nur in der nämlichen Art als metallische Absätze, zu welchen sie Gelegenheit geben. Ist dieser Absatz porös, oder bleiben die Metallösungen ungefällt, so ist die Zersetzung des Wassers beschleunigt, durch die Berührung der beiden Metalle, welche ein volta'sches Paar bilden; wenn im Gegentheil das gefällte Metall, welches das Wasser nicht zersetzt, einen anhängenden undurchdringlichen Firniss bildet und nicht eine dauernde Lösung darstellt, so befindet sich das fällende Metall nicht mehr in Contact mit den Säuren, und alle chemische Thätigkeit wird folglich unmöglich.

---

## XII.

### Ueber ein neues wasserhaltiges Thonerde-Kalisilicat.

Von

*Achille Delesse.*

(*Annales de Chimie et de Physique, III. Sér. Oct. 1845.*)

Die weisse, perlmutterglänzende blättrige Substanz, welche die Zwischenräume der Krystalle des himmelblauen grosskrystallisirten Disthens von Pontivy ausfüllt, ist nach dem Verfasser ein neues Mineral.

Dasselbe stellt krystallinische Lamellen, die um einen Mittelpunkt strahlig angehäuft sind, dar und schliesst sich bald den Krystallen des Disthens, namentlich den dem vollkommensten Blätterdurchgang entsprechenden Flächen derselben, sehr fest an, bald begrenzt es sich im Gegentheil sehr bestimmt und dann sind die Krystallflächen des Disthens sehr genau darin abgedrückt, und oft liegt eine dünne, durch Verwittern des Disthens gebildete Eisenoxydschicht dazwischen.

Die Splitter der Substanz sind sehr durchscheinend und von gelblich-weisser Farbe, sie lässt sich mit dem Messer schneiden.



Die Lamellen derselben selbst sind vollkommen durchsichtig, aber sie lassen keine bestimmte Krystallform erkennen.

Das Mineral ist zwar wenig cohärent, lässt sich aber schwer zu Pulver bringen. Im zerriebenen Zustande stellt es glänzende, silberweisse perlmutterglänzende Schuppen dar; es ist weich, aber nicht wie Talk fettig anzufühlen. Es ist härter als Talk und ritzt denselben, weicher als Flussspath. Sein spec. Gewicht ist 2,792 im völlig reinen Zustande, bei weniger reinen Proben schwankte dasselbe zwischen 2,74 und 2,82.

Es enthält Krystallwasser und verwittert nicht, beim Glühen auf Platinblech bläht es sich auf und wird milchweiss. Stärker erhitzt, klebt es an und schmilzt, wiewohl schwierig, zu einem weissen Email; es besitzt eine ausgezeichnete Phosphorescenz. Mit Kobaltlösung geglüht, färbt es sich blau. In Borax löst es sich vollkommen mit einer schwachen Reaction auf Eisen. Im Phosphorsalz löst es sich eben so ohne Rückstand eines Kiesel-skelettes.

Mit Soda schäumte die Probe und wurde in Folge ihres Thon-erdegehaltes nicht gelöst. Auf dem Platinbleche behandelt, ergab sich die Abwesenheit von Mangan.

Salzsäure und Königswasser greifen es nicht an, concentrirte Schwefelsäure schliesst es vollkommen auf und hinterlässt Kiesel in der Form der Schuppen des Minerals; das geglühte Mineral wird nicht weiter durch Säuren angegriffen.

Die Analyse ergab, dass das Mineral aus Kieselerde, Thon-erde, Eisenoxyd, welche letztere beiden nicht dieser Verbindung anzugehören scheinen, Kali und Wasser bestehe. Natron wurde nicht gefunden, auch Fluor, welches in vielen Glimmerarten vorkommt, wurde vergebens gesucht.

Das Mineral nahm, wenn es nicht so stark geglüht war, dass es alles Wasser verloren hatte, seinen ganzen Wassergehalt wieder auf, wenn man es damit in Berührung brachte. War es dagegen stark ausgeglüht und wasserfrei geworden, so nahm es dasselbe nicht mehr auf. Zur Analyse wurde es einerseits mit Natron, andererseits mit Baryt aufgeschlossen. Dieselben gaben:

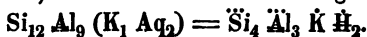
|                                       | I.    | II.    | Im Mittel. |
|---------------------------------------|-------|--------|------------|
| Kieselerde                            | 44,95 | 45,48  | 45,22      |
| Thonerde                              | 37,50 | 38,20  | 37,85      |
| Kali                                  | —     | 11,20  | 11,20      |
| Wasser                                | 5,26  | 5,24   | 5,25       |
| Eisenoxyd, Mangan-<br>oxyd und Kiesel | —     | —      | Spuren     |
|                                       |       | 100,12 | 99,52.     |

Die Zusammensetzung ist daher nach einem sehr einfachen Gesetze geordnet.

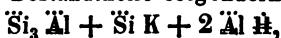
Setzt man den Sauerstoff der Basen  $RO$ , das Wasser mitgerechnet, = 1, so beträgt der Gehalt der Thonerde daran das Dreifache und der der Kieselerde das Vierfache, und der allgemeine mineralogische Ausdruck ist:



Da ferner der Sauerstoff des Kali's zu dem des Wassers sich wie 1 zu 2 verhält, so ist die der Substanz angehörige Formel:



Ordnet man die Bestandtheile folgendermaassen:

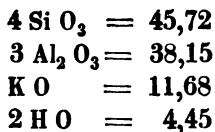


so kann man das Mineral als Feldspath, mit Diaspor verbunden, betrachten, und wenn man alle Kieselerde mit Thonerde verbindet:



hat man eine Verbindung von neutralem kieselsaurem Kali und  $\frac{1}{3}$  kieselaurer Thonerde und 2 At. Wasser.

Berechnet man hiernach die Mengen der Bestandtheile, so hat man:




---

100,00.

Unter den bekannten Mineralien findet sich keins, das gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung hätte; hält man sich aber an die allgemeine Formel:  $Si O_3 R + 3 Si O_3 R_2 O_3 + 2 H O$ , so könnte der Nakrin vielleicht eine Varietät desselben sein. Nach

der Classification von Rammelsberg würde sich dieses Mineral an den Mesotyp und Pyrargillit anreihen. Der Verfasser schlägt vor, es zu Ehren Damour's *Damourit* zu nennen.

Das Vorkommen desselben ist das des Disthens und Staurotids; es findet sich sehr häufig in der Umgegend von Pontivy in Morbihan.

---

### XIII.

#### Literarische Nachweisungen.

*Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff.*  
1845. No. 10.

*Ueber das Absorptionsvermögen des Blutes für Sauerstoff. Von G. Magnus.*

*Einige Bemerkungen zu Schröder's Abhandlung über den Einfluss der Elemente auf die Siedehitze. Von C. Löwig. (3. Abhandlung.)*

*Ueber die Bildung der unterjodigen Säure etc. Von Koene.*

*Einige fragmentarische Untersuchungen üb. einen neuen Stoff im Eudialyt. Von L. Swanberg.*

*Bemerkungen zu der Abhandlung von Heintz über den salpetersauren Harnstoff. Von Marchand.*

*Dieselben. No. 11.*

*Belegung von Glasspiegeln mittelst Silber.*

*Künstl. Erzeugung durchsichtiger Kieselerde. Von Ebelmen. (Uebersetzung.)*

*Dieselben. No. 12.*

*Ueber den muthmaasslichen Ursprung der Meteorsteine, nebst Analyse eines Meteorsteines, welcher am 2. Juni 1843 in der Provinz Utrecht gefallen ist. Von E. H. v. Baumhauer.*

---

## XIV.

### Rechtfertigung einiger Atomgewichtsbestimmungen.

Von

*O. L. Erdmann* u. *B. F. Marchand*.

Wir haben in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen über die Atomgewichte mehrerer einfachen Körper veröffentlicht, deren Resultate zum Theil von den bisher angenommenen Bestimmungen differirten.

Die Methoden, die wir uns bei unseren Versuchen bedienten, waren vielleicht mehr geeignet, ein der Wahrheit sich näherndes Resultat zu geben, als die unserer Vorgänger, indem uns die vollkommeneren Mittel zu Gebote standen, welche die Fortschritte der analytischen Chemie in den letzten Jahrzehnten geliefert haben.

Wir sind uns endlich bewusst, keine Anstrengung und kein Opfer gescheut, keine Mühe gespart zu haben, um den Resultaten unserer Arbeit die Schärfe zu geben, welche die heutige Wissenschaft fordern muss.

Dennoch sind wir gewiss weit entfernt von der Anmaassung, die gesuchten Zahlen unabänderlich festgestellt zu haben. Wir haben unsere Resultate als Beiträge zur relativen, d. h. dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft entsprechenden Feststellung der Atomgewichte den Chemikern vorgelegt \*) und ausdrücklich den Wunsch ausgesprochen, dass man sie einer Prüfung unterwerfen möge, da nur durch gemeinsame Arbeit man sich allmählig dem Ziele einer sichern Feststellung der gesuchten Grundzahlen werde nähern können.

Leider ist es uns nicht gelungen, unserer Arbeit die Anerkennung des Mannes zu erwerben, dessen Autorität in Betreff des behandelten Gegenstandes die unbestritten höchste ist.

Es war Berzelius's Urtheil vor Allem, welchem wir mit gespannter Erwartung entgegensehen. Dieses Urtheil ist erschienen und es lautet unbedingt verwerfend. Keine unserer Bestimmungen hat ihm zufolge einen Anspruch auf allgemeine Annahme. Dieses Urtheil findet sich ausgesprochen im 3. Bande

\*) Dies. Journ. Bd. XXXI. S. 389.

des Lehrbuches der Chemie und in dem so eben erschienenen Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie, 25. Jahrgang, erstes Heft.

Im Reiche der Wissenschaft aber ist nicht das Urtheil entscheidend, sondern es entscheiden die Gründe, auf welchen das Urtheil ruht. Darum möge es uns gestattet sein, die Grundlage jenes verwerfenden Urtheiles zu prüfen. Diese Prüfung ist es, welche wir, als Rechtfertigung unserer Bestimmungen, im Folgenden vorlegen.

Es betrifft dieselbe die Atomgewichtsbestimmungen des Schwefels, des Quecksilbers, des Kupfers, des Eisens und des Calciums.

Die Einwürfe, welche von Berzelius gegen die neuen Atomgewichtsbestimmungen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes gemacht worden sind, können wir übergehen, theils weil die Zahlen 75 und 12,5 für jene Elemente bereits allgemein angenommen sind, theils weil unsere Versuche nur Bestätigungen der Bestimmungen von Dumas waren \*).

---

\*) Nur eine Bemerkung in Bezug auf den von Berzelius wiederholt hervorgehobenen Umstand, dass das bei Dumas's und unsern Versuchen erhaltene Wasser absorbirte Luft enthalten habe, wollen wir dem noch hinzufügen, was wir in Bd. XXXI. S. 271 angeführt haben, um zu beweisen, wie gering der dadurch vielleicht bewirkte Fehler sein könnte.

Es hat der Eine von uns den Versuch gemacht, wie viel Luft destillirtes Wasser, das 4 Wochen an der Luft gestanden, enthalte. Dabei wurden in 2520 Cb.C. Wasser 78 Cb.C. Luft, also in 100 Vol. Wasser 3,1 Vol. Luft gefunden.

Diese Zahl ist mehr als noch einmal so hoch als die Quantität Luft, die das Wasser selbst nach mehreren Stunden aufgenommen hat. Daher ist der Fehler bei dem ersten Versuch mit 62 Cb.C. Wasser noch nicht 2 Milligrm. Sollte selbst dieser Fehler stattgefunden haben, der, wie man bei unbefangener Beurtheilung sieht, nicht stattgefunden haben kann, so ändert sich die Zahl 12,565 in 12,561 um. Wir haben diese Correction nicht anstellt und glauben dadurch keinen Vorwurf auf uns zu laden; denn wenn 100 Vol. Wasser nach vier Wochen 3,1 Vol. Luft aufnehmen, so meinen wir ausser Stande zu sein, die Menge der Luft auch nur annähernd zu schätzen, welche in wenigen Stunden aufgenommen wird, namentlich wenn, wie es bei uns geschehen, das Wasser mehrere Male ausgepumpt wurde, ehe wir es der Wägung unterwarfen. Wenn Berzelius die aus seinen drei Versuchen abgeleitete Zahl deshalb festhält, weil das Wasser von Chlorcalcium absorbirt gewogen wurde, obwohl diese Versuche schwanken zwischen 12,41 und 12,60, also um 0,19; während 26 Versuche deshalb verworfen werden, weil sie einen denkbaren Fehler enthalten, obwohl sie theils zwischen 12,472 und 12,562 und theils zwischen 12,585 und 12,487, also resp. um 0,090 und 0,098 schwanken: so hätte, wie es uns scheint, berücksichtigt werden sollen, dass 12 Grm. Wasser (die er in einem Versuche erhielt)

*Schwefel.*

Der Bericht über unsere Versuche zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Körpers wird im Lehrbuche S. 1186 mit folgenden Worten eingeleitet: „Seitdem es gewissermaassen Mode wurde, die Atomgewichte der einfachen Körper auf gerade Multipla von 12,5 zu reduciren, suchten Erdmann und Marchand zu zeigen, dass das Atomgewicht des Schwefels gerade 200,0 sei.“ Es folgt nun die Angabe unserer Versuche. Die dabei angeführten Zahlen weichen etwas von den in unserer Abhandlung berechneten ab; sie sind nämlich aus dem rohen Resultate, ohne Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum, berechnet. Wir haben die Nothwendigkeit einer solchen Reduction, die an sich wohl keines Beweises bedürfen sollte, wo es sich um genaue Gewichtsbestimmungen handelt, bereits durch ein Beispiel \*) einleuchtend zu machen gesucht und würden hier nicht nochmals auf den Gegenstand zurückkommen, wenn wir nicht dazu durch eine etwas dunkle Stelle im Jahresberichte S. 31 genöthigt würden, worin sich der Verf. dahin äussert, „dass die Reduction auf den luftleeren Raum nach der Condensation in einer gewissen Verbindung zu keiner Anwendung führt, weil sie in verschiedenen Verbindungen verschieden ist“ u. s. w. Von einer Reduction, wie sie hier gemeint sein mag, ist aber bei unseren Versuchen nicht die Rede gewesen. Unsere Reductionen hatten keinen andern Zweck als den, das richtige absolute Gewicht der zu wägenden Substanz zu ermitteln, unabhängig von der je nach dem Volumen des Körpers verschiedenen Menge von Luft, welche durch denselben verdrängt wird. Aus welchen Gründen eine solche Reduction verworfen werden könne, ist uns nicht einleuchtend. Sie mag bisweilen nur sehr geringen Nutzen gewähren, von Nachtheil aber kann sie nie sein. Die Correction kann das Resultat vielleicht um eine geringere Grösse berichtigen, als die Grössen sind, um welche es durch unvermeidliche Versuchsfehler von andrer Seite her unrichtig gemacht wird. Kann uns diess aber wohl be-

---

ungefähr 24 Grm. wasserhaltiges Chlorcalcium bilden, die doch ohne Zweifel einen Raum einnehmen, der bedeutend verschieden ist von dem, den 12 Grm. wasserfreies Chlorcalcium einnehmen. Ob eine Rücksicht auf diesen Umstand nothwendiger wäre als die auf die im gewogenen Wasser enthaltene Luft, bedarf wohl nicht der Erörterung.

\*) Dies. Journ. Bd. XXXI. S. 267.

rechten, die Correction zu vernachlässigen, d. h. einen kleinen Fehler *absichtlich* zu begehen, weil vielleicht grössere unabsichtlich doch gemacht werden?

In Bezug auf die von uns gemachten Einwendungen gegen die Methode, deren sich Berzelius zur Bestimmung des Atomgewichtes des Schwefels bedient hat, giebt derselbe zu, dass das schwefelsaure Bleioxyd in starker Hitze zersetzt werde; er glaubt jedoch, dass das Salz vollkommen die Hitze vertrage, welche erforderlich sei, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen. Es ist gewiss richtig, was dabei angeführt wird, dass, im Falle einer eingetretenen Zersetzung des schwefelsauren Bleioxyds, das aus dem Versuche berechnete Atomgewicht des Schwefels nicht zu hoch, sondern zu niedrig erhalten werden müsse. Wir haben aber auch durch unsere Bemerkungen \*) nicht sagen wollen, dass bei Berzelius's Versuchen nothwendig dieser Fehler habe begangen werden müssen. Wie leicht aber der entgegengesetzte begangen werden könne, darüber entscheidet eine neue Reihe von Versuchen, welche Berzelius nach seiner ältern Methode ausgeführt und a. a. O. mitgetheilt hat.

Bei vier Versuchen erhielt er folgende Zahlen für das Atomgewicht des Schwefels:

200,455

200,715

201,235

202,945.

Das Lehrbuch setzt hinzu: „Dem vierten Versuche, der eine zu grosse Abweichung enthält, vermuthlich in Folge nicht lange genug fortgesetzten Erhitzens zur Austreibung der freien Schwefelsäure, darf kein Stimmrecht beigelegt werden.“

Diese Versuche, mit dem vorstehenden Commentar begleitet, dürften unsere Zweifel an der älteren Bestimmung des Schwefelatoms besser rechtfertigen, als unsere Bemerkungen gegen die dabei befolgte Methode es konnten.

Berzelius hat nun eine neue Methode angewandt, das Schwefelatom zu bestimmen, welche sich auf die Zersetzung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoffgas gründet. Sie gab das Atomgewicht

\*) Dies. Journ. Bd. XXV. S. 397.

im Maximum zu 201,100,  
im Minimum - 200,640.

Der Berechnung liegen die von Marignac bestimmten Zahlen für das Chlorsilber und das Silber zu Grunde. Diese Zahlen gründen sich auf eine Methode der Analyse des chloresäuren Kali's, deren genaue Ausführung wohl eine grössere Schwierigkeit darbietet, als dass man die daraus abgeleiteten Zahlen einer ganzen Reihe von andern Zahlen unbedingt zu Grunde legen dürfte. Wir können nicht das Geringste gegen die Versuche von Marignac einwenden *und haben uns niemals eine einzige Bemerkung gegen dieselben erlaubt*, sondern sind, wie Berzelius, überzeugt, dass er für die Zerlegung des chloresäuren und überchlorsäuren Kali's die zu erreichende Genauigkeit wirklich erreicht hat; wenn daher im Jahresbericht S. 43 gesagt ist: „Ueber die Atomgewichts-Bestimmungen von Marignac haben Erdmann und Marchand einige Bemerkungen mitgetheilt, wonach jene Bestimmungen im Grunde wohl fehlerhaft genug sein könnten, um das Atomgewicht des Chlors zu einem Multiplum von 12,5 zu machen“ etc. etc., so müssen wir wirklich das Missverständniss bedauern, welches diese Auseinandersetzung hervorgerufen. In dem von Berzelius angeführten Berichte über Marignac's, Laurent's, Pelouze's, Mulder's Versuche (J. XXXI. 272) haben wir uns darauf beschränkt, über diese Versuche *nur zu berichten*, ihre Resultate *nur darzustellen*, ohne die geringsten Bemerkungen darüber mitzutheilen. Die einzige Stelle, welche sich *vielleicht* als eine solche deuten liesse, S. 278: „100 Theile chloresäures Kali“ etc. bezieht sich auf Pelouze's Versuche und *rührt von Mulder her*, wie diess aus dem Zusammenhange sich ergibt.

An die Stelle unserer Zahl für den Schwefel = 200,0 setzt schliesslich Berzelius die Zahl 200,75 als die Mittelzahl seiner beiden Versuchsreihen.

Gegen diese Mittelzahl aber haben wir einige Bedenken. Die Zahlen der ersten Reihe möchten wir der Berechnung unterzulegen nicht wagen, da sie leicht mehr als eine Zahl enthalten dürfte, die wegen zurückgebliebener Schwefelsäure zu hoch ausgefallen ist. Wenn nun das Mittel derselben mit dem der zweiten Reihe nahe übereinstimmt, so scheint diese Uebereinstimmung eben kein günstiger Umstand für die Beweiskraft der



letzteren zu sein. Es scheint vielmehr, dass die dabei angewandte Methode und die Grundlage der Berechnung der Versuche einer Prüfung bedürfen.

Es wird demnach gestattet sein, anzunehmen, dass die Zahl 200,026, welche fast genau = 200,0 ist, keine geringere Wahrscheinlichkeit für sich hat als die ihr entgegengestellte = 200,75, welche an die Stelle der alten Zahl 201,16 treten soll.

### *Quecksilber.*

Gegen die von uns angewandte Methode der Atomgewichtsbestimmung dieses Metalles führt der Jahresbericht S. 36 an, „dass sich das Quecksilberoxyd nicht wohl zur Bestimmung des Atomgewichts vom Quecksilber eigne, weil ein Fehler im Sauerstoffgehalte einen mehr als zwölfmal grössern Fehler im Atomgewicht des Metalles veranlasse.“

Dieser freilich ungünstige Umstand wird indessen einestheils reichlich aufgewogen durch die Möglichkeit, die Berechnung direct auf die Grundzahl der Reihe der Atomgewichte zu stützen und dadurch das Resultat von den Fehlern fremder Zahlen unabhängig zu machen, andertheils aber durch die grosse Schärfe, deren die von uns angewandte Methode der Quecksilberbestimmung fähig ist. Den einzigen Fehler, welchen sie unsers Wissens enthält, werden wir sogleich näher beleuchten.

Berzelius berichtet im Lehrbuche S. 1215 über unsere Versuche, dass das Quecksilberoxyd durch Destillation mit Kupfer, im Jahresberichte S. 36, dass dasselbe vermischt mit Zuckerkohle zersetzt worden sei. Letzteres Verfahren würden wir angewandt haben, wenn uns nicht die Erfahrung gelehrt hätte, dass dabei leicht Kohletheilchen mit den Quecksilberdämpfen und der Kohlensäure fortgerissen würden. Ausserdem lag uns daran, uns zu überzeugen, dass auch die grössten den Versuchen unterworfenen Mengen von Oxyd keinen sichtbaren Rückstand in der Röhre hinterlassen und dasselbe also von feuerbeständigen Beimengungen völlig frei sei. Deshalb legten wir nur vor das Quecksilberoxyd eine Schicht von Kohle, um das entwickelte Sauerstoffgas in Kohlensäure zu verwandeln und dadurch seine Einwirkung auf das feinzertheilte Quecksilber, die Wiederoxydation desselben, zu verhindern.

Das Lehrbuch führt nun unsere Zahlen an, jedoch in der Weise umgerechnet, dass die Reduction der Gewichte auf den leeren Raum in Wegfall kommt, wodurch die Resultate natürlich weiter als die von uns berechneten von der Zahl 1250,0 entfernt werden. Als das Mittel unserer Versuche wird die Zahl 1251,293 angegeben, welche auch als Atomgewicht des Quecksilbers in die Tabellen aufgenommen worden ist.

Dabei bemerkt das Lehrbuch Folgendes: „Es ist klar, dass diese Zahlen von der Art sind, dass sie den Quecksilbergehalt stets zu niedrig angeben müssen, da man niemals mehr Quecksilber erhalten kann, als das Oxyd enthielt, wohl aber Quecksilber verloren gehen kann. Dessenungeachtet nehmen Erdmann und Marchand das Atomgewicht des Quecksilbers gerade zu 1250,0 an.“

Hierauf haben wir zu erwidern: Dass das Quecksilberoxyd nicht mehr Quecksilber liefern kann, als es enthält, ist gewiss. Eben so gewiss ist aber, dass zufolge der angewandten Methode das Gewicht des Quecksilbers durch eine Verunreinigung eher zu gross erhalten werden müsse, als dass ein Verlust dabei stattfinden könnte. Wir haben nachgewiesen, welche Verunreinigung es ist, die in den früheren Versuchen von Sefström u. A. das Atomgewicht des Quecksilbers zu gross ergeben hatte. Es ist die Aufnahme von Sauerstoff während des Ueberdestillirens. Durch die Anwendung der Kohle haben wir diese Fehlerquelle zwar zu vermeiden gesucht, aber sie vollkommen zu vermeiden, ist sehr schwer, und wir haben alle Ursache zu glauben, dass alle unsere Zahlen etwas zu hoch und namentlich etwas höher als 1250,0 ausgefallen sind, weil es uns nicht gelang, die dadurch herbeigeführte Gewichtsvermehrung des Quecksilbers, wie klein sie immer geblieben sein mag, gänzlich zu vermeiden. Unter unsern fünf Versuchen, welche, richtig berechnet, die Zahlen 1250,3, 1250,7, 1252,1, 1251,1, 1250,6 geben, befindet sich einer, welcher ein offenbar zu hohes Resultat gab (1252,1), weil bei dem Versuche, in Folge eines in unserer Abhandlung genau angegebenen Umstandes, das Quecksilber sauerstoffhaltig, zähflüssig und getrübt in die Vorlage überging. Wir haben diesen Versuch mit aufgeführt, weil er recht deutlich zeigt, in welcher Richtung die Fehler der angewandten Methode liegen. Es ist aber klar, dass er bei der Berechnung des Atomgewichts nicht in Betracht kommen

konnte; er musste ausgeschieden werden, wie wir ihn wirklich ausgeschieden haben, indem wir das Atomgewicht 1250,6 berechneten, was 1250,0 so nahe kommt, dass diese Zahl ohne allen Fehler den Berechnungen zu Grunde gelegt werden kann. Davon, dass wir, unsern Versuchen entgegen, die Zahl 1250,0 angenommen hätten, steht in unserer Abhandlung kein Wort \*); im Gegentheil haben wir bei Berechnung des Aequiv. des Schwefels (S. 401) die *gefunden*e Zahl 1250,6 zu Grunde gelegt.

Gegen die Annahme der von Berzelius aus unseren Angaben berechneten Zahl müssen wir uns entschieden verwahren. Aus unsern Versuchen wird der Unbefangene schwerlich etwas Anderes schliessen können, als dass sie zu hoch sein muss.

### *Kupfer.*

Ueber unsere Bestimmungen des Atomgewichts dieses Metalles wird im Jahresbericht angeführt: „Diesen Bestimmungen mangelt die Genauigkeit, welche sie erreichen können, weil eine in der dritten, alle aber in der vierte Stelle abweichen.“ Das Lehrbuch bemerkt: „Ihre (Erdmann's und Marchand's) Versuche weichen unter sich viel mehr ab als die meinigen“ etc. Berzelius erhielt nämlich bei zwei Versuchen die allerdings sehr nahe übereinstimmenden Zahlen:

395,695  
395,507.

Wir erhielten nach unserer Berechnung die Zahlen:

396,9  
396,5  
396,8  
396,2.

Berzelius berechnet aus unsern Daten, zufolge des Principes, die Correction wegen der verdrängten Luft zu vernachlässigen, welches im vorliegenden Falle, wo es sich um Quantitäten von 60—63 Grm. handelt, die *theils im luftleeren Raume, theils im luftgefüllten* gewogen wurden, die Resultate gar sehr verändert, folgende Zahlen:

---

\*) Vgl. dies. Journ. Bd. XXXI. S. 396.

397,071

396,635

396,758

396,185.

Man sieht daraus, dass nur die von Berzelius zufolge seiner Berechnungsweise unserer Versuche *angeführten Zahlen* in der That schon in der dritten Stelle von einander abweichen, nicht aber die aus unsern Versuchen wirklich sich ergebenden.

Welche Rechnungsweise den Vorzug verdiene, überlassen wir ruhig dem allgemeinen Urtheile, eben so wie die Beurtheilung der Frage: ob nicht die von uns sorgfältig bewirkte Austreibung des im Apparate enthaltenen Wasserstoffgases, welche bei der Beschreibung von Berzelius's Versuchen wenigstens nicht erwähnt ist, die Ursache sein möge, dass wir das Atomgewicht des Kupfers um eine Einheit höher fanden? Berzelius nimmt auf diesen Umstand, nachdem wir ihn in Erwähnung gebracht, gar keine Rücksicht, scheint ihn also von keiner Bedeutung zu achten. Er glaubt, die Differenz zwischen seinen Versuchen und den unsrigen dadurch zu erklären, dass er anführt, sie könne von zu starkem Glühen des Oxyds vor dem Versuche herbeigeführt worden sein, indem nach Favre's und Mauminé's Versuchen das Kupferoxyd beim starken Glühen Sauerstoff verliert. Wir bitten hiermit das zu vergleichen, was wir in unserer Abhandlung Bd. XXXI. 390 über die Bereitung des zu unsern Versuchen verwandten Kupferoxyds angeführt haben. Es wurde nämlich salpetersaures Kupferoxyd durch *Glühen über der Spirituslampe zersetzt*, weil wir gefunden hatten, dass stark im Porcellantiegel zwischen Kohlen geglühtes Oxyd sich theilweise zu Oxydul reducirt, was im Platintiegel bei der Hitze einer Spirituslampe nicht stattfinden kann.

Dass Berzelius's zwei Versuche besser unter einander übereinstimmen als unsere fünf Versuche, ist richtig, und wir bescheiden uns gern, dass eine geschicktere Hand die Differenz von 0,03 Proc. im Sauerstoffgehalte, welche zwischen den äussersten Grenzen unserer Versuche stattfindet, zu vermeiden gewusst haben würde; können jedoch auch nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass es gewöhnlich leichter ist, eine sehr nahe Uebereinstimmung zwischen zwei als zwischen fünf Versuchen zu erhalten.

*Eisen.*

Ueber unsere Versuche sagt der Jahresbericht und mit ihm übereinstimmend das Lehrbuch: „Die Resultate variiren unter sich viel mehr als die von Svanberg und Norlin.“ Es hat hiermit eine eigenthümliche Bewandniss. Bei Bestimmungen der Menge von Eisenoxyd, welche man von reinem Eisen erhält, wenn dasselbe mit Salpetersäure oxydirt und im Kolben eingetrocknet und geglüht wurde, erhielten Svanberg und Norlin aus sieben gut übereinstimmenden Versuchen die Mittelzahl 349,2, Reductionsversuche dagegen gaben die Mittelzahl 350,58.

Da nun Berzelius selbst bei zwei Oxydationsversuchen mit einem durch Umschmelzen mit Eisenoxydul von Kohle und Kiesel gereinigten Eisen die Zahlen 350,369 und 350,270 erhielt, so scheint es ihm erforderlich, die sieben Versuche, welche um 249 schwanken, ganz zu verwerfen, „indem ihr Fehler wahrscheinlich darin besteht, dass sich beim Glühen Bestandtheile von der Säure (?) mit dem Kali des Glases vereinigen und dadurch einen scheinbaren Zuschuss zu dem aufgenommenen Sauerstoff machen.“

Nachdem wir diess vorausgeschickt haben, wollen wir, zur Rechtfertigung der aus unsern Versuchen abgeleiteten Zahl, blos die Zusammenstellung folgender Thatsachen der Erwägung anheimgeben.

|  |                |
|--|----------------|
| Die grösste Differenz zwischen unsern Versuchen beträgt  | 1,4 Einheiten. |
| Die grösste Differenz zwischen Svanberg's und Norlin's Reductionsversuchen beträgt                 | 1,0 —          |
| Die grösste Differenz zwischen Svanberg's und Norlin's Versuchen über Oxydation des Eisens beträgt | 0,8 —          |
| Die Differenz zwischen dem Mittel der beiden Reihen von Svanberg und Norlin beträgt                | 1,4 —          |
| Die grösste Differenz zwischen den Resultaten von Svanberg und Norlin überhaupt beträgt            | 2,4 —          |

|  |          |
|--|----------|
| Das Mittel der drei Versuchsreihen von Svanberg und Norlin und Berzelius ist = | 350,05   |
| Das Resultat unserer Untersuchung ist =  | 350,10   |
| Wir berechnen diesem Allen zufolge das Atomgewicht des Eisens =                | 350,0    |
| Berzelius berechnet es aus den angeführten Gründen =                           | 350,527. |

### *Calcium.*

In das Referat, welches Berzelius über unsere Versuche, das Calciumatom betreffend, sowohl im Lehrbuche als im Jahresberichte gegeben hat, haben sich mehrere Unrichtigkeiten eingeschlichen. Es bedarf um so mehr deren Berichtigung, als gerade auf die unrichtige Auffassung unserer Angaben die abfällige Beurtheilung unserer Versuche gegründet ist.

Es heisst im Jahresberichte S. 47: „Erdmann und Marchand haben, in Bezug auf meine im Jahresberichte 1844 angeführten Versuche über das Atomgewicht des Calciums und auf die dabei gemachten Einwürfe gegen ihre Versuche mit gefällter kohlensaurer Kalkerde, meine eigenen Versuche bestätigt, dass nämlich Wasser darin enthalten ist, welches sich nicht eher daraus entfernen lässt, als bis auch Kohlensäure daraus wegzugehen anfängt, und dass also bei ihren ersten Versuchen über das Atomgewicht des Calciums die Kohlensäure, wonach das Atomgewicht berechnet wurde, eine unbestimmte, wenn auch nicht grosse, Quantität Wasser enthalten habe, woraus wiederum folgt, dass, wenn diese Quantität bekannt gewesen und abgezogen worden wäre, das Atomgewicht höher als 250,0 ausgefallen sein würde.“

Wir können nichts thun, als den Leser bitten, diese Stelle mit dem zu vergleichen, was wir Bd. XXXI. S. 267 und 268 über unsere neuen Versuche mitgetheilt haben. Man wird dort Nichts von einer solchen Bestätigung finden. Es heisst nämlich a. a. O. in Bezug auf unsere ersten Versuche, denen Berzelius vorgeworfen hatte, dass sie mit einem vielleicht chlorhaltigen, jedenfalls wasserhaltigen Präparate angestellt worden seien, wie folgt:

„Die Entfernung der letzten Spuren von chlorhaltiger Mutterlauge aus dem Niederschlage fordert sehr lange Zeit, indessen

haben wir uns überzeugt, dass sie möglich ist. *Um den Schwierigkeiten der Entfernung der letzten Spuren von Wasser und Chlor aus dem künstlich dargestellten Kalke zu entgehen, haben wir bei erneuten Versuchen eine andere Methode der Bereitung angewandt.*“ Es folgt nun die Angabe, dass bei dem nach *dieser* (neuen) *Methode* bereiteten Präparate, d. h. bei dem durch Kohlensäure aus Kalkwasser gefällten Salze, uns dieselbe Schwierigkeit begegnet sei, welche Berzelius bei seinen Versuchen fand. Das Präparat enthielt Wasser, wahrscheinlich weil es Kalkhydrat in den Krystallkörnern mechanisch eingeschlossen hielt. Dass das aus Chlorcalcium durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak erhaltene Präparat bei 200° noch Wasser zurückhalte, *haben wir demnach nicht gefunden.* Es ist uns sehr wahrscheinlich, dass es dann der Fall ist, wenn der Niederschlag grobkörnig ausgefallen ist und man ihn unzerrieben dem Trocknen unterwirft. Da es Berzelius nicht gelungen war, das Salz wasserfrei zu erhalten, da es also gewisse Umstände geben muss, unter denen es wasserhaltig erhalten wird, so bewog uns diess, von eigenen neuen Versuchen darüber abzusehen. Dass aber wirklich dieses hartnäckige Zurückhalten von Wasser, wie es Berzelius beobachtet hat, nur ein zufälliger Umstand gewesen sein könne, das durften wir wohl aus unseren Versuchen mit dem isländischen Kalkspathe schliessen, welcher uns genau dieselben Resultate lieferte als der früher von uns dargestellte kohlensaure Kalk, von welchem wir also annehmen müssen, dass er wasserfrei gewesen sei, eben so wie er chlorfrei war.

Ueber unsere Versuche mit dem Doppelspate sagt der Jahresbericht: „Diese Versuche haben zwei Unvollkommenheiten. Die erste besteht darin, dass der natürliche Kalkspath dieselbe Eigenschaft besitzen kann, Wasser zurückzuhalten, bis die Kohlensäure daraus weggeht, wie der künstliche kohlensaure Kalk. *Darüber ist von ihnen* (Erdmann und Marchand) *kein Versuch angestellt worden.* Ich habe ihn jedoch gemacht und gefunden, dass vollkommen klarer isländischer Spath, nachdem er zu einem feinen Pulver gerieben und bei 200° getrocknet worden ist, beim Glühen in einer Retorte sichtbar Wasser giebt u. s. w. Der andere Fehler liegt darin, dass der Kohlensäuregehalt der Talkerde, des Manganoxyduls und des Eisenoxyduls als mit der Kalkerde verbunden betrachtet worden ist u. s. w. Nach allem diesen fügen sie (Erd-

mann und Marchand) hinzu, dass kein Grund vorhanden sei, in dem Resultat ihrer ersten Versuche eine Veränderung zu machen, welches 250,0 gegeben hatte. Aber dass sich dieses auf ein durch den Wassergehalt fehlerhaft angenommenes Gewicht von Kohlensäuregas gründet, *haben sie zugegeben*. Mag dann die Frage nicht unbefugt angesehen werden: Welches Vertrauen kann man zu Atomgewichtsbestimmungen haben, bei denen so etwas geschehen kann?“

Wir begnügen uns, der Veranlassung zu dieser Frage einige Bemerkungen entgegenzuhalten, welche auf ihre Beantwortung vielleicht von Einfluss sein können.

Die Worte „darüber ist von ihnen kein Versuch angestellt worden“ stehen im geraden Widerspruche mit dem, was wir S. 269 unserer zweiten Abhandlung angegeben haben, wo es heisst: „Das Mineral wurde bei 200° getrocknet, bei welcher Temperatur es *nach wiederholten Versuchen keine wägbare Menge von Wasser zurückhält*.“ Hinzufügen wollen wir, dass das Trocknen des zum feinsten Pulver zerriebenen Kalkspathes mit Hilfe der Luftpumpe im Luftbade bewerkstelligt wurde. Wir wiederholen heute die Erklärung, dass wir aus dem auf diese Weise getrockneten isländischen Kalkspathe kein Wasser erhalten können. Um uns zu versichern, dass unsere früheren Versuche nicht unrichtig waren, haben wir so eben noch einen neuen über diesen Gegenstand angestellt, indem wir 40 Grm. Kalkspath ungefähr, auf das Feinste zerrieben, in einer Retorte mehrere Stunden im Vacuum einer Temperatur von 200 — 220° aussetzten. Als die Retorte nun bis zum Glühen erhitzt wurde, zeigte sich *keine Spur* von Wasser im Halse derselben, und ein vorgelegtes Chlorcalciumröhrchen hatte nichts an Gewicht zugenommen. Wir fanden von Neuem, dass der Kalkspath, bei dieser Temperatur getrocknet, keine wägbaren Mengen von Wasser zurückhält \*). Versuch steht also gegen Versuch. Andere Chemiker mögen entscheiden, auf wessen Seite das Recht ist. *Dass sich also unser früheres Resultat auf ein durch Wassergehalt unrichtig angenommenes Ge-*

---

\*) Von diesem getrockneten Kalkspathe wurden aus der tarirten Retorte 8,032 Grm. in einen Platintiegel geschüttet und über dem Plattner'schen Gebläse 1 Stunde lang geglüht. Der Rückstand wog 4,502, welches Gewicht sich bei erneuertem Glühen nicht änderte. Dies giebt, mit Berücksichtigung der früher angewandten Correctionen, 56,03 Proc. Das Mittel unserer früheren Versuche war 56,028.



*wicht der Kohlensäure gründe, müssen wir entschieden in Abrede stellen.*

Was den zweiten uns zum Vorwurf gemachten Fehler anlangt, dass der Kohlensäuregehalt der Beimengungen des Kalkspathes nicht in Rechnung gezogen worden sei, so haben wir diesen Fehler nicht etwa übersehen, vielmehr in unserer Abhandlung selbst auf ihn hingewiesen. Die bezügliche Stelle heisst: „Wahrscheinlich sind diese Beimengungen dem Kalkspathe grösstentheils als kohlen-saures Eisenoxydul und kohlen-saures Mangan-ox-ydul beigemengt; es ist indessen klar, dass durch die unserer Rechnung zu Grunde gelegte Annahme von 0,040 Proc. einer Einmischung, welche keine Kohlensäure verliert, kein irgend merklicher Fehler entstehen kann.“ Da wir uns nun darin getäuscht haben, dass wir diess als eine einleuchtende Sache betrachteten, so wollen wir diesen Fehler gut zu machen suchen, indem wir jetzt berechnen, wie gross die Veränderung im äussersten Falle sein könnte, welche das Atomgewicht des Calciums durch die Berücksichtigung des Kohlensäuregehaltes der Beimengungen des Kalkspathes zu erleiden haben würde.

Wir haben angenommen, dass, wie das Mittel dreier Versuche ergab \*), 100 Th. Kalkspath nach dem Glühen 0,040 Th. meist aus Eisenoxyd bestehender Verunreinigungen enthielten; wenn diese ganze Menge in dem ungeglühten Mineral als kohlen-saures Eisenoxydul enthalten wäre (der für unsere Berechnung ungünstigste Fall), so würden diese 0,040 Th. entsprechen 0,058 Th. kohlen-sauren Salzes. Anstatt daher, wie wir gethan, von dem angewandten Mineral und dem Rückstande nach dem Glühen immer 0,04 Proc. abzuziehen, muss von jenem 0,058 Proc. und von diesem 0,04 Proc. abgezogen werden. Diess bringt unsere Zahlenresultate sämmtlich natürlich um eine constante Grösse höher hinauf, als wir berechnet haben.

Im letzten Beispiele (6, S. 270. XXXI) erhielten wir nach der rohen Wägung aus 49,6985 Kalkspath 27,8630 Kalk,  
aus 49,7007 — 27,8536 —

Wir hätten statt dessen berechnen müssen 49,6920 Grm. Kalkspath. Darnach sind nicht 56,042 Proc. Kalk darin enthalten, sondern 56,052 Proc. Die Zahl 56,028 würde also als Mittel

---

\*) Dies. Journ. Bd. XXVI. S. 473. Bd. XXXI. S. 269.

sich erhöhen auf 56,038 und das Atomgewicht des Calciums von 250,39 auf 250,5.

Diess wäre der Fall, wenn die ganze Menge der von uns gefundenen Verunreinigungen aus kohlen saurem Eisenoxydul bestanden hätte.

Wir glauben auch heute noch, dass ein solcher Fehler unberücksichtigt bleiben könne, um so mehr, als mit Bestimmtheit nicht zu erweisen ist, dass er wirklich die hier berechnete Höhe erreicht habe.

Dagegen wollen wir auf einen andern Fehler unserer Versuche aufmerksam machen, welchen Berzelius nicht erwähnt, obwohl sein Einfluss nicht ganz unmerklich sein kann und auf den wir schon in unserer ersten Abhandlung über das Atomgewicht des Calciums (J. XXVI. S. 475) hingewiesen haben. Beim Brennen des kohlen sauren Kalkes befindet sich der Rückstand fortwährend in einer, wenn auch höchst verdünnten Atmosphäre von Kohlensäure. Diese kleine Menge von Kohlensäure, welche im Tiegel zurückbleibt, muss der Kalk während des Erkaltens wieder einsaugen. Bei unseren ersten Versuchen, die mit kleineren Mengen in kleinen, wenig leeren Raum darbietenden Gefässen angestellt waren, konnte dieser Fehler, wie wir auch erwähnt haben, nur sehr unbedeutend sein. Bei den späteren, mit grösseren Massen in grösseren Tiegeln ausgeführt, musste er bedeutender werden. Sollte nicht hierin ein Grund liegen, dass unsere Versuche eine etwas zu hohe Zahl geliefert haben? Wirklich erhielten wir eine Zahl, die etwas höher war als 250,0 ist, und zwar in dem Maasse höher, als die angewandten Quantitäten von kohlen saurem Kalk grösser waren; denn während uns der Kalkspath bei Anwendung von etwa 4 Grm. Substanz 55,997 Proc. Kalk gab, so gab er bei Versuchen in grösserem Maassstabe, die demgemäss auch in geräumigeren Gefässen ausgeführt wurden, uns etwas mehr. Bei Anwendung von 15 Grm. z. B. gab er 56,022 und bei Anwendung von mehr als 40 Grm. 56,044—56,042 Proc. Kalk \*).

---

\*) Wir wollen bei dieser Gelegenheit einen Druckfehler in unserer Abhandlung, woraus diese Zahlen entnommen sind, berichtigen. Es muss nämlich Bd. XXXI. S. 269, Z. 1 v. u. heissen:

8,4810 statt 8,4910,

ein Fehler, der sich übrigens aus dem Zusammenhange ergibt, da die reducirte Zahl kleiner sein muss als die rohe.

Diess sind die Gründe, aus welchen wir uns bis jetzt noch nicht bestimmen können, von der angenommenen Zahl 250,0 abzugehen und dafür das neue Atomgewicht von Berzelius anzunehmen, welches zu 251,651 aus Versuchen berechnet ist, deren Resultate zwischen 251,17 und 252,14, also um eine ganze Einheit schwanken, auch abgesehen davon, dass ihrer Berechnung ein wahrscheinlich zu hohes Atomgewicht der Schwefelsäure zu Grunde gelegt ist.

Diese Bemerkungen mögen dem hochverehrten Manne, an welchen wir sie zunächst richten, den Beweis geben, dass, wenn wir auch seinen Gründen im gegenwärtigen Falle nicht weichen können, wir doch ganz das Gewicht seines Urtheils zu würdigen wissen. Bereitwillig werden wir auch auf die sorgfältige Prüfung etwaiger fernerer Erwiderungen, unbekümmert um deren Form, eingehen und gern, wo uns Fehler nachgewiesen werden, die wir wirklich begangen haben, dieselben eingestehen. Wir sind uns bewusst, nur die Wahrheit zu suchen. In diesem Bewusstsein werden wir uns, wo wir irrten, damit begnügen, nach unsern Kräften zur Ermittlung der Wahrheit beigetragen zu haben, auch wenn es uns selbst nicht gelang, sie zu finden. Vielleicht, dass ein Streben in diesem Sinne wenigstens kein hartes Urtheil verdient!

---

## XV.

### Ueber die Kartoffelkrankheit.

Von

**Ehrenberg.**

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Hr. Ehrenberg theilte in der Sitzung der physikalisch-mathematischen Classe der Berliner Academie vom 27. October seine *Untersuchung und Ansicht der jetzt herrschenden Kartoffelkrankheit* mit.

Der Verfasser wurde im vorigen Jahre vom königl. Landes-Oekonomie-Collegium zu Berlin ersucht, sich über die Kartoffelfäule auszusprechen, und that diess unter dem 18. Juni genannten Jahres. In den Ferien dieses Sommers, Anfang Septembers,

benutzte er die Gelegenheit, die Krankheit in Mecklenburg umständlich auf den Aeckern selbst zu beobachten, auch die neuerlich staatswirthschaftlich bedeutend gewordene Verderbniss in Belgien durch Proben kennen zu lernen, und liess sich zu genauerer Vergleichung nochmals von Belgien aus krankes Kraut und Knollen zusenden, erhielt auch deren ziemlich frisch von Pymont und vom Rhein. Hierüber wurde von ihm unter dem 28. Sept. ein Bericht abgesendet, und nach dem Ausbruche derselben Krankheit zu Anfange Octobers bei Berlin ist von ihm ein Nachtrag unterm 19. Oct. eingereicht worden.

Nur als ein einzelnes, in die Zeit unmittelbar eingreifendes vorläufiges, nicht wissenschaftlich abgeschlossenes Votum legt der Verf. seine Untersuchungen und Urtheile der Classe vor, in der Meinung, dass die Academie dem, was, oft durch falschen Lärm, das Staatsleben bewegt, auch bei geringerer wissenschaftlicher Bedeutung, wohl einige Aufmerksamkeit schenken werde.

Folgende Resultate sind aus den bisherigen eigenen Untersuchungen des Verfassers hervorgegangen:

- 1) Die jetzige Krankheit der Kartoffeln ist, den gleichzeitig betrachteten Proben zufolge, offenbar ganz dieselbe in Belgien, bei Bonn am Rhein, bei Pymont, bei Wismar in Mecklenburg und bei Berlin.
- 2) Sehr verschiedene Kartoffelsorten aus sehr verschiedenen Culturverhältnissen und sehr verschiedenen Bodenarten haben diese Krankheit in ganz übereinstimmender Weise und Form gezeigt.
- 3) Die Krankheit ist von der durch Hrn. v. Martius, den verdienten Reisenden und Academiker in München, correspondirendes Mitglied dieser Classe, im Jahre 1842 musterhaft gelehrt und umsichtig beschriebenen *Trockenfäule* \*) verschieden; sie ist aber keine neue Krankheit. Vgl. No. 10.
- 4) Für das blosse Auge ergab sich dem Verfasser die Krankheit in den Anfangszuständen, welche allein und ausschliesslich die klar belehrenden waren, besonders im Acker selbst, durch breite, röthliche einfallende Flecke an der Oberfläche der Kartoffeln unter der Oberhaut zu erkennen. Bei den

---

\*) Die Kartoffel-Epidemie der letzten Jahre oder die Stockfäule und Rände der Kartoffeln, von Dr. v. Martius. München 1842.

rothen Kartoffeln waren sie bräunlich. Die Oberhaut selbst war an diesen Stellen leicht ablöslich, aber sonst unverändert. Das Zellgewebe unter der Oberhaut war an den fleckigen Stellen gelb, bräunlich oder röthlich.

Beim Durchschnitt zeigten sich die kranken Kartoffeln, frisch aus dem Acker genommen, nie welk, sondern stets saftig und derb, und obwohl an der ganzen Oberfläche fleckig, doch beim Durchschnitt nur in meist schmalere Ausdehnung am Rande missfarbig, in der ganzen breiten Mitte aber meist den völlig gesunden gleich. Einige Randflecke dehnten sich wohl bis zur Mitte hin zuweilen aus. Aus der Erde genommen, verdarben sie im Feuchten schnell mehr, trocken langsam oder nicht mehr.

Dass die Stauden weniger Knollen führten und dass die Knollen verkümmert, viel kleiner als gewöhnlich wären, hat sich dem Verfasser durchaus nicht als ein Charakter der Krankheit ergeben, er sah bei Wismar in Mecklenburg viele Felder und bis 60 Knollen an Stauden, welche kranke darunter führten, bei Berlin (Rixdorf und der Hasenhaide) bis 20, auch in Fällen, wo sehr allgemein 6—18 von den 20 tief erkrankt waren. Was die Grösse anlangt, so sah er frisch auf den Feldern oft sehr kranke Kartoffeln von 3—4 Zoll Grösse und auch sehr grosse, wo viele an einer Staude erkrankt waren.

Das Kraut der Kartoffeln fängt nach der Blüthe, auch bei ganz gesunden Stauden, an abzusterben. Die Blätter bekommen dürre Flecke und Ränder. Bei den kranken war es nicht anders. Bei den Frühkartoffeln tritt diess früher ein; so stehen, ohne Krankheit, welke und frische Stauden einzeln, strichweise und felderweise auffallend neben einander. Verf. hat sich mit eigenen Augen überzeugt, dass dergleichen normale Zustände als etwas Ungewöhnliches selbst von Feldbesitzern angesehen wurden, während die abgestorbenen Stauden in seinem Beisein, theils von ihm selbst ausgezogen, öfter keine einzige kranke, aber bis 60 völlig schön entwickelte Kartoffeln trugen.

Das noch grüne Kraut solcher Stauden, welche kranke Kartoffeln trugen, zeigte beim Quer-Durchschnitt der Stengel einen rein weissen Kern und eben so keine besondere kranke

Beschaffenheit der Rinde noch der Blätter. Auch das aus Belgien von Hrn. Dr. Rose in Wismar mitgebrachte, abgestorbene Kraut zeigte an der Oberfläche und innen gar keine irgend auffallende Besonderheiten.

Im Acker waren die kranken Kartoffeln nicht die entblüsst an der Oberfläche, sondern oft 3—6 Zoll tief wohl verwahrt im Boden liegenden. Mithin kann ein leichter Frost, wie der vom 7. zum 8. September bei Oderberg und Wismar wahrgenommene, welcher vielfach beschuldigt worden, diese Wirkung um so weniger hervorgebracht haben, je weniger das Kraut selbst auf kranken Feldern sichtlich erfroren war. Auch Georginen in freien Gärten dabei hatten in Wismar nicht gelitten.

- 5) Die Insecten und Würmer, welche man in ganz verdorbenen faulen Kartoffeln findet, haben, wie der Verfasser mittheilt, wenn es auch noch so viel wären, gar kein Interesse für die Kartoffelkrankheit oder den Kartoffelbau, wohl aber haben solche Thiere ein bedeutendes Interesse, welche die gesunden Kartoffeln so beschädigen, dass sie davon erkranken müssen oder können.

Die Larven der Trauermücken (*Sciara*), welche oft sehr zahlreich in faulen Kartoffeln sind, haben ebenfalls in dieser Beziehung kein Interesse erregt, wohl aber haben sehr zahlreiche, kleine, an sich unbedeutend erscheinende Beschädigungen der Oberfläche der Kartoffeln durch Insecten verschiedener Art die Aufmerksamkeit des Verfassers lebhaft gefesselt. Die Urheber derselben schienen sehr vielartig zu sein, doch zeichneten sich 3 Thiere entschieden aus. Eins derselben ist ein kleiner, rothfleckiger, weisser Vielfuss (nach Herrn Professor Erichson's kenntnisreicher Bestimmung *Iulus [Planolus] guttulatus*), welcher kleine runde Löcher in die Oberhaut frisst und zu 10 bis 20 Individuen in einer Kartoffel wohnt. Häufig bei Wismar im September und selten bei Berlin im October fand ihn der Verfasser; bei Pymont fand ihn zahlreich im September Hr. Dr. Mencke. Die übrigen sind *Limax agrestis*, die nackte Erdschnecke, und eine Phalänen-Raupe, welche bei Berlin (Rixdorf) viel beschädigt hatte. Es scheint die Raupe der *Noctua (Agrotis) segetum* zu sein. Solche, oft kleine unscheinbare Verletzungen lagen

gewöhnlich, wo keine Warzen waren, in dem Centrum der kranken Stellen.

- 6) Um zu erforschen, von wo aus die Krankheit in die Kartoffel eintrete, hat der Verf. besonders auf die Stelle sein Augenmerk gerichtet, wo dieselbe mit der Staude zusammenhängt. Tritt die Krankheit vom Kraute in die Knolle, so muss die Anheftungsstelle der Wurzel der Anfangs- und Centralpunct des Uebels sein und die von da in die Kartoffel eintretenden und sich vertheilenden Gefässe mussten die sichtlichen Träger der Krankheit sein. Von dem Allen fand der Verf. das Gegentheil. Die Anheftungsstelle der kranken Kartoffel fand sich im Anfange sehr oft gar nicht, und meistens nicht vorherrschend ergriffen. Auch die Gefässverzweigungen, sowohl die mit dem Umkreis concentrisch laufenden, welche bei rothen Kartoffeln röthlich sind, als die zur Mitte führenden Gefässbündel, welche das blosse Auge schon beim Durchschnitt erkennt, waren, ohne Ausnahme, niemals der ursprüngliche Sitz der Krankheit. Eben so wenig waren es die Keim-Augen.
- 7) Nur bei sehr fortgeschrittener Verderbniss war ein von dem gesunden Zustande abweichender Geruch bemerkbar, der in gleichem Verhältniss mit der Fäulniss widerlich wurde.
- 8) Die *mikroskopische Analyse* zeigte dem Verf. im Anfange der Krankheit, wo sie allein Aufschluss geben kann,
- a) nicht ein einziges Mal Schimmelfasern in den kranken Zellen;
  - b) das kranke Zellgewebe stets braunfarbig, oder, wie bei Rixdorf, röthlich, ohne aufgelöst zu sein, mit feingekörnten (chagrinierten) Wandungen, während gesundes glatt und krystallhell ist;
  - c) ferner gar kein Amylum in vielen der kranken Zellen, in anderen weniger als in den gesunden. Da es in den kranken Zellen, wo es fehlt, schwerlich resorbirt ist, so kann es wohl nur aufgelöst, zerstört sein.
  - d) Bei rasch fortschreitender Krankheit giebt es auch viele krankhaft braune Zellen mit zahlreichem, noch gesundem Amylum in seiner regelmässigen, concentrisch faltigen Form und weissen Farbe.
  - e) Die eiweisshaltige, bei gesunden Zellen klare Zellflüssig-

keit ist später bräunlich gefärbt, doch weniger stark als die Zellwände, und die Färbung liegt in sehr feinen in ihr befindlichen Körnchen, welche vielleicht dem aufgelösten Amylum zumeist angehören.

- f) Sowohl die Fasergefäße als die Spiralgefäße der Kartoffel zeigten, wo sie nicht zufällig in der verderbten Zellmasse lagen, nirgends eine krankhafte Besonderheit, noch Schimmelfasern, besonders auch da nicht, wo die Gefäße aus der Staudenwurzel in die Knolle treten \*).
- 9) Die *chemisch-mikroskopische Behandlung* zeigte, dass, wenn der Verf. Jod-Tinctur auf die gesundfarbigen Schnittblättchen der theilweise kranken Knollen brachte (dergleichen gesundfarbige Stellen bilden anfangs die ganze Mitte und Hauptmasse dieser Kartoffeln), die blaue Färbung der Amylum-Körner sogleich eintrat und dieses sich als chemisch regelmässig und gesund erkennen liess, dagegen der Inhalt der gelben, oft keine Amylum-Körner enthaltenden Zellen durch Jod nicht verändert wurde. Dieser Inhalt ist mithin entschieden nicht mehr die durch Jod sich färbende Stärkemehl-Substanz. Einzelne in der Form noch gesund erhaltene Amylum-Körner in kranken Zellen zeigten durch Blauwerden an, dass ihre chemische Natur noch gesund erhalten war.

Ob die Auflösung des Amylums durch eine sich entwickelnde freie Säure bewirkt werde, hat der Verf. durch Berührung des kranken Zellgewebes mit Lakmuspapier zu erfahren gesucht, aber es zeigte sich keine Einwirkung, so wenig als neuerlich eine alkalische im Anfange bestimmt zu erkennen war. Für den Anfang der Krankheit sind solche chemische Charaktere oft sehr zart und später durch Complication der Erscheinung, als primär, wissenschaftlich sehr unsicher.

Die Methode eines Pariser Gelehrten, wonach bei gekochten kranken Kartoffeln die kranken Zellen nicht wie die gesunden auseinander fielen und, bei Anwendung von Schwefelsäure auf dergleichen gekochte Zellen, sich im Innern viele

\*) Um die Gefäße mikroskopisch scharf zu beurtheilen, bedurfte es einer doppelten Methode. Feine Schnittblättchen werden in den gesunden Stellen durch das Amylum unklar. Der Verf. brachte daher nach Betrachtung des natürlichen Verhältnisses solche Blättchen in verdünnte Schwefelsäure, welche das Amylum auflöste und Zellen und Gefäße sehr klar machte.



Fasernverzweigungen von Schimmel erkennen liessen, hat der Verf. als Erscheinung bestätigt; allein er hält diess nicht für Schimmelfasern, sondern für verzweigte Gerinnung (dendritische Coagulation) der mit aufgelöstem Amylum gemischten Zellflüssigkeit.

Das Pelzigwerden (Erhärten) der kranken Zellen beim Kochen hatte der Verf. dagegen schon früher bemerkt und auffallend gefunden. Dasselbe erklärt auch das Zusammenhalten beim Kochen.

Aus Abschnitt 8 und 9 scheint sich deutlich zu ergeben, dass die Krankheit in den Wandungen des Zellgewebes beginnt und ihren eigentlichen Sitz hat, dass dann zuerst die Zellflüssigkeit und zuletzt auch das Amylum, letzteres oft sehr spät erst erkrankt.

- 10) Der Verf. hat ferner sämtliche ihm selbst bekannt gewordenen Krankheiten der Kartoffel-Knollen folgendermaassen in Vergleichung mit der jetzt herrschenden gebracht. Sie sind:

a) Die Pocken- oder Warzenkrankheit.

Eine an sich unschädliche, entstellende und leicht andere Krankheiten bedingende stellenweise Entartung der Oberfläche, welche meist einige Linien breite rissige Auftreibungen mit gesundem Ansehen bildet.

b) Trockenfäule.

Durch weisse Schimmelbildung, meist des *Fusisporii Solani* (v. Martius), erzeugt, die nach Art der Schimmelbildung (*Muscardinie*) bei den lebenden Seidenraupen die ganze Kartoffel mit Schimmelfasern, ihren Wurzeln, durchzieht. Diese Krankheit scheint sich mehr in den Kellern als im Acker zu entwickeln und ist durch Ansteckung sehr verderblich.

c) Kartoffelbrand.

Durch schwarze Staubbildung oder feine Körnerbildung bedingt, nach Art des Getreidebrandes, *Ustilago* \*). An der Stelle des Amylums sieht man, in verschiedeener Ausdehnung, kleine beerenartige schwarze Körnergruppen, die auf Jod

---

\*) Den Namen *Ustilago*, Brand, hat man neuerlich meist in *Protomyces*, *Urpilz*, umgewandelt. Es scheint dem Verf. aber rathsamer und richtiger, den ersteren Namen deshalb beizubehalten, weil er der frühere ist und weil die Vorstellung der *generatio spontanea*, welche den neuen Namen erzeugt hat, doch keine wissenschaftlich sichere Grundlage hat.

nicht mehr reagiren, folglich kein Amylum mehr sind. Es fängt oft in gewöhnlichen Warzen an, deren Oberfläche mit der Loupe dann feinkörnig und schwarz erscheint.

d) *Augenfäule der Kartoffeln.*

Durch Verderben der Keim-Augen bedingt, deren Einstülpung der Oberhaut und Gefässe beim Kochen erhärten und schüsselartige oder röhrenförmige Aussonderungen in sonst ganz schmackhaften gekochten Kartoffeln bilden. Sie ist an sich nur unbedeutend schädlich.

e) *Nasse Kartoffelfäule.*

Durch Missfärbung und Zersetzung allmählig der ganzen Substanz ohne anfängliche Schimmel- und Pilzbildung bedingt.

Diess als Maassstab genommen und ohne Rücksicht auf alle einfachen mechanischen Beschädigungen durch Insectenfrass u. s. w., gehört die jetzt herrschende Krankheit zur *nassen Fäule*.

Die *Trockenfäule* und der *Brand* sind durch die sie bedingenden Pilz- und Schimmelsamen fortpflanzbar. Die *Warzenkrankheit* scheint ein Entwicklungsfehler zu sein und die *Augenfäule* eine örtlich bleibende, die *nasse Fäule* aber eine allgemein werdende, durch atmosphärische Verhältnisse und örtliche Beschädigungen bedingte oder besonders begünstigte, einfache Fäulniss zu sein. Die 3 letzteren haben keine Samen.

Mehrere dieser Krankheiten pflegen nicht gar selten an einer und derselben Kartoffel vorzukommen, daher die Meinung leicht Eingang findet, als wären alle nur verschiedene Formen einer einzigen Krankheit. Dem Verfasser scheint ihre Unterscheidung für die Landwirthschaft sehr wichtig zu sein.

Die Pockenkrankheit hat man seit langer Zeit schon gekannt, sicher schon seit fast 60 Jahren. Man unterschied damals, wie Herr v. Martius S. 6 sehr richtig bemerkt, die verschiedenen Krankheiten der Kartoffel weniger und fasste sie bald unter dem Namen Kränselfrankheit, bald unter dem von Krebs und Krätze zusammen, und die *nasse Fäule* war offenbar das Ende, dessen Anfang man, meist irrig, wo anders suchte. Die Form der jetzigen Krankheit giebt aber, wie der Verfasser hinzusetzt, in grossem Maassstabe die Lehre, dass das Verderben, Kränselfeln oder der Rost des Krautes der nassen Fäule der Knollen nicht nothwendig vor-

ausgeht und dass auch von Schimmel, Pocken und Warzen die Fäulniss unabhängig sein kann.

*Einige praktische Folgerungen.*

- 1) Die jetzt herrschende Krankheit, welche nur in den Knollen, vom Kraute unabhängig, ihren Sitz hat, kann durch Abschneiden des Krautes nicht beseitigt werden und durch Frost nicht entstanden sein.
- 2) Da die Krankheit der Knollen nicht von der Mitte nach aussen, auch nicht von den Gefässen nach dem Zellgewebe geht, sondern im äussersten Zellgewebe der Oberfläche stets ihren Anfang hat, so ist sie keine innere, vom organischen Leben der Pflanze ausgehende, sondern eine äussere, in dasselbe eindringende Krankheit. Die nächsten Veranlassungen müssen nothwendig an der Oberfläche der Knollen, mithin in der Epidermis allein liegen. Da nun die Oberfläche fast jeder Kartoffel zahllose, oft dem blossen Auge sichtbare, oft mit der Loupe erst erkennbare kleine Risse und Beschädigungen durch Insecten-Frass zeigt, die in trocknen Jahren völlig unschädlich bleiben, aber gewiss nicht fehlen, so scheint dem Verfasser dieses Verhältniss das wichtigere und folgendes Bild der Krankheit festzuhalten zu sein: Wie nur in nassen Jahren jede kleine Beschädigung der Oberfläche des Obstes durch Anfressen von Insecten, oder durch rissige Oberhaut, dessen Fäulniss bedingt, in trocknen Jahren aber dieselben Beschädigungen einflusslos bleiben, so hat in diesem Jahre die verhältnissmässig kalte Nässe und Besonderheit der meteorischen Verhältnisse im August und September, vielleicht mit etwas ungewöhnlich viel Insecten-Benagung und rissigen Warzen, überall, wo sie stattfand, eine um sich fressende Fäulniss der beschädigten Oberfläche der Kartoffelknollen bedingt.
- 3) Da die Knollen, so lange sie im Acker sind, saftig und derb, auch bis auf oberflächliche faule Flecke, organisch und chemisch gesund erscheinen, so hat man nicht mehr Recht, diesen Kartoffeln eine Krankheits-Disposition zuzuschreiben, als etwa Aepfeln, welche faule Flecke bekommen.
- 4) Wie faul fleckige Aepfel durch Ausschneiden der beschädigten

Stellen als vollkommen gesunde Nahrung gelten, so erscheinen auch die jetzigen Kartoffeln.

- 5) Wie jeder faul fleckige Apfel, so klein auch der Fleck sei, in feuchter Umgebung bald und sicher der allgemeinen Fäulniss verfällt, so kann es auch nicht auffallen, wenn alle, auch die wenig beschädigten Kartoffeln in feuchten Kellern und Gruben rasch ganz und gar verderben. Trockenheit der Umgebung wird aber eben so sicher kleine Beschädigungen durch solche Fäulniss im Fortschreiten aufhalten und oft durch Austrocknen ganz hemmen.
- 6) Die grosse geographische Verbreitung der jetzigen Krankheit, welche so viele der allerverschiedensten Kartoffelsorten, so wie deren mannigfachste Cultur- und Boden-Verhältnisse, gleichartig berührt, giebt zu einer Verhinderung der Wiederkehr durch kostspielige Anschaffung neuer Kartoffelsorten, oder durch Samen-Brut, nicht die geringste Hoffnung.
- 7) Die Furcht vor einer Wiederholung der Krankheit im nächsten Jahre, selbst wenn man ausgeschnittene kranke Knollen, was nicht rathsam ist, pflanzte, scheint nicht mehr begründet, als die Furcht, dass ein diessjähriges Faulen des Obstes auf den Bäumen vor der Reife sich im nächsten Jahre wiederholen werde.
- 8) Unter all den aufgezählten, seit einigen Jahren vorgekommenen und jetzt vorhandenen Krankheiten der Kartoffeln ist nur die an sich unschädliche Warzenkrankheit eine Entwicklungskrankheit; nur diese könnte, als prädisponirend zur schädlichen Einwirkung der Nässe, durch Cultur habituell geworden sein. Rathsam könnte daher erscheinen, sehr gewissenhaft beim nächsten Pflanzen alle warzigen Kartoffeln, auch die von warzigen Stauden stammenden glatten, von den Setzknollen auszuschneiden. Uebrigens scheint die Vervielfältigung bekannter, schon fester Sorten den Vorzug vor der Cultur unbekannter junger Saat-Knollen aus Samen da zu verdienen, wo man nicht bloss Experimente machen will.
- 9) Dem Verfasser scheint es, allen ihm bekannten Umständen nach, ausser Zweifel zu sein, dass nur atmosphärische allgemeinere Verhältnisse, vielleicht verbunden mit dem Zusammentreffen bestimmter Entwicklungszeiten der Kartoffeln,

den grossen Schaden am diessjährigen Ertrage der Felder örtlich hervorgebracht haben können.

Das Absterben des Krautes scheint nur aus Mangel an reichlicher Nahrung durch frühe Krankheit der Knollen erfolgt, oft aber das natürliche der Frühkartoffeln gewesen zu sein.

- 10) Der Schaden am Feldertrage, so gross er auch sei, wird mithin richtiger eine örtlich weit verbreitete Missernte als eine sich einwurzelnde Seuche genannt werden.
- 11) Ansteckung ist nur in der Art zu fürchten, wie faulfleckiges Obst das gesunde durch Berührung in feuchter Luft verdirbt.
- 12) Das Unschädlichmachen von Speculationen mit dem Unglück und von örtlichem Mangel an Nahrungsmitteln, als den bösesten Feinden der Staatsgesellschaft, so wie die auf verschiedene Weise durch Trocknen und raschen Verbrauch oder Ausscheidung des erkrankten Zellgewebes zu bewerkstelligende Rettung des durchaus gesunden und nutzbaren Stärkemehls der nur erst oberflächlich ergriffenen Knollen, ist Gegenstand der Policei und Technik, nicht mehr der reinen Wissenschaft. In Kellern und Gruben wie gewöhnlich unvorsichtig angehäuft, dürfte die Kartoffel-Ernte im Winter noch stark geschmälert werden.

Schliesslich werden

*Einige Maassregeln für die weitere wissenschaftliche  
Forschung*

empfohlen:

1) Eine anatomische oder chemische oder auch Oberflächen-Untersuchung nicht frisch aus dem Boden genommener oder schon dort sehr stark fauler Kartoffeln giebt nicht das Bild der ursprünglichen, sondern meist einer secundären Krankheit und Verderbniss, wo häufig zufällige Schimmel, Infusorien und Würmer aller Art, sammt manchen chemischen Anzeigen, ohne allen Grund für wichtig gehalten werden. Es sind daher die Erscheinungen an den Kartoffeln im Keller scharf von denen im Acker zu sondern.

2) Die meisten auf dem Acker selbst von dem Verfasser verglichenen Nachrichten über Intensität und Form der Krankheit,

wonach Einige Eiterbeulen und plötzliche völlige Destruction angaben, auch über die Verbreitung, zeigten sich dem Verfasser höchst mangelhaft, bald vergrößert, bald verkleinert oder verschwiegen, bald wesentlich unrichtig.

3) Soll daher der deutschen Landwirthschaft ein wissenschaftlicher Vortheil aus dem Unglück entstehen, so scheint es dem Verfasser nothwendig, dass von mehreren Puncten Deutschlands aus gute Beobachter noch jetzt auf Reisen geschickt werden, um sichere und vergleichbare zu publicirende Nachrichten an den Orten selbst einzuziehen. Diese sollten wenig aufschreiben, was sie nicht selbst gesehen oder scharf vergleichend ermittelt haben. Böden und Lage der Felder, welche die Krankheit am meisten und welche sie am wenigsten hatten, sind nothwendig *beglaubigt* zu erfahren.

Nicht die in faulen Kartoffeln lebenden, sondern die die gesunden Kartoffeln benagenden Insecten und Würmer sind mit möglichster Umsicht zu beachten und zu sammeln, damit ihre Vermehrung, die gelegentlich sehr schädlich werden kann, auch gelegentlich beschränkt werden könne.

Endlich scheint es dem Verfasser wünschenswerth und ein landwirthschaftliches wissenschaftliches Bedürfniss, dass genaue Abbildungen nach Art der Martius'schen, ja sogar wo möglich auch Wachspräparate von Oberflächen und Durchschnittsverhältnissen der charakteristischen frischen Krankheits-Erscheinungen vielseitig in einer Art besorgt und in öffentliche Anstalten allmählig niedergelegt werden, wie sie dem Privatgelehrten nicht leicht ausführbar sind, wie sie aber als wichtige Documente für künftige Zeiten dienen und wie die Nachkommen sie von der jetzigen Zeit fordern werden.

---

## XVI.

## Ueber Oenanthaldehyd, Oenanthylwasserstoff und Oenanthol.

Von

**Bussy.**

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. IV. Ann. Novbr. 1845.*)

Auszug.

Hr. Bussy hat seine früher in Gemeinschaft mit Hr. Lecanu über das Ricinusöl angestellte Untersuchung wieder aufgenommen, indem die seit jener Zeit (1827) gemachten Erfahrungen über die Fette im Allgemeinen ihn auf die Voraussetzung führten, dass dieser Gegenstand bei dem dermaligen Stande der Wissenschaft nicht völlig erschöpft sein könne. Durch die im Folgenden mitgetheilten Verfahrungsweisen wurden verschiedene Körper dargestellt, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

### 1) *Oenanthol.*

Wenn man das Ricinusöl der Destillation unterwirft, so erhält man durch Steigern der Temperatur bis auf 270° ungefähr in der Vorlage ein ölähnliches Product von gelber Farbe, auf welchem eine dünne Schicht einer wässrigen Flüssigkeit schwimmt. Diese trennt man von dem öligen Körper und destillirt denselben nochmals mit seinem 5 — 6fachen Volumen reinen Wassers. Der Rückstand, welcher bei dieser zweiten Destillation bleibt, ist ein Gemenge von Ricinsäure und Elaïodinsäure, welche sich nicht mit Wasser verflüchtigen. Das farblose, wohlriechende Destillat enthält das Oenanthol, ein wenig Acroleïn und mit fortgerissene fette Säuren. Man schüttelt das Product mit seinem 5 — 6fachen Gewichte Wasser, welches das Acroleïn zum grössten Theile auflöst, und wiederholt die Destillation mit Wasser noch so oft, bis kein öliger Rückstand mehr bleibt und Alles mit dem Wasser sich verflüchtigt.

Dieses so erhaltene Destillat schüttelt man mit der zur Sättigung der noch darin enthaltenen Säuren nöthigen Menge eines schwachen Barytwassers und destillirt. Man sammelt das Destillat nicht früher als bis der Siedepunct der Flüssigkeit bei 155 — 158° constant wird. Auf diese Weise entfernt man das Wasser

und eine kleine Menge Acrolein. Das später übergehende Destillat kann man dann über Chlorcalcium trocknen, wovon es nur unwesentliche Quantitäten aufnimmt; mit wasserfreier Phosphorsäure erreicht man diesen Zweck nicht, indem das Oenanthol dadurch geschwärzt wird.

Das Oenanthol ist farblos, sehr flüssig und stark lichtbrechend, seine Dichtigkeit ist bei  $+7^{\circ}$  0,8271, es hat einen stark aromatischen, nicht unangenehmen Geruch, sein Geschmack ist anfangs süß, später scharf und anhaltend, es löst sich in jedem Verhältniss in Weingeist und in Aether.

Wasser löst nur sehr wenig davon auf, nimmt aber den Geruch dieses Körpers an. Umgekehrt löst auch das Oenanthol eine geringe Menge Wasser auf, ohne sich zu trüben; es siedet in diesem Zustande schon unter  $100^{\circ}$  und lässt dann sein Wasser mit etwas Oenanthol fahren.

Wenn es wasserfrei ist, so siedet es zwischen  $155$  und  $158^{\circ}$  Gegen das Ende der Operation erhöht sich der Siedepunct, die Flüssigkeit färbt sich und nimmt eine saure Reaction an. Dieser Umstand tritt auch bei völligem Luftabschluss ein. Die Analysen wurden mit Anwendung von Sauerstoffgas vollendet.

I. 0,487 Substanz gaben 1,313 Kohlensäure und 0,538 Wasser.

II. 0,687 — — 1,850 — — 0,760 —

Diese Resultate entsprechen der folgenden Zusammensetzung:

|                 | I.      | II.     | Berechnet. |
|-----------------|---------|---------|------------|
| $C_{14} = 1050$ | 73,529  | 73,441  | 73,6842    |
| $H_{14} = 175$  | 12,274  | 12,291  | 12,2807    |
| $O_2 = 200$     | 14,197  | 14,268  | 14,0350    |
|                 | 100,000 | 100,000 | 10,0000.   |

Ausser jener Uebereinstimmung mit der Rechnung bestätigt sich diese Formel auch noch durch die weiteren Reactionen und die Umwandlung dieser Substanz in Oenanthylsäure. Die Formel zeigt, dass das Oenanthol dem von Chancel dargestellten Butyron analog sei.

Die Dampfdichte wurde nach der Methode von Dumas bestimmt, die erhaltenen Resultate sind folgende:



|  | I.        | II.       |
|--|-----------|-----------|
| Barometerstand                           | 0,76      | 0,759     |
| Temperatur                               | 15°       | 17°       |
| Gewicht des Ballons mit Luft             | 35,583    | 47,316    |
| Gewicht des Ballons nach dem<br>Versuche | 35,917    | 47,866    |
| Temperatur des Dampfes                   | 203°      | 200°      |
| Luftrückstand                            | 0,0 Cb.C. | 1,0 Cb.C. |
| Dichtigkeit                              | 4,178     | 4,100.    |

Die aus der Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  berechnete Dichtigkeit, die des Kohlenstoffes = 0,42347, des Wasserstoffes = 0,06926 und des Sauerstoffes = 1,10563 gesetzt, ist 4,00192.

Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultate rührt von der Zersetzung des Oenanthols her, es absorbiert sehr schnell den Sauerstoff.

#### *Hydrat des Oenanthols.*

Wie schon vorhin bemerkt wurde, löst das Oenanthol eine geringe Menge Wasser auf. Bei einer Temperatur von 5 — 6° unter 0 erhält man Krystalle einer bestimmten Verbindung des Oenanthols mit Wasser, die man zwischen Fliesspapier trocknen kann, und beim Schmelzen stets eine constante Menge Wasser. Dieses Hydrat stellt nach dem Auspressen eine farblose, brüchige Masse dar, hat den Geruch des Oenanthols und ist dem Camphor ähnlich. Es wurde schon bei der früheren Arbeit mit Hr. L e c a n u bemerkt und für eine Modification des destillirten Oeles gehalten. Die Analysen zeigten folgende Zusammensetzung:

- I. 0,592 Substanz gaben 1,479 Kohlensäure und 0,651 Wasser.
- II. 0,436 Substanz gaben 1,095 Kohlensäure und 0,485 Wasser.
- III. 0,493 Substanz gaben 3,735 Kohlensäure und 1,640 Wasser.

Diese Resultate geben bei Vergleichung mit der Formel  $C_{14}H_{14}O_2 + HO$  folgende procentische Zahlen:

|          | I.      | II.     | III.    | Berechnet. |
|----------|---------|---------|---------|------------|
| $C_{14}$ | 68,135  | 68,490  | 68,225  | 68,2926    |
| $H_{15}$ | 12,218  | 12,363  | 12,204  | 12,1951    |
| $O_3$    | 19,657  | 19,247  | 19,571  | 19,5121    |
|          | 100,000 | 100,000 | 100,000 | 99,9998.   |

### *Verhalten des Oenanthols zum Sauerstoff.*

Das Oenanthol nimmt, wenn es mit Sauerstoff in Berührung kommt, denselben direct auf. Diese Absorption ist aber sehr unregelmässig; sie geht bald schnell, bald langsam vor sich, ist aber übrigens constant. Man kann sich davon überzeugen, wenn man über Quecksilber Oenanthol mit einer gemessenen Menge Sauerstoff von Zeit zu Zeit schüttelt. Lakmuspapier zeigt sogleich saure Reaction, sobald der Sauerstoff absorbirt zu werden anfängt. Auf diese Weise nahm das Oenanthol bis 10 Procent Sauerstoff auf. Der Uebergang des Oenanthols in Säure am Luftzutritt ist so schnell, dass man beim Umgiessen desselben in eine andere Flasche, wenn man es durch Schütteln mit Barytwasser von aller Säure befreit hat, sogleich wieder saure Reaction bemerkt.

### *Einwirkung der Salpetersäure auf das Oenanthol.*

Wenn man Salpetersäure bei niedriger Temperatur, z. B. bei 0°, auf Oenanthol einwirken lässt, indem man es etwa mit seinem 5—6fachen Gewichte Salpetersäure schüttelt, so färbt sich die Masse zuerst rosenfarben, diese Färbung verschwindet dann wieder und man erhält beim Hinstellen des Gemenges an einen kühlen Ort eine schöne Krystallisation nach Art des salpetersauren Ammoniaks. Mitunter nimmt die Masse die Consistenz eines weichen Fettes an, welche nach dem Auspressen und Befreien von der anhängenden Salpetersäure vollkommen weiss, hart und brüchig erscheint, das Lakmuspapier röthet, nach dem Auswaschen und Schmelzen durch heisses Wasser aber diese saure Reaction verliert. Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

- I. 0,645 Substanz gaben 1,738 Kohlensäure und 0,717 Wasser.
- II. 0,382 Substanz gaben 1,083 Kohlensäure und 0,419 Wasser.

Hieraus erhält man für die procentische Zusammensetzung:

|             | I.     | II.     |
|-------------|--------|---------|
| Kohlenstoff | 73,487 | 73,487  |
| Wasserstoff | 12,350 | 12,187. |

Dieses ist dieselbe Zusammensetzung, welche das Oenanthol selbst gab, und der Körper mithin nur eine Modification desselben.

Hr. Bussy bezeichnet diesen Körper mit dem Namen *Metaldehyd der Oenanthylsäure* oder *Metoenanthol*. Bei einer Temperatur von 5—6° unter 0 bleibt das Metoenanthol fest, es ist eine weisse, geruchlose, in Wasser unlösliche Masse. In kaltem Weingeist ist sie wenig löslich, in heissem löst sie sich und krystallisirt zum Theil beim Erkalten heraus. Bei erhöhter Temperatur schmilzt es und bei 230° kocht es. Nach der Destillation kann man es durch Erkalten wiederum fest darstellen. Lässt man das Metoenanthol längere Zeit bei 12—15° stehen, so wird es flüssig und verliert die Eigenschaft zu erstarren, selbst wenn man es auf 12—15° unter 0 erkaltet, es erlangt sie aber wieder, wenn man es längere Zeit einer niedrigen Temperatur aussetzt, so dass alle diese Reactionen nur im Winter mit Vortheil anzustellen sind und im Sommer vielleicht gar nicht gelingen.

Wenn das Metoenanthol einmal flüssig gewesen ist, so kann man daraus nicht wieder Oenanthol mit seinen ursprünglichen Eigenschaften erhalten, es ist dann geruchlos und von ölicher Beschaffenheit. Kali, Natron und Ammoniak wirken dann nicht mehr darauf ein.

In der Hitze wirkt concentrirte Salpetersäure sehr heftig auf das Oenanthol ein, es wird dabei zerstört. Mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure dagegen, im Verhältniss von 2 Theilen derselben auf einen Theil Oenanthol angewandt, verwandelt das Oenanthol in Oenanthylsäure, wenn man das Gemenge destillirt.

Das so erhaltene Destillat enthält dann noch geringe Mengen fester Säuren und ein flüchtiges Oel, vom Geruch des Oels aus dem chinesischen Zimmt. Dieses Oel ist in den zuerst übergehenden Theilen des Destillates enthalten; man kann es durch Sättigen desselben mit Barytwasser leicht erhalten. Es scheidet sich auf der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit aus, hat keine saure Reaction, säuert sich aber am Luftzutritt schnell; auch er-

kennt man seinen Geruch in dem Destillate, welches man durch unmittelbare Anwendung von Ricinusöl und Salpetersäure erhält.

Es ist wahrscheinlich, dass dieses Oel wirklich mit jenem Oele des chinesischen Zimmtes identisch ist, denn bei Betrachtung der Formeln sieht man, dass das Oenanthol  $C_{14} H_{14} O_2$  oder  $C_{126} H_{126} O_{18}$  durch Aufnahme von  $O_{66}$  in Wasser und Oel des chinesischen Zimmtes  $7(C_{18} H_8 O_2) + 7(H_{10} O_{10})$  übergehen kann. Es bildet sich nur in geringer Menge bei dieser Darstellung und konnte deshalb nicht weiter untersucht werden.

Das ganze Gemenge des erhaltenen Destillates hat den Geruch jenes Zimmtöls, ist, wenn man es von der verdünnten Salpetersäure getrennt hat, ölartig und reagirt sehr sauer. Sättigt man mit Barytwasser, so erhält man durch Krystallisation ein vollkommen weisses Salz in perlmutterglänzenden Krystallen; die Mutterlauge liefert noch gelb gefärbtes und eine geringe Menge eines fettsauren Baryts, vom Geruch der Buttersäure.

Unterbricht man die Destillation früher, als die Einwirkung der Salpetersäure beendigt ist, so findet man in der Retorte eine Flüssigkeit, welche weniger flüchtig ist als das Oel selbst. Dieser Rückstand ist, je nach der Dauer der Einwirkung der Salpetersäure, mehr oder weniger gelb gefärbt und ist nach der Entfernung der Salpetersäure, durch Waschen mit Wasser, von saurer Reaction. Mit Baryt verbindet sich dieser Körper und hinterlässt eine geringe Menge eines harzigen gelbröthlichen Rückstandes, welcher in Weingeist löslich ist. Das Barytsalz kann man durch Krystallisation erhalten, es ist önanthylsaurer Baryt, so wie das aus dem Destillate dargestellte Salz, und die Mutterlauge liefert noch eine kleine Quantität gelb gefärbtes Salz. Die in der Retorte zurückgebliebene Salpetersäure enthält keine Spur Korksäure, sie scheint nur Oxalsäure zu enthalten.

Die Chemiker, welche sich mit den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf Ricinusöl beschäftigt haben, sind nicht gleicher Ansicht über die Natur der dabei entstehenden Säure. Die Gründe, welche dieselbe als Oenanthylsäure bestimmen, sind in Folgendem enthalten.

Das erhaltene Barytsalz krystallisirt in borsäureähnlichen Schuppen. Es hat einen schwachen, bitteren Geschmack, ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem und krystallisirt

aus heissem Wasser beim Erkalten desselben. Eben so verhält es sich zu Weingeist.

100 Theile Weingeist von 86 Procent lösen 0,255 dieses Barytsalzes. Sowohl das aus Wasser wie das aus Weingeist krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser. Erst bei hoher Temperatur schmilzt es und zersetzt sich fast zugleich, verbreitet einen schwachen Geruch und brennt mit einer ein wenig russenden Flamme.

An und für sich ist das Barytsalz geruchlos; reibt man es aber zwischen den Fingern, so hängt diesen lange ein nicht angenehmer schweissartiger Geruch an, welcher gewiss von einer Zersetzung desselben durch die Feuchtigkeit der Haut herrührt.

Zersetzt man das Barytsalz durch Schwefelsäure oder durch Weinsäure, so schwimmt die Oenanthylsäure als eine Flüssigkeit auf dem Wasser; sie hat einen schwachen Geruch, der aber in der Wärme stärker wird; benetzt man die Finger damit, so behalten sie lange einen starken und unangenehmen Geruch. Wahrscheinlich ist dieser dem Oxydationsproduct, welches der Sauerstoff der Luft daraus bildet, eigen. Diese Säure ist zwar weniger flüchtig als das Oenanthol, kann aber dennoch mit Wasser destillirt werden.

Die Zusammensetzung der Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes und des Barytsalzes ausgemittelt. Um zu bestimmen, ob das Barytsalz nicht ein Gemenge mehrerer Salze sei, wurde eine und dieselbe Probe Salz wiederholt mit Wasser behandelt, bis Alles gelöst war und jedesmal eine gesättigte Lösung entstand. Die Lösungen wurden auf ihren Salzgehalt geprüft und gaben der Reihe nach folgende Zahlen:

|           |      |               |   |  |
|-----------|------|---------------|---|--|
| 1. Lösung | 1,80 | Procent Salz. |   |  |
| 2. —      | 1,76 | —             | — |  |
| 3. —      | 1,78 | —             | — |  |
| 4. —      | 1,72 | —             | — |  |
| 5. —      | 1,76 | —             | — |  |
| 6. —      | 1,70 | —             | — |  |
| 7. —      | 1,66 | —             | — |  |

Beim Verbrennen des Barytsalzes wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,160 Salz gaben 0,80 kohlensauen Baryt,
- 2) 1,20 Salz gaben 0,595 — —
- 3) 0,50 Salz gaben 0,250 — —

Das Mittel hieraus beträgt 49,86 Baryt.

Die oben erhaltenen Mengen von kohlensaurem Baryt wurden mit Schwefelsäure behandelt und lieferten im Mittel 59,116 schwefelsauren Baryt.

Aus der Bestimmung des Baryts als kohlensauren ergibt sich als Aequivalent der Säure die Zahl 1511,86, aus den mit Schwefelsäure erhaltenen Mengen die Zahl 1507,62. Hiernach würde das Aequivalent der wasserfreien Säure durch die Formel:  $C_{14}H_{13}O_3$  auszudrücken sein. Vier Verbrennungen des Barytsalzes gaben folgende Resultate:

- I. 0,876 Salz gaben 1,297 Kohlensäure und 0,506 Wasser.
- II. 1,485 - - 2,175 — - 0,880 —
- III. 1,000 - - 0,690 Wasser.
- IV. 1,000 - - 1,475 Kohlensäure und 0,592 Wasser.

Hieraus erhält man folgende procentische Zusammensetzung:

|             | I.    | II.   | III.  | IV.    |
|-------------|-------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 43,47 | 43,05 | —     | —      |
| Wasserstoff | 6,42  | 6,49  | 6,563 | 6,577. |

Die Rechnung nach der Formel  $C_{14}H_{13}O_3$  giebt:

$$C_{14} = 42,529 \text{ Proc.}$$

$$H_{13} = 6,581 \text{ -}$$

Der Ueberschuss an Kohlenstoff rührt von einem Verluste des kohlensauren Baryts an Kohlensäure her, welcher im Verbrennungsrohre zurückbleibt.

Wenn man die Oenanthylsäure mit Ammoniak sättigt, so erhält man ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches mit salpetersaurem Silber einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag des entsprechenden Silbersalzes giebt, der sich am Lichte bräunt. Die Analysen dieses Salzes gaben folgende Resultate:

- I. 0,544 Salz hinterliessen beim Verbrennen 0,249 Silber = 45,59 Proc.
- II. 0,270 Salz hinterliessen 0,123 Silber = 45,55 Proc.
- III. 0,233 Salz hinterliessen 0,1063 Silber = 45,60 Proc.

Hieraus ergeben sich für das Aequivalent der Säure die Zahlen 1511,9, 1504,1 und 1513, welche keinen Zweifel darüber übrig lassen.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab von:

0,431 Salz 0,558 Kohlensäure, 0,218 Wasser und 0,1965 Silber.

Die procentische Zusammensetzung dieses Salzes ist demnach:

|          | Gefunden. |
|----------|-----------|
| $C_{14}$ | = 35,308  |
| $H_{13}$ | = 5,619   |
| $O_4$    | = 13,473  |
| Ag       | = 45,600  |
|          | 100,000:  |

Es ist mithin entschieden, dass die Formel für die Oenanthylsäure  $C_{14} H_{14} O_4$  sei.

#### *Einwirkung der Chromsäure auf das Oenanthol.*

Lässt man einige Tropfen Oenanthol auf krystallisirte Chromsäure fallen, so entzündet es sich unter heftiger Reaction und die Masse wird durch eine Art Explosion umherschleudert. Lässt man dagegen umgekehrt verdünnte Chromsäure auf Oenanthol einwirken, so verwandelt es sich in Oenanthylsäure. Durch Sättigung des Products und Darstellung des Barytsalzes überzeugt man sich leicht von ihrer Gegenwart.

Das Oenanthol reducirt, wie die übrigen Aldehyde, das salpetersaure Silberoxyd. Giesst man Ammoniak auf Oenanthol und lässt man salpetersaure Silberlösung hineinfallen, so erhält man eine weisse Masse, welche beim Erhitzen metallisches Silber liefert und die Wände eines Glasgefässes mit einem Metallspiegel bekleidet. Das Oenanthol selbst verwandelt sich dabei in eine gelbe klebrige, harzartige Materie.

Sehr verdünnte Lösungen der Alkalien haben keine Wirkung auf das Oenanthol, concentrirte dagegen verwandeln dasselbe unter Erwärmung in eine fette, nicht verseifbare Materie, und der eigenthümliche Geruch desselben verschwindet. Wendet man z. B. auf 10 Grm. Oenanthol 50 Grm. kaustischen Baryt in Stücken an, so treten jene Erscheinungen ein und das rückständige Oel

hat den Geruch des Anisöls. Bei Anwendung von Kalihydrat erhält man einen ähnlichen öligen Körper, dessen Geruch mehr empyreumatisch und dieses um so mehr ist, je höher die Temperatur bei der Einwirkung stieg. Mit seinem 10fachen Gewichte Kalikalk erhitzt, liefert das Oenanthol eine braune, nicht saure Materie, welche sich nicht mit Basen verbinden kann.

Die Ueberführung des Oenanthols in Oenanthylsäure findet nicht auf eine so nette Weise statt, wie dieses bei vielen andern Substanzen ähnlicher Art sich zeigt. Es bildet sich stets eine beträchtliche Menge einer öligen Materie, und das Wasserstoffgas, welches sich schon bei 100° zu entwickeln anfängt, wird immer mehr und mehr reich an Kohlenwasserstoffen.

Lässt man Ammoniakgas zu Oenanthol treten, welches man unter einer Glocke mit Quecksilber gesperrt hat, so erhöht sich die Temperatur ein wenig und es bildet sich eine weisse krystallinische Substanz, welche aber in dem Maasse, wie das Experiment fort dauert, weich wird und endlich völlig schmilzt. Ein Grm. Oenanthol absorbirt auf diese Weise leicht 198 bis 200 Ch.C. Ammoniak oder 0,1535 Grm., welches Verhältniss so ziemlich dem von gleichen Aequivalenten oder von 4 Vol. des einen zu 4 Vol. des andern entspricht. Eine grosse Menge Wasser zersetzt diese Verbindung, das Oenanthol tritt auf die Oberfläche und das Ammoniak löst sich in dem Wasser.

Die Oenanthylsäure gehört zu der grossen Gruppe der Säuren mit 4 At. Sauerstoff; sie findet ihren Platz neben den flüchtigen Säuren der Butter; stellt man sie zwischen die Caproinsäure und Caprylsäure, so hat man folgende Anordnung:

|                |                                     |
|----------------|-------------------------------------|
| Buttersäure    | $C_4 H_8 O_4 = 8 (CH) + O_4$        |
| Caproinsäure   | $C_{12} H_{12} O_4 = 12 (CH) + O_4$ |
| Oenanthylsäure | $C_{14} H_{14} O_4 = 14 (CH) + O_4$ |
| Caprilinsäure  | $C_{16} H_{16} O_4 = 16 (CH) + O_4$ |
| Caprinsäure    | $C_{20} H_{20} O_4 = 20 (CH) + O_4$ |

Das Oenanthol gehört unter die Classe der Aldehyde und seine Zusammensetzung kann man als die Wasserstoffverbindung eines Radicals ansehen, welches man, dem Benzoyl oder Cinnamyl analog, mit dem Namen *Oenanthyl* bezeichnen müsste. Man erhält daraus folgende Reihe:



|                     |                |                             |
|---------------------|----------------|-----------------------------|
| Oenanthyl           | = Oe           | $C_{14} H_{13} O_2$         |
| Oenanthylaldehyd    | = Oe, H        | $C_{14} H_{13} O_2 + H$     |
| wasserfreie Säure   | = Oe, O        | $C_{14} H_{13} O_2 + O$     |
| wasserhaltige Säure | = Oe, O + HO   | $C_{14} H_{13} O_3 + HO$    |
| Barytsalz           | = Oe, O + Ba O | $C_{14} H_{13} O_3 + Ba O.$ |

Vergleicht man das Oenanthol mit dem Aldehyd der Essigsäure, bezüglich auf den Alkohol und den Kohlenwasserstoff, dem sie angehören, so hat man, wenn man

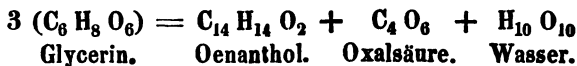
$C_{14} H_{14}$  als Oenanthylen, dem Ausdruck

$C_4 H_4$  des Aetherens analog, annimmt:

$C_{14} H_{14} + H_2 O_2 =$  Oenanthylalkohol, analog:  $C_4 H_4 + H_2 O_2,$

$C_{14} H_{16} O_2 - H_2 =$  Oenanthylaldehyd, analog:  $C_4 H_8 O_2 - H_2.$

Es gelang nicht, den Oenanthylalkohol wirklich darzustellen, und andererseits ist kein Grund vorhanden, denselben im Ricinusöl anzunehmen, so dass derselbe das Oenanthol lieferte. Eine Vergleichung desselben mit dem Acrolein führt auf eine Ableitung desselben aus dem Glycerin durch Subtraction von Wasser, ähnlich wie bei jenem. Wenn man in der That vom Glycerin,  $C_6 H_8 O_6,$  4 At. Wasser abzieht, so bleibt  $C_6 H_4 O_2 =$  Acrolein. Will man auf ähnliche Weise das Oenanthol  $C_{14} H_{14} O_2$  aus dem Glycerin ableiten, so sieht man leicht, dass dieses nur auf eine viel mehr complicirte Weise geschehen kann, indem man auch noch Sauerstoff und Kohlenstoff im Verhältniss von Oxalsäure herausnehmen muss:



Eine Reaction dieser Art ist unter den Umständen, unter welchen das Oenanthol entsteht, nicht wahrscheinlich. Ausserdem entsteht es auch durch Salpetersäure aus dem Ricinusöl und aus fetten Körpern, welche gar kein Glycerin enthalten, wie die Margarinsäure und Stearinsäure. Diese Körper geben bei Behandlung mit Salpetersäure eine kleine Menge Oenanthol, mit etwas Oenanthylsäure gemengt, welche durch weitere Einwirkung der Salpetersäure auf das Oenanthol entsteht.

## XVII.

## Ueber den Allotropismus des Chlors, auf die Substitutionstheorie bezogen.

Von

**Joh. Will. Draper.**

Professor zu New-York.

(*Philos. Mag. Journ. of Sc. Vol. XXVII. No. 181.*)

Auszug.

Der Verfasser theilt in dieser Abhandlung Versuche mit, welche, im Einklange mit dem von Berzelius in weiterer Ausdehnung angenommenen Allotropismus der einfachen Stoffe, einen zweifachen Zustand des Chlors erkennen lassen. Nach ihm kann das Chlor von einem activen Zustande durch allmähliche und unzählige Uebergänge in einen passiven Zustand, wie das Eisen, übergeführt werden. Das passive Chlor wird durch den blauen Strahl und durch hohe Temperatur activ, und der Verfasser ändert, weil der früher von ihm für das active Chlor vorgeschlagene Ausdruck „*titonisirtes Chlor*“ nur die Einwirkung des Lichtes ausdrückt, denselben in den eben angewandten Ausdruck um.

Die Abhandlung enthält I. die Reihe von Versuchen, welche diese Eigenschaften des Chlors kennen lehren, und II. die Ansicht des Verfassers über die Beziehungen des Allotropismus des Chlors zur Substitutionstheorie.

### *Versuche über die Zersetzung des Wassers durch Sonnenlicht.*

Die über diesen Gegenstand bekannten Versuche sind nach dem Verfasser nicht völlig richtig beobachtet; einer der wichtigsten dabei übersehenen Punkte ist der, dass das dem Sonnenlichte ausgesetzte Chlorgas die Eigenschaft, das Wasser zu zersetzen, bis zu einem bestimmten Grade auch im Dunkeln beibehält. Die eigenen Versuche des Verfassers wurden in kleinen Glaskolben von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Cubikzoll Inhalt angestellt, welche mit einer mit frisch ausgekochtem Wasser bereiteten Lösung von Chlor gefüllt wurden und deren Hals in ein mit derselben Lösung gefülltes Gefäß getaucht wurde. Diese Versuche sind nebst ihren Resultaten folgende:

*I. Im Dunkeln zersetzt das Chlor das Wasser nicht.*

Ein Kolben, wie eben beschrieben, wurde 8 Tage lang im Dunkeln aufbewahrt und von Zeit zu Zeit geprüft. Es hatte sich durchaus kein Gas im Kolben angesammelt.

*II. Im Sonnenlichte wird das Wasser durch Chlor zersetzt.*

Einer der Kolben wurde einem durch einen Heliostat in ein dunkles Zimmer reflectirten Sonnenstrahl ausgesetzt. In den ersten 16 Minuten wurde keine Gasentwicklung wahrgenommen, dann fing sie in geringem Maasse an und wurde allmählig lebhafter und endlich gleichmässig. Das entwickelte Gas wurde eudiometrisch untersucht und gab 97 Proc. Sauerstoff nach dem Auswaschen des Gases mit Wasser.

*III. Die Beschleunigung der Gasentwicklung hängt von einer grösseren Quantität der Sonnenstrahlen und einer höheren Temperatur ab.*

Der Verfasser überzeugte sich von diesem Satze schon durch die an verschiedenen Tagen angestellten Versuche, stellte ausserdem aber noch den folgenden Versuch an. Nachdem die Gasentwicklung in dem reflectirten Strahle beobachtet war, wurde der Kolben dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Die Gasentwicklung ging schneller vor sich und die endlich, nach Verlauf gleicher Zeiten, entwickelten Gasmengen waren grösser. Wenn aber eine gewisse Grösse der Gasentwicklung erreicht war, so wurde keine weitere Beschleunigung durch noch mehr, mit Hilfe von Linsen, verstärktes Licht erreicht.

Was die Temperatur anlangt, so bewirkt eine Erhöhung derselben um einige Grade schon eine beträchtliche Vergrösserung der entwickelten Gasmenge. Von zwei Kolben, von denen der eine ohne weiteres dem Sonnenlichte ausgesetzt, der zweite an der hinteren Hälfte schwarz angemalt war, um die Flüssigkeit durch diese Vorrichtung zu erwärmen, übrigens dicht neben den ersteren Kolben gestellt wurde, entwickelte letzterer ungefähr die doppelte Menge Gas.

*IV. Die Wasserzersetzung, welche im Sonnenlichte einmal eingeleitet ist, geht darnach auch noch im Dunkeln fort.*

Aus einem Kolben, welcher bereits im Sonnenlichte nach Verlauf von 10 Minuten anfang, Gas zu entwickeln, und nach Ver-

lauf einer Stunde 0,107 Cubikzoll desselben entwickelt hatte, wurde das Gas entfernt und der Kolben in's Dunkle gestellt. Er fuhr fort, Gas zu entwickeln, welches ebenfalls gemessen wurde. Es entwickelten sich:

In der 1. Stunde 0,0162 Cubikzoll Gas.

2. — 0,0159

3. — 0,0086

4. — 0,0060

5. — 0,0038

6. — 0,0031

Und noch nach Verlauf von 4 Tagen sammelte sich Gas im Kolben an.

*V. Diese Gasentwicklung ist nicht etwa ein Rückhalt von dem zuvor im Lichte erzeugten Sauerstoff, sondern sie rührt her von der Eigenschaft, die das Chlor im Sonnenlichte erlangt hat, auch im Dunkeln auf das Wasser einzuwirken.*

Wenn man einen Kolben, welcher im Sonnenlichte Sauerstoff entwickelte, so hoch erhitzt, dass sein Inhalt stürmisch Gas entwickelt, und man die Mündung des Kolbens in dieselbe Auflösung getaucht hat, bis das Chlor beim Erkalten wiederum vollständig gelöst und der Sauerstoff ausgetrieben ist, so findet man, nachdem man den Apparat im Dunkeln aufbewahrt hat, dass sich von Neuem langsam Sauerstoff entwickelt.

Dieser Sauerstoff ist keineswegs eine Beimengung, welche von dem früher im Sonnenlichte entwickelten, in geringem Maasse in Auflösung gebliebenen herrührt, denn durch Erhöhen der Temperatur lässt er sich dann jedenfalls austreiben. Eben so wenig kann er in Form von Wasserstoffhyperoxyd oder einer Oxydationsstufe des Chlors herrühren, weil diese durch Erhitzen zersetzt werden, das Chlor selbst aber nach dem Erhitzen die Eigenschaft, das Wasser auch ferner im Dunkeln zu zersetzen, beibehält.

*VI. Die Gasentwicklung wird nicht nach der Art und Weise einer Gährung, so dass sie, wenn sie einmal hervorgerufen, von Theilchen zu Theilchen fortschritte, hervorgebracht, sondern nur das vom Sonnenlichte wirklich getroffene Chlor hat diese Wirkung.*

Wenn man zwei Kolben im Dunkeln aufbewahrt, von welchen der erstere mit Chlorlösung gefüllt und dem Sonnenlichte ausge-

setzt wurde, der zweite aber nur zu einem Drittel mit derselben Chlorlösung gefüllt und ebenfalls dem Sonnenlichte ausgesetzt, dann aber die übrigen zwei Drittel mit einem im Dunkeln dargestellten Chlorwasser ausgefüllt wurden, so theilt sich die Wirkung des dem Sonnenlichte ausgesetzten Chlors nicht dem im Dunkeln dargestellten mit; man erhält in diesem zweiten Kolben etwa  $\frac{1}{4}$  der Gasmenge, welche der erstere Kolben entwickelt.

VII. *Die Quantitäten des entwickelten Gases hängen von der Dauer und der Intensität des Sonnenstrahls, dem das Chlor ausgesetzt wurde, ab; längere Einwirkung des Sonnenlichtes giebt dem Chlor eine kräftigere Wirkung.*

Als eine Chlorlösung so lange dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, bis sich Gas zu entwickeln anfang, und eine zweite so lange, bis die Gasentwicklung bereits eine Viertelstunde lang fortgeschritten war, entwickelte diese letztere etwa das 12fache Volumen an Sauerstoffgas.

VIII. *Wenn eine Chlorlösung im Dunkeln die Quantität Sauerstoff entwickelt hat, welche der Dauer des Aussetzens derselben an das Sonnenlicht entspricht, so kann man dem Chlor die Eigenschaft stets von Neuem wieder ertheilen, wenn man die Lösung wieder an das Sonnenlicht bringt, so lange nur noch Chlor in der Lösung enthalten ist.*

Als ein Liebig'scher Trockenapparat mit Chlorwasser so weit gefüllt war, dass die Flüssigkeit in den verticalen Röhren bis zur Hälfte reichte, und dann dem Lichte ausgesetzt war, wurde er in's Dunkle gestellt. Er entwickelte dann auch noch im Dunkeln Gas, dessen Menge sich nach und nach verminderte, bis endlich die Gasentwicklung ganz aufhörte. Die Flüssigkeit enthielt noch freies Chlor und konnte durch Wiederaussetzen an das Sonnenlicht wiederum zum Gasentwickeln gebracht werden, und so ebenfalls noch ein drittes Mal.

IX. *Die Zersetzung des Wassers durch Chlor wird nicht allein durch die erhöhte Temperatur, welche das Wasser im Sonnenlichte annimmt, hervorgebracht; die Wärme beschleunigt nur die Zersetzung, leitet sie aber nicht ein.*

Als ein Kolben, der dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, mit Hilfe einer Spirituslampe bis zum Sieden der Flüssigkeit so lange

erhitzt war, bis durch das entwickelte Gas die Flüssigkeit zum grössten Theil ausgetrieben war, fand sich nach dem Erkalten und der Wiederauflösung des Chlors nur eine geringe Menge Gas in dem Apparate angesammelt, welches fast die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft hatte und von diesem Umstande herührte. Wenn dagegen das Chlor bei dieser erhöhten Temperatur die Eigenschaft erlangt hätte, das Wasser zu zersetzen, so hätte sich eine demselben entsprechende Menge Sauerstoffgas bilden müssen.

Bei einem zweiten Versuche wurde eine geschwärzte Flasche im Sonnenlichte noch höher erhitzt als die vorige, es entwickelte sich durchaus kein Sauerstoffgas darin.

*X. Wenn man Chlorwasser dem Sonnenlichte ausgesetzt hat, so kann man das Sauerstoffgas, womit die Flüssigkeit beladen ist, leicht ausscheiden.*

Ein Kolben, welcher dem Sonnenlichte bis zur deutlichen Gasentwicklung ausgesetzt gewesen war, wurde so lange erhitzt, bis er mit Gas gefüllt war. Beim Wiedererkalten wurde nicht alles Gas wieder aufgelöst, es blieb eine ansehnliche Menge Sauerstoff ungelöst zurück.

Bei dem neunten und zehnten Versuche macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass man das Chlorwasser nicht wohl als eine Oxydationsstufe des Chlors, noch als dem Wasserstoffhyperoxyd analog betrachten könne; in allen diesen Fällen müssten diese Körper durch die erhöhte Temperatur zersetzt werden; er hält es für wahrscheinlich, dass es eine blosser Auflösung des Chlors in Wasser ist.

*XI. Die Zersetzung des Chlorwassers im Sonnenlichte beginnt nicht sogleich, sondern es ist erst eine gewisse Zeit erforderlich, bis das Gas in seine active Modification übergegangen ist.*

Denn wenn man Chlorgas und Wasserstoffgas zusammen dem Lichte aussetzt, so verläuft erst eine gewisse Zeit; nicht sogleich beginnt die Vereinigung der beiden Gase.

#### *Verhalten des Chlors zu Wasserstoffgas.*

Nach dem Verfasser ist die Absorption der Lichtstrahlen die Ursache ihrer chemischen Einwirkung auf Gase, und das Knallgas wird aus dem Grunde selbst nicht durch das durch eine Linse

concentrirte Licht zu Wasser vereinigt, weil keins der einzelnen Gase desselben eine eigne Färbung zeigt. Nach früheren Versuchen des Verfassers ist es der indigblaue Strahl, welcher die Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff höchst schnell bewirkt, und die Absorption desselben ist eben der Grund dieser chemischen Thätigkeit. Das Wasserstoffgas hingegen pflanzt alle Lichtstrahlen ungehindert fort, wie die atmosphärische Luft. Der Verfasser liess das durch ein Flintglasprisma erzeugte Spectrum durch ein mit Wasserstoffgas gefülltes Rohr auf eine Daguerrotypplatte fallen, und unmittelbar daneben wurde dasselbe Spectrum, welches nicht durch das Wasserstoffrohr gegangen war, aufgenommen. Die Bilder, welche diese beiden Spectra erzeugten, waren durchaus gleich. Hieraus geht hervor, dass das Wasserstoffgas keinen der Strahlen absorbirt.

Wurde auf gleiche Weise das Rohr mit trockenem Chlor gefüllt und wie vorhin verfahren, so fehlten auf der Platte alle Wirkungen der Strahlen, vom H an gerechnet bis zum Violet. Bei genauer angestellten Versuchen zeigte sich, dass das Chlor alle Strahlen vom I bis zum Ende des Violets absorbire, d. h. alle diejenigen, deren Wellenlänge zwischen den Grenzen 0,00001587 und 0,00001287 Pariser Zoll liegt, wodurch das Chlor complementär gelb erscheint. Ausserdem hatte der Verfasser schon bei früheren Versuchen mitgetheilt, dass Licht, welches durch ein Gemenge von gleichen Theilen Chlorgas und Wasserstoffgas gegangen war, nur halb so viel an Intensität verlor als das durch reines Chlor gegangene, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass der Wasserstoff, weil er keinen der Lichtstrahlen absorbirt, überhaupt passiv bleibt, während das Chlor im Lichte durch Absorption activ wird und die Eigenschaft erhält, sich mit dem Wasserstoff vereinigen zu können. Unter allen Strahlen sind es indessen die indigblauen besonders, welche dem Chlor diese Eigenschaft ertheilen; denn bei einer Anordnung von mit einem Gemenge von Wasserstoffgas und Chlorgas gefüllten Röhren im Spectrum eines Prisma's begann die Vereinigung in dem indigblauen Theile desselben zuerst.

In der That ist es das dem Sonnenlichte ausgesetzte Chlor, welches das Vermögen erhalten hat, sich mit dem Wasserstoff verbinden zu können, während das im Dunkeln dargestellte diese Eigenschaft nicht besitzt. Der Verfasser hatte hierüber schon

im Juli 1844 im *Philosoph. Magaz.* Versuche mitgetheilt, stellte indessen zu demselben Zwecke neue Versuche an, indem er darauf sah, das Gasgemenge trocken zu erhalten, bei gleichen Temperaturen und überhaupt von fremden Einflüssen unabhängig die Operation auszuführen.

Als nun ein unter solchen Umständen behandeltes Gasgemenge nebst einem zweiten, welches sich unmittelbar daneben in einem dunklen Raume befand, von welchen das erstere aber dem Sonnenlichte ausgesetzt, das zweite im Dunkeln aufbewahrtes Chlor enthielt, durch Oeffnen des Ladens auf einmal dem Lichte ausgesetzt wurde, vereinigte sich das dem Sonnenlichte ausgesetzte Chlorgas mit dem Wasserstoffe sogleich; das andere Gefäss, welches das Gemenge von Wasserstoff mit dem im Dunkeln nur bei Lampenlicht behandelten Chlor enthielt, bedurfte erst einer gewissen Zeit, bevor die Vereinigung darin vor sich ging.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Chlor ebenfalls, wie bereits viele der einfachen Stoffe, den Allotropismus wahrnehmen lässt. Die Ursachen, welche dasselbe aus dem passiven Zustande  $Cl\beta$  in den activen  $Cl\alpha$  überführen, sind Licht und Wärme. Der Verfasser glaubt die Erscheinungen der Substitution dadurch erklären zu können, dass er für den Kohlenstoff oder überhaupt Contactwirkung annimmt, wodurch auch wiederum der active Zustand eines Körpers, wie des Chlors, in den passiven zurückgeführt werde. Bei der Substitution kommen dann die beiden Punkte: 1) dass das Chlor sich mit dem Wasserstoffe verbindet und als kräftig elektro-negativer Körper wirkt, und 2) dass es denselben vertritt, vollkommen passiv wird und nicht mehr durch Reagentien in diesem Zustande angezeigt wird, in Betracht.

Alle diese Erscheinungen rühren, nach der Ansicht des Verfassers, daher, dass das im Lichte active Chlor durch den Contact mit Kohle passiv wird und in diesem Zustande sehr wohl einen positiven Körper, wie den Wasserstoff, vertreten kann, während alle die Fälle, wo das Chlor Wasserstoff aus einer Verbindung nimmt und damit Salzsäure bildet, dem activen Zustande des Chlors zukommen. Als ein Analogon hebt derselbe auch die Wirkung der Kohle auf Schwefel hervor, indem im Schwefelkohlenstoffe ebenfalls der Schwefel nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt wird; es scheint ihm auch hier der Schwefel durch die Beziehung zur Kohle passiv geworden zu sein.



## XVIII.

## Ueber die Producte der Einwirkung von Jod und Chlor auf Ammoniak.

Von

*Bineau.**(Annal. de Chim. et de Phys. III. Série. Septbr. 1845.)*

## I. Die bis jetzt unter dem Namen Jodstickstoff bekannte Verbindung.

Die Schwierigkeiten, welche die Handhabung des Jodstickstoffes darbietet, sind die Ursache, dass man die wahre Natur dieses Körpers auf analytischem Wege bis jetzt nicht bestimmen konnte. In Ermangelung positiver, durch Versuche bestimmter Angaben hat man, auf die Darstellung dieses Körpers gestützt, zwei wesentlich verschiedene Ansichten aufgestellt. Nach der älteren von Colin besteht der Jodstickstoff nur aus Jod und Stickstoff, und zwar aus drei Maassen des Dampfes des ersteren und einem Maasse des letzteren. Diese Vermuthung ist kürzlich von Marchand und Millon bestritten. Indem diese Chemiker unter den Detonationsproducten Jodwasserstoffammoniak wahrnahmen, schlossen sie, dass dieser Körper eine Wasserstoffverbindung sein müsse, und betrachteten ihn als ein Jodamid, dessen Zusammensetzung nach Gasvolumen aus 1 Vol. Jod, 1 Vol. Stickstoff und 2 Volumen Wasserstoff bestehen müsse. Die analytischen Resultate des Verfassers bestätigen weder die eine noch die andere Ansicht. Die Substanz erlaubt keine directe Wägung, es wurde zur Analyse eine unbestimmte Quantität angewandt und die relativen Mengen der Bestandtheile bestimmt.

Eine Bemerkung von Sérullas hätte auf den rechten Weg führen können. Dieser Chemiker hatte gefunden, dass freie Jodwasserstoffsäure ein constantes Zersetzungsproduct des Jodstickstoffes durch Schwefelwasserstoff sei. Die Entstehung derselben legte er einem Ueberschuss von Jod, welches beigemischt sein sollte, bei, indem er die Quantität derselben nicht erwiesen hatte, was mit der Vorstellung eines Amides übereinstimmte. Aber die Menge der Jodwasserstoffsäure, welche durch Schwefelwasserstoff frei gemacht wird, ist durchaus nicht unbedeutend, sie ist nicht geringer als die des gesättigten Jodwasserstoffes, selbst wenn die

Substanz, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses an Ammoniak bereitet, kein freies Jod enthalten kann.

I. Eine Quantität Jodstickstoff wurde durch eine geeignete Menge Schwefelwasserstoffwasser zersetzt; die filtrirte Flüssigkeit wurde zum Theil mit Silberlösung, um den ganzen Jodgehalt zu bestimmen, zum Theil mit einer Lauge von bekanntem Alkaligehalt, um die Menge der freien Säure zu bestimmen, behandelt. Die Resultate der Analyse waren folgende:

|                            | I.     | II.                    |
|----------------------------|--------|------------------------|
| I. Angewandte Flüssigkeit  | 103,3  | 115,2                  |
| Jodsilber                  | 0,717  | 0,799 oder 0,694 Proc. |
| II. Angewandte Flüssigkeit | 145,8. |                        |

Die zur Sättigung derselben nöthige Menge Natronlösung, welche in 16 Centim. so viel Natron enthielt, dass dadurch 1,382 Salzsäure von 16 Aeq. Wassergehalt gesättigt wurden, was für jedes Cubikcentimeter 0,0605 Jod entspricht, betrug 4,8 Cubikcentimeter.

III. Angewandte Flüssigkeit 106 Grm.  
verbrauchte Natronlauge 16,7 Cb.C.

Von dieser Lauge sättigten 43,7 Cubikcentimeter 0,765 Grm. obiger Salzsäure.

Hieraus ergibt sich, dass aus dem Jodsilber die Menge von 0,374 als Totalbetrag des Jods, und aus der Sättigung mit jener Natronlauge das in der Säure enthaltene Jod (II) 0,199 und (III) 0,195 betrage, vorausgesetzt, dass dasselbe nur im Zustande von Jodwasserstoffsäure existire. Es hatte sich aber während der Reaction ein wenig Schwefelsäure gebildet und jene Zahlen müssen durch die Bestimmung derselben = 0,013 corrigirt werden. Die erstere Angabe wird dadurch = 0,186 und die andere = 0,182. Diese Zahlen nähern sich der Hälfte des Totaljodgehaltes = 0,187 so gut, als man es von einem Versuche der Art erwarten kann.

Die analysirte Verbindung enthält demnach für eine und dieselbe Menge Stickstoff zweimal so viel Jod als neutrales jodwasserstoffsaures Ammoniak.

Es ist darin folglich 1 At. Stickstoff (87,5) mit 2 At. Jod (1580) verbunden.

II. Ein Product einer zweiten Darstellung wurde wie vorhin durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In ein Decilitre wurde sehr

verdünnte Silberlösung mittelst der Burette gegossen, bis alles Jod gefällt war. Ein zweites Decilire derselben Flüssigkeit wurde dann mit Kalkwasser gesättigt. Es waren 15,8 Cb.C. der Silberlösung und 16,05 Cb.C. Kalkwasser erforderlich. Diese beiden Reagentien wurden dann noch mit sehr verdünnter Salzsäure geprüft. Von der Silberlösung erforderten 13 Cb.C. 14,15 Cb.C. derselben und 20,55 Cb.C. Kalkwasser erforderten 11,35 Cb.C. zur Sättigung.

Hiernach verhält sich die Quantität Jod, welche durch die Silberbestimmung angegeben wurde, zu der, welche sich aus der Sättigung mit Kalkwasser ergibt, vorausgesetzt, dass nur Jodwasserstoffsäure vorhanden war, wie 17,2 zu 8,8. Diese letztere Zahl ist um ein Geringes zu vermindern, denn die Flüssigkeit zeigte bei ihrer Prüfung einige Spuren von Schwefelsäure. Die Abwesenheit von Salpetersäure wurde ebenfalls durch Versuche bestätigt.

III. Bei einem dritten Versuche bestimmte der Verfasser den Stickstoff auf directem Wege, indem er das Ammoniak mit Platinchlorid fällte.

Das Jodsilber war vorher und dann das Chlorsilber, welches zur Entfernung des Ueberschusses an Silber erzeugt war, entfernt. Auf 0,558 Jod wurden 0,032 Stickstoff erhalten, was wenig von dem Verhältniss von 2 At. des erstern auf 1 At. des letztern abweicht.

Nach Feststellung des Verhältnisses des Jods zum Stickstoff blieb es noch übrig, den Wasserstoff zu bestimmen. Der Verfasser versuchte zuerst vergebens, das Gas aufzufangen, welches sich bei der Zersetzung durch Wasser entwickelt. Als er eine Quantität von ungefähr 4 Grm. Jodstickstoff in einer tubulirten Retorte mit einer grossen Menge Wasser 4 Tage lang sich selbst überliess, erhielt er nur 22 Cubikcentimeter Gas. Zu dieser Zeit explodirte die Substanz ohne weitere Ursache und zerschmetterte den Apparat.

IV. Die Zersetzung der explodirenden Jodverbindung durch schwefligsaures Ammoniak bot ein genügendes Mittel zur Nachweisung des Wasserstoffgehaltes in derselben dar. Die verdünnte Lösung des schwefligsauren Ammoniaks greift die Verbindung nach und nach an und löst sie, so wie das Jod. Diese Lösung wurde nun nach und nach bis zur vollständigen Zersetzung zu der Jodverbindung hinzugesetzt. Die verbrauchte Quantität hätte

1,141 Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt, das wirklich erhaltene Gewicht des Jods betrug aber nur 0,585 Grm. (1,088 Jodsilber), d. i. fast die Hälfte.

Dieses Resultat stellt das Verhältniss unter den Bestandtheilen fest. Da die Menge Wasserstoff, welche erforderlich ist, um die Substanz in Jodwasserstoffsäure und Ammoniak umzuwandeln, das Doppelte von derjenigen ist, welche das Jod allein verbrauchen würde, so muss die Zusammensetzung der untersuchten Substanz  $J_2 NH$  sein, denn:



V. Eine neue Quantität des Jodstickstoffes wurde in zwei Theile getheilt und auf dieselbe Weise untersucht. Der erstere Theil erforderte eine Quantität der schwefligsauren Ammoniakflüssigkeit, welche 0,352 Grm. Jod in Wasserstoffsäure verwandelt hätte, während die gefundene Menge Jodsilber nur 0,176 Grm. Jod berechnen liess, welches genau die Hälfte ist.

VI. Es wurden 0,272 Grm. für das in der zweiten Quantität enthaltene Jod gefunden, die verbrauchte Menge obiger Lösung hätte 0,347 Jod in Wasserstoffsäure verwandelt. Die Hälfte, welche 0,1735 ist, entfernt sich nicht sehr davon.

VII. Um dann durch eine und dieselbe Behandlung das Verhältniss des Stickstoffes zum Jod und zum Wasserstoff bestimmen zu können, wurde die Flüssigkeit, welche durch Einwirkung der schwefligsauren Ammoniaklösung auf den Jodstickstoff hervorging, zuerst mit einer schwachen alkalischen Flüssigkeit und dann mit verdünnter Silberlösung geprüft. Alle diese angewandten Flüssigkeiten wurden zuvor auf ihren Gehalt geprüft und auch die Menge der freien Säure bestimmt. Die Methode der Analyse war der obigen ähnlich und zeigte, 1) dass die untersuchte Verbindung zu ihrer Umwandlung in Jodwasserstoffsäure und Ammoniak eine Quantität der schwefligsauren Flüssigkeit erforderte, welche 0,156 Jod in Jodwasserstoff verwandelt hätte; 2) dass sie 0,078 Jod enthielt, und 3) dass die durch das gleichzeitig gebildete Ammoniak nicht gesättigte Jodwasserstoffsäure 0,038 an Gewicht desselben enthielt. Diese Zahlen stehen in dem Verhältniss von 4:2:1 und rechtfertigen die oben gemachten Schlüsse.

Bevor der Verfasser diese letzte Analyse anstellte, hatte derselbe zwei andere auf verschiedene Weise ausgeführt.

VIII. Er versuchte die Menge Wasserstoff aus der Quantität von Zinkoxyd oder Jodzink zu bestimmen, welche der Jodstickstoff mit Zink lieferte. Die Reaction ging sehr langsam von Statton und es entwickelten sich einige Blasen Stickstoff. Die Trennung des gebildeten Oxyds vom Metall hatte solche Schwierigkeiten, dass sie nicht vollständig gelang. Ungeachtet dieser Fehler ist das Resultat nicht so sehr abweichend. Der Theorie nach müssten für jedes At. Jod 2 At. Zink angegriffen werden, der Versuch gab für letzteres die Zahl 771.

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| Angewandtes Zink | 16,616              |
| übriges Zink     | 16,165              |
| Jodsilber        | 1,617, darin 0,924. |

IX. Auch versuchte derselbe die Anwendung einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalte an arseniger Säure. Die Verbindung war die von Gay-Lussac in der Chlorometrie vorgeschlagene. In nur geringem Ueberschuss angewandt, wirkt diese Flüssigkeit erst nach einigen Augenblicken auf Jod ein und eben so verhält sie sich zum Jodstickstoff, welcher nach und nach ohne bemerkbare Gasentwicklung verschwindet.

Der Verfasser löste die Jodverbindung durch Schütteln mit 48,6 Cb.C. der Lösung der arsenigen Säure und theilte die Flüssigkeit in zwei Theile. Eine Auflösung von bekanntem Chlorkali-Gehalte, welche nach dem Zusatze von Salzsäure dazu gegossen wurde, zeigte in der einen Hälfte einen Ueberschuss von 8,2 Cb.C. der arsenigsäuren Lösung an und die andere Hälfte lieferte 0,177 Jodsilber.

Die Rechnung lieferte aus diesen Resultaten ein Gewicht von 0,00286 Grm. Wasserstoff und für den Totalgehalt an Jod 0,191. Das Verhältniss des Jods zum Wasserstoff ist hiernach = 66. Die Rechnung giebt 63. Diese Differenz erklärt sich aus dem geringen Ueberschusse, in welchem man die Chlorflüssigkeit anwenden muss, wodurch die Quantität des Wasserstoffes ein wenig zu klein ausfällt.

Aus den mitgetheilten Versuchen sieht man, dass der Wasserstoff ein wesentlicher Bestandtheil dieser Verbindung ist. Die atomistische Formel derselben:



kann man auf verschiedene Weise auffassen:

- 1) als Jodimid =  $\text{NH, J}_2$ ;
- 2) als ammoniakhaltigen Jodstickstoff =  $2 \text{N}_2 \text{J}_6 + \text{N}_2 \text{H}_6$ ;
- 3) als Ammoniak, worin  $\frac{2}{3}$  des Wasserstoffes durch Jod vertreten sind =  $\text{N}_2 \text{J}_4 \text{H}_2$ .

In Folge der Beobachtung von Millon, dass der Jodstickstoff beim Trocknen in Ammoniakgas seine Fähigkeit zu explodiren verliere, wurde auf diese Weise die Darstellung der Substanz versucht. Das Product liefert aber nachher bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff weniger Jodwasserstoffsäure und alle Beobachtungen seiner Art der Entstehung deuten darauf hin, dass sich beim Trocknen der Substanz Jodammonium bildet, womit die Masse befeuchtet bleibt, und wenn man dieselbe der Luft aussetzt und trocknet, so erhält sie ihre explodirende Eigenschaft wieder.

## II. Verbindung von Jod mit Ammoniak.

Seit der früheren Arbeit des Verfassers über diesen Gegenstand ist eine Abhandlung von Millon erschienen, welcher abweichende Resultate erhalten hatte. Der Verfasser stellte die Verbindung auf verschiedene Weise dar. 1) Wurde ein Glas mit eingeschliffenem Stöpsel mit Hülfe von Eisendrähten unter eine mit Quecksilber gesperrte Glocke, welche mit Ammoniakgas gefüllt war, gebracht. Bei einem Versuche blieb das Gefäß 4 Stunden, bei einem zweiten 36 Stunden lang in der Glocke.

Beim ersteren Versuche hatten 1,633 Grm. Jod 0,318 Grm. Ammoniak, beim letzteren 1,565 Jod 0,306 Ammoniak absorhirt. Bei einem dritten Versuche wurde auch das Gas vor dem Hineinbringen des Jodgefäßes und das nach der Absorption rückständige Gas gemessen. Die Menge des angewandten Jods betrug 1,403 Grm., die erhaltene Verbindung wog 1,685 Grm. Das Vol. des Ammoniaks war anfangs 566 Cb.C. bei 16° und 0,729 Barom. = 154 bei 15° und 0,747 Mm.

Hieraus erhält man folgende procentische Zusammensetzung:

|          | I.    | II.   | III.  | Der Messung zufolge:    |        | Berechnet. |
|----------|-------|-------|-------|-------------------------|--------|------------|
| Jod      | 83,7  | 83,2  | 83,2  | $\text{J}_2$            | = 1580 | 83,2       |
| Ammoniak | 16,3  | 16,7  | 16,8  | $\text{N}_3 \text{H}_9$ | = 319  | 16,8       |
|          | <hr/> | <hr/> | <hr/> |                         | <hr/>  | <hr/>      |
|          | 100,0 | 100,0 | 100,0 |                         | 1899   | 100,0.     |

*Chlorstickstoff.*

Da schon mehrere Chemiker Wasserstoff im Chlorstickstoff angenommen haben, untersuchte der Verfasser auch diesen Körper nach Methoden, zu welchen ihn die vorigen Versuche führten.

Auch dieser Körper wurde durch Flüssigkeiten von einem bekannten Gehalt an arseniger Säure bestimmt, ausserdem wurde er wie vorhin mit Schwefelwasserstoff und Quecksilber zersetzt.

Beim Schütteln mit arseniger Säure verwandelte sich der Chlorstickstoff in Salzsäure, Ammoniak und freien Stickstoff, welcher sich allmählig entwickelte. Es wurde der Wasserstoff, welchen die Elemente des Chlorstickstoffes dabei aufgenommen, wie beim Jodstickstoff und die übrigen Producte besonders bestimmt. Die Resultate waren für 10 Cb.C. Flüssigkeit:

|                                       |          |
|---------------------------------------|----------|
| Wasserstoff                           | 0,00063  |
| Chlor                                 | 0,01540  |
| zu Ammoniak verbundener<br>Stickstoff | 0,00089. |

Hieraus ergeben sich:

|   |                |
|---|----------------|
| Wasserstoff, um mit dem Chlor Salzsäure zu bilden | 0,00044        |
| Wasserstoff im Ammoniak                           | 0,00019        |
|   | <hr/> 0,00063. |

Die Gleichheit dieser Summe mit der oben angegebenen Zahl für den Wasserstoff zeigt, dass dieser ganze Wasserstoff nicht der Constitution der Verbindung angehört.

Um das Verhältniss des Chlors zum Stickstoff auszumitteln, wurde ein Versuch gemacht, den Chlorstickstoff mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Es entwickelte sich dabei aber Stickstoff und nach der Bestimmung des Chlors im Zersetzungsproduct als Chlorsilber und des Stickstoffes als Ammoniak, war das Verhältniss des Chlors zum Stickstoff = 8,5. Dieses ist zu hoch, da die Rechnung nur 7,5 erfordert.

Um noch allen Zweifel über einen möglichen Wasserstoffgehalt des Chlorstickstoffes zu heben, wurde derselbe über Quecksilber 8 Tage lang in einem Glasrohr stehen gelassen und durch Schütteln von Zeit zu Zeit mit dem Metall in Berührung gebracht. Die Producte waren freier Stickstoff und Quecksilberchlorür, es fand sich weder Salzsäure noch Ammoniak in wesentlicher Menge.

Ein zweiter Versuch wurde auf dieselbe Weise in einem gradirten Rohre angestellt, der Stickstoff wurde gemessen und das Chlor als Chlorsilber bestimmt, nachdem es vom Quecksilber durch Schwefelwasserstoff geschieden war.

Dieser Versuch gab folgende Zahlen:

|            |       |   |       |         |
|------------|-------|---|-------|---------|
| Stickstoff | 0,118 | = | 10,7  | Procent |
| Chlor      | 0,988 | = | 89,9  |         |
|            | 1,106 |   | 100,0 |         |

Die Rechnung erfordert:

|                 |   |      |  |       |
|-----------------|---|------|--|-------|
| N               | = | 175  |  | 11,6  |
| Cl <sub>3</sub> | = | 1328 |  | 88,4  |
|                 |   | 1503 |  | 100,0 |

Aus dem Vorigen ergibt sich nun, 1) dass der bis jetzt unter dem Namen Jodstickstoff bekannte Körper als Ammoniak, worin  $\frac{2}{3}$  des Wasserstoffes durch eine äquivalente Menge Jod vertreten sind, betrachtet werden kann; 2) dass die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man trocknes Ammoniakgas von Jod absorbiren lässt, die Elemente in dem Verhältniss von 3 Aeq. Ammoniak auf 2 Aeq. Jod enthält; 3) dass der Chlorstickstoff nur fälschlich als dem Jodstickstoff gleichartig betrachtet ist, und dass die ältere Annahme für seine Zusammensetzung die richtige ist. Er besteht aus 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Chlor.

## XIX.

### Ueber das ammoniakalische Quecksilberoxyd.

Von

**E. Millon.**

(Comptes rendus, Tom. XXI. p. 823.)

Wenn man die Formeln prüft, durch welche die Verbindungen des Quecksilberoxyds und der Doppelsalze des Quecksilbers mit Ammoniak ausgedrückt werden, so muss man wohl argwöhnen, dass trotz der neuern Arbeiten und der respectablen Namen die chemische Analyse bei dieser Reihe der Verbindungen nicht zu der Sicherheit und Genauigkeit gelangt ist, welche man



gegenwärtig erreichen kann. Diese Verbindungen, welche grösstentheils der Medicin Hülfsmittel darbieten, welche diese niemals verkannt hat, zeigen ein ganz fremdartiges Verhalten sowohl in der chemischen Art ihrer Constitution als in ihren charakteristischen Reactionen.

Haben nicht die Chemiker, welche sich mit diesen Verbindungen beschäftigt haben, versichert, dass sich darin mehr als eine aussergewöhnliche Beständigkeit finde, stark genug, dieselben der Einwirkung der concentrirten siedenden Kalilösung widerstehen zu machen? Die für die meisten dieser Verbindungen aufgestellten, unter einander abweichenden Formeln müssen sehr seltsam erscheinen, seitdem die Arbeit des Hrn. J. Reiset über das ammoniakalische Platinoxidul es gestattet, fast alle Verbindungen der Metalloxyde mit Ammoniak als zusammengesetzte Basen zu betrachten, welche aus einem Aequivalent des Metalloxyds und einem, zwei oder drei Aequivalenten Ammoniakgas bestehen.

Ich habe mich bemüht, den Grund dieser augenscheinlichen Anomalien, welche diesen Verbindungen eigen zu sein scheinen, aufzufinden, und ich hoffe zu den wesentlichen Punkten gelangt zu sein, wodurch dieselben endlich aufgehoben werden können.

Die hauptsächlichsten Thatsachen der Constitution, zu welchen die Analyse mich geführt hat, erklären sich mit Hülfe einer einzigen ammonio-metallischen Gruppierung. Dieselbe ist allerdings neu; hat man aber einmal ihre Existenz angenommen, so genügen die einfachsten chemischen Regeln, um Alles, sowohl die Formeln als die Reactionen, zu erklären.

Diese eigenthümliche Gruppierung ist glücklicher Weise nicht hypothetisch. Sie tritt wirklich bei der Bildung des ammoniakalischen Quecksilberoxyds auf. Ungeachtet wiederholter Versuche war man in Unkenntniss über diese eigenthümliche Substanz, und die Mittel, welche man zu ihrer Darstellung anwandte, lieferten sie in sehr verschiedenen Zuständen.

Die schwierigen Umstände, welche bei diesem Studium sich darbieten, erklären die Abweichungen und Ungenauigkeiten.

Das ammoniakalische Quecksilberoxyd wurde von Fourcroy und Thénard entdeckt; man erhält es, wenn man flüssiges Ammoniak auf Quecksilberoxyd giesst. Wenn das Quecksilberoxyd von der gelben Modification ist, so erfolgt die Verbindung unmit-

telbar; wendet man aber rothes Oxyd an, so ist die Verbindung erst nach drei- bis viertägiger Berührung vollständig. In allen Fällen nimmt das Oxyd eine gesättigt gelbe Farbe an. Es ist nur weiss, wenn das kaustische Ammoniak kohlenensäurehaltig ist; aber dann ist das ammoniakalische Quecksilberoxyd unrein.

Sobald die Verbindung gebildet ist, kann man sie waschen, auspressen und aufbewahren, wenn sie nur vor dem Zutritt der Atmosphäre geschützt ist; bringt man den Körper aber, statt ihn stark auszupressen, unmittelbar in eine durch Schwefelsäure getrocknete Atmosphäre, so wird seine Farbe bald dunkler und er verändert dieselbe fort und fort, bis er durchaus braun geworden ist. Das Oxyd ist bei dieser Bräunung entwässert worden, es bleibt nun in seiner Constitution beständig und unveränderlich in Berührung mit der Luft.

Erwärmt man das braungewordene Oxyd, so tritt bei 100 bis 130° ein neuer Wasserverlust ein, wobei sich weder Farbe noch Ansehen ändert.

Die Zusammensetzung des gelben Oxyds, welche durch die Bestimmung des Quecksilbers, des Wassers und des Stickstoffes ermittelt wurde, wird genau ausgedrückt durch 4 Aequivalente Quecksilberoxyd, ein Aequivalent Ammoniakgas und zwei Aequivalente Wasser:



Zwei Aequivalente Wasser entweichen über Schwefelsäure, und die Wärme von 100 bis 130 Grad nimmt noch ein Aequivalent desselben weg, nebst einigen Spuren von Ammoniak, welche jedoch zu gering sind, um nach Aequivalentverhältnissen geschätzt werden zu können.

Um die Zusammensetzung dieser Verbindung so darzustellen, dass dieselbe bis zu einem gewissen Punkte die Modificationen anzeigt, welche dieselbe erleidet, indem sie sich entwässert, kann man die Elemente in folgender Weise anordnen:

Gelbes ammoniakalisches Oxyd:  $3 \text{ Hg O} + \text{Hg NH}_2 + \text{H O} + 2 \text{ H O}$ ,  
braunes Oxyd, über Schwefel-

säure gebildet



braunes Oxyd bei 130 Grad  $3 \text{ Hg O} + \text{Hg NH}_2$ .

Ich gehe nicht auf weitere Details ein, welche das Studium dieser Verbindung bietet; ich komme sogleich zu der chemischen Rolle, welche dieselbe vertritt.

Diese Gruppierung, welche sich aus der Vereinigung von vier Aequivalenten Quecksilberoxyd mit einem Aequivalent Ammoniak und 2 Aequivalenten Wasser bildet, ist nichts Anderes als eine Base. Sie reagirt so energisch, dass sie die kräftigsten Verwandtschaften ausgleicht und das Ammoniak eben so lebhaft verdrängt, als diess der Kalk und der Baryt thun können. Sie selbst wird aus ihren Verbindungen durch die fixen Alkalien verdrängt; aber sie widersteht hernach, wie gross auch die Menge des hinzugefügten Natrons oder Kali's sei, ohne etwas von ihren Elementen zu verlieren, es müsste denn die Lauge sehr concentrirt sein und einige Zeit im Kochen erhalten werden. Diese Beharrlichkeit des ammoniakalischen Quecksilberoxyds, so wie die innige Verbindung des Ammoniaks mit dem Quecksilberoxyde ist es, welche den Glauben veranlasst hat, dass das weisse Präcipitat und der ammoniakalische Turpeth der zersetzenden Einwirkung des ätzenden Kali's nicht unterliegen. Das Salz des ammoniakalischen Quecksilbers widersteht in Wahrheit nicht; aber das Kali beschränkt sich darauf, die Säure abzuscheiden. Das ammoniakalische Quecksilberoxyd wird im Zustande eines gelben Hydrats einfach abgeschieden. Eine sirupdicke siedende Kalilösung ist nöthig, um die wasserhaltige Base theilweise zu zerlegen und Ammoniak auszutreiben. Die braune, wasserfreie Base ist noch beständiger; sie bleibt in Berührung mit der concentrirtesten siedenden Kalilauge unversehrt. Geschmolzenes Kali zerlegt dieselbe in Stickstoff, metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd.

Ich komme zur Bestimmung des Aequivalents dieser Base; diess ist ohne Widerspruch der merkwürdigste Punct ihrer Geschichte.

Sie verbindet sich unmittelbar mit Schwefelsäure und Oxalsäure, welches auch der Grad ihrer Concentration sei, und stellt auf diese Weise ein regelmässig bestimmtes Oxalat und Sulphat dar. Sie absorbirt im Zustande des Hydrats sehr heftig die Kohlensäure, und ihr sehr beständiges Carbonat ist von constanter Zusammensetzung, welche denen des Oxalats und Sulphats entspricht; aber diese Säuren, gleichviel ob schwach oder kräftig, und selbst in grossem Ueberschusse angewandt, verbinden sich stets in dem Verhältniss eines Aequivalentes.

Diess zusammengesetzte, aus vier Aequivalenten Quecksilberoxyd und einem Aequivalent Ammoniak gebildete Oxyd verbindet

sich mit einem einzigen Aequivalent Kohlensäure, Oxalsäure oder Schwefelsäure. Die salzige Verbindung bildet sich augenblicklich, und die wasserhaltige Base entzieht der atmosphärischen Luft und dem kohlen-sauren Ammoniak die Kohlensäure, wie diess der Kalk und Baryt thun würden. Es ist selbst fast unmöglich, die Base völlig frei von Carbonat zu erhalten, und diese schnelle Absorption der Kohlensäure hat veranlasst, dass das ammoniakalische Quecksilberoxyd in seiner Reinheit als ein weisslicher Körper beschrieben wurde, eine Eigenschaft, welche nur dem Carbonat zukommt.

Die Constitution der direct mit der ammoniakalischen Quecksilberbase gebildeten Salze führte mich sogleich zu der Bemerkung, dass mehrere, durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Quecksilbersalze, auf das Chlorid, das Jodid, das Sulphat, das Nitrat, das Bromat, erhaltene Verbindungen sich auf die einfachste Weise der complexen Gruppierung anschliessen, welche ich studirt hatte.

Der ammoniakalische Turpeth weicht in nichts von dem durch directe Verbindung der Schwefelsäure mit der ammoniakalischen Quecksilberbase erhaltenen Salze ab. Soubeiran hat ein Nitrat beschrieben, welches sich genau darstellen lässt durch ein Aequivalent Salpetersäure und ein Aequivalent derselben Base. Rammelsberg hat eine Analyse des ammoniakalischen Quecksilberbromats mitgetheilt, welche vortrefflich mit den vorhergehenden Formeln übereinstimmt. Man findet endlich unter den ammoniakalischen Producten, welche von dem Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid abstammen, Gruppierungen, in welchen ein Aequivalent Sauerstoff der neuen Base vertreten ist durch ein Aequivalent Chlor oder Jod.

Man gelangt so zu der Aufstellung der folgenden Reihe, welche die Einfachheit und die Ausdehnung ihrer Beziehungen zu beurtheilen erlaubt:

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| Wasserhaltige Base                   | $3 \text{ Hg O} + \text{Hg NH}_2 + \text{HO} + 2 \text{ HO}.$ |
| Ueber Schwefelsäure entwässerte Base | $3 \text{ Hg O} + \text{Hg NH}_2 + \text{HO}.$                |
| Wasserfreie Base bei $+ 130^\circ$   | $3 \text{ Hg O} + \text{Hg NH}_2.$                            |
| Carbonat                             | $\text{CO}_2 + 3 \text{ Hg O}, \text{Hg NH}_2 + \text{HO}.$   |
| Carbonat bei $+ 135^\circ$           | $\text{CO}_2 + 3 \text{ Hg O}, \text{Hg NH}_2.$               |

|   |                              |
|---|------------------------------|
| Oxalat  | $C_2O_3 + 3 HgO, Hg NH_2.$   |
| Sulphat   | $SO_3 + 3 HgO, Hg NH_2.$     |
| Nitrat von Soubeiran  | $NO_5 + 3 HgO, Hg NH_2, HO.$ |
| Bromat, von Rammelsberg erhalten  | $BrO_5 + 3 Hg, Hg NH_2.$     |
| Chlorür, erhalten bei der Wäs-<br>chung des weissen Präci-<br>pitats mit Wasser                                       | $2 HgO, HgCl, Hg NH_2.$      |
| Jodür, von Rammelsberg er-<br>halten, indem er Ammoniak<br>zu wiederholten Malen mit<br>Quecksilberjodid sieden liess | $2 HgO, HgJ, Hg NH_2.$       |

Diese Anordnung erlaubt, wie man sieht, die abweichendsten Formeln der ammoniakalischen Quecksilberbasen mit Regelmäßigkeit aufzustellen. Unter denen, welche sich nicht einfach durch ein Salz der neuen Base ausdrücken lassen, sind einige, welche als Doppelsalze aus einem ammoniakalischen Quecksilbersalze, mit einem Ammoniaksalze verbunden, betrachtet werden können.

Man erkennt in der That durch den directen Versuch, dass das ammoniakalische Quecksilberoxyd und die Salze, welche es bildet, sich sehr gut in mehreren Ammoniaksalzen auflösen, namentlich im Sulphat, im Nitrat und im Hydrochlorat. G. Mitscherlich hat die so gebildeten Doppelnitrate analysirt, und ihre Zusammensetzung stimmt sehr gut mit der eines Doppelsalzes überein; eine Ansicht, welche überdiess mit den allgemeinen Verwandtschaften der ammoniakalischen Metallsalze in jedem Punkte übereinstimmt.

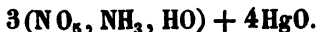
So hat eins der von Mitscherlich erhaltenen Doppelnitrate die Formel:



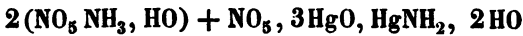
Verdoppelt man die Zusammensetzung, so stellt man sie sehr gut dar durch:



Das andere Nitrat hat zur Formel:



Diese Formel, welche bis jetzt in den Constitutionen der Salze ohne Analogie war, kann sich sehr gut so ordnen:

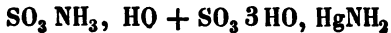


Ammoniaknitrat.

Nitrat der Base.

Das Nitrat der Base, welches in obiger Formel enthalten ist, schliesst ohne Zweifel nur ein Aequivalent Wasser ein, analog dem Nitrate Soubéiran's.

Behandelt man das Quecksilberoxydsulphat mit kaustischem Ammoniak in grossem Ueberschuss, so löst sich das ganze Salz, und dampft man dasselbe darauf in einer abgeschlossenen Atmosphäre über Kalk ab, so erhält man mit der Zeit grosse prismatische efflorescirende Krystalle, welche im wasserfreien Zustande bestehen:



Ammoniaksulphat. Sulphat der Base.

Nicht alle ammoniakalischen Quecksilbersalze, diess gebe ich zu, können in der von mir aufgestellten systematischen Disposition einen Platz einnehmen; so scheint sich das Ammoniakgas einfach mit einem oder zwei Aequivalenten des Quecksilberchlorids oder Quecksilberjodids zu verbinden; einige andere Formeln erfordern eine neue Untersuchung, aber ich habe die Hoffnung, diese Formeln in solche überzuführen, welche sowohl den Quecksilberverbindungen als den ammoniakalischen Quecksilberverbindungen im Allgemeinen entsprechen.

## XX.

Eine Methode, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Talkerde auf vortheilhafte Weise für landwirthschaftliche Zwecke zu gewinnen.

Von

Dr. **J. Stenhouse.**

(*Philosoph. Magazine Journ. of Sc. Vol. XXVII. No. 186.*)

Die Anwendung des Harns als Material zur Darstellung der Phosphorsäure ist deswegen so unbequem, weil man nur wenig

derselben aus grossen Massen Harn und mit vielen andern Salzen und organischen Materien gemischt erhält. Der Verfasser schlägt vor, den gesammelten Harn mit Kalkmilch zu fällen und den erhaltenen Niederschlag als Düngungsmittel zu benutzen. Dieser mit Kalkmilch erhaltene Niederschlag setzt sich leicht ab und ist in dieser Beziehung für die Darstellung im Grossen mehr geeignet als der mit Kalkwasser erhaltene. Der grössere Theil der Flüssigkeit kann mittelst eines Hebers vom Niederschlage abgehoben werden und der Rückstand kann dann mit Hilfe eines zweckmässigen Filtrirapparats gesammelt und getrocknet werden. Dieser Niederschlag giebt beim Erhitzen bis zur Verkohlung der organischen Massen, wobei er einen ammoniakalischen Geruch entwickelt, einen Rückstand, welcher sich bei einer Analyse desselben von folgender Zusammensetzung zeigte:

|               |       |
|---------------|-------|
| Kalk          | 44,96 |
| Talkerde      | 1,32  |
| Phosphorsäure | 40,18 |
| Glühverlust   | 13,54 |

---

100,00.

Bei einigen Stickstoffbestimmungen wurden einmal fast 2 Proc., ein anderes Mal 0,88 Stickstoff erhalten.

Ein Pfund Harn gab beim Füllen mit Kalkwasser und Erhitzen bis zum Rothglühen einmal 19,92 Gran, ein anderes Mal 32,38 Gran phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Talkerde. So wechselnd und so gering auch diese Mengen von phosphorsauren Salzen sein mögen, so kann ihre Gewinnung auf diesem Wege bei den immensen Massen von Harn, welche sich in einer Stadt wie London in den Cloaken ansammeln, gewiss mit Vortheil gewonnen und als Dünger benutzt werden. Die Unbequemlichkeit, welche der Niederschlag nach dem Abziehen der grösseren Menge Wassers noch beim Trocknen darbietet, kann durch einen Zusatz von Holzkohle, wodurch man den Niederschlag poröser macht, sehr erleichtert werden. Wenn fauler Harn durch Kohle filtrirt wurde, so nahm die Kohle in hohem Grade Ammoniak daraus auf; sie eignet sich in diesem Zustande um so mehr zum Dünger. Der Harn kann dann später noch mit Kalk gefällt werden.

## XXI.

## Einige Beobachtungen über die Wirkung der Thierkohle.

Von

**Rob. Warington.**

(*Philosoph. Magazine Journ. of Sc.* Vol. XXVII. No. 186.)

Bei Versuchen, welche gelegentlich angestellt waren, um das Bier zu entfärben, fand derselbe, dass auch das Hopfenbitter dadurch hinweggenommen wurde. Dieser Umstand war die Veranlassung, auch noch einige Versuche mit andern bittern Stoffen anzustellen. Als mit Thierkohle behandeltes Bier (*Ale*) mit gepulverter *Nux vomica* digerirt wurde, verschwand der bittere Geschmack nachher nicht durch die Thierkohle, so dass sich vermuthen liess, dass diese Behandlung zur Entdeckung einer solchen Verfälschung des Bieres dienen könne. Auch mit Eichenrinde und peruvianischer Chinarinde versetztes Bier verlor seinen bitteren Geschmack durch Thierkohle. Als der Verfasser diese Versuche anstellte, war es ihm noch nicht bekannt, dass in der „Oekonomischen Chemie“ von Duflos und Hirsch unter dem Artikel Bier alles dieses schon angegeben ist.

Der Umstand, dass auch der Chinarindenauszug von seinem bitteren Geschmacke befreit wurde, veranlasste den Verfasser, diesen Versuch mit reinem schwefelsauren Chinin zu wiederholen. Auch die Lösung dieses Salzes verlor ihren bitteren Geschmack in kaum einer Minute. Auf gleiche Weise wurde essigsaures Morphin und Strychnin aus den Lösungen in Wasser beim Digeriren derselben entfernt, während der in der Kälte mit Thierkohle behandelte Auszug der *Nux vomica*, von welchem oben die Rede war, nichts von seinem bitteren Geschmacke verloren hatte. Um eine Auflösung von 2 Gran schwefelsaurem Chinin in 2 Unzen Wasser vom Chinin zu befreien, reichten 12 Gran Thierkohle hin. Es verdient dieses Verhalten der Thierkohle zu organischen Basen die Aufmerksamkeit bei Behandlung organischer Stoffe, wo man die Kohle als Reinigungsmittel anwendet.



## XXII.

# Ueber eine krystallisirte Legirung von Zink, Eisen, Blei und Kupfer.

Von

*Warren de la Rue.**(Philosoph. Mag. Journ. of Sc. Vol. XXVII. No. 181.)*

Zinkplatten, welche zu galvanischen Versuchen gedient hatten und durch den Gebrauch abgenutzt waren, zeigten sich unvortheilhaft in Bezug auf Wiedergewinnung des noch darin enthaltenen Zinks, nachdem das Quecksilber, welches zum Amalgamiren derselben gedient hatte, durch Destillation wiedergewonnen war. Als bei einem Versuche von 22 Pfund solcher Zinkplattenabfälle das Quecksilber abdestillirt und das rückständige Metall mit Talg geschmolzen und in diesem Zustande dadurch vom Oxyd getrennt war, dass man es in ein anderes Gefäss brachte, liess man es theilweise erstarren und es wurde darauf der noch flüssige Theil abgossen. Es hinterblieb ein schwammiger Rückstand von der Gestalt der ganzen Masse. Bei Bearbeitung von 200 Pfd. solcher Zinkabfälle ergaben sich im Durchschnitt für einen Theil derselben :

|                             |
|-----------------------------|
| 0,673 Zink                  |
| 0,043 Quecksilber und       |
| 0,284 Rückstand und Verlust |
| 1,000.                      |

Dieser schwammige Rückstand zeigte sich unter dem Mikroskope krystallinisch. Die Krystalle waren glänzende, rhombische Prismen von  $\frac{1}{800}$  bis  $\frac{1}{300}$  Zoll Breite, die Basiswinkel waren ungefähr von  $119^\circ$  und  $61^\circ$ .

Die Analyse von 5 Grm. dieser Krystalle gab folgende Zusammensetzung :

|        |       |           |  | In Procenten: |            |
|--------|-------|-----------|--|---------------|------------|
|        |       | Gefunden. |  |               | Berechnet. |
| Zink   | 4,500 | 90,00     |  |               | 89,99      |
| Eisen  | 0,128 | 2,56      |  |               | 2,52       |
| Blei   | 0,300 | 6,00      |  |               | 6,02       |
| Kupfer | 0,072 | 1,44      |  |               | 1,47       |
| 5,000  |       | 100,00    |  |               | 100,00.    |

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel:



und die darnach angestellte, oben beigefügte procentische Berechnung stimmt sehr genau mit den gefundenen Zahlen überein. Wenn diese Krystalle noch einmal umgeschmolzen wurden, so theilte sich die Verbindung in zwei verschiedene, die eine leichter, die andere schwerer schmelzbar als die Krystalle selbst. Man sieht aus der Zusammensetzung, dass gegen 10 Theile jener fremden Metalle 90 Theile Zink zurückhalten können, wodurch man auf dem Boden des Schmelztiegels einen Absatz von einer teigartigen Metall-Legirung findet.

---

### XXIII.

#### Analyse eines Mangankiesels von Algier.

Von

**Ebelmen.**

(*Philosoph. Magaz. Journ. of Science. Vol. XXVII. No. 181.*)

Dieses Mineral wurde in Adern primärer Gebirgsmassen in der Umgegend von Algier gefunden. Es bestand aus zwei verschiedenen Theilen; der eine zeigte einen dreifachen Blätterdurchgang und war von rosenrother Farbe, der andere Theil war an der Oberfläche schwarz und erdig, machte eine etwa  $\frac{1}{3}$  Zoll starke Schicht aus und war gewiss dasselbe rosenrothe Mineral in einem veränderten Zustande.

*Das rothe Mineral* hatte ein spec. Gewicht von 3,559, es ritzte Glas und seine Structur war blättrig und mitunter auch körnig. Es brauste nicht mit Säuren, Salzsäure wirkte langsam darauf ein, schied dann Kieselerde daraus ab und löste Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk und Talkerde auf.

Die Analyse dieses Minerals gab folgende Zusammensetzung:

|              |       |
|--------------|-------|
| Kieselerde   | 45,49 |
| Manganoxydul | 39,46 |
| Eisenoxyd    | 6,42  |
| Kalk         | 4,66  |
| Talkerde     | 2,60  |

---

98,63.

Dieses rosenrothe Mineral ist mithin zweifach-kieselsaures Manganoxydul, so wie es auch die äusseren Charaktere anzeigen. Ein beträchtlicher Theil des Manganoxyduls ist durch andere Basen darin vertreten. Die Formel des Minerals ist:



*Die schwarze Substanz auf der Oberfläche des Silicats.* Diese Substanz war zerreibbar, sie lieferte beim Erhitzen in einem Glasrohre Wasser. Salzsäure greift sie leicht an, entwickelt dabei Chlor und hinterlässt einen rosenrothen Rückstand. Die Analyse dieser Substanz gab:

|              |       |
|--------------|-------|
| Wasser       | 10,14 |
| Sauerstoff   | 8,94  |
| Eisenoxyd    | 6,60  |
| Manganoxydul | 43,00 |
| Kalk         | 1,32  |

unlöslichen Rück-  
stand

29,60 von gallertartiger Kieselerde u.  
nicht aufgeschlossenem Mineral

---

99,60.

Wenn man berücksichtigt, dass das rosenfarbene Mineral durch Salzsäure zersetzt wird, so erscheint es wahrscheinlich, dass die geringe Menge gallertartiger Kieselerde von einem Theile des Bisilicats herrührte; die Substanz selbst war ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat mit noch einem Theile des unveränderten Bisilicats.

## XXIV.

# Die Zersetzungsverhältnisse des ersten Salpetersäurehydrats, verglichen mit denen des Wasserstoffsperoxyds und des Ozons.

Von

*C. F. Schönbein.*

Vor einiger Zeit suchte ich in meinem Werkchen: „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper“ es wahrscheinlich zu machen, dass das erste Hydrat der Salpetersäure eine Verbindung von Untersalpetersäure mit Wasserstoffsperoxyd =  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ , die normalen Nitrate =  $\text{NO}_4 + \text{RO}_2$  seien und es keine Oxydationsstufe des Stickstoffes =  $\text{NO}_5$ , d. h. keine Salpetersäure gebe.

Diese Ansicht stützte ich hauptsächlich auf die Thatsachen, dass  $\text{NO}_5$  nicht darstellbar ist,  $\text{NO}_4$  mit  $\text{HO}_2$  Salpetersäurehydrat und  $\text{NO}_4$  mit metallischen Superoxyden, nach der Formel  $\text{RO}_2$  zusammengesetzt, auf directem Wege normale Nitrate liefert.

Das dem Salpetersäurehydrat zukommende so ausgezeichnete Oxydationsvermögen leitete ich von dessen Gehalt an Wasserstoffsperoxyd ab, von welchem letzteren wohl bekannt ist, dass es eine Reihe von Körpern schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt.

Da diejenige Materie, welche ich Ozon nenne, die wesentlichsten Eigenschaften gemein hat mit dem Thénard'schen oxydirten Wasser, und da überdiess das gleiche Ozon in seinem chemischen und volta'schen Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit den normalen metallischen Superoxyden zeigt, so bin ich geneigt, zu vermuthen, dass das Ozon und das gewöhnliche Wasserstoffsperoxyd die gleiche Zusammensetzung haben und die eine Verbindung vielleicht nur eine isomere Modification der andern ist. Wäre diese Hypothese richtig, so liesse sich die einfachgewässerte Salpetersäure auch als eine Verbindung der Untersalpetersäure mit Ozon ansehen. In Bezug auf die oben ausgesprochene Vermuthung will ich bemerken, dass Ozon, mit Untersalpetersäure zusammengebracht, Salpetersäurehydrat erzeugt. Von der Voraussetzung ausgehend, das erste Salpetersäurehydrat sei

=  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ , hielt ich es für möglich, dass das  $\text{HO}_2$  dieser Verbindung unter gewissen Umständen zersetzt werden könne, unter welchen auch das Wasserstoffsperoxyd oder das Ozon zerlegt wird, und vermuthete im Allgemeinen, dass in der Mehrzahl von Fällen jene Säure in chemischer Hinsicht gerade so wirken werde wie die beiden letztgenannten Substanzen.

Hat das besagte Säurehydrat in Wirklichkeit die von mir vermuthete Zusammensetzung, so ist klar, dass aus demselben immer  $\text{NO}_4$  frei werden muss, so oft ihm auf irgend eine Weise sein  $\text{HO}_2$  entzogen wird. Eine derartige Zersetzung wird sich also am leichtesten aus dem Auftreten der Untersalpetersäure abnehmen lassen. Da schon sehr geringe Mengen dieser Säure dem Salpetersäurehydrat eine gelbliche Färbung ertheilen, so kann, so oft letztere an dem besagten Hydrat wahrgenommen wird, auch auf eine theilweise Zersetzung desselben geschlossen werden. Da es aber möglich ist, dass unter gewissen Umständen eine Zersetzung des Hydrats in so schwachem Grade stattfindet, dass die frei gewordene Untersalpetersäure keine merkliche Färbung verursacht, so müssen wir zur Ermittlung kleiner Mengen von  $\text{NO}_4$  ein möglichst empfindliches Reagens anwenden. Ehe ich in die Beschreibung meiner Versuche eintrete, will ich daher mit einigen Worten des Mittels erwähnen, dessen ich mich zur Auffindung selbst der schwächsten Spuren von Untersalpetersäure bediente.

Vollkommen reines Salpetersäurehydrat, gehörig mit Wasser verdünnt, bläut den Jodkaliumkleister nicht im mindesten, falls das mit der Stärke vermischte Jodkalium vollkommen rein ist, d. h. keine Spur von jodsaurem Kali oder Kaliumsuperoxyd enthält; eine augenblickliche Bläuung des besagten Kleisters findet aber statt, wenn die verdünnte Salpetersäure auch nur die geringste Menge von Untersalpetersäure enthält.

Hält man einen Papierstreifen, mit ziemlich dünnem Jodkaliumkleister behaftet, in die Dämpfe selbst sehr concentrirter Salpetersäure, so färbt sich derselbe keineswegs augenblicklich blau, falls die Säuredämpfe völlig frei von Untersalpetersäure sind, wohl aber tritt eine plötzliche Färbung bei Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen von  $\text{NO}_4$  ein. Es kann somit der Jodkaliumkleister als das empfindlichste Erkennungsmittel der Untersalpetersäure betrachtet werden.

Hat die concentrirte Salpetersäure eine merklich starke Zersetzung erlitten, so wird, wie bereits bemerkt, diess schon an der eintretenden Färbung erkannt werden; bleibt aber das Hydrat farblos und hat dasselbe dennoch eine Zersetzung erlitten, so wird diese dadurch ermittelt, dass man einen mit dünnem Jodkaliumkleister behafteten Papierstreifen in das Gefäss einführt, welches das zu prüfende Säurehydrat enthält. Färbt sich der Kleister in der über der Flüssigkeit stehenden Luft rasch blau, so enthält diese Spuren von Untersalpetersäure und hat somit eine Zersetzung des Säurehydrats stattgefunden. Sollte die Bläuung des Kleisters unter den erwähnten Umständen nicht sofort erfolgen, so wird das Säurehydrat gehörig mit Wasser verdünnt und dann mit Jodkaliumkleister versetzt; finden sich in der Säure auch nur Spuren von  $\text{NO}_4$  vor, so wird sich das Reagens augenblicklich violett oder blau färben; tritt aber diese Reaction nicht sofort ein, so darf man schliessen, dass das Salpetersäurehydrat keine erkennbare Zersetzung erlitten hat. Da zuverlässige Resultate nur dann erhalten werden können, wenn das Jodkalium des Kleisters die oben erwähnte Beschaffenheit hat, so ist es durchaus nöthig, den bei solchen Versuchen anzuwendenden Probekleister mit reiner, stark verdünnter Schwefelsäure zu prüfen. Bleibt derselbe beim Vermischen mit der erwähnten sauren Flüssigkeit längere Zeit farblos, so kann er als taugliches Reagens angesehen werden. Noch will ich bemerken, dass alle Versuche, von denen in der Folge die Rede sein wird, mit chemisch reiner Salpetersäure von 1,48 angestellt worden.

1) Wenn ich mich nicht irre, wirkt das Sonnenlicht schwach zersetzend auf das Wasserstoffsperoxyd ein. Eine langsame Zersetzung scheint auch das Ozon unter diesen Umständen zu erleiden. Was das erste Salpetersäurehydrat betrifft, so ist sie eine für das Sonnenlicht äusserst empfindliche Materie; denn nach meinen Versuchen lassen sich schon deutliche Spuren von Untersalpetersäure wahrnehmen, nachdem starkes Sonnenlicht kaum eine halbe Minute bei gewöhnlicher Temperatur auf das Hydrat eingewirkt hat. Selbst im zerstreuten Lichte, ja sogar in der Dunkelheit, scheinen sich Spuren des ersten Hydrats zu zersetzen, was ich aus dem Umstande schliessen möchte, dass Jodkaliumkleister in der Luft, die längere Zeit über solcher Säure in zerstreutem Lichte oder in der Dunkelheit gestanden, sich etwas

rascher färbte als er es that in der Luft, die sich über frisch bereitetem, vollkommen reinem Salpetersäurehydrat befand. Diese Zersetzungsweise will ich indessen noch dahingestellt sein lassen.

2) Dass das Wasserstoffsperoxyd bei höherer Temperatur in Wasser und Sauerstoffgas zerfällt, ist eine bekannte Thatsache. Meine eigenen Versuche sowohl als diejenigen Marignac's haben gezeigt, dass auch das Ozon eine stärkere Erwärmung nicht aushalten kann, ohne sich zu zersetzen. Von der möglichst concentrirten Salpetersäure wissen wir, dass sie selbst schon bei ihrem Siedepuncte ( $86^{\circ}$ ) theilweise eine Zersetzung erleidet und dass die Dämpfe des ersten Säurehydrats noch weit unter der Rothglühhitze in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff zerfallen. Betrachten wir nun das fragliche Hydrat als  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$  und nehmen wir an, das  $\text{HO}_2$  dieser Verbindung werde durch das Licht und die Wärme in Wasser und Sauerstoff zerlegt, so wird der von beiden Agentien auf die concentrirte Salpetersäure ausgeübte Einfluss vollkommen begreiflich. \*

3) Die Versuche Thénard's haben dargethan, dass die Kohle schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasserstoffsperoxyd lebhaft zersetzt, ohne dass hierbei Kohlensäure oder Kohlenoxydgas gebildet würde. Meine Untersuchungen über das Ozon haben gezeigt, dass auch dieser Körper durch die Kohle augenblicklich zerstört wird, bei welcher Zersetzung ebenfalls keine Spur von Kohlensäure erzeugt zu werden scheint. Ueber die Einwirkung der Kohle auf das erste Salpetersäurehydrat haben meine Versuche zu folgenden Ergebnissen geführt:

a) Wurde bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  ein Stückchen frisch und stark ausgeglühter Holzkohle in eine Flasche geworfen, deren Boden mit unserem Säurehydrat bedeckt war, so wurde letzteres gelblich gefärbt und bläute die über ihm stehende Luft den dünnen Jodkaliumkleister ziemlich rasch. Wandte ich die gleich beschaffene, aber fein gepulverte Kohle unter sonst gleichbleibenden Umständen an, so war der auf das Säurehydrat von ihr ausgeübte zersetzende Einfluss so bedeutend, dass dasselbe beinahe augenblicklich tief gelb und die über ihm stehende Luft durch Dämpfe von Untersalpetersäure stark gefärbt war.

- b) Stark geglühte Kohle, aus reinem Zucker erhalten, wirkte in der Kälte wie gewöhnliche Holzkohle; je feiner zertheilt, um so mehr entband sie Untersalpetersäure.
- c) Coaks, die schon oft bei volta'schen Glühversuchen gedient hatten, entwickelten Untersalpetersäure beinahe eben so rasch als die gewöhnliche Kohle aus dem ersten Salpetersäurehydrat, vorausgesetzt, dass dieselben im fein gepulverten Zustande angewandt wurden.
- d) Thierische, aus reiner Gallerte dargestellte Kohle wirkte ebenfalls zersetzend auf die concentrirte Salpetersäure ein und natürlich auch um so lebhafter, je feiner zertheilt sie war. Indessen schien es mir, als ob unter sonst gleichen Umständen die vegetabilische Kohle wirksamer sich verhielt als die thierische.

Ob in den angeführten Fällen Kohlensäure gebildet wurde, weiss ich noch nicht mit Bestimmtheit anzugeben; nur so viel kann ich sagen, dass vorläufige Versuche mich diese Säure nicht auffinden liessen, so dass ich es für wahrscheinlich halte, dass dieselbe auch nicht einmal spurenweise unter den angeführten Umständen erzeugt werde. Auch hat es mir geschienen, als ob die zersetzende Wirkung der Kohle aufhöre, sobald letztere gänzlich von Säure durchdrungen ist. Beigefügt muss hier noch werden, dass selbst das feinste Kohlenpulver nicht das Vermögen besitzt, in der Kälte verdünntere Salpetersäure zu zerlegen.

4) Nach Thénard's Versuchen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur das Selen durch Wasserstoffsperoxyd oxydirt; ob auch das Ozon die gleiche Wirkung hervorbringt, habe ich noch nicht ermittelt; ich zweifle indessen kaum daran, dass diess der Fall ist. Das erste Salpetersäurehydrat, mit Selenpulver bei 0° in Berührung gesetzt, nimmt bald eine gelbe Färbung an und es entwickeln sich aus der Flüssigkeit allmählig Dämpfe von Untersalpetersäure, während das Selen verschwindet.

5) Wie sich Schwefel gegen das Thénard'sche Wasserstoffsperoxyd verhält, ist mir unbekannt; Ozon wirkt äusserst langsam auf die Schwefelblüthe ein, dabei Spuren von Schwefelsäure erzeugend. Das erste Salpetersäurehydrat, bei 0° mit Schwefelstücken zusammengebracht, erscheint schon nach zwölfstündiger Berührung gelblich. Diese Färbung wird um so tiefer, je länger die Berührung dauert, und es färbt sich endlich die über



der Flüssigkeit stehende Luft rothgelb. Hat die Säure hinlänglich lange mit dem Schwefel zusammen gestanden, so fällt sie aus einer Barytsalzlösung schwefelsauren Baryt. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass pulverförmiger Schwefel rascher als der unzertheilte auf das Säurehydrat einwirkt.

6) Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass auch der Phosphor schon in der Kälte vom Wasserstoffsperoxyd oxydirt wird; was das Ozon betrifft, so haben meine Versuche zur Genüge gezeigt, dass es den Phosphor selbst bei 0° rasch in Säure verwandelt. Wird ein Stück Phosphor von reiner Oberfläche bei 0° in das erste Salpetersäurehydrat gebracht, so erscheint letzteres schon nach Verfluss einer Minute merklich gelb gefärbt; nach einigen weiteren Minuten befinden sich merkliche Mengen von Untersalpetersäure in der über der Säure stehenden Luft. Gleichzeitig steigert sich auch die Temperatur der Flüssigkeit so, dass nach zehn bis zwölf Minuten der Phosphor schon geschmolzen ist, und hat diese Schmelzung einmal stattgefunden, so tritt die allerheftigste Reaction zwischen Säure und Phosphor ein. Wird das Salpetersäurehydrat mit einem aus Schnee und Kochsalz bestehenden Gemisch umgeben, so wirkt selbst unter diesen Umständen der Phosphor noch merklich zersetzend auf die Flüssigkeit ein, was man daran erkennt, dass letztere tief gelb wird.

Verdünnere Salpetersäure scheint in der Kälte sich völlig unthätig gegen den Phosphor zu verhalten. Erwähnung dürfte hier auch noch des Umstandes gethan werden, dass wie das Ozon, so auch die Salpetersäure mit dem Phosphor ein Gemisch von Phosphorsäure und phosphoriger Säure erzeugt.

7) Höchst wahrscheinlich vermag das wasserhaltige Wasserstoffsperoxyd schon in der Kälte das Jod in Jodsäure umzuwandeln; Ozon thut diess mit Hülfe des Wassers, gemäss meinen früheren und neuesten Versuchen, sehr rasch. Stellt man concentrirte Salpetersäure bei 0° mit fein zertheiltem Jod zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach röthlich, und leicht überzeugt man sich, dass unter diesen Umständen etwas Jodsäure gebildet und Untersalpetersäure ausgeschieden wird.

8) Vom Platinschwamm ist wohl bekannt, dass er das Wasserstoffsperoxyd in der Kälte zerlegt. Concentrirte Salpetersäure bei 0° und in der Dunkelheit mit frisch bereitetem Platinschwamm in Berührung gesetzt, hatte nach 24 Stunden eine schwach gelb-

liche Färbung angenommen und es besass die über der Flüssigkeit stehende Luft die Eigenschaft, dünnen in sie eingeführten Jodkaliumkleister rasch tiefblau zu färben. Auch bemerke ich, dass mit der Zeit die Färbung der Säure etwas stärker und die über ihr stehende Luft reicher an Untersalpetersäuredämpfen wird. Indessen ist im Ganzen genommen der vom Platin auf das Säurehydrat ausgeübte Zersetzungseinfluss sehr schwach. Mit Gold und Jodkalium habe ich noch keine Versuche angestellt.

9) Silber im zertheilten Zustande wirkt bekanntlich sehr stark zersetzend auf das Wasserstoffsperoxyd schon in der Kälte ein, ohne sich aber zu oxydiren, und meine eigenen Versuche wie diejenigen des Herrn Marignac haben gezeigt, dass das gleiche Metall in Pulverform durch das Ozon bei niedriger Temperatur in Superoxyd umgewandelt wird. Concentrirte Salpetersäure, bei 0° mit fein zertheiltem Silber in Berührung gesetzt, wird rasch gelb und silbernitrat-haltig.

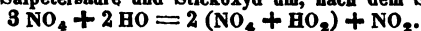
Die scheinbar so grosse Verschiedenheit, welche zwischen dem Verhalten des Wasserstoffsperoxyds, des Ozons und des Salpetersäurehydrats gegen Silber stattfindet, lässt sich meines Bedünkens un schwer begreifen. Was die durch das Silber bewerkstelligte Zersetzung des oxydirten Wassers betrifft, so hat dieselbe wahrscheinlich zwei Ursachen. Im ersten Augenblick des Zusammentreffens von Metall und Wasserstoffsperoxyd wird ersteres zum Theil oxydirt, in Folge dieser chemischen Wirkung entbindet sich Wärme, welche bedeutend genug ist, um das noch unzersetzte Superoxyd zu zerlegen. Da bei manchen Zersetzungen auch Wärme entbunden wird, wie z. B. bei denjenigen des Jodstickstoffes, so dürfte diess wohl auch bei der raschen Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds der Fall sein. Die in Folge dieser Zersetzung erzeugte Wärme könnte nun leicht diejenige Intensität haben, welche erforderlich wäre, um das anfänglich gebildete Silberoxyd ebenfalls wieder in Metall und Sauerstoff zu trennen, so dass es also das Aussehen hätte, als ob das Silber bei dem ganzen Vorgang eine völlig chemisch unthätige Rolle gespielt.

Dass das Ozon auf eine vom Wasserstoffsperoxyd so abweichende Weise gegen das Silber sich verhält, beruht wahrscheinlich auf einem ganz einfachen mechanischen Grund. Das Ozon ist durch atmosphärische Luft so stark verdünnt, dass zwi-

schen ihm und dem Silber nur eine äusserst schwache Reaction stattfinden und daher auch nicht viel Wärme je auf einmal entwickelt werden kann. Da die Temperatur des in langsamer Oxydation begriffenen Silbers nur unmerklich gesteigert wird, so kann sich auch das Metall unter solchen Umständen bis zum Maximum, d. h. bis zum Superoxyd, in einer Ozonatmosphäre oxydiren, und eben in Folge dieser geringen Wärmeentwicklung wird sich auch selbst das Ozon nicht zersetzen, welches das sich oxydierende Silber unmittelbar umgiebt. Nicht unwahrscheinlich ist es aber, dass zertheiltes Silber, in eine reine oder sehr concentrirte Ozonatmosphäre gebracht, eben dieselben Zersetzungserscheinungen verursachen würde, welche das gleiche Metall im Wasserstoffsuperoxyd veranlasst. Es würde das Silber im ersten Augenblicke oxydirt, dabei aber so viel Wärme entbunden werden, dass die umgebende Ozonatmosphäre selbst eine Zersetzung erleiden müsste, und diese Zerlegung (in Folge der damit verknüpften Wärmeentbindung) würde dann auch die des anfänglich gebildeten Silberoxyds nach sich ziehen.

Betrachten wir das erste Salpetersäurehydrat als  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ , so begreifen wir leicht die Einwirkung des Silbers auf diese Verbindung. Nach meiner Ansicht ist das Silbernitrat  $= \text{NO}_4 + \text{AgO}_2$ ; wie sich nun Silber in einer Ozonatmosphäre nach Marignac's und meinen eigenen Versuchen in Silbersuperoxyd verwandelt, so geschieht diess auch, nach meinem Dafürhalten, bei der zwischen Silber und Salpetersäurehydrat stattfindenden Berührung. Ein Aequivalent Silber wird daher zwei Atome Sauerstoff aus zwei Atomen  $\text{HO}_2$  aufnehmen und es müssen hierdurch zwei Atome Salpetersäurehydrat zerlegt, zwei Atome Wasser und zwei Atome Untersalpetersäure ausgeschieden werden. Da aber  $\text{AgO}_2$  eine Verwandtschaft zu  $\text{NO}_4$  hat, so wird sich  $\text{NO}_4 + \text{AgO}_2$  bilden und nur ein Atom Untersalpetersäure frei werden \*). In sofern sich nun das Silbernitrat nur spärlich in dem ersten Säurehydrat löst, wird auf letzteres das Silber auch nur schwach

\*) Bei Gegenwart von vielem Wasser setzt sich diese Untersalpetersäure mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd um, nach dem Schema:



Nach dieser Ansicht ginge somit das bei der Einwirkung des Silbers, Bleies u. s. w. auf gewöhnliche Salpetersäure entstehende Stickoxyd aus der zwischen Wasser und  $\text{NO}_4$  stattfindenden Reaction und nicht aus einer unmittelbaren Desoxydation der hypothetischen  $\text{NO}_4$  hervor.

zersetzend einwirken. Den vorhin beschriebenen Vorgang können wir durch folgende chemische Gleichung ausdrücken:



10) Wie Wasserstoffsperoxyd und Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur die meisten Metalle oxydiren, so auch bekanntermaassen die concentrirte Salpetersäure. Arsenpulver z. B. wird von dem ersten Salpetersäurehydrat schon bei 0° nach und nach in Arsensäure, die als weisses Pulver erscheint, verwandelt, unter Ausscheidung von Untersalpetersäure, und das genannte Metall wird auch durch das Wasserstoffsperoxyd und Ozon in die gleiche Säure übergeführt. Nach Thénard wirken Eisen und Zinn nicht merklich zersetzend auf das Wasserstoffsperoxyd ein und wohl bekannt ist es, dass die genannten Metalle gegen das erste Hydrat der Salpetersäure sich ebenfalls passiv verhalten. Wie aber Zinn und Eisen nicht vollkommen indifferent gegen oxydirtes Wasser sind, so erweisen sich dieselben auch nicht ganz wirkungslos gegen das erste Salpetersäurehydrat. Bringt man bei 0° z. B. Zinnstücke in eine Flasche, deren Boden mit Salpetersäure von 1,48 bedeckt ist, und verschliesst man hierauf das Gefäss, so wird zwar unter diesen Umständen das Metall seinen Glanz behalten, wie lange es auch mit der Säure in Berührung stehen mag; aber letztere färbt sich doch ziemlich rasch gelb und beladet sich auch die über ihr stehende Luft allmählig mit Untersalpetersäuredämpfen. Das Eisen verhält sich unter den angeführten Umständen wie das Zinn.

Das Verhalten des Bleies gegen Wasserstoffsperoxyd und Ozon zeigt eine grosse Uebereinstimmung. Ist ersteres stark mit Wasser verdünnt, so verwandelt es das Metall nach und nach in Superoxyd, gerade wie diess eine Ozonatmosphäre thut. Bringt man Bleifeile in das erste Salpetersäurehydrat, so wird dieses selbst bei 0° bald gelb und bildet sich etwas Bleinitrat. Den hierbei stattfindenden Vorgang hat man sich ganz so zu denken wie denjenigen zwischen Silber und Salpetersäure. Da ich schon anderwärts meine Ansicht über die Einwirkung der Metalle auf die Salpetersäure ausgesprochen und ich später den gleichen Gegenstand noch umständlicher zu behandeln gedenke, so will ich denselben für jetzt fallen lassen.

11) Wasserstoffsperoxyd und Ozon, bei den niedrigsten Temperaturen mit schwefliger Säure zusammengebracht, verwan-

den letztere augenblicklich in Schwefelsäurehydrat. Giesst man bei  $0^{\circ}$ , oder selbst bei noch grösserer Kälte, möglichst concentrirte Salpetersäure in eine mit schwefligsaurem Gas gefüllte Flasche, so verschwindet beim Schütteln die schweflige Säure augenblicklich, wird Untersalpetersäure frei und Schwefelsäurehydrat gebildet. Betrachtet man das Salpetersäurehydrat als  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$  und das der Schwefelsäure als  $\text{SO}_2 + \text{HO}_2$ , so beruht der unter den eben erwähnten Umständen stattfindende Vorgang einfach darauf, dass sich  $\text{SO}_2$  mit dem  $\text{HO}_2$  des Salpetersäurehydrats zu  $\text{SO}_2 + \text{HO}_2$  vereinigt und  $\text{NO}_4$  in Freiheit setzt.

12) Wasserstoffsuperoxyd und Ozon zersetzen schon bei  $0^{\circ}$  augenblicklich den Schwefelwasserstoff, und das Ozon, wenn in hinreichender Menge vorhanden, oxydirt nicht nur den Wasserstoff, sondern auch noch den Schwefel des Hydrothions, was auch das oxydirte Wasser thun möchte. Giesst man bei  $0^{\circ}$  in eine Schwefelwasserstoff haltende Flasche das erste Salpetersäurehydrat, so verschwindet beim Schütteln das fragliche Gas augenblicklich unter Entbindung von Untersalpetersäure, Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung von einigem Schwefel. Selenwasserstoff verhält sich gegen oxydirtes Wasser, Ozon und Salpetersäure unstreitig wie das Hydrothion.

13) Von den meisten basischen Oxyden, namentlich von denen, die nach der Formel  $\text{RO}$  zusammengesetzt sind und  $\text{RO}_2$  bilden können, weiss man, dass sie das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen und hierbei in Superoxyde verwandelt werden, wie z. B. diejenigen des Baryums, Strontiums, Calciums, Bleies und Mangans. Die nämlichen Oxyde zersetzen nach und nach auch das Ozon und werden hierbei ebenfalls in Superoxyde übergeführt. Wenn es nun kaum einem Zweifel unterworfen sein kann, dass die durch die erwähnten Oxyde bewerkstelligte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und Ozons bedingt wird durch die Fähigkeit und das Bestreben besagter Oxyde, noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen, so dürfte auch die zersetzende Wirkung, welche die alkalischen Salzbasen Kali und Natron auf das Wasserstoffsuperoxyd und Ozon hervorbringen, von der gleichen Ursache herrühren. Vom Kalium und Natrium werden zwei Oxyde angenommen, vom erstern  $\text{KO}$  und  $\text{KO}_2$ , vom letztern  $\text{NaO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}_3$ , und die Chemiker behaupten, dass die Superoxyde beider Metalle in Berührung mit Wasser in das erste basische Oxyd und Sauerstoff zerfal-

len. Meine Versuche haben gezeigt, dass bei der Behandlung einer reinen Kalilösung mit oxydirtem Wasser oder einer Ozonatmosphäre eine Flüssigkeit erhalten wird, die einige Reactionen zeigt, welche nur durch die Anwesenheit eines Superoxyds erklärlich sind. Wird die fragliche Flüssigkeit z. B. mit etwas Jodkalium versetzt und diesem Gemische bis zur Uebersättigung selbst noch so sehr verdünnte und chemisch reine Schwefelsäure zugefügt, so scheidet sich Jod aus. Lässt man über erhitztes Kalihydrat Sauerstoff strömen, oder glüht man dasselbe an der atmosphärischen Luft, so liefert die Auflösung dieses so behandelten Oxyds eine Flüssigkeit, die sich genau so verhält wie die mit oxydirtem Wasser oder Ozon behandelte Kalilösung. Es kann die genannte Flüssigkeit selbst aufgeköcht werden, ohne die erwähnte Eigenschaft zu verlieren. Diese Thatsache scheint zu beweisen, dass das Kaliumoxyd ein Superoxyd zu bilden vermag, welches in Wasser ohne Zersetzung löslich ist, und ich habe anderwärts die Vermuthung ausgesprochen, dass dieses Superoxyd  $KO_2$  sein dürfte.

Wird diese Folgerung als gegründet angesehen, so zersetzt das reine Kali das Wasserstoffsuperoxyd wie das Ozon unstreitig in Folge seines Bestrebens, noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen, und darf wohl angenommen werden, dass auch das Natron wie die übrigen sogenannten basischen Oxyde das Wasserstoffsuperoxyd und Ozon nicht auf eine katalytische Weise, sondern durch das Spiel gewöhnlicher Affinitätskräfte zerlegen.

Wie verhält es sich aber mit dem Silberoxyd? Letzteres zerlegt bekanntlich das Wasserstoffsuperoxyd mit grosser Energie und wird hierbei selbst reducirt, während es in einer Ozonatmosphäre in Silbersuperoxyd übergeführt wird. Letzterer Umstand scheint mir das Räthselhafte des Verhaltens des Silberoxyds zum Wasserstoffsuperoxyd aufzuhellen. Das fragliche Oxyd sucht sich bei seiner Berührung mit oxydirtem Wasser in Superoxyd umzuwandeln; in Folge dieser chemischen Action wird Wärme frei, diese wirkt dann zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein und bei diesem Zersetzungsacte entbindet sich so viel Wärme, dass sowohl das gebildete Silbersuperoxyd als auch das noch vorhandene Silberoxyd zerlegt wird.

Nach dieser Betrachtungsweise wäre somit auch die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch Silberoxyd nicht als eine

katalytische, sondern als eine gewöhnliche chemische Wirkung anzusehen. Dass das Silberoxyd durch eine Ozonatmosphäre in Superoxyd übergeführt wird, hat auch in diesem Falle, wie oben beim Silber angeführt wurde, seinen einfachen Grund in dem grossen Verdünnungszustande des Ozons und der hierdurch bedingten schwachen Wärmeentbindung. Eine concentrirte Ozonatmosphäre dürfte durch Silberoxyd gerade so zersetzt werden, wie es etwas concentrirtes oxydirtes Wasser durch das gleiche Oxyd wird.

Was nun die Wirkung der normalen basischen Oxyde auf das Salpetersäurehydrat betrifft, so lässt sich dieselbe derjenigen gleichstellen, welche die nämlichen Oxyde auf das Wasserstoffsuperoxyd ausüben, sobald wir das fragliche Hydrat als  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$  betrachten. Wird z. B. Baryumoxyd mit  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$  zusammengebracht, so nimmt ersteres aus dem  $\text{HO}_2$  der sogenannten Salpetersäure noch ein Atom Sauerstoff auf, um sich in  $\text{BaO}_2$  zu verwandeln und mit  $\text{NO}_4$  zu Barytnitrat zusammenzutreten, wobei ein Atom Wasser frei wird.  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2 + \text{BaO} = \text{NO}_4 + \text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Der ganze Vorgang bestände demnach nur in der Vertauschung eines Superoxyds mit einem andern. Hinsichtlich des Verhaltens der sogenannten Sesquioxyde zum Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und dem Salpetersäurehydrat werde ich mich bei einem andern Anlass äussern und zu zeigen suchen, dass dasselbe mit meiner Hypothese in keinem Widerspruche steht.

14) Einige metallische Superoxyde zersetzen schon bei niedriger Temperatur concentrirtes oxydirtes Wasser mit grosser Lebhaftigkeit, während dieselben unter den gleichen Umständen weder auf das Ozon noch unser Salpetersäurehydrat einen merklichen Einfluss ausüben. Beachtenswerth ist der Umstand, dass z. B. Manganprotoxyd- oder Bleioxydhydrat durch sehr verdünntes oxydirtes Wasser in Superoxyde verwandelt werden, während letztere, nach Thénard's Erfahrungen, nicht nur concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, sondern hierbei selbst auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt werden. Der Grund dieses so entgegengesetzten Verhaltens ist dermalen freilich noch schwer anzugeben; in Bezug auf das Mangansuperoxyd will ich es aber wagen, einige Vermuthungen zu äussern. Die wässrige Uebermangansäure betrachte ich aus Gründen, die anderwärts angegeben worden, als eine lockere Verbindung von zwei Atomen

**Mangansuperoxyd und drei Atomen Wasserstoffsuperoxyd, d. h. als  $2 \text{MnO}_2 + 3 \text{HO}_2$**

Von dieser Voraussetzung ausgehend, dürfen wir annehmen, dass beim Zusammenbringen von concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd und fein zertheiltem Braunstein beide Superoxyde die genannte Säure hervorzubringen sich bestreben; in Folge dieser chemischen Thätigkeit wird Wärme entbunden und hierdurch die Zersetzung des so leicht zerfallenden Wasserstoffsuperoxyds eingeleitet. Ist dieses sehr concentrirt, so wird dessen Zerlegung rasch stattfinden und deshalb eine solche Erhitzung eintreten, dass hierdurch selbst das Mangansuperoxyd etwas Sauerstoff verlieren kann. Dass Braunstein nicht merklich auf eine Ozonatmosphäre einwirkt, hat seinen Grund wohl auch wieder in dem Zustande starker Verdünnung des Ozons. Ich bin daher geneigt, zu vermuthen, dass letzteres, bei niedriger Temperatur mit möglichst fein zertheiltem Mangansuperoxyd in Berührung gesetzt, etwas Uebermangansäure bildet, und vielleicht dürfte unter denselben Umständen auch stark mit Wasser verdünntes Wasserstoffsuperoxyd ein Gleiches thun.

Was die Wirkungslosigkeit des Mangansuperoxyds gegen die Salpetersäure betrifft, so begreift sich dieselbe leicht, wenn wir letztere als  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$  ansehen. Da die Verwandtschaft des  $\text{HO}_2$  zu  $\text{NO}_4$  als ziemlich stark angenommen werden muss, so hat man sich nicht zu verwundern, dass  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{PbO}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich unthätig gegen  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$  sich verhält. Nimmt man die Wärme zu Hülfe, so vereinigt sich allerdings nach und nach das eine oder das andere der genannten metallischen Superoxyde mit  $\text{NO}_4$  zu Mangan- oder Bleinitrat und wird  $\text{HO}_2$  ausgeschieden, welches aber in Folge der höhern Temperatur im Augenblicke seiner Abtrennung in  $\text{HO}$  und  $\text{O}$  zerfällt.

Anders ist der Vorgang, wenn man ein Superoxyd auf  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$  einwirken lässt, das zu  $\text{NO}_4$  eine so grosse Verwandtschaft hat, um sich schon in der Kälte mit der Untersalpetersäure des Salpetersäurehydrats vereinigen zu können; in einem solchen Falle wird das  $\text{HO}_2$  des letztern ausgeschieden, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

15) Es ist bekannt, dass Säuren, die keine Neigung haben, noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen, ein Verhalten gegen das Wasserstoffsuperoxyd zeigen, genau entgegengesetzt demjenigen:



der basischen Oxyde zu der gleichen Verbindung. Die Säuren, sagt man, schützen eher das oxydirte Wasser vor Zersetzung, als dass sie dasselbe zerlegen. Man hat versucht, diese Wirkung der Säuren aus der elektro-chemischen Beschaffenheit der letztern abzuleiten. Als besonders kräftig schützende Materien dieser Art gelten die Hydrate der Schwefelsäure und Salpetersäure. Nehmen wir letztere für Verbindungen von  $\text{SO}_2 + \text{HO}_2$  und  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ , so begreift sich sehr leicht, warum sie auf  $\text{HO}_2$  nicht den zersetzenden Einfluss ausüben, welcher den basischen Oxyden zukommt.

Jene Hydrate enthalten das Maximum von Sauerstoff, das sie aufzunehmen im Stande sind, und deshalb können sie keine chemische Anziehung mehr gegen den Sauerstoff des Wasserstoff-superoxyds ausüben. Möglich ist es aber wohl, dass es Verbindungen giebt von  $\text{SO}_2 + \text{XHO}_2$  oder  $\text{NO}_4 + \text{XHO}_2$ , von denen jedoch die ersten Hydrate der Schwefelsäure und Salpetersäure die stabilsten, also auch die am schwierigsten zersetzbaren sind. Nehmen wir solche Verbindungen an, so wird es begreiflich, weshalb oxydirtes Wasser, mit Schwefelsäure vermischt, weniger leicht zerlegt wird als reines Superoxyd, ohne dass wir nöthig haben, voranzusetzen, dass die fraglichen Säuren einen besondern elektro-chemischen Einfluss auf jene Verbindung ausüben.

16) Vom Wasserstoffsuperoxyd ist bekannt, dass es auf eine grosse Menge organischer Substanzen oxydirend einwirkt und namentlich auch die organischen Farbstoffe, Indigo z. B., zerstört. Vom Ozon haben meine neuern Versuche dargethan, dass es schon in der Kälte von den meisten pflanzlichen und thierischen Materien vernichtet wird und namentlich auch in einem ausgezeichneten Grade bleichende Eigenschaften besitzt. Was das Salpetersäurehydrat betrifft, so ist zur Genüge bekannt, dass mit wenigen Ausnahmen alle organischen Stoffe dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen und es den Indigo augenblicklich zerstört. Bei der Geneigtheit, mit welcher ein Theil des Sauerstoffes, enthalten im Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon, aus seiner Verbindung sich losreisst und auf oxydirbare Materien wirkt, begreifen wir leicht das so ausgezeichnete Oxydationsvermögen, welches die Salpetersäure in Beziehung auf organische Materien äussert, wenn wir sie als eine Verbindung von Untersalpetersäure und

Wasserstoff betrachten und von diesem letzteren jenes Vermögen ableiten.

Besonders interessant dürfte ein genaues Studium der Zersetzungsproducte werden, welche bei der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds, des Ozons und der Salpetersäure auf Weingeist auftreten. Die Ergebnisse einiger vorläufigen Versuche, die ich über diesen Gegenstand angestellt habe, scheinen dahin zu deuten, dass unter den erwähnten Umständen eine merkwürdige Verbindung sich bildet, aus ölbildendem Gas und Wasserstoffsperoxyd zusammengesetzt, welche auch bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes, bewerkstelligt in atmosphärischer Luft, zum Vorschein kommt.

Vergleichen wir nun die gesammten Zersetzungsverhältnisse des Wasserstoffsperoxyds und des Ozons mit denjenigen des ersten Salpetersäurehydrats, so können wir wohl kaum umhin, zwischen denselben eine grosse Aehnlichkeit zu bemerken. Mir wenigstens scheint dieselbe so auffallend zu sein, dass die Vermuthung, gemäss welcher das besagte Säurehydrat  $\text{HO}_2$  als Bestandtheil enthält und diesem vorzugsweise sein so ausgezeichnetes Oxydationsvermögen verdankt, gleichsam von selbst sich aufdringt.

Berücksichtigen wir überdiess noch den wichtigen Umstand, dass  $\text{NO}_3$  nicht isolirbar und somit eine rein hypothetische Verbindung ist,  $\text{NO}_4$  und  $\text{HO}_2$  dagegen für sich zu existiren vermögen und direct zu Salpetersäurehydrat zusammentreten können, so dürften wir es noch viel wahrscheinlicher finden, dass besagtes Säurehydrat  $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ , nicht aber  $\text{NO}_3 + \text{HO}$ , viel weniger  $\text{NO}_3 + \text{H}$  sei.

Basel, im December 1845.

## XXV.

## Ueber das Verhalten des wässerigen Broms und Chlors zur Untersalpetersäure.

Von

*C. F. Schönbein.*

Es ist eine bekannte Thatsache, dass wässerige concentrirte Brom- oder Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure nicht zusammen bestehen kann, und wird allgemein angenommen, dass unter den erwähnten Umständen Brom und Chlor nebst Untersalpetersäure entbunden und Wasser gebildet werde. Man sollte daher nicht vermuthen dürfen, dass Brom oder Chlor, mit Wasser und Untersalpetersäure zusammengebracht, in Brom- oder Chlorwasserstoffsäure übergeführt, die Untersalpetersäure in Salpetersäure verwandelt und das Wasser zersetzt werde, und doch scheint diess unter gegebenen Umständen zu geschehen, wie folgende Thatsachen zeigen.

1) Löst man so viel Brom in Wasser auf, dass letzteres stark braungelb gefärbt erscheint, und leitet man in diese Flüssigkeit Dämpfe von Untersalpetersäure, so entfärbt sich das Bromwasser nach Maassgabe des Zutrittes der erwähnten Dämpfe und tritt bald ein Zeitpunct ein, wo die Flüssigkeit völlig farblos wird: Das so entfärbte Bromwasser hat nun allen Geruch nach Brom und Untersalpetersäure gänzlich verloren; auch besitzt es nicht mehr das Vermögen, durch Indigolösung gebläutes Wasser augenblicklich zu entfärben. Wird dem entfärbten Bromwasser wässeriges Chlor zugefügt, so nimmt es wieder seine braungelbe Färbung an, und auch Bleisuperoxyd scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie das Chlor, Brom aus jener Flüssigkeit ab unter Bildung von salpetersaurem Blei.

Hat man die rechte Menge von Untersalpetersäure dem Bromwasser beigefügt, so lassen sich in der Flüssigkeit nicht die geringsten Spuren weder von ungebundenem Brom, noch von freier Untersalpetersäure nachweisen. Ich brauche kaum ausdrücklich zu bemerken, dass Bromwasser ebenfalls entfärbt wird dadurch, dass man demselben untersalpetersäurehaltige Salpetersäure beimischt. Aus den angeführten Thatsachen scheint demnach zu folgen, dass bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von

vielm Wasser das Brom in Bromwasserstoffsäure, die Untersalpetersäure in Salpetersäure umgewandelt werde, welchen Vorgang die heutige Theorie durch die Annahme erklären muss, dass unter den erwähnten Umständen das Wasser sich zersetzt, dessen Wasserstoff mit dem Brom, der Sauerstoff mit der Untersalpetersäure zusammentretend. Wie man sich den gleichen Vorgang denken müsste nach der Hypothese, gemäss welcher das Brom ein Superoxyd ist, brauche ich nicht auseinander zu setzen.

2) Chlorwasser, behandelt wie unter §. 1 angegeben, verliert seine gelbe Färbung, seine Bleichkraft, seinen Geruch u. s. w. und verhält sich wie ein Gemisch von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Hieraus erhellt, dass das Chlorwasser zur Untersalpetersäure sich gerade so verhält wie das wässerige Brom.

3) Bedeckt man den Boden einer Flasche mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure und stellt man das Gefäss in ein Kältegemisch von Eis und Kochsalz, so wird selbst bei dieser niedrigen Temperatur hinzugelassenes salzsaures Gas die Salpetersäure beinahe augenblicklich zersetzen, was man daran sieht, dass letztere beim Schütteln sofort gelbroth sich färbt und einen starken Geruch sowohl nach Chlor als nach Untersalpetersäure entwickelt. Giesst man, nachdem dieser Zustand eingetreten, eine hinreichende Menge Wasser in die Flasche, das Ganze einige Mal schüttelnd, so verschwindet Untersalpetersäure und Chlor und die Flüssigkeit verhält sich nun wieder wie ein Gemenge von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Hieraus ersieht man, dass schon in der Kälte Salpetersäure und Salzsäure sich gegenseitig zersetzen unter Bildung von Untersalpetersäure und Wasser und Ausscheidung von Chlor, dass umgekehrt aber auch dieses Chlor und diese Untersalpetersäure das Wasser wieder zersetzen (nach der heutigen Theorie) unter Wiederbildung von Salzsäure und Salpetersäure. Ob der eine oder andere Vorgang stattfindet, hängt allein von dem Mehr oder Minder des vorhandenen Wassers ab, woraus folgt, dass bei einem bestimmten Verdünnungsgrade Salzsäure und Salpetersäure neben einander bestehen können, ohne sich zu zersetzen. Auch ist es höchst wahrscheinlich, dass dieser Verdünnungsgrad mit der Temperatur sich verändert und zwar so, dass, je höher die Temperatur, um so wasserhaltiger die Säuren sein müssen, wenn sie sich nicht gegenseitig zerlegen sollen. Es

wäre vielleicht eine verdienstliche Arbeit, diese Verhältnisse durch genaue Versuche näher zu bestimmen.

Basel, den 20. Jan. 1846.

## XXVI.

### Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Pikrotoxins und die Analyse stickstoffhaltiger Körper im Allgemeinen.

Von

**O. L. Erdmann** u. **B. F. Marchand.**

Die Zusammensetzung des Pikrotoxins ist von O p p e r m a n n zuerst untersucht worden, welcher darin keinen Stickstoff fand \*). „Das Gas,“ sagt er, „welches durch Verbrennen dieses Körpers mit Kupferoxyd entstand, wurde von Kali *ohne Rückstand* absorbiert.“ Pelletier und Boullay \*\*) bestätigten, dass die Verbindung keinen Stickstoff enthalte, und eben so suchte Regnault vergeblich nach diesem Bestandtheile darin \*\*\*).

Seitdem hat Hr. Francis die Zusammensetzung des Pikrotoxins untersucht und einen Stickstoffgehalt aufgefunden, dessen Menge in zwei Versuchen geschwankt hat zwischen 0,75 Proc. und 1,30 Proc. †).

Bis auf diesen Stickstoffgehalt stimmen die Analysen von Pelletier, Boullay, Regnault und Francis wohl überein. O p p e r m a n n fand gegen diese letzten mehr als ein Procent Kohlenstoff zu viel.

Die Analysen gaben nämlich:

|     | O p p e r -<br>m a n n. | P e l l e t i e r<br>u. B o u l l a y. | R e g n a u l t. | F r a n c i s. |
|-----|-------------------------|--|------------------|----------------|
| C = | 61,5                    | 60,9                                   | 60,3             | 60,26          |
| H = | 6,2                     | 6,0                                    | 5,7              | 5,70           |
| O = | 32,3                    | 33,1                                   | 34,0             | 32,74          |
| N = | —                       | —                                      | —                | 1,30 0,75.     |

\*) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIII. S. 446.

\*\*) Annalen der Pharmacie, Bd. X. S. 192.

\*\*\*) Dies. Journ. Bd. XVI. S. 289.

†) Liebig, die organ. Chem. in ihrer Anw. auf Phys. u. Path. 181. 335.

Die Frage über den Stickstoffgehalt des Pikrotoxins ist aus mehr als einem Grunde nicht ohne Wichtigkeit. Liebig hat die narcotischen Eigenschaften der Pflanzenstoffe mit ihrem geringen Stickstoffgehalte in Beziehung zu bringen gesucht, a. a. O.

Gegen diese Vorstellung sprechen jedoch einige Thatsachen. Mulder fand keinen Stickstoff im Antiarin \*), und doch übt diess so entsetzliche Wirkungen auf den Organismus aus; eben so wirkt das Pikrotoxin narcotisch; ist letzteres in der That stickstoffhaltig, so haben wir gegen das oben angedeutete Gesetz eine Ausnahme weniger.

Wir unterwarfen das Pikrotoxin einer sorgfältigen Prüfung auf den Stickstoffgehalt, um dadurch die Schärfe der Methode zu prüfen, deren wir uns seit mehreren Jahren bei unseren Untersuchungen bedienen.

Zunächst wandten wir die qualitative Methode an, welche von Lassaigne empfohlen ist und sich durch Empfindlichkeit und Sicherheit vor allen andern auszeichnet. Wir prüften dieselbe auf ihre Genauigkeit durch Untersuchung sehr stark ausgebrannter, aus ausgelaugtem Holze bereiteter Faulbaumkohle. Diese wurde mit Kalium geglüht, die Masse mit Wasser und mit Salzsäure behandelt, filtrirt und mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Oxyd versetzt. Es erfolgte zwar kein blauer Niederschlag, aber die Flüssigkeit nahm eine schwach bläuliche Färbung an und am andern Tage hatte sich ein feines blaues Pulver auf dem Boden des Glases abgesetzt; die Flüssigkeit war farblos geworden. Die Probe ist also empfindlich genug, um selbst einen nur in Spuren auftretenden Stickstoffgehalt nachzuweisen.

Als wir das Pikrotoxin auf dieselbe Weise behandelten, so erhielten wir bei drei verschiedenen Präparaten keine Reaction auf Stickstoff, selbst wenn wir sehr bedeutende Mengen der Verbindung der Untersuchung unterwarfen.

Ein Stickstoffgehalt von mehr als 0,5 Proc. konnte bei dieser Reaction nicht übersehen werden, möglich also, dass Francis eine nicht ganz reine Verbindung untersucht hat, möglich aber auch, dass das von ihm eingeschlagene analytische Verfahren einen Irrthum hervorgerufen.

---

\*) Dies. Journ. XV. 426.

Wir haben vor acht Jahren eine Methode beschrieben \*), den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, welche wesentlich mit der Dumas'schen Methode übereinkommt; seitdem haben wir diese Methode stets angewandt und durchaus keine Ursache finden können, sie zu verlassen und gegen eine andere zu vertauschen. Man hat diese Methode in Vergleich mit der Varrentrapp-Will'schen eine nicht ganz genaue genannt, ein Vorwurf, in den wir nicht einstimmen können.

Wenn wir die Zahlen vergleichen, welche für den Stickstoffgehalt von Varrentrapp und Will nach ihrer Methode in den von ihnen untersuchten Verbindungen aufgefunden worden sind, mit den Resultaten anderer, gut ausgeführter Analysen, so können wir keine so grossen Differenzen finden, um die eine oder die andere Methode als genauer zu bezeichnen.

Folgende Uebersicht wird diess zeigen \*\*):

|              |                  |       | W. u. V. | Formel. |
|--------------|------------------|-------|----------|---------|
| Harnstoff:   | Prout            | 46,66 | 46,79    | 46,76   |
|              | Wöhler u. Liebig | 46,73 |          |         |
| Harnsäure:   | Wöhler u. Liebig | 33,36 | 33,18    | 33,37   |
| Taurin:      | Dumas *          | 11,19 | 11,00    | 11,27   |
|              | Demarcay *       | 11,29 |          |         |
| Oxamid:      | Dumas *          | 31,90 | 31,70    | 31,80   |
|              |                  | 31,80 |          |         |
| Caffein:     | Liebig u. Pfaff  | 28,78 | 28,9     | 28,83   |
|              | Jobst            | 29,01 |          |         |
|              | Mulder           | 28,53 |          |         |
| Asparagin:   | Liebig           | 21,17 | 21,27    | 21,27   |
|              | Marchand *       | 21,30 |          |         |
| Melamin:     | Liebig           | 66,6  | 66,20    |         |
| Hippursäure: | Liebig           | 7,8   | 7,78     | 7,82    |
|              | Mitscherlich     | 7,9   |          |         |
|              | Dumas *          | 7,7   |          |         |
|              | Erdmann u. Md. * | 7,9   |          |         |
| Amygdalin:   | Liebig u. Wöhler | 3,0   | 3,0      | 3,06    |

\*) Dies. Journ. XIV. 206.

\*\*\*) Die mit \* bezeichneten Zahlen sind nach der von uns angewandten Methode aufgefunden worden. Die Zahlen von Will und Varrentrapp sind ihrer Abhandlung, d. Journ. Bd. XXIV. 303, entnommen.

|           |                   |      | W. u. V. | Formel. |
|-----------|-------------------|------|----------|---------|
| Narcotin: | Regnault *        | 3,4  | 3,7      |         |
| Piperin:  | Liebig            | 4,1  | 4,6      |         |
|           | Pelletier         | 4,5  |          |         |
|           | Regnault *        | 4,9  |          |         |
| Brucin:   | Regnault *        | 7,0  | 6,6—7,2  |         |
| Senfö:    | Dum. u. Pelouze * | 14,4 | 14,3     | 14,12   |
| Isatin:   | Erdmann *         | 9,4  | 9,3      | 9,6.    |

Wir glauben, dass diese Uebersicht hinsichtlich der Genauigkeit, die möglicher Weise durch die eine oder die andere Methode erhalten werden kann, für keine entschiedene Vorzüge zeigt. Wir wandten nun das Pikrotoxin an, um nach unserm Verfahren zu untersuchen, ob wir Stickstoff in demselben quantitativ auffinden könnten, obwohl die qualitative Prüfung nichts ergeben hatte. Fanden wir Stickstoff, so konnte derselbe aus einem wirklichen Stickstoffgehalte der Substanz herrühren und die angewandte qualitative Methode war unbrauchbar, oder es konnte durch unser Verfahren ein Fehler herbeigeführt werden und dann war dieses unbrauchbar. Glücklicher Weise wurden wir dieser Prüfung überhoben.

Wir wandten jedesmal 1 Grm. des trocknen Pikrotoxins an; enthielt dasselbe 0,5 Proc. Stickstoff, so mussten wir also erhalten: 5 Milligrm. Stickstoff. Diese nehmen bei 10° und dem gewöhnlichen Barometerstande ungefähr ein Volumen von 4 Cubikcentimetern ein.

Bei zwei Verbrennungen, welche wir mit der grössten Sorgfalt ausführten, wobei wir die Verbrennungsröhre sehr häufig auspumpten, während wir eine grosse Menge Kohlensäure aus saurem kohlen-saurem Natron entwickelten, erhielten wir aus je einem Gramm Pikrotoxin einmal etwa 0,5 Cb.C. und 0,7 Cb.C. von Kali nicht absorbirbares Gas. Dabei hatten wir die Vorsicht angewandt, das Kali vor dem Einfüllen in die Messröhre zu erhitzen und auf diese Weise die von demselben absorbirte Luft herauszuschaffen.

Der Stickstoffgehalt des Pikrotoxins würde darnach noch nicht  $\frac{1}{10}$  Procent betragen.

Bei zwei andern Verbrennungen erhielten wir aus je einem Gramm der Substanz etwa 4—5 Cb.C. Gas. Die Verbrennung



war etwas schneller beendet worden als die übrigen. Als wir das Gas genauer untersuchten, fanden wir es aus *brennbaren* Gasen bestehend, so dass das unabsorbirte Gas nicht Stickstoff war.

Dieser Umstand verdient besondere Aufmerksamkeit und wir können die Meinung nicht unterdrücken, dass durch diese, hier sichtbar werdenden unvollkommenen Verbrennungen zuweilen ein Fehler in den Stickstoffbestimmungen sich einschleichen, aber auch wohl ein solcher zuweilen bei den Kohlenstoffbestimmungen stattfinden kann.

Die kleinen Kohlenstoffverluste, welche in den besten Analysen zuweilen bemerkt werden, sind sicherlich nicht immer auf Rückstand von unverbrannter Kohle zu schieben, vorzüglich nicht bei Anwendung von freiem Sauerstoffgase, sondern namentlich auf Entweichen nicht verbrannten Kohlenwasserstoffgases.

Durch diese der entweichenden Kohlensäure in Spuren beigemischten Kohlenwasserstoffgase wird das Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre nicht sichtbar reducirt; wenn indessen das erste Sechstel der Röhre mit durch die Hitze etwas angelauten Kupferdrehspänen angefüllt ist, so sieht man diese zuweilen während der Verbrennung sehr blank werden, ein Zeichen, dass eine reducirende Gasart entweicht.

Bei schwer verbrennlichen Substanzen, Fettarten u. dgl. m., ist es daher sehr zweckmässig, wie wir schon früher angeführt haben, die Röhren zum grossen Theil mit Kupferdrehspänen anzu- füllen, die dann in der Röhre selbst oxydirt werden.

Für die Bestimmung des Stickstoffes haben wir noch einige Bemerkungen hinzuzufügen. Die Anwendung des sauren kohlen- sauren Natrons ist der des kohlen- sauren Bleioxyds vielleicht vor- zuziehen, da das letztere Salz immer etwas Essigsäure enthalten kann, deren Zersetzungsproducte möglicher Weise zu einem klei- nen Theile aufgefangen werden können, ohne oxydirt worden zu sein. Das saure kohlen- saure Natron entwickelt reine Kohlensäure und diese mit grösserer Leichtig- keit. Ein Uebelstand bei der Anwendung desselben ist die grosse Menge des darin enthaltenen Wassers. Die Menge der Kohlensäure aus gleichen, lose aufge- schütteten Volumen Bleiweiss und saurem kohlen- saurem Natron sind übrigens fast gleich.

Ein Ueberschuss von Stickstoffgas kann beim Auffangen des

Gases über Kali und Quecksilber dadurch erhalten werden, dass die Luft aus diesen beiden Flüssigkeiten durch die Kohlensäure verdrängt wird. Wir haben uns überzeugt, dass ganz reine Kohlensäure, über Quecksilber und Kali aufgesammelt, endlich einen Gasrückstand lässt, der nicht mehr absorbiert wird. Bei einer Glocke von 400 Cb.C. Inhalt, in der 100 Cb.C. Kalilauge sich befanden und 300 Cb.C. Quecksilber, waren nach einiger Zeit durch einen starken Strom *ganz reiner* Kohlensäure 3—4 Cb.C. Luft entwickelt worden. Die an dem Glase anhängenden Luftblasen waren vorher sorgfältig entfernt worden. Als das Kali und das Quecksilber heiss angewandt worden waren, wurde durch eine etwa gleiche Quantität Kohlensäure nur ein Volumen von etwa 1 Cb.C. Luft ausgetrieben. Bei kleinen Mengen aufzufangenden Stickstoffes wird daher die Erhitzung der Kalilauge oder ihre frische Bereitung anzuwenden sein.

Wir fügen dem Vorstehenden einige Bemerkungen hinzu über die Verbrennung stickstoffhaltiger Körper im Sauerstoffstrome zum Behufe der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, welche bisweilen einige Schwierigkeiten darbietet. Namentlich gilt diess von der Verbrennung salpetersäurehaltiger oder überhaupt durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen erhaltener stickstoffhaltiger Verbindungen, Pikrinsalpetersäure und ähnlicher Körper. Es geschieht hier sehr leicht, dass sich salpetrige Säure bildet und mit der Kohlensäure in den Kaliapparat übergeht, wobei die Kalilauge sogleich eine gelbe Färbung annimmt. Legt man metallisches Kupfer vor, so wird dieses, wenn nicht besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, schon bei dem Ausglühen der Röhre und vor dem Beginne der Verbrennung oberflächlich oxydirt und erfüllt dann seinen Zweck nicht vollständig. Dieser Uebelstand wird indessen vermieden, wenn man sich des folgenden Verfahrens bedient, bei dessen Angabe wir uns auf die früher gegebene Beschreibung des von uns angewandten modificirten Hess'schen Apparates beziehen \*). Mit den sich von selbst ergebenden kleinen Abänderungen kann es auch eben so gut bei der Verbrennung im Kohlenfeuer angewandt werden.

\*) *Mes. Journ.* Bd. XXVII. S. 129.



Die etwa 30—32 Zoll lange Verbrennungsröhre wird im vordern Theile auf eine Länge von etwa 5 Zoll mit blanken Kupferspänen (*b*) angefüllt, welche aus feinem Blech auf der Drehbank dargestellt, geglüht und nachher im Wasserstoffstrome reducirt worden sind. Hinter diese Schicht legt man eine nur etwa  $\frac{3}{4}$  Zoll lange Schicht von feinertheiltem, durch Reduction von Kupferoxyd erhaltenem Kupfer (*c*), darauf das Kupferoxyd (*d*) und hinter dieses abermals eine etwa 3 Zoll lange Schicht von Kupferspänen oder reducirtem Kupfer, das keine vollkommen metallische Oberfläche zu haben braucht. Man bedient sich dazu mit Vortheil des bereits bei andern Analysen zur Füllung des vordern Theiles der Röhre benutzten Kupfers.

Das Ende *f* der gefüllten und über die Lampe gebrachten Röhre verbindet man mit der Gasometerröhre und lässt einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft hindurchgehen, während man zuerst nur die Stelle *e* durch einige untergestellte Flammen erhitzt, bis die Kupferspäne glühen, wobei sie den Sauerstoff der Luft vollständig absorbiren. Erst nachdem sich die Röhre auf diese Weise mit reinem Stickgas angefüllt hat, erhitzt man allmählig die ganze Länge der Röhre und glüht somit das Kupferoxyd mit dem vorliegenden metallischen Kupfer in einem Stickstoffstrome aus, wobei das Metall seinen vollen Glanz behält.

Wenn das Ausglühen der Röhre erfolgt ist, löscht man die Lampen, von vorn anfangend, aus und erhält nur das Kupfer in *e* noch so lange im Glühen, bis das in *b* und *c* befindliche ziemlich abgekühlt ist.

Nach dem Erkalten der Röhre entfernt man das theilweise verbrannte Kupfer (*e*), füllt die zu verbrennende Substanz mittelst eines langhalsigen Kölbchens in die Röhre ein, mischt dieselbe mit dem Oxyde und füllt ausgeglühtes Kupferoxyd aus einem in die Verbrennungsröhre hineinpassenden Rohre wie gewöhnlich nach.

Soll die Verbrennung beginnen, so bringt man, nachdem der Gasstrom in Gang gesetzt worden ist, zuerst die Stellen *c* und *d*, so weit letztere noch keine Mischung enthält, zum Glühen. Der Gasstrom, welcher anfangs nur aus der vom Ausglühen der Röhre

in dem Reinigungsapparate zurückgebliebenen atmosphärischen Luft besteht, wird durch das glühende feinzetheilte Kupfer vollständig seines Sauerstoffes beraubt. Erst wenn das vorliegende Kupfer (*b*) sich in einer Stickstoffatmosphäre befindet, bringt man dasselbe zum Glühen, worauf man zuletzt die Verbrennung beginnen lässt, in deren ganzem Verlaufe das Kupfer natürlich vollständig gegen Verbrennung gesichert ist. Erst nach vollendeter Verbrennung, wenn freier Sauerstoff bis zum vorgelegten Kupfer gelangen kann, sieht man den hintersten Theil desselben sich entzünden, worauf der Sauerstoffstrom unterbrochen und ein Strom atmosphärischer Luft durch die Röhre geleitet wird, während man zugleich die Lampen entfernt. Nach dem Erkalten der Röhre findet man den grössten Theil des Kupfers noch unverbrannt.

---

## XXVII.

### Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in den organischen Körpern.

Von

*Melsens.*

(*Compt. rend. Tom. XX. p. 1437.*)

Das kohlen saure Bleioxyd, welches man ehemals anwandte, ist durch doppelt-kohlen saures Natron ersetzt worden.

Man muss diesen Körper selbst bereiten, oder sich wenigstens überzeugen, dass dasselbe bei einer im leeren Raume gemachten Verbrennung kein durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas entlässt.

Der zu analysirende Körper muss mit der äussersten Sorgfalt zerrieben und mit durch Zersetzung salpetersauren Kupferoxyds gewonnenem Kupferoxyd gemischt werden.

Die Zerlegung des salpetersauren Kupferoxyds ist in einer sehr niedrigen Temperatur auszuführen; wenn man sich davon eine gewisse Menge verschafft hat, hat man dasselbe nach Art einer Verbrennung im luftleeren Raume zu behandeln und sich so zu überzeugen, dass es kein durch Kali nicht absorbirbares

Gas gibt, welches von einer Zersetzung von Subnitrat, womit das Oxyd verunreinigt sein könnte, herrühren würde.

Wenn ich eine Reihe von Bestimmungen mache, bereite ich mir alle nöthigen Stoffe: durch Wasserstoff reducirtes metallisches Kupfer, grobes Oxyd durch Rösten von Spänen, feines Oxyd durch Zersetzung des Nitrats, Natronbicarbonat. Ich mache eine Scheinverbrennung mit diesen Körpern, entweder in der vollständigen Leere oder indem ich 0,300—0,400 Grm. krystallisirten Zucker in die Verbrennungsröhre bringe. Mit gut bereiteten Stoffen erhält man  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Cubikcentimeter nicht durch Kalilauge absorbirtes Gas. In den meisten Fällen kann diese Fehlerquelle vernachlässigt werden. Man erhält stets 3 oder 4 Zehnthelle eines Cubikcentimeters Gas, welches von Kalilauge nicht absorbirt wird, durch die Verbrennung im leeren Raume, selbst wenn man die Vorsicht gebraucht, den mit Kohlensäure gefüllten Apparat mehrmals auszupumpen und lange Zeit Kohlensäure hindurchgehen zu lassen, ehe man es in dem Kaliapparate auffängt.

In den wenigen Beispielen, welche ich hier anführe, wurden diese vorläufigen Versuche stets ausgeführt.

Die Sägespäne des Holzes zum Beispiel zeigen, wie weit bei verschiedenen Operationen mit einem und demselben Stoffe die Differenzen gehen können, wenn man ihnen nicht zuvorkommt.

1,063 Grm. Sägespäne wurden innig mit Kupferoxyd, welches durch Glühen von Kupferspänen erhalten war, gemischt. Diess Oxyd wurde vor seiner Vermischung mit den Holzspänen fein gepulvert; die Analyse giebt 0,28 Stickstoff.

Das Kupfernitrat darf nicht in einer zu hohen Temperatur zerlegt werden; folgendes Beispiel wird den Unterschied beweisen, welcher in diesem Falle erhalten wird:

1,260 Grm. einer andern Sorte Sägespäne gaben, mit feinem Kupferoxyd gemischt, 0,94 Stickstoff.

1,024 derselben Sägespäne, mit demselben Kupferoxyd, welches aber vorher so weit erhitzt war, dass es ein wenig cohärent wurde, gaben 0,53 Stickstoff. Diese Resultate dürfen nur als annähernd betrachtet werden.

Man sieht aus diesen beiden Beispielen, welchen ich noch viele andere hinzufügen könnte, dass, wenn man etwa nach einer dieser beiden Methoden die Kraft einer Fütterung bestimmt hätte, die Resultate so sehr abweichen würden, dass der Ackerbau in

Zweifel bliebe, da doch die Bestimmung des Stickstoffes in den Futterarten eine industrielle Operation geworden ist, denn nur durch den Stickstoffgehalt kann man die Kraft derselben schätzen. Die Agricultur hat das Recht, von den Chemikern eine genaue Methode zu fordern.

Ist der Stickstoff in den eiweisshaltigen Stoffen zu bestimmen, so findet man ebenfalls wesentliche Abweichungen in mit demselben Körper ausgeführten Operationen, je nachdem dieselben mit mehr oder weniger Sorgfalt angestellt sind. Ich nehme das Fibrin als Beispiel.

Die Mittel der von Scheerer ausgeführten Analysen geben 15,8 Proc. Stickstoff (nach dem Verfahren von Will und Varentrapp).

Nach Mulder ist dieser Gehalt 15,7 Proc. (Verfahren von Gay-Lussac).

Dumas und Cahours haben im Mittel 16,6, im Maximum 17 Proc. gefunden.

Indem ich die Vorsicht gebrauchte, sehr innige Mischungen anzuwenden, indem ich mich überzeugte, dass der Ueberschuss von Gas, welchen mir meine Analysen gaben, nicht von irgend einem der angewandten Reagentien herrühren konnte, wobei ich zuletzt die eudiometrische Analyse mit dem erhaltenen Stickstoff vornahm, gab mir das Mittel meiner Analysen 17,7 Proc. Stickstoff.

Ich wende Röhren von 1,10 bis 1,25 M. zur Bestimmung des Stickstoffes an. Die Stoffe sind darin in folgender Weise angeordnet: Kohlensaures Natron, ungefähr 10 Centimeter; gröberes Oxyd, 20 Centimeter; der mit feinem Kupferoxyd (aus dem Nitrat dargestellt) zerriebene, dann mit gröberem Oxyd verdünnte Stoff, 30 Centimeter; metallisches Kupfer, 20 Centimeter. Man häuft und drückt das Ganze durch Schütteln der Röhre zusammen.

Der Theil der Röhre, welcher das Oxyd und die zu verbrennende Substanz enthält, wird in der höchsten Hitze erhalten, welche die Röhren ertragen können; der Theil mit dem metallischen Kupfer wird zum dunklen Rothglühen gebracht. Diese letztere Vorsicht schien mir völlig der Bildung von Stickstoffoxyd vorzubeugen.

Der Cohäsionszustand der eiweissartigen Stoffe trägt ohne Zweifel mit zu der Art des Verlaufs der Verbrennung in der Kohlensäureatmosphäre, welche den Apparat erfüllt, bei.

Ich führe noch ein Beispiel an:

Nach Mulder giebt der in siedendem Wasser unlösliche Theil des Fibrins 14,8 Proc. Stickstoff.

Nach Dumas und Cahours erhebt sich die Menge desselben auf ungefähr 16,0 Proc.

Meine Zahlen weichen völlig von diesen ab. Ich finde als Mittel von 9 Analysen, welche von zwei Zubereitungen herrühren, 19,5 Proc. Stickstoff.

Jedoch muss ich hinzufügen, dass die Erscheinungen, welche sich beim Sieden des Fibrins mit Wasser zeigen, ein gründlicheres Studium verdienen, als ich ihnen widmen konnte.

Andere eiweissartige Stoffe haben mir Resultate gegeben, welche merklich von den jetzt angenommenen abweichen.

Ich habe Versuche mit der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Stoffe durch andere Verbrennungsmittel gemacht; sie sollen später berichtet werden.

Wenn unter den Vorsichtsmaassregeln, welche ich angebe, einige übertrieben scheinen, so werden mir die Experimentatoren doch Recht geben.

Dumas hat mich veranlasst, diese so wichtige Frage der Stickstoffbestimmungen, sowohl in Bezug auf die Producte der Oekonomie, als auch auf die Stoffe, deren sich die Agricultur als Dünger bedient, gründlich zu wiederholen.

---

## XXVIII.

### Ueber das Atomgewicht des Chlors.

Von

**Ch. Gerhardt.**

(*Compt. rend. T. XXI. p. 1280.*)

Das Aequivalent des Chlors ist nach und nach durch Berzelius, Marignac und Pelouze bestimmt worden und hat niemals auf ein Multiplum des Wasserstoffes in einer ganzen Zahl geführt. Die Resultate dieser Chemiker stimmten stets mit der Zahl 35,8 überein, den Wasserstoff gleich 1 gesetzt. Ueberrascht durch

diess Verhältniss, habe ich die Versuche dieser Chemiker wiederholt; ich operirte nach derselben Methode, indem ich völlig reines chloresaures Kali glühte und den Rückstand von Chlorkalium durch das Gewicht bestimmte. Ich verwandte bei diesen Versuchen die grösste Sorgfalt auf alle Vorsichtsmaassregeln, welche Marignac so gut beschrieben hat.

Mehrere Versuche, deren Einzelheiten ich nicht mittheile, führten mich absolut zu denselben Resultaten; nämlich:

| I.     | II.    | III.   |
|--------|--------|--------|
| 60,871 | 60,881 | 60,875 |

Chlorkalium-Rückstand für 100 chloresaures Kali.

Ich arbeitete mit 4 und 5 Grammen des Stoffes. Meine Wage zeigte vollkommen die Theile des Milligramms.

Diese Resultate sind, wie man sieht, genau die von Berzelius, Pelouze und Marignac.

Es wird sich indessen zeigen, dass dieselben zu corrigiren sind.

Ich bemerkte in der That, dass die von Marignac angegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht hinreichten, um die Wegführung einer gewissen Quantität des Chlorürs durch den Sauerstoffstrom zu verhindern; zwar nur eine sehr kleine Menge, das ist wahr, aber dennoch gross genug, um das gesuchte Atomgewicht zu verändern.

Den schon angewandten Vorsichtsmaassregeln fügte ich demnach noch folgende bei. Ich fügte dem Apparate eine mit befeuchteter Baumwolle gefüllte U-förmige Röhre an, dieser eine zweite, welche mit durch Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein gefüllt war. Einige vorläufige Versuche zeigten mir, dass der Gasstrom auch keine Spur von Chlorür entführte.

Diessmal gaben die Versuche, welche völlig eben so übereinstimmten als die vorhergehenden, ein Gewicht des Chlorürs, das wesentlich grösser als das früher erhaltene war. Folgende Resultate wurden erhalten:

| I.     | II.    | III.    |
|--------|--------|---------|
| 60,947 | 60,947 | 60,952. |

Wenn man nun das Atomgewicht des Chlors nach diesen Angaben berechnet, so kommt man genau auf die multiple Zahl 36.



Ich muss hinzufügen, dass keine Sorgfalt vernachlässigt wurde, um diese Versuche so genau als möglich zu machen; eine einzige Operation hat mich stets einen ganzen Tag beschäftigt.

Diese Versuche geben den Ansichten Dumas's über den Werth der Hypothese Prout's eine neue Stütze \*).

---

## XXIX.

### Ueber die Einwirkung des Chlorkalkes auf die Salze von Kupfer und Blei.

Von

*Walter Crum.*

(*Philos. Mag. Journ. of Sc. Vol. XXVII. No. 180.*)

Im Febr. 1843 theilte ich eine Notiz mit über ein rosenfarbenedes Oxyd des Kupfers. Bei einer sehr grossen Anzahl von Analysen, welche ich davon gemacht hatte, erhielt ich nicht genau die Quantitäten von Sauerstoff, welche eine bestimmte Verbindung erforderte, und schob es so lange auf, Weiteres darüber mitzutheilen, bis ich das Oxyd in einem reinern Zustande erhalten hätte. Inzwischen ist diese rosenrothe Substanz auch von Krüger zu Berlin beobachtet und von demselben als kupfersaurer Kalk beschrieben worden. Nachdem ich nun meine Versuche, so weit als meine Zeit es erlaubte, vervollständigt habe, mache ich die Resultate derselben hiermit bekannt.

Wenn man Kupferoxydhydrat zu einer Auflösung von Chlorkalk setzt, so wird es braun. Es entwickelt sich so lange Sauerstoffgas, bis aller unterchlorigsaurer Kalk zersetzt ist. Der

---

\*) Die Vorsichtsmaassregel, welche Hr. Gerhardt angewandt hat, ist schon früher von Marignac ebenfalls benutzt worden, ohne dass dadurch das Resultat des Versuchs geändert worden wäre. In seinem Berichte (*Liebig's Ann. XLIV. S. 14*) heisst es: „Bei meinen letzten Versuchen, wo es mir gelang, das analysirte Salz vollkommen zu trocknen, nahm eine U-förmig gebogene und mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhre, durch welche das Sauerstoffgas streichen musste, nicht an Gewicht zu. Dies beweist, dass keine Spur des feinen Staubes weiter als bis zum Halse geführt worden war.“

braune Niederschlag ändert sich dann nicht weiter, er ist Kupferoxyd und enthält keinen Kalk. Unterchlorigsaures Natron verhält sich eben so.

Wenn man zu einer Lösung von Chlorkalk, welche einen beträchtlichen Ueberschuss an Kalk enthält, salpetersaures Kupferoxyd setzt, nachdem man die Lösung bis fast zum Gefrierpuncte abgekühlt hat, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag. Nach dem Absetzen dieses Niederschlages bleibt die Flüssigkeit durch einen Kupfergehalt blau gefärbt. Wenn dann die Temperatur sich bis zu der gewöhnlichen erhebt, so verändert sowohl die Flüssigkeit als der Niederschlag seine Farbe, und beide liefern ein purpur-schwarzes Pulver. Es entwickelt sich dabei Sauerstoffgas, was nach Verlauf von 24 Stunden indessen fast ganz wieder aufhört; der Niederschlag setzt sich dann ab und bildet ein beinahe schwarzes, beim Zerreiben zu Pulver aber rosenrothes Pulver. Mit Hülfe von kaltem Kalkwasser kann man alles Lösliche damit hinwegnehmen.

Kocht man diesen Niederschlag darauf, so entwickelt er Sauerstoffgas, und es hinterbleibt braunes Kupferoxyd. Säuren lösen diesen Körper unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Kohlensäure, welche der Kalk aufgenommen hat. Die Auflösung dieses Körpers in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag. Am Luftzutritt verwandelt sich die Substanz allmählig in kohlen-saures Salz. Beim Versuch es auszupressen und im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen, wurde es grossentheils in braunes Oxyd, mit kohlen-saurem Oxyd gemengt, verwandelt. Auf folgende Weise habe ich die besten Resultate erhalten.

Es wurden 20 Gran Kupferoxyd in 70 Gran Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht aufgelöst. Dann wurden 50 Gran Kalkhydrat mit 1 Pfd. einer Chlorkalklösung von 1,06 spec. Gewicht gemischt und der Kupferauflösung hinzugefügt. Sobald der Niederschlag körnig geworden ist, wird er schnell so lange gewaschen, bis das Kalkwasser fast rein abläuft. Der Niederschlag wurde dann in einem mit Quecksilber gesperrten Rohre mittelst Schwefelsäure zersetzt und die Kohlensäure mit kaust. Natron weggenommen. Bei 6 Versuchen gaben 20 Gran Kupferoxyd eine Verbindung, welche nach den nöthigen Correctionen lieferte:

1,875

1,886

1,748

1,915

1,795

1,747

Im Mittel 1,828 Gran.

Berechnet man nach der Formel  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , so müssten die angewandten 20 Gran der Verbindung 1,98 Gran Sauerstoff geliefert haben, und es lässt sich von einem in obiger Weise angestellten Versuche wohl keine grössere Genauigkeit erwarten.

Die Quantität Kalk, welche nöthig ist, um jenem Oxyde die nöthige Stabilität zu geben, ist ein Atom desselben auf ein Atom Kupfer. Bei dem Verhältniss von einem Atom Kalk auf 3 Atome Kupfer erhielt ich nur 0,558 Gran Sauerstoff statt des Mittels von 1,828. Zwei Atome Kalk auf drei Kupfer lieferten 1,295 Sauerstoff. Demnach betrachte ich jenes rosenrothe Pulver als eine Verbindung von dem Oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  mit Kalk.

Bei Anwendung von unterchlorigsaurem Kali oder Natron erreichte ich meinen Zweck nicht, selbst bei einem grossen Ueberschuss des Alkali's. Als aber unterchlorigsaurer Kalk mit kaust. Natron versetzt und dann salpetersaures Kupferoxyd hinzugefügt wurde, erhielt ich jene Verbindung ebenfalls, indem Kalk und Kupferoxyd gefällt wurden, in so feiner Vertheilung, dass sie sogleich rosenroth erschien. Im Uebrigen eignete sich dieser Weg nicht für den analytischen Zweck, da dieses Pulver nicht körnig wurde und zu voluminös war, um ausgewaschen werden zu können.

Die Auflösung, in welcher sich dieses Sesquioxyd gebildet hat, besitzt eine schöne, blass rosenrothe Farbe, enthält aber so wenig von dem färbenden Körper, dass man ihn nicht wohl mit analytischen Mitteln behandeln kann. Die Färbung gleicht ganz derjenigen, welche manganhaltiger Chlorkalk allein liefern könnte, allein sie wurde auch, wenn derselbe aus reinem isländischen Kalkspath oder Marmor bereitet war, erhalten.

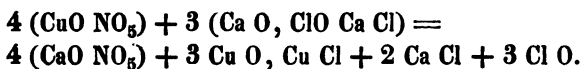
Das Gefäss, worin man das Salz dargestellt hat, ist mit einem rosenrothen Körper überzogen, welcher, nachdem die übrigen Bestandtheile ausgewaschen sind, im Licht namentlich bald wieder verschwindet. Löst man ihn in Salpetersäure, so findet man

darin Kupfer und nicht Mangan, so dass kein Zweifel bleibt, dass dieser Körper die obige Kalkverbindung des Sesquioxys des Kupfers ist.

Das rothe Eisenoxyd zersetzt ebenfalls die unterchlorigsuren Salze. Diese Thatsache wurde, nebst der Bildung des Kupferhyperoxyds, schon vor längerer Zeit von Hrn. Mercer von Oakenshaw beobachtet und in einer Schrift, welche mehrere interessante Speculationen über schwache Affinitäten in Bezug auf Katalyse enthält, der *British Association* von 1842 vorgelegt.

Wenn man eine Auflösung von Chlorkalk mit salpetersaurem Kupferoxyd mischt, so erhält man einen grünlich-blauen Niederschlag, welcher in Folge seiner grossen Vertheilung sehr schwer auszuwaschen ist. Derselbe ist sehr wenig in Wasser löslich und ändert seine Farbe ein wenig in kochendem Wasser. Erhitzt man ihn im Glasrohr über einer Spirituslampe, so sublimirt Kupferchlorid in dem kältern Theile des Rohres und es entweicht Wasser. Der Rückstand ist schwarzes Kupferoxyd, mit Chlorid gemengt, welches man durch Waschen entfernen kann. Es scheint hiernach ein Kupferoxychlorid zu sein und die Analyse lieferte annäherungsweise folgende Formel:  $3 \text{ Cu O}$ ,  $\text{Cu Cl}$  und  $4 \text{ Cu O}$ ,  $\text{Cu Cl}$ ; allein es lässt die Gegenwart von kohlen-saurem Salz hierbei einigen Zweifel.

Bei dieser Reaction wird die ganze Menge von unterchloriger Säure frei.



Wenn man einen Strom von Chlorgas in eine Bleizuckerauflösung leitet, so erhält man Superoxyd. Das Chlorblei wird bei Anwendung von Chlorkalk ebenfalls in Superoxyd verwandelt. Es erscheint unter diesen Umständen von hellbrauner Farbe, obgleich es mit verdünnter Salpetersäure und siedendem Wasser ausgewaschen war. Auf folgende Weise erhielt ich eine fast farblose Verbindung von Bleisuperoxyd und Kalk. Man fügt eine Lösung von 1 Pfd. salpetersaurem Bleioxyd und 3 Pfd. Kalk in Wasser zu 16 Pfd. einer Auflösung von Chlorkalk von 1,08 spec. Gew. und erhitzt hierauf bis zu  $160^\circ \text{ F}$ . Man schüttelt die Flüssigkeit oft während einer Zeit von 5 Stunden und erhält sie noch drei Stunden lang heiss. Man erhält dann eine weisse Verbindung, welche nur einen Stich in's Braune hat. Sie ist in Wasser

ganz unauflöslich und verändert sich beim Luftzutritt nicht. Salpetersäure löst daraus Kalk und hinterlässt das Bleisuperoxyd mit einer noch dunkleren Farbe als das auf die gewöhnliche Weise bereitete.

Es standen mir keine Mittel zu Gebote, die Quantität Kalk, welche in dieser Bleiverbindung enthalten ist, zu bestimmen. Wendet man weniger Kalk als zwei Aeq. auf ein Aeq. Oxyd an, so ist die Verbindung nicht mehr weiss, und andererseits kann man einen Ueberschuss von Kalk nicht mit einer Säure entfernen, ohne das Product zu bräunen.

Wenn man Braunstein in die Salpetersäure bringt, welche zur Zersetzung der Bleiverbindung gedient hat, so wird er als Uebermangansäure davon aufgenommen. Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Bleisuperoxyd bringt die Färbung der Flüssigkeit durch Uebermangansäure erst in der Wärme hervor.

### XXX.

## Resultate der chemischen Untersuchung sächsischer Mineralien.

Vom

Prof. **C. Kersten** in Freiberg.

(Aus dem Jahrbuch für den sächs. Berg- und Hüttenmann auf 1846 vom Verf. mitgetheilt.)

#### 1) *Analyse des Andalusits von Weitschen im Tribischthale.*

Vor Kurzem hat Svanberg den bei Fahlun in Schweden vorkommenden Andalusit untersucht, um zu erfahren, ob derselbe auch der von Bunsen für den Andalusit aufgestellten Formel  $\text{Al}_4\text{Si}_3$  entspreche. Seiner Analyse zufolge entspricht aber der schwedische Andalusit der Formel  $\text{Al}_3\text{Si}_2$ , welche dieselbe ist, die v. Kobell aus der Analyse des Andalusits von Herzogau durch Bucholz berechnet hat.

Svanberg hält es daher für möglich, dass es zwei verschiedene Mineralien gäbe, welche unter dem gemeinschaftlichen Namen Andalusit zusammengestellt worden seien.

Um hierüber vielleicht Aufschluss zu erhalten, habe ich den im Jahre 1842 durch den Herrn Berghauptmann Freiesleben im Tribischthale bei Munzig zuerst aufgefundenen Andalusit einer chemischen Untersuchung unterworfen. Das untersuchte Stück war völlig rein, nicht im mindesten zersetzt, von pfirsichblüth-rother Farbe, wenig durchscheinend und bestand aus einem Aggregate rhombischer Prismen. Sein spec. Gewicht wurde = 3,152 gefunden. — Vor dem Löthrohre war dieser Andalusit unschmelzbar; in Borax war er schwer, aber völlig löslich. Von Phosphorsalz wurde er gleichfalls sehr schwer zersetzt. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, nahm er eine blaue Farbe an. Von Chlorwasserstoffsäure wurde das Mineral nur sehr wenig angegriffen. — Die quantitative Analyse dieses Andalusits geschah durch Aufschliessen mit dem vierfachen Gewichte eines Gemenges von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali.

100 Theile desselben lieferten :

|             |       |
|-------------|-------|
| Kieselsäure | 37,51 |
| Thonerde    | 60,01 |
| Eisenoxyd   | 1,49  |
| Kalkerde    | 0,48  |
| Talkerde    | 0,46  |
| Manganoxyd  | Spur  |

Summa 99,95.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel  $Al_2Si_2$  und es kommt daher der Andalusit von Weitschen mit dem von Fahlun und mit dem Cyanit in seiner Mischung überein. — Da nun aber der von Bunsen zerlegte Andalusit von Lisens in Tirol dreifach-kieselsaure Thonerde ist, so scheint die Vermuthung Svanberg's sehr wahrscheinlich, dass zwei von einander verschiedenen zusammengesetzte Mineralien mit dem gemeinschaftlichen Namen Andalusit belegt werden.

## 2) *Manganspath von der Grube Alte Hoffnung bei Voigtsberg.*

Die Gelegenheit, von diesem schönen rosenrothen Minerale ausgezeichnet reine Stücke aus hiesiger Mineralienniederlage zu erhalten, veranlasste mich, es zu untersuchen.

Es kommt auf genannter Grube auf Gängen vor, war auf Quarzkrystallen aufliegend und dann wieder mit einer fast  $\frac{1}{2}$  Zoll

hohen Schicht von Speckstein, dessen Zerlegung unten folgt, überdeckt, wodurch letzterer auf der einen Seite Eindrücke von Manganspath und Quarzkrystallen zeigte. An andern Stücken war noch Chlorit bemerkbar.

Das spec. Gewicht ganz reiner Krystallfragmente von Manganspath wurde = 3,553 gefunden.

Bei dem Erhitzen im Glaskölbchen zerspringt das Mineral, giebt ein wenig Feuchtigkeit aus und wird braun. In einer offenen Glasröhre geglüht, wird es dunkelbraun und durch Glühen auf Kohle ein wenig magnetisch. — In Chlorwasserstoffsäure ist das Mineral ohne Rückstand mit Aufbrausen löslich; die Auflösung enthält, ausser Manganoxydul und Eisenoxydul, Kalk- und Talkerde.

Bei der quantitativen Analyse wurde die Abscheidung des Mangans und Eisens von den Erden durch Fällung der Auflösung durch Schwefelammonium bewirkt. Dieser Niederschlag wurde nach bekannten Methoden zerlegt und die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

100 Theile des Minerals lieferten:

|       |                            |
|-------|----------------------------|
| 81,42 | kohlensaures Manganoxydul, |
| 10,31 | kohlensaure Kalkerde,      |
| 4,28  | kohlensaure Talkerde,      |
| 3,10  | kohlensaures Eisenoxydul,  |
| 0,33  | Wasser                     |

---

Summa 99,44.

Die zerlegte Abänderung Manganspath unterscheidet sich demnach durch einen geringeren Kalk- und Talkerdegehalt von dem früher durch Stromeyer untersuchten Manganspath von Freiberg, und von dem Manganspath von Kapnik durch einen Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul und eine grössere Menge von kohlensaurer Talk- und Kalkerde.

### 3) *Speckstein von Alle Hoffnung Gottes bei Voigtsberg.*

Derselbe bildet, wie bereits erwähnt, auf dem untersuchten Manganspath eine ungefähr  $\frac{1}{2}$  Zoll starke Lage und zeigt auf einer Seite Eindrücke von dem Manganspath und von Quarzkrystallen, ist also neuerer Bildung als diese Mineralien.

Da es noch zweifelhaft ist, ob der Speckstein wirklich eine eigne Species bildet, oder, wie v. Kobell annimmt, nur eine Abänderung des Talkes ist, so untersuchte ich den besprochenen Speckstein.

Derselbe war weiss, erdig, von unebenem Bruche, mild, wurde durch den Strich fettglänzend, ähnelte überhaupt in seinem Aeusseren dem bekannten Speckstein von Göpfersgrün bei Baireuth. Sein spec. Gew. fand ich = 2,795.

Vor dem Löthrohre erhitzt, wird das Mineral erst bräunlich, später brennt es sich wieder weiss. Bei dem Erhitzen im Kölbchen giebt es nur Spuren von Feuchtigkeit, aber jenen unangenehmen Geruch aus, den talkerdereiche Mineralien meistens bei dem Erhitzen entwickeln. — Vor der äusseren Löthrohrflamme geglüht, ertheilt das Mineral dieser eine *wachsgelbe* Färbung.

Bei dem Glühen nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution nimmt es eine blassrothe Farbe an.

Von Borax wird dieser Speckstein sehr träge, indessen vollständig aufgelöst. Das Glas ist warm blassgelb, erkaltet farblos.

Wird der gepulverte Speckstein mit Wasser ausgekocht, dieses dann filtrirt und abgedunstet, so erhält man ein wenig einer Salzmasse, in welcher man deutlich kleine Würfel mittelst der Loupe wahrnehmen konnte. Diese Salzmasse bestand aus *Chlor-natrium* und schwefelsaurem Kalk.

Durch die Behandlung des Minerals mit Schwefelsäure in einem Platintiegel konnte keine Flusssäure darin aufgefunden werden.

Bei starkem anhaltendem Glühen verlor dieser Speckstein nur 0,20 Proc. an Gewicht; er enthält dem zufolge bloß Spuren von hygroskopischem Wasser, während ältere Analysen in den Specksteinen einen nicht unbeträchtlichen Wassergehalt angeben.

Der Gang bei der Analyse dieses Specksteines war kurz folgender.

Das gepulverte Mineral wurde mit dem  $3\frac{1}{2}$ fachen Gewichte kohlen-sauren Kali's gemengt und das Gemenge  $\frac{1}{2}$  Stunde im Platintiegel gebrannt. Die gebrannte Masse löste man in Chlorwasserstoffsäure auf, dampfte die Auflösung zur Trockniss und schied die Kieselsäure wie gewöhnlich ab. Die geglühte Kieselsäure wurde nach dem Wägen mit kohlen-saurem Natron gekocht, die hierbei zurückbleibende unauflösliche Substanz nochmals mit



etwas kohlensaurem Kali gebrannt und aus der erhaltenen Masse die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden, dann die davon getrennte Flüssigkeit der Hauptflüssigkeit beigefügt. Diese erlitt nicht die geringste Trübung von oxalsaurem Ammoniak, folglich enthielt der Speckstein keine Kalkerde.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Ammoniak übersetzt und die kleine Menge des gefällten Eisenoxydhydrats mit Kalilauge gekocht. Letztere, neutralisirt und mit Ammoniak versetzt, gab keinen Niederschlag, eben so wenig auf Zusatz von Chlorcalciumlösung. Demnach enthielt dieser Speckstein weder Thonerde noch Phosphorsäure. Das Filtrat von der Fällung des Eisenoxyds wurde eingedampft und in der Wärme mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen; die gefällte Talkerde wurde mit Wasser ausgelaugt und mit dem Filter getrocknet, dann geglüht. Nach dem Glühen wurde sie nochmals in einen Platintiegel gebracht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Sodann wurde sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. In dieser Auflösung schwammen einige Flocken von Kieselsäure, welche der zuerst erhaltenen beigefügt wurden.

Der kleine Antheil von Talkerde, welcher sich der Fällung mit kohlensaurem Natron entzogen hatte, wurde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak niedergeschlagen.

Der Umstand, dass dieser Speckstein die äussere Löthrohrflamme *gelb* färbt, machte es wahrscheinlich, dass er Alkalien enthielt. Es wurde daher noch eine Analyse desselben mittelst Flusssäure unternommen, wodurch ein geringer Kali- und Natrongehalt nachgewiesen wurde.

100 Theile des Specksteins lieferten:

66,02 Kieselsäure,

31,94 Talkerde,

0,81 Eisenoxydul,

0,75 Natron mit etwas Kali,

0,20 Glühverlust,

Spur Chlornatrium und schwefelsauren Kalk

---

Summa 99,72.

Dieser Speckstein ist demnach *wasserfreie kieselsaure Talkerde* wie der Talk, welche Beobachtung die oben mitgetheilte

**Ansicht v. Kobell's über die gleiche Zusammensetzung beider Mineralien unterstützt.**

Die kleinen Antheile von auflösllichen Salzen, welche dieser Speckstein an Wasser abgibt, dürften wohl darauf hindeuten, dass er eine Umwandelungspseudomorphose sei. Möglich, dass dieser Speckstein, wie Blum (die Pseudomorphosen des Mineralreichs, S. 110) von dem Specksteine von Göpfersgrün annimmt, durch Umwandlung von Bitterspath entstanden ist. Dieser konnte auf die Weise von kieselerdehaltigen Wassern zerlegt worden sein, dass sich die Kieselsäure mit der Talkerde der kohlensauren Talkerde zu Talkerdesilicat verband, welches als Speckstein zurückblieb, während 1 Atom Kohlensäure hierbei frei wurde und mit dem einfach-kohlensauren Kalk des Bitterspathes zweifach-kohlensauren Kalk bildete, welcher, als in Wasser auflöslich, von diesem aus dem Niederschlage — dem Specksteine — fortgeführt wurde.

Das Gangstück, worauf sich der untersuchte Speckstein befand, bot auch in Beziehung auf die *Altersfolge* der es bildenden Mineralien interessante Momente dar. Der untere Theil bestand aus derbem Quarze, gemengt mit zum Theil zersetzten kleinen Schwefelkieskrystallen, welche stark sauer reagirten. Darauf folgten hervorstehende Quarzkrystalle. Auf und um diese lag gruppenweise Manganspath und dieser, so wie die hervorragenden Quarzkrystalle, waren gleichsam wie mit einem Gusse von Specksteinmasse  $\frac{1}{2}$  Zoll hoch gleichförmig überzogen.

Diese Lage Speckstein löste sich schwer ab und auf ihrer unteren Fläche wechselten die Eindrücke von den Quarz- und Manganspath-Krystallen mit einander ab und waren ganz scharf begrenzt. Letztere zeigten keine Spur von Zerstörung.

#### 4) *Untersuchung von Pseudomorphosen des Serpentin in den Formen des Granats.*

Das Vorkommen von in Serpentin umgewandelten Granatkrystallen in der Gegend von Schwarzenberg hat Herr Berghauptmann Freiesleben schon vor längerer Zeit beobachtet und beschrieben. (Vergl. dessen Oryktogr. von Sachsen, Heft 6. S. 25, Heft 4. S. 199, ferner Geognostische Arbeiten, Bd. V. S. 29 u. 179.)

Ein schönes Exemplar eines späteren Vorkommens eines solchen in den Formen des Granats krystallisirten Serpentin in

hiesiger königl. Mineralien-Niederlage veranlasste mich, die Bruchstücke einer unbedeutenderen Doublette, bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, näher zu prüfen. — Dieser umgewandelte Serpentin war grünlich-schwarz, stellenweise bräunlich-grün, in dünnen Splintern etwas durchscheinend und schien auf den ersten Blick aus einer homogenen Masse zu bestehen. Mittelst der Loupe bemerkte man indessen, dass diess nicht der Fall war, denn die Serpentinsubstanz war besonders an den Punkten, wo sie von Kalkstein umgeben wurde, mit einem schwarzen metallischen Minerale gemengt, welches in Magneteisenstein bestand.

Um das relative Verhältniss dieser beiden Mineralsubstanzen in der Pseudomorphose zu ermitteln, wurden Krystallbruchstücke davon fein gepulvert und aus dem Pulver die metallischen Theilchen mittelst eines Magnets von der erdigen Hauptmasse getrennt. Es ergab sich hierbei, dass das neugebildete Mineral bestand aus:

|         |  |
|---------|--|
| 82,50   | einer dem Serpentin ähnlichen erdigen Mineral- |
|         | substanz und                                   |
| 17,50   | Magneteisenstein                               |
| 100,00. |  |

Der ausgezogene Magneteisenstein zeigte das gewöhnliche chemische Verhalten dieses Minerals, und besondere Versuche bewiesen, dass er weder Chrom noch Titanverbindungen enthält. — Das nach obiger, mittelst des Magnets bewirkter mechanischer Scheidung zurückgebliebene Serpentinpulver wurde mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit nach dem Filtriren verdampft. Es blieb ein geringer weisser Salzrückstand, in welchem man deutlich Kochsalzwürfel erkennen konnte. Er färbte den Saum der Löthrohrflamme gelb und in seiner Lösung in Wasser bewirkte salpetersaures Silber einen Niederschlag von Chlorsilber. Platinchlorid und phosphorsaures Ammoniak bewirkten keine Niederschläge. Das ausgelaugte Serpentinpulver wurde so lange getrocknet, bis es keinen Verlust mehr zeigte, und hierauf in einem bedeckten Porcellantiegel geglüht. Der Glühverlust, in gebundenem Wasser bestehend, betrug 12,87 Proc. Der Rückstand von dem Glühen, welcher braun gefärbt war, wurde theilweise zu einem Versuche auf Chrom verwandt, wovon aber keine Spur aufgefunden wurde.

Ein Theil des von dem Magneteisenstein so viel wie möglich befreiten Serpentin wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen und die erhaltene gefrittete Masse nach demselben Verfahren, wie bei der Analyse des Specksteins angegeben worden ist, zerlegt.

Da ich bei früheren Analysen des Serpentin von Zöblitz einen Natrongehalt beobachtet hatte, so wurde auch dieser Serpentin einer quantitativen Analyse auf einen Alkaligehalt mittelst wässriger Flusssäure unterworfen. Hierbei ergab sich ein Natrongehalt von 0,42 Proc. — Kali konnte indessen nicht aufgefunden werden.

Der Serpentin brauste nicht im geringsten bei der Behandlung mit Säuren, enthielt daher keine kohlen saure Verbindungen.

In 100 Theilen der Serpentinsubstanz, aus welcher der Magneteisenstein ausgezogen worden war, wurden gefunden:

|             |        |
|-------------|--------|
| Kieselsäure | 41,50  |
| Talkerde    | 40,34  |
| Eisenoxydul | 4,10   |
| Manganoxyd  | 0,50   |
| Natron      | 0,42   |
| Wasser      | 12,87  |
| Kalkerde    | } Spur |
| Bitumen     |        |

Summa 99,73.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses serpentinähnlichen Minerals und des ihm beigemengten Magneteisensteins mit der Mischung des Eisengranats ( $\text{Fe}_3 \text{Si} + \text{Al Si}$ ), so müsste bei der Umwandlung des letzteren in erstgenannte Mineralien  $\text{Fe}_3 \text{Si}$  grossentheils zerlegt worden sein und sich Fe ausgeschieden und in  $\text{Fe Fe}$  umgewandelt haben, ferner die Thonerde des Silicats  $\text{Al Si}$  verschwunden und zu der zurückgebliebenen Kieselsäure 2 Mg und 3 Mg  $\text{H}_2$  hinzugetreten sein.

Diese Erklärung, so wie mehrere andere, stehen indessen im Widerspruche mit den positiven Erfahrungen in der Chemie, und es dürfte schwierig sein, die Umwandlung von Granat in Serpentin und Magneteisenstein durch chemische Prozesse derartig zu erklären, dass diese Erklärung mit unseren bisherigen chemischen Erfahrungen und mit den Affinitätsgesetzen in vollem Einklange

steht. Insbesondere wird diese Erklärung noch durch den Umstand erschwert, dass man nicht mit Sicherheit weiss, zu welcher Abänderung von Granat der umgewandelte Serpentin gehört hat, ob er Eisengranat, Kalkgranat u. s. w. war.

### 5) *Rutil von Freiberg.*

Vor ungefähr zwei Jahren ist in den in dem hiesigen Stadtgraben sich findenden Blöcken von Grünstein Rutil aufgefunden worden. Dieses Mineral zeigte sich in zwei Abänderungen. Die eine besass eine pechschwarze Farbe, muscheligen glänzenden Bruch, ein spec. Gewicht von 4,242, sehr unvollkommen blättrige Textur, war völlig undurchsichtig und gab ein graues bis schwärzlich-graues Pulver. Die andere dagegen war blutroth, in dünnen Blättchen durchscheinend, vollkommen blättrig und von starkem diamantartigen Glanze. Das Strichpulver war gelblich. Aus der schwarzen Abänderung zog der Magnet nach dem Pulvern geringe Mengen einer schwarzen Substanz aus, welche in magnetischem Eisenoxyde bestand. Diese letztere Abänderung von Rutil verlor sowohl vor als nach dem Ausziehen der damit gemengten Theilchen von magnetischem Eisenoxyde schon bei schwachem Rothglühen, bei Abschluss und Zutritt der Luft, ihre Undurchsichtigkeit, wurde *blutroth* und durchscheinend und lieferte nach dem Glühen ein *gelblich-rothes* Pulver. Sie verhielt sich daher im Feuer ganz verschieden von anderen Rutilabänderungen, welche sich nach den Beobachtungen von H. Rose (in dessen Abhandlung über die Titansäure und titansäurehaltigen Mineralien) durch heftiges Glühen, selbst im Porcellanfeuer, *nicht* verändern. Es schien daher leicht möglich, dass mit diesem, von anderen Rutilen abweichenden Verhalten im Feuer auch eine verschiedenartige chemische Zusammensetzung im Zusammenhange stehen dürfte, weshalb dieser Rutil noch auf andere Körper als die gewöhnlichen Bestandtheile des Rutils, Titansäure mit kleinen Mengen von Eisenoxyd, geprüft wurde. Man schmolz den geschlämten Rutil mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Die geschmolzene Masse löste sich vollständig in Wasser auf. Aus dieser Auflösung wurde die Titansäure durch starkes Verdünnen mit Wasser und starkes Kochen gefällt. In der von der abfiltrirten Titansäure zurückgebliebenen Flüssigkeit schlug indessen Ammoniak nur einige gelbliche Flocken nieder, welche aus Eisenoxyd mit ein wenig Titan-

säure bestanden, und vergeblich wurden darin noch andere Körper gesucht. Auch durch Schmelzen des geschlammten Rutils mit kohlen saurem Natron gelang es nicht, in der Flüssigkeit, welche durch Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser erhalten worden war, irgend einen andern elektronegativen Körper aufzufinden. — In dem zurückgebliebenen titansauren Alkali wurde auch keine andere Basis als Eisenoxyd aufgefunden.

Um zu erfahren, ob diese schwarze Rutilabänderung vielleicht einen stärkeren Eisengehalt besitze als die von H. Rose analysirten Abänderungen, wurde eine quantitative Analyse derselben vorgenommen, ohne vorher die beigemengten magnetischen Theile auszuziehen. Der Rutil wurde mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen und die Trennung der Titansäure von dem Eisenoxyde nach dem bekannten Verfahren von H. Rose bewerkstelligt. Die aus der schwefelsauren Flüssigkeit durch Kochen abgeschiedene basisch-schwefelsaure Titansäure wurde mit Ammoniak ausgesüsst und nach dem Auswaschen mit Wasser mit kohlen saurem Ammoniak schwach geglüht. Hierbei wurden von 2 Grm. Rutil 1,935 Grm. weisse Titansäure und 0,48 Grm. rothes Eisenoxyd erhalten. — Es besteht daher der Freiburger schwarze Rutil in 100 Theilen aus:

96,75 Titansäure,

2,40 Eisenoxyd und magnetischem Eisenoxydul

---

Summa 99,15.

Der untersuchte Rutil ist daher nur durch einen etwas grösseren Eisengehalt von anderen Rutilvarietäten verschieden, woraus indessen keineswegs seine schwarze Farbe, seine gänzliche Undurchsichtigkeit und die Veränderungen erklärt werden dürften, welche er in Bezug auf seine Farbe noch vor dem Rothglühen erleidet. Vielleicht ist diese schwarze Farbe des Rutils in einem Gehalt an *Titanoxyd* begründet, welches bei dem Glühen sich auf Kosten des Eisenoxyds in Titansäure verwandelt, und steht in Verbindung mit der früher von mir einige Mal gemachten Beobachtung, dass schwärzlich-braune Anataskrystalle, mit einer Platinpincette über eine Spiritusflamme gehalten, plötzlich durchsichtig und weingelb oder braun wurden.

Auch die oben erwähnte *rothe* Abänderung des Rutils von dem genannten Fundorte nimmt durch schwaches Glühen eine viel

hellere, lebhaftere und grössere Durchsichtigkeit an. Dünne Blättchen zeigen nach dem Glühen, hinsichtlich der Farbe, des Grades der Durchsichtigkeit und des Glanzes, Aehnlichkeit mit lichtigem Rothgiltigerze. — Mit den beiden besprochenen Rutilabänderungen kommt noch ein derbes, *gelbes*, durchscheinendes Silicat sparsam vor, welches als Pulver, ganz schwach erhitzt, eine gelbe Lichtentwicklung und eine Art Funkensprühen zeigt, dessen Zusammensetzung ich indessen, wegen Mangels an Material, nicht mit Zuverlässigkeit ausmitteln konnte.

6) *Untersuchung der verschiedenen Feldspathspecien im Gneise vom Hauptumbruche des alten tiefen Fürsten-Stollns.*

Ogleich die vor mehreren Jahren unternommene Untersuchung der verschiedenen Glieder der Feldspathreihe, welche in dem Gneise und den Graniten der Umgegend Freibergs auftreten, von mir noch nicht beendigt ist, so erlaube ich mir hier wenigstens die Resultate der Untersuchung der Feldspäthe aus dem Gneise von dem Hauptumbruche des alten tiefen Fürsten-Stollns mitzutheilen.

Bei vielfachem Durchsuchen der neuen Halden dieses Gneises habe ich meistens *zwei* Feldspathspecien, die sich schon durch ihre Farbe leicht von einander unterscheiden, zusammen vorkommend beobachtet. Eine *dritte* Feldspathspecies kommt viel seltener vor und, so weit meine Beobachtungen reichen, nie mit den beiden ersteren verwachsen. Der eine der beiden ersten Feldspathe, welcher im Gesteinsgemenge der vorherrschende ist, ist gemeinlich schneeweiss, in dünnen Splintern durchscheinend, glasglänzend auf den vollkommenen Spaltungsflächen und besitzt ein spec. Gewicht von 2,510 — 2,554.

Dieser Feldspath ist Orthoklas oder Kalifeldspath; indessen ist stets, wie mir mehrfache Untersuchungen desselben entschieden gezeigt haben, ein Theil Kali durch Natron und Kalkerde vertreten.

Vollkommen reine, frische Stücke dieses Feldspathes wurden, nach dem Glühen, wobei jederzeit 0,25 — 0,30 Proc. Gewichtsverlust stattfindet, in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

|        |                              |
|--------|------------------------------|
| 65,52  | Kieselsäure,                 |
| 17,61  | Thonerde,                    |
| 0,80   | Eisenoxyd,                   |
| 0,94   | Kalkerde,                    |
| 12,98  | Kali,                        |
| 1,70   | Natron,                      |
|        | Spur Talkerde und Manganoxyd |
| <hr/>  |                              |
| 99,55. |                              |

Der andere, meistens nur in Ausscheidungen im Gneise des Hauptumbruches vorkommende Feldspath hat eine ölgrüne, auch schmutzig gelblich-grüne Farbe, zeigt Fettglanz auf den vollkommensten Spaltungsflächen, muscheligen und unebenen Bruch und stets ein höheres spec. Gewicht als vorerwähnte Species, nämlich 2,634—2,653. Er ist leichtflüssiger als Orthoklas, schmilzt zu einem milchigen Glase und färbt stets die Löthrohrflamme gelb. In Gestalt eines zarten Pulvers wird er immer von heisser Chlorwasserstoffsäure ein wenig angegriffen, und in dieser Säure bringt dann nach dem Neutralisiren oxalsaures Ammoniak geringe Trübungen hervor. Ganz reine frische Stückchen dieses Feldspaths wurden durch wässrige Flusssäure zerlegt und in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

|        |                 |
|--------|-----------------|
| 62,97  | Kieselsäure,    |
| 23,48  | Thonerde,       |
| 0,51   | Eisenoxyd,      |
| 2,83   | Kalkerde,       |
| 7,24   | Natron,         |
| 2,42   | Kali,           |
| 0,24   | Talkerde,       |
|        | Spur Manganoxyd |
| <hr/>  |                 |
| 99,69. |                 |

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel  $\text{KSi} + \text{KSi}_2$ , und der untersuchte Feldspath ist daher Oligoklas.

Ausser diesen beiden Feldspathspecies findet man in den Halden des Umbruches noch eine *dritte* Feldspathspecies, allein seltener als einen Gemengtheil des Gneises, sondern meistens als Ausscheidungen. Fast immer ist dieser Feldspath dann statt von Glimmer von einem hellen milden Chlorit begleitet. Häufig fin-



det er sich in kleinen mikroskopischen Krystallen, welche öfters durchsichtig sind. Dieser Feldspath besitzt grosse Blättrigkeit, starken Glasglanz und ein dem Orthoklas nahe kommendes Gewicht = 2,530. Vor dem Löthrohre schmilzt er leichter als Orthoklas zu einem durchsichtigen, etwas blasigen Glase und färbt die äussere Löthrohrflamme gelb. Von Chlorwasserstoffsäure wird er in der Wärme beinahe gar nicht angegriffen.

100 Theile dieses Feldspaths in derben frischen Bruchstücken lieferten nach dem Glühen, einmal durch wässrige Flusssäure, dann durch Schmelzen mit Soda zerlegt:

|                    |
|--------------------|
| 67,92 Kieselsäure, |
| 18,50 Thonerde,    |
| 0,50 Eisenoxyd,    |
| 0,85 Kalkerde,     |
| 0,42 Talkerde,     |
| 8,01 Natron,       |
| 2,55 Kali,         |
| Spur Manganoxyd    |

---

98,75.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{R}^{\text{Si}} + \text{K}^{\text{Si}}$  oder der des Tetartins, und es ist daher der untersuchte Feldspath Periklin, welcher theils als eigene Species, theils als eine Abänderung des Tetartins oder Albits angesehen wird.

Diese Untersuchungen dreier Glieder aus der Feldspathreihe in dem Freiburger Gneise bestätigen wiederum die schönen Beobachtungen Abich's über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Glieder des Feldspathgeschlechts. Auch bei ihnen findet ein constanter Zusammenhang der Zunahme des spec. Gewichtes mit der Zunahme des Kalkes und der Thonerde, bei gleichzeitiger Abnahme der Kieselsäure, ferner eine Vertretung des Kali's durch Natron und Kalkerde statt.

## XXXI.

## Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

**B. Hermann.**

(6. Fortsetzung.)

## 24) Ueber die Zusammensetzung der phosphorsauren Kupfererze.

Bei einem Besuche der reichen Kupfergruben von Nischnotagilsk am Ural hatte ich Gelegenheit, mich von dem häufigen Vorkommen von phosphorsauren Kupfererzen in jenen Gruben zu überzeugen. Nirgends in der Welt finden sich diese Erze in so mächtigen Massen wie hier. Der Director der gräflich Demidoff'schen Besitzungen, Herr Danieloff, hatte die Güte, mir zu erlauben, aus den in den Sammlungen und Magazinen von Tagilsk aufgehäuften Vorräthen Proben dieser Erze auszusuchen, und mich durch diese Liberalität in den Stand zu setzen, diese noch so unvollkommen gekannten Erze einer neuen Bearbeitung unterwerfen zu können.

Die in Tagilsk vorkommenden phosphorsauren Kupfererze sind: *Libethenit*, *Phosphorochalcit*, *Ehlit* und noch zwei andere Erze, von denen das eine bisher mit Phosphorochalcit vermengt wurde und das ich *Dihydrith* genannt habe, das andere aber neu ist. Letzteres habe ich nach seinem Fundorte *Tagilith* benannt. Man sieht also, dass, mit alleiniger Ausnahme des Plattner'schen *Tromboliths*, in Tagilsk alle bekannten Arten von Phosphor-Kupfererzen vorkommen, deren Anzahl sich auf sechs verschiedene Arten feststellen würde.

Diese Erze sind:

1) *Libethenit*.

Der Libethenit zeichnet sich durch seine Krystallform und durch seine olivengrüne Farbe aus. Er ist übrigens schon so gut bekannt, dass ich mich nicht bei seiner Beschreibung aufzuhalten brauche.

Krystallsystem ein- und einaxig.

Die Krystalle sind, nach G. Rose, verticale rhombische Prismen *u*, in der Endigung mit dem Querprisma *o*. Selten treten hierzu noch die Flächen eines Rhombenocäders *P*.

$$u = (a : b : \infty c) = 95^{\circ} 2'$$

$$o = (\infty a : b : c) = 111^{\circ} 58'$$

Spec. Gew. 3,6—3,8.

Das chemische Verhalten des Libethenits, so wie der meisten andern phosphorsauren Kupfererze, ist folgendes:

Im Kolben erhitzt, geben die Krystalle Wasser und werden dunkler, fast schwarz. Hierbei behalten sie ihre Form und ihren Glanz.

Auf Kohle erhitzt, schmilzt er leicht zu einem dunkelgrünen, fast schwarzen Glase. In der innern Flamme erhitzt, setzen sich aus diesem Glase Körner reinen Kupfers ab.

Gegen Flüsse verhalten sich die phosphorsauren Kupfererze wie reines Kupferoxyd.

Von Säuren werden der Libethenit, so wie die andern Erze, leicht, und wenn sie in Pulverform angewandt wurden, schon in der Kälte gelöst. Hatte man zur Lösung Salpetersäure angewandt, so bringen weder Silber- noch Barytsalze Niederschläge in den Lösungen der Phosphor-Kupfererze hervor. Aetz-Ammoniak zu jenen Lösungen gesetzt, erzeugt Niederschläge, die sich in einem Ueberschusse von Ammoniak fast stets wieder vollkommen auflösen. Nur in seltneren Fällen und bei Anwendung weniger reiner Erze bleiben einige Flocken von Eisenoxyd und Manganoxyd ungelöst.

Natronhydrat zersetzt den Libethenit, so wie die andern Phosphor-Kupfererze, vollkommen, wenn man das Gemenge in glühenden Fluss bringt. Wasser entzieht der geschmolzenen Masse Salze, welche den ganzen Gehalt der Erze an Phosphorsäure enthalten. Mitunter enthalten die alkalischen Lösungen Spuren von Thonerde und Mangansäure. Uebrigens habe ich in diesen Lösungen, ausser Phosphorsäure und den genannten Stoffen, keine anderen Substanzen auffinden können, namentlich keine Vanadinsäure, keine Arseniksäure und keine Flusssäure, Säuren, die sonst wohl die natürlichen Verbindungen der Phosphorsäure hin und wieder zu begleiten pflegen.

Der Gang der Analysen aller nachstehenden Erze war daher sehr einfach. Das fein zerriebene Mineral wurde vorsichtig bis zum Glühen erhitzt und der Wassergehalt aus dem hierbei stattfindenden Verluste bestimmt.

Das geglühte Mineral wurde hierauf mit seiner 4fachen Menge Natronhydrat genau gemengt und in glühenden Fluss gebracht. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser ausgekocht, das ungelöst bleibende Kupferoxyd im geglühten Zustande gewogen und auf einen Gehalt an Eisenoxyd und Manganoxyd geprüft, welche dann, wenn sie sich zeigten, auf bekannte Weise von dem Kupferoxyd getrennt und bestimmt wurden. Die alkalischen Lösungen wurden auf einen Gehalt an Thonerde und Mangansäure geprüft und die Quantität der Phosphorsäure aus der Differenz des Gewichtes der, wie erwähnt; abgeschiedenen Substanzen und des Gewichtes der in Untersuchung genommenen Menge des Minerals berechnet.

Die Angaben über die Zusammensetzung des Libethenits sind nicht ganz übereinstimmend.

Kühn fand den Libethenit von Libethen zusammengesetzt aus:

|               |         |
|---------------|---------|
| Kupferoxyd    | 66,94   |
| Phosphorsäure | 29,44   |
| Wasser        | 4,01    |
|               | <hr/>   |
|               | 100,39. |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Cu } \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{H}}$ . Diese Formel giebt:

|                              | Berechnet. |
|------------------------------|------------|
| 4 $\text{Cu}$ = 1982,76      | 66,37      |
| 1 $\ddot{\text{P}}$ = 892,28 | 29,86      |
| 1 $\ddot{\text{H}}$ = 112,50 | 3,77       |
|                              | <hr/>      |
| 2987,54                      | 100,00.    |

Berthier, der dasselbe Mineral von demselben Fundorte untersuchte, fand:

|               |        |
|---------------|--------|
| Kupferoxyd    | 63,9   |
| Phosphorsäure | 28,7   |
| Wasser        | 7,4    |
|               | <hr/>  |
|               | 100,0. |

Diese Mischung giebt die Formel:  $\text{Cu}_4 \ddot{\text{P}} + 2 \ddot{\text{H}}$ . Diese giebt nämlich:

|                               | Berechnet.         |
|-------------------------------|--------------------|
| 4 $\dot{\text{Cu}}$ = 1982,76 | 63,96              |
| 1 $\ddot{\text{P}}$ = 892,28  | 28,78              |
| 2 $\dot{\text{H}}$ = 225,00   | 7,26               |
|                               | <hr/>              |
|                               | 3100,04    100,00. |

Ich erhielt als Zusammensetzung des Libethenits von Tagilsk:

|               |         |
|---------------|---------|
| Kupferoxyd    | 65,89   |
| Phosphorsäure | 28,61   |
| Wasser        | 5,50    |
|               | <hr/>   |
|               | 100,00. |

Die Mischung entspricht der Formel:  $(\dot{\text{Cu}}_4 \ddot{\text{P}} + \dot{\text{H}}) + (\dot{\text{Cu}}_4 \ddot{\text{P}} + 2 \dot{\text{H}})$ . Diese giebt nämlich:

|                               | Berechnet.         |
|-------------------------------|--------------------|
| 8 $\dot{\text{Cu}}$ = 3965,52 | 65,14              |
| 2 $\ddot{\text{P}}$ = 1784,56 | 29,32              |
| 3 $\dot{\text{H}}$ = 337,50   | 5,54               |
|                               | <hr/>              |
|                               | 6087,58    100,00. |

Der Libethenit scheint also heteromerisch zu sein, d. h. er scheint zu der Classe von Mineralien zu gehören, die bei *gleicher* Form und gleicher qualitativer Zusammensetzung eine verschiedene quantitative Mischung besitzen können. Dieser Umstand bedarf übrigens noch weiterer Untersuchung, da ich natürlich nicht die Genauigkeit der Analysen von Kühn und Berthier verantworten kann.

## 2) Dihydrat.

Der Name Dihydrat bezieht sich auf den Umstand, dass das Mineral zwei Atome Wasser enthält. Der Dihydrat wurde früher gewöhnlich als prismatisches Phosphor-Kupfererz bezeichnet. Da man aber hierzu auch den Phosphorochalcit zählte, der eine andere Zusammensetzung hat, so habe ich diese Mineralien getrennt.

Der Dihydrat findet sich gewöhnlich krystallisirt.

Krystallsystem zwei- und eingliedrig.

Die Krystalle sind rhombische Prismen  $f$  mit der Querfläche  $e$ , der Basis  $a$  und dem Hauptoctaëder  $P$ .

$$f = (2a : b : \infty c) = 38^\circ 56'.$$

$$a = (\infty a : \infty b : c) = \text{ungefähr } 90^\circ \text{ zur Axe.}$$

$$P = (a : b : c) = 117^\circ 49'.$$

Gute Krystalle dieses Minerals finden sich in Tagilsk nur sehr sparsam. Die, welche ich zu sehen Gelegenheit hatte, waren klein, um und um krystallisirt, oder lose zu Rinden verwachsen. Diese Rinden überkleideten knollige Massen von Phosphorochalcit, mit dem sie übrigens nicht zusammenhingen, sondern durch eine dünne Schicht von Kupferschwärze getrennt waren und daher leicht abgelöst werden konnten.

Die Krystalle sind stark glänzend, von Glasglanz. Farbe dunkel smaragdgrün. Strich und Pulver von der Farbe des Malachits.

Härte zwischen Flussspath und Apatit. Spec. Gew. 4,40.  
Chemisches Verhalten wie Libethenit.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

|                      |                   |          |
|----------------------|-------------------|----------|
| Kupferoxyd           | 68,211            |          |
| Phosphorsäure        | 25,304            |          |
| Wasser a) 6,28 Proc. | } im Mittel 6,485 |          |
| b) 6,69 -            |                   |          |
|                      |                   | 100,000. |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:  $\text{Cu}_5 \text{P} + 2\text{H}$ ;  
diese giebt nämlich:

|               | Berechnet. |  |
|---------------|------------|--|
| 5 Cu = 2478,5 | 68,92      |  |
| 1 P = 892,3   | 24,83      |  |
| 2 H = 225,0   | 6,25       |  |
|               |            |  |
| 3595,8        | 100,00.    |  |

Fast genau dieselbe Zusammensetzung hatte das von Arfwedson untersuchte Phosphor-Kupfererz von Rheinbreitenbach, welches also ebenfalls Dihydrat gewesen sein muss. Dasselbe bestand aus:

|               |       |  |
|---------------|-------|--|
| Kupferoxyd    | 68,20 |  |
| Phosphorsäure | 24,70 |  |
| Wasser        | 5,97  |  |
|               |       |  |
| 98,87.        |       |  |

3) *Phosphorochalcit*.

Der Phosphorochalcit ist das am häufigsten vorkommende Phosphor-Kupfererz. In Tagilsk findet er sich in mitunter mehrere Pfund schweren derben Massen, meistens aber als Ueberzug auf Malachit, Brauneisenstein und Wad; auch in Begleitung von Kupferschwärze.

In Rheinbreitenbach kommt er in nierenförmigen und kugeligem Massen auf Quarz vor.

Der Phosphorochalcit bildet nierenförmige, traubige, kugelige, röhrenförmige, knollige, plattenförmige und derbe Massen. Die Oberfläche dieser Massen ist stets drusig. Zusammensetzung theils stänglich und excentrisch strahlig, theils schalig und zwar concentrisch oder krummschalig. An manchen Stücken kommen beide Arten von Absonderungen vor. Bruch splittrig. Undurchsichtig.

Farbe auf dem frischen Bruche dunkel spangrün, in's Smaragdgrüne, jedoch durch eine stärkere Beimischung von Blau charakterisirt. Aussen und auf älteren Bruchflächen gewöhnlich schwarz angelaufen.

Strich und Pulver von der Farbe des Malachits.

Härte zwischen Flussspath und Apatit.

Spec. Gew. 4,0—4,4.

Chemisches Verhalten wie Libethenit.

Die Angaben über die Zusammensetzung des Phosphorochalcits sind sehr abweichend. Um in dieser Beziehung in's Klare zu kommen, habe ich drei verschiedene Varietäten, theils von Tagilsk, theils von Rheinbreitenbach untersucht.

1) *Phosphorochalcit von Tagilsk*. Knollige und röhrenförmige Massen mit excentrisch strahliger Structur und drusiger Oberfläche. Spec. Gew. 4,25.

Kupferoxyd 68,75

Phosphorsäure 23,75

Wasser 7,50

---

100,00.

2) *Phosphorochalcit von Tagilsk*. Plattenförmige Massen mit krummschaliger und excentrisch strahliger Absonderung und drusiger Oberfläche. Spec. Gew. 4,00.

|               |           |
|---------------|-----------|
| Kupferoxyd    | 67,73     |
| Phosphorsäure | 23,47     |
| Wasser        | 8,80      |
|               | <hr/>     |
|               | 100,00*). |

3) *Phosphorochalcit vom Virneberg bei Rheinbreitenbach.*  
Kugelige und excentrisch strahlige Masse mit drusiger Oberfläche  
in Quarz. Spec. Gew. 4,40.

|               |         |
|---------------|---------|
| Kupferoxyd    | 67,25   |
| Phosphorsäure | 24,55   |
| Wasser        | 8,20    |
|               | <hr/>   |
|               | 100,00. |

Diese Analysen führen zu der Formel:  $(\text{Cu}_5 \text{P} + 2 \text{H}) +$   
 $(\text{Cu}_5 \text{P} + 3 \text{H})$ . Diese Formel giebt:

|                | Berechnet. |
|----------------|------------|
| 10 Cu = 4956,9 | 67,86      |
| 2 P = 1784,6   | 24,44      |
| 5 H = 562,5    | 7,70       |
|                | <hr/>      |
| 7304,0         | 100,00.    |

Der Phosphorochalcit wäre also eine Verbindung von gleichen Atomen Dihydit und Ehlit; dieses Mineral wäre also ähnlich zusammengesetzt wie der Libethenit und der Olivenit, von denen ich schon früher nachgewiesen habe, dass sie aus zwei Kupfersalzen mit verschiedenem Wassergehalte bestehen. Ich mache auf diesen Umstand hier nochmals noch ganz besonders deshalb aufmerksam, weil Rammelsberg die Formeln, die ich für den späthigen und den faserigen Olivenit aus Cornwall, in meiner Abhandlung über die Zusammensetzung der arseniksauren Kupfererze, aufgestellt habe, verworfen und dafür andere, zwar einfachere, aber mit den Resultaten der Analysen weniger gut übereinstimmende Formeln aufgestellt hat.

Vergleichen wir jetzt mit obiger Formel die früheren Analysen des Phosphorochalcits von Rheinbreitenbach.

\*) Diese Varietät nähert sich sowohl durch die schalige Absonderung, als auch durch niedriges spec. Gew. und grösseren Wassergehalt dem Ehlit, unterscheidet sich jedoch von diesem Minerale durch dunklere Farbe und drusige Oberfläche.



Dieses Mineral soll bestehen aus:

|               | Kühn.       | Lynn.        | Klaproth.    |
|---------------|-------------|--------------|--------------|
| Kupferoxyd    | 68,74       | 62,847       | 68,13        |
| Phosphorsäure | 21,52       | 21,687       | } 30,95      |
| Wasser        | 8,62        | 15,454       |              |
|               | <hr/> 98,88 | <hr/> 99,988 | <hr/> 99,08. |

Im Phosphorochalcit von Hirschberg im Voigtlande fand Kühn:

|               |               |
|---------------|---------------|
| Kupferoxyd    | 71,73         |
| Phosphorsäure | 20,87         |
| Wasser        | 7,40          |
|               | <hr/> 100,00. |

Klaproth's Analyse des Phosphorochalcits stimmt also mit obiger Formel in Betreff des Kupfergehalts überein. Eben so stimmen Kühn's Angaben des Wassergehalts damit. Dagegen weichen die Kühn'schen Angaben des Gehaltes dieses Minerals an Kupferoxyd und Phosphorsäure unter einander selbst zu bedeutend ab, um Vertrauen einzuflossen. Es scheint Kühn nicht gelungen zu sein, die Phosphorsäure dem Kupferoxyde vollständig zu entziehen. Lynn hat offenbar ein anderes Mineral als Phosphorochalcit unter Händen gehabt. Seine Analyse giebt die Formel:  $\text{Cu}_5 \text{P} + 5 \text{H}$ . Vielleicht findet sich unter den Kupfererzen von Rheinbreitenbach ein so zusammengesetztes neues Mineral.

#### 4) *Ehlit*.

Mit dem Namen *Ehlit* hat man ein phosphorsaures Kupfererz von Ehl bei Rheinbreitenbach bezeichnet. Bergmann hat dieses Erz untersucht und in drei Versuchen gefunden:

|               | a.           | b.           | c.            |
|---------------|--------------|--------------|---------------|
| Kupferoxyd    | 65,990       | 65,74        | 64,85         |
| Phosphorsäure | 24,931       | 25,70        | 26,22         |
| Wasser        | 9,058        | 8,56         | 8,93          |
|               | <hr/> 99,979 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Mit dieser Zusammensetzung stimmt die eines in Libethen vorkommenden Erzes überein, welches von Kühn untersucht und *Kupferdiaspor* genannt wurde. Dieses Erz bestand nämlich aus:

|               |         |
|---------------|---------|
| Kupferoxyd    | 67,00   |
| Phosphorsäure | 24,22   |
| Wasser        | 8,78    |
|               | <hr/>   |
|               | 100,00. |

Bei einem andern Versuche, der weniger genau ausgefallen zu sein scheint, erhielt Kühn:

|               |         |
|---------------|---------|
| Kupferoxyd    | 69,61   |
| Phosphorsäure | 24,13   |
| Wasser        | 6,26    |
|               | <hr/>   |
|               | 100,00. |

Ich habe unter den phosphorsauren Kupfererzen von Tagilsk auch ein dort ziemlich häufig vorkommendes gefunden, dessen Zusammensetzung mit obigen Analysen übereinstimmt und welches daher Ehlit ist. Da wir noch keine Charakteristik des Ehlits besitzen, so werde ich sie hier nach den Eigenschaften des Erzes von Tagilsk folgen lassen.

Der Ehlit von Tagilsk kommt nur derb vor. Er bildet nierenförmige und traubige Massen von concentrisch schaliger und excentrisch strahliger Structur. Die Oberfläche dieser Massen ist stets glatt und glänzend. Bruch splittrig, gewöhnlich in keilförmige Bruchstücke zerspringend. Farbe auf den Bruchflächen spangrün, auf der Oberfläche smaragdgrün. Die Farbe ist auf der Oberfläche stets dunkler als auf dem frischen Bruche. Hierdurch entstehen bei der tropfsteinartigen Bildung des Minerals auf dem Querbruche concentrisch ringförmige Zeichnungen, die dem Minerale bei seiner angenehmen Farbe ein schönes Ansehen geben.

Härte des Flussspaths. Spec. Gew. 3,80.

Der Ehlit von Tagilsk verhält sich beim Erhitzen eben so wie der von Libethen (Kupferdiaspor). Im Kolben erhitzt, giebt er Wasser und zerspringt dabei wie Diaspor oder fasriger Olivinit (Holzkupfererz) mit grosser Heftigkeit zu einem feinen Pulver. Das entwässerte Mineral verhält sich wie die andern phosphorsauren Kupfererze.

Der Ehlit von Tagilsk ist also ein sehr ausgezeichnetes Mineral. Von dem Phosphorochalcit unterscheidet er sich durch seine viel lichtere Farbe und durch seine glatte Oberfläche, so wie

durch sein Verhalten beim Erhitzen. Am leichtesten könnte er mit Malachit verwechselt werden, unterscheidet sich jedoch schon äusserlich durch eine andere Nüance von Grün und auf das Entschiedenste durch sein Verhalten gegen Säuren, in denen er sich zwar leicht löst, aber dabei keine Spur von Gas entwickelt.

Als Resultat der Analyse gab der Ehlit von Tagilsk:

|               |         |
|---------------|---------|
| Kupferoxyd    | 66,86   |
| Phosphorsäure | 23,14   |
| Wasser        | 10,00   |
|               | <hr/>   |
|               | 100,00. |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:  $\text{Cu}_5\text{P} + 3\text{H}$ .  
Dieselbe giebt:

|               | Berechnet. |
|---------------|------------|
| 5 Cu = 2478,5 | 66,84      |
| 1 P = 892,3   | 24,06      |
| 3 H = 337,5   | 9,10       |
|               | <hr/>      |
| 3708,3        | 100,00.    |

### 5) Tagilith.

Ich habe dieses Erz nach seinem Fundorte Tagilsk, wo es ziemlich häufig vorkommt, benannt. Der Tagilith scheint sich auch an anderen Orten zu finden; wenigstens hat das sogenannte erdige Phosphor-Kupfererz, der Beschreibung nach, grosse Aehnlichkeit mit Tagilith. Da wir aber keine Analyse des erdigen Phosphor-Kupfererzes besitzen, so muss seine Identität mit Tagilith dahingestellt bleiben.

Der Tagilith findet sich als Anflug und als Ueberzug auf Brauneisenstein. Er bildet schwammige, traubige, warzenförmige, blumenkohlähnliche Massen, Auswüchse und Anflüge.

Die Oberfläche des Minerals ist stets uneben, rauh oder erdig. Der Bruch ist mehr oder weniger deutlich excentrisch strahlig, häufig auch bloß uneben und erdig.

Die Farbe des frischen Minerals ist smaragdgrün; durch Verwitterung wird die Farbe lichter und berggrün. Der Tagilith löst sich von den Mineralien, auf denen er sitzt, leicht ab, und zwar in Rinden, die nur wenig Zusammenhalt besitzen und bei ge-

lindem Drucke zerbröckeln. Härte des Kalkspaths. Spec. Gew. ungefähr 3,50.

Der Tagilith könnte nur mit erdigem Malachit verwechselt werden, unterscheidet sich jedoch von diesem durch sein Verhalten gegen Säuren, in denen er sich ohne Gasentwicklung löst.

Als Resultat der Analyse des Tagiliths von Tagilsk erhielt man:

|               |         |
|---------------|---------|
| Kupferoxyd    | 61,29   |
| Phosphorsäure | 26,44   |
| Wasser        | 10,77   |
| Eisenoxyd     | 1,50    |
|               | <hr/>   |
|               | 100,00. |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:  $\text{Cu}_4\text{P} + 3\text{H}$ .

Diese giebt:

|               |            |
|---------------|------------|
|               | Berechnet. |
| 4 Cu = 1982,7 | 61,71      |
| 1 P = 892,3   | 27,79      |
| 3 H = 337,5   | 10,50      |
|               | <hr/>      |
| 3212,5        | 100,00.    |

Zu den phosphorsauren Kupfererzen gehört endlich noch:

#### 6) Trombolith.

Dieses in Libethen vorkommende Erz wurde von Plattner beschrieben. Es findet sich derb. Bruch *muschlig*. Glasglanz. Lauch- und smaragdgrün, durch Anlaufen schwärzlich werdend. Undurchsichtig. Ziemlich spröde. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. 3,38 — 3,40.

Chemisches Verhalten wie das der andern phosphorsauren Kupfererze.

Nach Plattner besteht der Trombolith von Libethen aus:

|               |       |
|---------------|-------|
| Kupferoxyd    | 39,2  |
| Phosphorsäure | 41,0  |
| Wasser        | 16,8  |
|               | <hr/> |
|               | 97,0. |

Diese Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel:  
 $\text{Cu}_3 \text{P}_2 + 6 \text{H}$ . Diese giebt:

|                         | Berechnet. |         |
|-------------------------|------------|---------|
| $3 \text{Cu} = 1487,09$ | 37,68      |         |
| $2 \text{P} = 1784,57$  | 45,22      |         |
| $6 \text{H} = 675,00$   | 17,10      |         |
|                         | 3946,66    | 100,00. |

Wir kennen also bis jetzt folgende Arten von phosphorsauren Kupfererzen:

- |  |    |  |
|--|----|--|
| 1) Trombolith  | =  | $\text{Cu}_3 \text{P}_2 + 6 \text{H}$ ,  |
|  |    | {  |
|  | a. | $\text{Cu}_4 \text{P} + \text{H}$ ,  |
| 2) Libethenit  | =  | b. $[\text{Cu}_4 \text{P} + \text{H}] + [\text{Cu}_4 \text{P} + 2 \text{H}]$ , |
|  | c. | $\text{Cu}_4 \text{P} + 2 \text{H}$ ,  |
| 3) Tagilith  | =  | $\text{Cu}_4 \text{P} + 3 \text{H}$ ,  |
| 4) Dihydrat  | =  | $\text{Cu}_5 \text{P} + 2 \text{H}$ ,  |
| 5) Phosphorochalcit                                      | =  | $[\text{Cu}_5 \text{P} + 2 \text{H}] + [\text{Cu}_5 \text{P} + 3 \text{H}]$ ,  |
| 6) Ehlit   | =  | $\text{Cu}_5 \text{P} + 3 \text{H}$ ,  |
| 7) Das von Lynn untersuchte Mineral von Rheinbreitenbach | =  | $\text{Cu}_5 \text{P} + 5 \text{H}$ .  |

### 25) Ueber ein neues Vorkommen von Phenakit.

Die Geschichte der Entdeckung dieses neuen Fundortes von Phenakit ist folgende. Unter einigen Topasen, die ich aus Miask erhalten hatte, bemerkten wir, Hr. Dr. Auerbach und ich, einen Krystall, dessen Form von der des Topases verschieden war. Da dieser Krystall klein war und ich denselben durch eine chemische Untersuchung nicht zerstören wollte, so übergab ich denselben Hrn. Dr. Auerbach, der eben im Begriff war, eine Reise nach Berlin zu unternehmen, um ihn den dortigen Herren Professoren Weiss und Rose zu zeigen und sie zu ersuchen, wo möglich aus der Form jenes Krystalles seine Natur zu bestimmen. Diese Herren erkannten, dass der gedachte Krystall Phenakit sei. Es handelte sich jetzt noch darum, die ursprüngliche Lagerstätte dieses Phenakits aufzufinden. Diese Nachforschung wurde erleichtert durch den Umstand, dass auf derselben Stufe, auf welcher jener Phenakit-Krystall sass, noch zwei andere Mineralien vorkamen, nämlich Topas und bläulich gefärbter Stilbit. Der Phenakit

musste also in einer Topasgrube des Districts von Miask vorkommen und zwar in einer Grube, in welcher der Granit durch kleine Gänge von bläulichem Stilbit durchsetzt wird. Ich schickte oben erwähnte Stufe mit vorstehenden Bemerkungen an den Aufseher über die Mineralgruben des Districts von Miask, Herrn Stabs-Capitän Strischoff, der auch alsbald die Grube, auf welcher jener blaue Stilbit einbricht, ausfindig machte. Den Phenakit fand man aber nicht, weil der Krystall, der Behufs der Messung aus der Stufe ausgebrochen worden war, unterwegs verloren ging, es daher an einem Mittel der Vergleichung fehlte. Als wir, Dr. Auerbach und ich, im vorigen Herbst nach Miask kamen, stellten wir sogleich, gemeinschaftlich mit Herrn Stabs-Capitän Strischoff, Nachsuchungen auf der erwähnten Grube an und waren auch alsbald so glücklich, hier den ilmischen Phenakit auf seiner Geburtsstätte zu finden, wo er gar nicht selten vorkommt. Noch während unserer Anwesenheit in Miask wurden über zwanzig Stufen und eine noch beträchtlichere Anzahl loser Krystalle gebrochen.

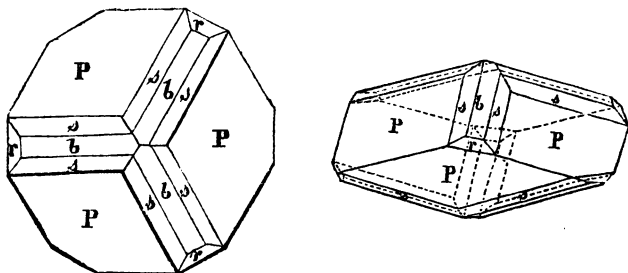
Der ilmische Phenakit findet sich 5 Werst nördlich von Miask, auf der östlichen Seite des Ilmensee's, gemeinschaftlich mit Topas und bläulichem Stilbit in Granit. Die Krystalle sitzen meistentheils einzeln, mitunter auch in Gruppen im Gesteine. Sie sind gewöhnlich klein, von der Grösse von Linsen; doch habe ich auch Krystalle gesehen, die einen halben Zoll im Durchmesser hatten.

Ihre Gestalt ist, wegen Vorwalten der Flächen des Haupt-Rhomboëders und der fast vollständigen Abwesenheit der Flächen des Prisma's, flach und linsenförmig. Dabei sind sie farblos, stark durchscheinend bis durchsichtig und glänzend.

Die ilmischen Phenakite sind ausgezeichnet durch die starke und reine Ausprägung ihrer Krystallform. Sie übertreffen in dieser Beziehung bei weitem die Phenakite aus den Smaragdbrüchen des Balschoi Refft im Districte von Katharinenburg, denen sie übrigens an Grösse um Vieles nachstehen, und die Phenakite von Framont.

Nach Hrn. Dr. Auerbach bestehen die Krystalle des ilm-

schen Phenakits aus dem Haupt-Rhomboëder  $P$ , dem ersten stumpferen Rhomboëder  $b$  und dem Dihexaëder  $s$ .



$$P = \frac{1}{2} (a : a : \infty a : c),$$

$$b = \frac{1}{2} (a' : a' : \infty a : \frac{1}{2} c),$$

$$s = (2a : a : 2a : c).$$

## 26) Ueber Chiolith, ein neues Mineral.

Als wir, Dr. Auerbach und ich, während unserer Reise im Ural die Mineralbrüche des Districts von Miask untersuchten, bemerkten wir auf der Topasgrube No. 5 im Schriftgranit einen Gang eines dichten weissen Minerals, welches bisher nicht beachtet worden war. Bei einigen vorläufigen Proben, die wir mit diesem Minerale in Miask anstellten, zeigte es sich, dass es eine dem Kryolithe ähnliche Zusammensetzung besitze. Bei der genauern Untersuchung des Minerals in Moskau bestätigte sich diess vollkommen. Jenes Mineral hatte ganz dieselben Bestandtheile wie der Kryolith und unterschied sich nur durch abweichende Proportionen derselben. Wegen dieser Aehnlichkeit mit dem Kryolithe (Eissteine) haben wir dieses Mineral *Chiolith* (*Schneestein*), von  $\chi\acute{\omega}\varsigma$ , Schnee, und  $\lambda\acute{\iota}\theta\omicron\varsigma$ , Stein, benannt.

Der Chiolith ist gewöhnlich derb. Er besteht seiner Hauptmasse nach aus körnig krystallinischen Theilen, wird aber stellenweise späthig und blättrig-krystallinisch. Die späthigen Stellen sind stark durchscheinend bis durchsichtig, viel stärker als die körnigen Stellen, und geben dadurch dem Minerale ein Ansehen, als wenn es an diesen Stellen durchnässt oder mit Fett durchdrungen wäre. Die Blätterdurchgänge des späthigen Chioliths schneiden sich unter einem Winkel von  $66^\circ$ . Hierdurch unterscheidet

sich der Chiolith wesentlich vom Kryolith, dessen Blätterdurchgänge sich unter  $90^\circ$  schneiden.

In den Höhlungen des derben Chioliths findet man nicht selten Krystalle desselben Minerals. Leider waren aber alle Krystalle, die in meinen Besitz kamen, zu klein, matt und undeutlich, um ihre Form bestimmen zu können; doch ist alle Hoffnung vorhanden, dass sich dieselben in Zukunft in deutlicheren Exemplaren vorfinden werden. Farbe weiss.

Härte des Flusspaths. Glanz zwischen Glasglanz und Fettglanz. Spec. Gew. 2,72.

Im Kolben erhitzt, *schmilzt* das Mineral schon unter dem Schmelzpunkte des Glases. Es giebt hierbei keine Spur von Wasser.

In der offenen Röhre erhitzt, giebt das Mineral einen starken Gehalt von Flusssäure zu erkennen.

Mit Borax und Phosphorsalz schmilzt das Mineral äusserst leicht zu farblosen Gläsern zusammen.

Mit einer passenden Menge Schwefelsäure übergossen, schäumte das zuvor zerriebene Mineral stark auf, unter Entwicklung von viel Flusssäure. Nach Verjagung der letzteren bleibt ein Salz, das schon in gelinder Glühhitze zu einer klaren Masse schmilzt. Letztere löst sich in Wasser vollständig auf. Kohlensaures Ammoniak schlägt aus dieser Lösung *reine* Thonerde nieder. Die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach dem Verdampfen und Glühen des Rückstandes reines schwefelsaures Natron, ohne Spuren von Kali oder Lithion, zurück. Man erhält auf diese Weise:

|           |         |
|-----------|---------|
| Aluminium | 18,69   |
| Natrium   | 23,78   |
| Fluor     | 57,53   |
|           | <hr/>   |
|           | 100,00. |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:  $3 \text{ Na Fl} + 2 \text{ Al Fl}_2$ . Diese giebt:

|                  | Berechnet.          |
|------------------|---------------------|
| $2 \text{ Al} =$ | 684,6      18,69    |
| $3 \text{ Na} =$ | 872,7      23,83    |
| $9 \text{ Fl} =$ | 2104,2      57,48   |
|                  | <hr/>               |
|                  | 3661,5      100,00. |



Die Formel des Kryoliths ist bekanntlich  $= 3 \text{NaFl} + \text{AlFl}_3$ ; der Chiolith enthält also gerade doppelt so viel  $\text{AlFl}_3$  als der Kryolith.

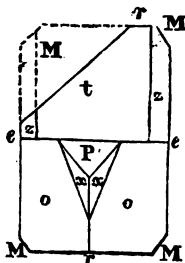
### 27) Ueber den weissen Diopsid von Achmatowsk.

Die Natur dieses Minerals war bisher noch zweifelhaft. Die meisten Personen, bei denen ich dieses Mineral sah, glaubten, dass es neu sei, und wurden in dieser Ansicht besonders durch die Farblosigkeit, die Durchsichtigkeit und den starken Glanz des Minerals bestärkt, Eigenschaften, die allerdings bei dem Augite nicht in dem Grade vorzukommen pflegen.

Bei einer näheren krystallographischen und chemischen Untersuchung dieses Minerals fanden wir, Dr. Auerbach und ich, übereinstimmend, dass dieses Mineral Diopsid sei. Wir werden dasselbe, zum Unterschiede von dem gemeinen grünen Diopside, *weissen Diopsid* nennen.

Der weisse Diopsid von Achmatowsk ist ein ausgezeichnet schönes Mineral. Er ist krystallisirt in aufgewachsenen prismatischen Krystallen von mittler Grösse. Die Krystalle sind stark durchscheinend bis durchsichtig. Die Flächen der Krystalle sind theils stark glänzend, theils matt, mit sammetartigem Scheine. Matt sind namentlich die Flächen  $P$ ,  $\alpha$  und  $t$ . Glanz zwischen Glas- und Perlmutterglanz. Bruch blättrig nach den Richtungen des verticalen Prisma's  $M$  und der Längsflächen  $e$ . Die Krystalle sind meistentheils farblos, mitunter mit einem schwachen Stiche in's Grünliche. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Spec. Gew. 3,28.

Folgendes sind die Resultate der Messungen des Hrn. Dr. Auerbach.



Krystallsystem zwei- und eingliedrig.

Die Krystalle bestehen aus dem rhombischen Prisma  $M$ , der Querfläche  $r$ , der Längsfläche  $e$ , der vordern und hintern schiefen Endfläche  $P$  und  $t$ , den vordern augitartigen Paaren  $o$  und  $\alpha$  und den hintern  $z$ .

$$\begin{aligned}
 M &= (a : b : \infty c), & M : M &= 87^\circ 4', \\
 r &= (a : \infty b : \infty c), \\
 e &= (\infty a : b : \infty c), \\
 P &= (a : \infty b : c), \\
 t &= (a' : \infty b : c), \\
 o &= (\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}b : c), & o : o &= 96^\circ 35', \\
 x &= (\frac{1}{3}a : \frac{1}{6}b : c), & x : x &= 152^\circ (?) \text{ matt}, \\
 z &= (a' : \frac{1}{4}b : c), & z : M &= 139^\circ 30', \\
 & & z : z &= 81^\circ.
 \end{aligned}$$

Als Resultat der Analyse erhielt man:

|              |         |
|--------------|---------|
| Kieselerde   | 53,97   |
| Kalk         | 25,60   |
| Magnesia     | 17,86   |
| Eisenoxydul  | 2,00    |
| Manganoxydul | 0,57    |
|              | <hr/>   |
|              | 100,00. |

Diese Mischung entspricht der Formel:  $\dot{C}a \text{ Si} + \dot{M}g \ddot{S}i$ . Dieselbe giebt:

|                        | Berechnet. |
|------------------------|------------|
| 2 $\ddot{S}i$ = 769,74 | 55,85      |
| 1 $\dot{C}a$ = 350,00  | 25,39      |
| 1 $\dot{M}g$ = 258,35  | 18,76      |
|                        | <hr/>      |
| 1378,09                | 100,00.    |

## 28) Ueber den Fundort und die Eigenthümlichkeit des antimonsauren Bleioxyds.

Unter dem Namen *antimonsaures Bleioxyd* habe ich in diesem Journale, Bd. XXXIV. S. 179 ein neues Mineral beschrieben, dessen Fundort mir damals noch unbekannt war. Ich vermuthete, dass es entweder aus den Bleigruben der Kirgisensteppe, oder aus denen des Districts von Nertschinsk stammen dürfte. Kürzlich fand ich dieses Mineral in der Mineralien-Sammlung der Universität zu Kasan unter der Bezeichnung: *Antimonocker aus Nertschinsk*. Es ist daher keinem Zweifel mehr unterworfen, dass das antimonsaure Bleioxyd aus Nertschinsk stammt.

Rammelsberg hält dieses Mineral für Bleiniere und sagt über dasselbe in seinem vortrefflichen Handwörterbuche (2. Supplement) unter dem Artikel Bleiniere:

„Hermann, der dieses Mineral neuerlich untersuchte, hält es für neu, ungeachtet es doch vor langer Zeit schon von Bindheim und Pfaff, wenn gleich in unreinem Zustande, analysirt wurde.“

Hierauf lässt sich aber mit Recht fragen: Welche Gemeinschaft hat das antimonisaure Bleioxyd mit Bleiniere? Soll sich diese Uebereinstimmung auf den einzigen Umstand, der eine Vergleichung zulässt, den nämlich, dass die Bleiniere 32,10 Proc., das antimonisaure Bleioxyd dagegen 61,83 Proc. Bleioxyd enthält, gründen? Rammelsberg selbst sagt im 1. Bande seines erwähnten Werkes: „Bindheim und Pfaff haben die Bleiniere untersucht. Nach der Analyse des Letzteren enthält die Bleiniere von Nertschinsk:

|  |         |
|--|---------|
| Bleioxyd                                     | 33,10   |
| antimonige Säure                             | 43,96   |
| Arseniksäure                                 | 16,42   |
| Kupferoxyd                                   | 3,24    |
| Eisenoxyd                                    | 0,24    |
| Kieselsäure                                  | 2,34    |
| Schwefelsäure                                | 0,62    |
| Eisen, Mangan und einen<br>unbekannten Stoff | 3,32    |
|  | 103,24. |

Wahrscheinlich war es ein Gemenge der Zersetzungsproducte mehrerer Blei- und Antimonerze.“

Diese Ansicht ist gewiss richtig und wird von den meisten Mineralogen getheilt. In den meisten Lehrbüchern wird die Bleiniere als eine unreine Varietät des arseniksauren Bleioxyds aufgeführt.

Wie kann man aber das antimonisaure Bleioxyd als eine unreine Varietät von arseniksaurem Bleioxyd betrachten, da es doch keine Spur von Arseniksäure enthält? Welche Uebereinstimmung existirt überhaupt zwischen einem Minerale, welches aus

|                |        |
|----------------|--------|
| Bleioxyd       | 61,83  |
| Antimonensäure | 31,71  |
| Wasser         | 6,46   |
|                | 100,00 |

besteht und dessen Mischung genau der Formel:  $Pb_3 Sb + 4 H$  entspricht, und einem Minerale, welches die oben angegebene Zusammensetzung hat und sogar durch einen unbekanntem Stoff charakterisirt wird?

## XXXII.

### Chemische Untersuchung der beim Kupferschieferhüttenprocess fallenden Producte.

Von

**Friedrich August Genth,**

Assistenten des chemischen Laboratoriums zu Marburg.

#### I. Der Hüttenprocess auf der Friedrichshütte bei Riechelsdorf.

Ein graues Todtliegendes und Kupferschiefer sind die Materialien, welche auf der Friedrichshütte verschmolzen werden.

Die oberen Lagen des Grauliegenden enthalten nämlich nicht unbeträchtliche Mengen Kupfererze eingesprengt, und ebenso sind die untersten Schichten des Kupferschiefers imprägnirt mit vielen Erztheilchen, welche demselben im Sonnenschein ein eigenthümliches Flimmern ertheilen. Die metallhaltigen Lagen des Grauliegenden heissen in der Bergmannssprache „Sanderze“, die bauwürdigen Kupferschiefer „Unterschiefer“ und „Nohberge“; erstere geben 3—4, selten 6—7 Proc., letztere gewöhnlich nicht mehr als 2—3 Proc. Kupfer.

Buntkupfererz und Eisenkies sind die vorherrschenden metallischen Beimengungen; neben diesen findet man noch Kupferkies, Rothkupfererz, Kupferglanz, Malachit, Kupferlasur, Gediengen Kupfer, Rothnickelkies, Speiskobalt, Zinkblende, Bleiglanz, Molybdänglanz, Fahlerz u. dgl. m. eingesprengt.

Ein Material, das so reich ist an den verschiedensten werthvollen Metallen, muss Hüttenproducte liefern, welche in technischer sowohl, als auch in theoretischer Beziehung von Wichtigkeit sind.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, unternahm ich die Untersuchung der Producte, welche beim Kupferschieferhüttenprocess zu Riechelsdorf erhalten werden.

Hier möge es mir erlaubt sein, dem Herrn Professor Dr. Bunsen, welcher mich beim Verlauf der ganzen Untersuchung stets auf's Bereitwilligste mit Rath und That unterstützte, so wie dem Herrn Oberbergrath Fulda auf der Friedrichshütte, welcher die Güte hatte, mir das Material zur Untersuchung zu verschaffen und den Hüttenprocess anzugeben, öffentlich meinen innigsten Dank auszusprechen.

Von den vorher erwähnten Erzen werden etwa 100 bis 150 Fuder (das Fuder zu 50 Centnern) auf einen Kranz von Wellholz gestürzt und letzteres angezündet. Hierdurch gerathen die Kupferschiefer, welche grosse Mengen Bitumen enthalten, in Brand und brennen dann, einmal angezündet, 6 bis 10 Wochen lang fort, bis das meiste Bitumen zerstört ist. Ein Theil des Schwefels verbrennt hierbei zu entweichender schwefeliger Säure.

Der Hauptzweck des Schieferbrennens ist, das Eisen möglichst zu oxydiren, um dadurch die Schlackenbildung zu erleichtern, und zugleich das Gewicht und Volumen der Schiefer zu verringern.

Die gebrannten Schiefer werden mit Schwarzkupferschlacke beschickt und im Hohofen niedergeschmolzen. Am unteren Theile desselben befindet sich der Brillheerd oder die Spur. Durch zwei Augen, welche abwechselnd 12 Stunden lang offen gehalten werden, fliessen die Producte der ersten Schmelzung in den Brillheerd. Auf dem Boden desselben findet man gewöhnlich eine Eisensau, darüber den Kupferstein, welcher von Schlacke, die je nach ihren verschiedenen Abänderungen die Benennungen Rohschlacke, Schwiel und Schwielschlacke führt, bedeckt ist. Ausser diesen stets wiederkehrenden Producten des Rohschmelzens werden mitunter noch einige andere erhalten, die aber theilweise grosse Seltenheiten sind. An der Vorwand des Hohofens und den kälteren Theilen desselben sublimiren nämlich zuweilen Schwefel, Realgar, arsenige Säure, Blende, Bleiglanz u. s. w.

Ein Gemenge mechanisch mit den Gasen fortgerissener Kupferschiefertheilchen und verdampfter Metallverbindungen findet sich als Hüttenrauch in einem Abzugsrohr, welches die heissen Gase des Ofens in denselben zurückführt.

Das Rohschmelzen hat den Zweck, das beim Brennen der Schiefer oxydirte Eisen in Verbindung mit Kieselsäure, Erden und Alkalien als Schlacke fortzuschaffen, die flüchtigen Metalle, wie

Arsen und Zink, zu verdampfen, einen Theil des Schwefels zu verbrennen und das Kupfer zu concentriren.

Der bei diesem Process erhaltene Kupferstein wird in Stücke geschlagen, mit Kohlen gemengt, auf ein Bett von Reissholz geschüttet und letzteres angezündet. Die Kohlen brennen dann fort und verbrennen eine grosse Menge Schwefel zu schwefliger Säure. Auf diese Weise wird der Kupferstein 9 bis 10 Mal geröstet; jede Röstung dauert etwa 4 Wochen. Nach vollendetem Rösten ist der meiste Schwefel verbrannt, die Metalle sind dann grossentheils oxydirt und somit ist der Zweck dieser Operation erreicht.

Der fertig geröstete Kupferstein, welcher den Namen „Gaarrost“ führt, wird mit Kohlen und Rohschlacke beschickt und im Krummofen niedergeschmolzen, wobei Schwarzkupfer, Spurstein oder Dünstein und Schwarzkupferschlacke erhalten werden.

Durch das Schwarzkupferschmelzen wird das Kupfer in einer schon ziemlich reinen Form erhalten; der noch vorhandene Schwefel verbrennt zum Theil, zum Theil verbindet er sich mit Kupfer, Eisen und Kobalt und setzt sich auf dem Schwarzkupfer als Spurstein ab, das meiste Eisen aber und eine geringe Menge des Kobalts gehen in die Schlacke.

Der Spurstein wird dem Kupfersteine bei der 4. bis 5. Röstung zugesetzt, das Schwarzkupfer auf dem Gaarheerd zu Gaarkupfer verschmolzen.

Bei diesem letzten Schmelzen werden die fremden Beimengungen entfernt und das Kupfer in einer so reinen Form erhalten, dass nur noch Spuren anderer Metalle nachzuweisen sind und es in den Handel gebracht werden kann. Die Schlacke, welche bei diesem Schmelzen fällt und den Namen „Gaarkrätze“ führt, nimmt den Rest des Eisens und einen Theil des Nickels auf; das meiste Nickel aber scheidet sich in der obersten Gaarkupferscheibe aus, welche als Concentrationsproduct für dieses Metall angesehen werden kann.

## II. Methoden, welche bei den Analysen befolgt wurden.

### A. Analyse der Schlacken.

#### a) *Durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar.*

Etwa 2 Grm. sehr fein gepulverte und gebeutelte Schlacke wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, der, um das Eisen-

oxydul höher zu oxydiren, etwas Salpetersäure zugesetzt war, in einer Abdampfschale digerirt, wodurch alle gelöst wurden, hierauf eingeengt, bis die Kieselerde anfang sich gallertartig auszuscheiden, und dann unter beständigem Umrühren vorsichtig bis zur Trockne verdampft.

Die trockne Masse wurde mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis sich alle Metalloxyde wieder gelöst hatten, und von der Kieselerde abfiltrirt.

Aus dem Filtrat der Kieselerde wurden durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas Kupfer und Molybdän gefällt.

Das Gemenge der Schwefelmetalle wurde nun entweder auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und gewogen, hierauf Schwefel und Kupfer direct, das Molybdän dagegen aus dem Verluste bestimmt, oder der gemengte Schwefelwasserstoffniederschlag wurde mit Schwefelkalium digerirt, das Schwefelmolybdän hierdurch ausgezogen und aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure gefällt, auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, gewogen, der Schwefel bestimmt, das erhaltene Gewicht desselben von dem des Schwefelmolybdäns abgezogen und dadurch das Gewicht des Molybdäns erhalten. Aus dem vom Schwefelmolybdän getrennten Schwefelkupfer wurde das Kupfer bestimmt.

Die Menge des Schwefels erhielt ich stets auf die Art, dass das erhaltene Schwefelmetall mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser oxydirt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt wurde. Wenn in einer Lösung Salpetersäure neben Schwefelsäure vorhanden ist, und letztere durch Chlorbaryum niedergeschlagen wird, so fällt immer eine gewisse Menge salpetersauren Baryts mit nieder. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wurde deshalb anhaltend sehr stark gebläht, wodurch der salpetersaure Baryt in Aetzbaryt verwandelt wurde, hierauf mit Salzsäure digerirt, abfiltrirt und gewogen. — Man ist in einem grossen Irrthume, wenn man annimmt, dass durch blosses Auswaschen schon aller salpetersaurer Baryt entfernt werden könne; nur dadurch, dass man den schwefelsauren Baryt auf die angegebene Weise behandelt, erhält man ihn vollkommen frei von salpetersaurem.

Das Schwefelkupfer, welches durch Digeriren mit Schwefelkalium vom Molybdän befreit war, wurde mit Salpetersäure oxy-

dirt und aus der Lösung das Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise mit Aetzkali gefällt und gewogen. Das Filtrat von den Schwefelmetallen wurde eingeengt und dadurch zugleich der Schwefelwasserstoff ausgetrieben, das Eisenoxydul durch etwas Salpetersäure höher oxydirt, Salmiak zu der Lösung gesetzt, Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak ausgefällt und schnell abfiltrirt. Der Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd wurde in wenig Salzsäure gelöst und anhaltend mit Kali im Ueberschusse digerirt. Das ungelöste Eisenoxyd wurde abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak ausgefällt; die kalische Lösung der Thonerde versetzte ich mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und fällte die Thonerde mit kohlen-saurem Ammoniak.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat vom Eisenoxyd und der Thonerde wurden Kobalt, Nickel und Mangan durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas gefällt, die Schwefelmetalle in Salpetersäure gelöst und mit Kali niedergeschlagen. Da wegen der stets nur sehr geringen Menge eine quantitative Trennung dieser Metalle nicht wohl möglich war, so wurden sie stets zusammen bestimmt und vor dem Löthrohre nachgewiesen, ob alle drei, oder welches von ihnen in überwiegender Menge vorhanden sei. Kobalt und Mangan sind sehr leicht vor dem Löthrohre neben einander nachzuweisen, Nickel bei Gegenwart von Kobalt nur sehr schwierig; doch kann es auf folgende Art geschehen.

Eine kleine Boraxperle an einem sehr feinen Platindraht wird in der Oxydationsflamme mit den gemengten Oxyden gesättigt, wodurch sie schwarz wird. Die Perle wird hierauf einem anhaltenden, *sehr guten* Reductionsfeuer ausgesetzt und in der Flamme erkalten gelassen; hängt man dann den Platindraht sehr leicht, z. B. an einem Coconfaden, auf, so wird die Perle, wenn Nickel in der Probe war, vom Magnet gezogen. Ist die Menge des Nickels bedeutend, so wird die Perle grau von metallischem Nickel.

Das Filtrat von den Schwefelmetallen wurde mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, zur Abscheidung des Schwefels gekocht und abfiltrirt und aus der Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak der Kalk niedergeschlagen, der oxalsaure Kalk durch Glühen in kohlen-sauren verwandelt und dieser, welcher geringe Mengen von Aetzkalk enthalten konnte, mit kohlen-saurem Ammoniak befeuchtet, zur Verjagung desselben erhitzt und gewogen.



Die Magnesia, welche im Filtrat enthalten war, wurde gewöhnlich auf die bekannte Weise als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. — Bei einigen Analysen wurde sie aber auch als basisch-kohlensaure Magnesia gefällt.

Das Filtrat der oxalsauren Kalkerde wurde nämlich zur Trockne verdampft und zur Verjagung alles Salmiaks geglüht, der Rückstand hierauf in Salzsäure gelöst und kochend mit kohlensaurem Kali gefällt. Das Filtrat von der mit kochendem Wasser ausgewaschenen basisch-kohlensauren Magnesia wurde so oft zur Trockne verdampft, die Masse mit siedendem Wasser behandelt und abfiltrirt, als beim Auflösen noch ungelöstes Salz zurückblieb. — Die basisch-kohlensaure Magnesia wurde geglüht und als Magnesia gewogen. Zur Bestimmung der Alkalien wurde stets eine grössere Menge Substanz in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft, die trockne Masse mit Wasser und etwas Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einer Porcellanschale (nicht in einem Kolben, weil beträchtliche Mengen des Glases beim Kochen von kohlensaurem Ammoniak gelöst werden) zur Trockne abgedampft und zur Verjagung des Salmiaks erhitzt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, mit Schwefelsäure versetzt und zur Verjagung der Salzsäure und überschüssigen Schwefelsäure zur Trockne abgedampft. Das schwefelsaure Salz wurde hierauf durch essigsauren Baryt zerlegt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und im Platintiegel stark geglüht. — Die geglühte Masse befeuchtete ich sodann mit kohlensaurem Ammoniak, erhitzte bis zur Vertreibung desselben und zog mit heissem Wasser aus.

Den wässrigen Auszug dampfte ich in einer tarirten Platinschale zur Trockne ab und bestimmte das Gesamtgewicht des kohlensauren Kali's und Natrons, versetzte nach dem Wägen mit Salzsäure, dampfte im Wasserbade mit Platinchlorid ab, trennte das Kaliumplatinchlorid durch starken Alkohol vom überschüssigen Platinchlorid und Natriumplatinchlorid, filtrirte das erstere auf einem gewogenen Filter ab und wusch mit Alkohol aus. Aus dem Gewicht desselben wurde das des Kali's und kohlensauren Kali's berechnet, letzteres vom Gesamtgewicht der kohlensauren

Alkalien subtrahirt und hierdurch das des kohlensauren Natrons erhalten, aus welchem die Menge des Natrons berechnet wurde.

Bei der Analyse der Schwarzkupferschlacke zersetzte ich die Lösung der Chlormetalle mit essigsauerm Silberoxyd, statt sie in schwefelsaure Salze zu verwandeln und mit essigsauerm Baryt zu zersetzen. Diess Verfahren ist aber wegen der Schwerlöslichkeit des essigsauern Silberoxyds weniger anzurathen.

b) *Durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbare.*

Diese wurden mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die aufgeschlossene Masse in Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure versetzt und bis zur Bestimmung der Alkalien genau der vorher angegebene Gang befolgt.

Um die Alkalien zu bestimmen, wurden etwa 4 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure in einem geräumigen Platintiegel zur Trockne verdampft, die trockne Masse mit Schwefelsäure zersetzt und erhitzt, um die freie Schwefelsäure zu verjagen. Die trockne Masse wurde nun mit heissem Wasser ausgezogen, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und die schwefelsauren Alkalien durch essigsauern Baryt zersetzt, im Uebrigen aber genau wie vorher verfahren.

B. *Analyse der Schwefelverbindungen.*

Etwa 2 Grm. der gepulverten Schwefelmetalle wurden mit Salpetersäure behandelt und so lange damit digerirt, bis aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt war.

Bei einigen blieb beim Auflösen in Salpetersäure ein weisser Rückstand von schwefelsauerm Bleioxyd; er wurde dann abfiltrirt und daraus die Menge des Bleies und des Schwefels berechnet.

Enthielten sie Silber, so wurde diess zuerst durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure ausgefällt und als Chlorsilber gewogen.

Das Filtrat vom Chlorsilber oder schwefelsauren Bleioxyd wurde hierauf mit Wasser verdünnt, gekocht und aus der kochenden Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum ausgefällt. Der abfiltrirte schwefelsaure Baryt wurde behandelt, wie ich es oben angegeben habe. Zu dem daraus berechneten Gewicht des Schwefels wurde das früher beim Blei gefundene addirt. Kupfer und Blei wurden durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit Salpetersäure oxydirt und durch Schwefelsäure getrennt.

Zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes wurde das Filtrat gekocht, mit Salpetersäure oxydirt, Salmiak zugesetzt und durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt. — Aus der schnell abfiltrirten Flüssigkeit wurde Mangan, Zink, Kobalt und Nickel durch Schwefelammonium gefällt und bestimmt, wie ich es oben angegeben habe. Diese Methode, diese Metalle von Eisen zu trennen, befolgte ich indessen nur, wenn die Menge derselben gering war; war dagegen die Menge des Kobalts und Nickels etc. grösser, so wurde folgende zur Scheidung benutzt.

Aus der ganz neutralen Lösung, welche Eisenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Kobaltoxydul und Nickeloxydul enthielt, wurde ersteres durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt, anfangs mit Wasser, zuletzt mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, das Eisenoxyd bei Luftzutritt geglüht und gewogen. Zink, Mangan, Kobalt und Nickel wurden aus dem Filtrat durch Schwefelammonium niedergeschlagen, der Niederschlag oxydirt und Kobaltoxydul und Nickeloxydul durch Kali, Zinkoxyd durch kohlsaures Kali gefällt. War die Menge des Kobalts überwiegend, so wurde das erhaltene Oxydul stets durch Wasserstoff zu metallischem Kobalt reducirt.

In der Zinkblende kommt neben Zink noch Mangan vor, welche auf folgende Weise getrennt wurden. Der durch kohlsaures Kali erhaltene Niederschlag von kohlsaurem Zinkoxyd und Manganoxydul wurde bei Luftzutritt anhaltend und stark geglüht, wodurch das kohlsäure Zinkoxyd in Zinkoxyd, das kohlsäure Manganoxydul in Manganoxyduloxyd verwandelt wurde. Hierauf bestimmte ich das Gewicht beider und digerirte sie mit verdünnter Essigsäure, welche das Zinkoxyd löste, das Manganoxyduloxyd ungelöst zurückliess. Das Gewicht des letzteren wurde vom Gesamtgewicht subtrahirt.

Wenn auch nicht absolut genau, da sich auch Spuren von Manganoxyduloxyd lösen, so ist diese Methode doch genauer als die, nach welcher die essigsauren Salze durch Schwefelwasserstoff getrennt werden; ausserdem verdient sie wegen der Einfachheit den Vorzug.

In einem Kupfersteine, welcher ausser Mangan noch Nickel enthielt, wurden beide durch kohlsaures Ammoniak getrennt, das Nickel aus dem Filtrat des kohlsauren Manganoxyduls durch Schwefelwasserstoff gefällt und hierauf behandelt wie gewöhnlich.

Diese Methode verdient nicht angewandt zu werden, wenigstens nie, wo man beide Metalle genau bestimmen will, denn das Mangan enthielt geringe Mengen Kobalt und Nickel, das Nickel dagegen noch Mangan und Kobalt.

### C. Analyse der Legirungen.

#### a) Eisensauen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes, welcher nur als gebundener Kohlenstoff in den Eisensauen enthalten ist, wurde eine Quantität derselben sehr fein im Stahlmörser gepulvert und davon 2—3 Grm. innig mit chromsaurem Bleioxyd, dem etwas chloresaurer Kali zugesetzt war, verbrannt und die gebildete Kohlensäure, wie bei organischen Analysen, im Kaliapparate aufgefangen und gewogen.

Bei der Eisensau aus dem Brillheerde wurde folgendes Verfahren zur Bestimmung des Schwefels und Phosphors befolgt.

Etwas über 5 Grm. sehr fein gepulverte Eisensau wurden mit dem 6fachen Gewichte reinen kohlen-sauren Kali's und Salpeters geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt. Die Flüssigkeit wurde, nachdem sie vom Eisenoxyd war abfiltrirt worden, mit Salzsäure sauer gemacht, zur Abscheidung der Kieselerde abgedampft, aus dem Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und der schwefelsaure Baryt behandelt, wie ich's oben angegeben habe.

In der Lösung war nun noch Phosphorsäure zu bestimmen. Da aber auch Molybdänsäure zugegen war, musste diese erst abgeschieden werden, ehe die Phosphorsäure bestimmt werden konnte, weil die Molybdänsäure eben so wie Phosphorsäure mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt wird. Deshalb versetzte ich die Lösung mit Aetznatron im Ueberschusse, leitete Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung hinein und fällte mit Salzsäure das gebildete Schwefelmolybdän, welches im Schwefelnatrium gelöst war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, die Lösung bis zur Verjagung alles Schwefelwasserstoffes gekocht und vom Schwefel und gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Ammoniak neutralisirt, mit essigsäurem Ammoniak, Eisenchlorid und freier Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und von dem in Essigsäure unlöslichen phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure der Eisensau aus dem Soolsteine des Hohofens wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Es wurden etwa 4 Grm. fein gepulverte Eisensau in Salpetersäure gelöst und zur Trockne verdampft, die trockne Masse mit dem vierfachen Gewichte kohleisäuren Kali's zusammengeschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und vom Eisenoxyd abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure sauer gemacht, zur Abscheidung der Kieselerde zur Trockne verdampft, die trockne Masse mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt, digerirt und von der unlöslichen Kieselerde abfiltrirt. Um die Phosphorsäure im Filtrat zu bestimmen, wurde eine hinreichende Menge feiner Klaviersaite abgewogen, in Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydirt und das gebildete Eisenchlorid der Lösung, welche die Phosphorsäure enthielt, zugesetzt. Hierauf wurde das Eisenoxyd mit aller Phosphorsäure durch Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt und gewogen.

Die angewandte Menge Eisendraht giebt eine bestimmte Menge Eisenoxyd; was mehr erhalten wurde, war Phosphorsäure.

Die mit dem Eisenoxyde niedergeschlagene Menge Phosphorsäure wurde stets von demselben in Abzug gebracht.

Zur Abscheidung der übrigen Bestandtheile wurde im Ganzen derselbe Gang befolgt, wie ich ihn bei der Analyse der Schlacken angegeben habe, nur mit dem Unterschiede, dass die Eisensauen, statt sie in Salzsäure zu lösen, in Königswasser gelöst wurden.

#### b) *Schwarzkupfer und Gaarkupfer.*

Da es bei diesen Analysen hauptsächlich von Wichtigkeit ist, die Verunreinigungen des Kupfers möglichst genau kennen zu lernen, so wurden stets grosse Mengen analysirt und das Kupfer aus dem Verluste, die andern Bestandtheile dagegen direct bestimmt.

Es wurden gewöhnlich 15 bis 20 Grm. in Salpetersäure gelöst.

Schied sich beim Auflösen Nickeloxydul\*) ab, so wurde diess auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und dem Gewichte nach bestimmt.

Hierauf wurde das Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt und abfiltrirt. Die Menge desselben war stets so gering,

\*) S. F. A. Genth, über Nickeloxydul. Liebig's u. Wöhler's Annalen, Bd. LIII. S. 139. — Berzelius's Jahresbericht, 25. Jahrg. S. 170.

dass es beim Verbrennen des Filters durch die Kohle desselben vollständig zu metallischem Silber reducirt wurde und als solches gewogen werden konnte.

Dann bestimmte ich den Schwefel auf die bekannte Weise. Blei und Kupfer wurden durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag oxydirt und das Blei als schwefelsaures, das Kupfer als Oxyd gewogen. Im Uebrigen wurde die Analyse ausgeführt, wie ich es vorher angegeben habe, mit dem Unterschiede, dass das Kalium manchmal als schwefelsaures Kali bestimmt wurde.

Bei den Analysen von Gaarkupfern, wo kein Kalium angegeben ist, wurde nicht darauf geprüft, da die metallischen Beimengungen gewiss einen bei weitem grösseren Einfluss auf die Güte desselben haben. Die Dillenburger hammergaaren Kupfer, welche fast chemisch reines Kupfer sind und nur Spuren von Eisen, Blei und Silber enthalten, wurden in Salpetersäure gelöst, das Silber durch Salzsäure gefällt, hierauf mit kohlen-saurem Ammoniak das Kupfer gefällt und im Ueberschusse gerade eben wieder gelöst und vom ungelösten kohlen-sauren Bleioxyd und Eisenoxyd abfiltrirt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Blei als schwefelsaures Salz, das Eisen als Oxyd bestimmt.

### III. Die Producte der Friedrichshütte.

#### A. Producte vom Rohschmelzen.

##### 1) Rohschlacke.

Amorph; Bruch muschelrig, in's Splittrige; Glasglanz bis Wachsglanz; pechschwarz bis sammetschwarz; Strich graulich-weiss.

Undurchsichtig, in dünnen Splittern mit grünlich-grauer Farbe durchscheinend. Spec. Gew. = 2,834; Härte = 6,0.

Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu einer schwarzen, kaum magnetischen Kugel; mit Borax und Phosphorsalz erhält man die Eisenreaction.

Leicht löslich in Salzsäure unter Abscheidung von Kiesellagerte. Die zur Analyse angewandten 2,567 Grm. gaben:

1,298 Grm. oder 48,23 Proc. Kieselerde,  
0,167 Grm. oder 6,51 Proc. Thonerde,

0,015 Grm. oder 0,58 Proc. Kupferoxyd,  
 0,403 Grm. Eisenoxyd oder 14,13 Proc. Eisenoxydul,  
 0,018 Grm. Manganoxyduloxyd oder 0,65 Proc. Mangan-  
 oxydul,  
 1,054 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 23,06 Proc. Kalk-  
 erde,  
 0,086 Grm. oder 3,35 Proc. Magnesia,  
 Spuren von Molybdänoxydul, Kobalt- und Nickeloxydul.

Aus den zur Bestimmung der Alkalien angewandten 5,074 Grm. wurden 0,352 Grm. kohlensaures Kali-Natron erhalten, welche 0,981 Grm. Kaliumplatinchlorid gaben oder 3,73 Proc. Kali und demnach 0,076 Grm. kohlensaures Natron, welche geben 0,88 Proc. Natron. Nach dieser Analyse ist die procentische Zusammensetzung:

|                |         |                    |       |           |
|----------------|---------|--------------------|-------|-----------|
| Kieselerde     | 48,23   | enthält Sauerstoff | 25,05 |           |
| Thonerde       | 6,51    | - - - -            | 3,04  |           |
| Kupferoxyd     | 0,58    | - - - -            | 0,12  |           |
| Molybdänoxydul | Spur    |                    |       |           |
| Eisenoxydul    | 14,13   | - - - -            | 3,14  |           |
| Kobaltoxydul   | Spur    |                    |       |           |
| Nickeloxydul   |         |                    |       |           |
| Manganoxydul   | 0,65    | - - - -            | 0,15  | } = 12,11 |
| Magnesia       | 3,35    | - - - -            | 1,30  |           |
| Kalkerde       | 23,06   | - - - -            | 6,55  |           |
| Kali           | 3,73    | - - - -            | 0,63  |           |
| Natron         | 0,88    | - - - -            | 0,22  |           |
|                | <hr/>   |                    |       |           |
|                | 101,12. |                    |       |           |

Der Sauerstoffgehalt der Thonerde zu dem der Basen von der Formel R und dem der Kieselerde ist:

3,04 : 12,11. : 25,05. Diess ist gleich:  
 6 : 24 : 50, woraus sich für diese Roh-  
 schlacke folgende Formel ergibt:



Auf die Weise, wie wir es durch die Formel ausdrücken, sind die Elemente oft sicher nicht mit einander verbunden, sie soll uns nur zur leichteren Uebersicht der gefundenen Resultate dienen.

**2) Rokschlacke.**

Aehnlich der vorhergehenden, durchzogen mit rothbraunen Adern. Diese haben ein spec. Gewicht von 2,683. In den übrigen Eigenschaften stimmen sie mit der vorhergehenden überein.

Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar; mit Flüssen geben sie die Reactionen auf Eisen und Kupfer.

Die zur Analyse angewandten 1,536 Grm. gaben:

- 0,683 Grm. Kieselerde oder 44,47 Proc.,
- 0,199 Grm. oder 12,96 Proc. Thonerde,
- 0,021 Grm. Kupferoxyd oder 1,23 Proc. Kupferoxydul,
- 0,032 Grm. Schwefelmolybdän, welches 0,196 schwefelsauren Baryt oder 0,027 Schwefel gab, folglich 0,38 Proc. Molybdänoxydul,
- 0,134 Grm. Eisenoxyd oder 7,85 Proc. Eisenoxydul,
- 0,005 Grm. Manganoxyduloxyd oder 0,30 Proc. Manganoxydul, nebst Spuren von Kobalt- und Nickeloxydul,
- 0,295 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 7,00 Proc. Magnesia,
- 0,580 Grm. kohlen saure Kalkerde oder 21,20 Proc. Kalkerde.

Die zur Bestimmung der Alkalien angewandten 2,636 Grm. gaben 0,146 Grm. kohlen saures Kali und Natron; ich erhielt daraus 0,438 Grm. Kaliumplatinchlorid oder 2,90 Proc. Kali; die darin enthaltenen 0,023 kohlen saures Natron geben 0,87 Proc. Natron.

Bei dieser Analyse wurde das Kupfer als Oxydul berechnet. Dass es als solches in der Schlacke enthalten sei, ergibt sich aus der Farbe derselben. Bei der Berechnung der Formel wurde es ganz ausser Acht gelassen, da es doch wegen der geringen Menge keine wesentliche Veränderung in derselben hervorgebracht hätte.

Da es nicht gut auszumitteln ist, in welcher Verbindung die geringe Menge Molybdän in der Schlacke enthalten ist, und es für die Analyse keinen Ausschlag giebt, ob es als Molybdänsäure oder als Oxydul berechnet wird, so habe ich's stets als letzteres angenommen, da ich es für wahrscheinlicher halte, dass es als solches an Kieselerde gebunden ist.

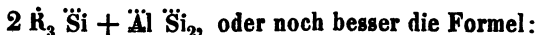


Obige Analyse giebt folgende procentische Zusammensetzung der rothbraunen Adern in der Rohschlacke:

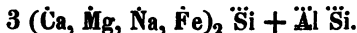
|                |                           |         |         |
|----------------|---------------------------|---------|---------|
| Kieselerde     | 44,47, enthält Sauerstoff | 23,10   |         |
| Thonerde       | 12,96                     | - - - - | 6,05    |
| Kupferoxydul   | 1,23                      | - - - - | 0,14    |
| Molybdänoxydul | 0,38                      | - - - - | 0,05    |
| Eisenoxydul    | 7,85                      | - - - - | 1,75    |
| Kobaltoxydul)  | Spuren                    |         |         |
| Nickeloxydul)  |                           |         |         |
| Manganoxydul   | 0,30                      | - - - - | 0,07    |
| Magnesia       | 7,00                      | - - - - | 2,71    |
| Kalkerde       | 21,20                     | - - - - | 6,02    |
| Kali           | 2,90                      | - - - - | 0,49    |
| Natron         | 0,87                      | - - - - | 0,23    |
|                | 99,16.                    |         | = 11,32 |

Der Sauerstoffgehalt der Thonerde verhält sich zu dem der Basen R und zu dem der Kieselerde wie:

6,05 : 11,32 : 23,10. Diess ist nahe dem Verhältniss von 1 : 2 : 4, woraus sich die Formel:



Letztere Formel ist die des Humboldtiths, denn dieser besteht aus:



3) *Rohschlacke, welche beim Zuschlag von Sanderzen erhalten wird.*

Aehnlich der gewöhnlichen Rohschlacke; Glanz, Farbe, Härte, Löthrohrverhalten etc. sind ganz gleich. Spec. Gewicht = 2,731.

Voller Blasenräume von der Grösse eines Hirsekorns bis zu der einer Bohne.

Die zur Analyse angewandte Menge von 1,977 Grm. gab:

Kieselerde = 1,017 oder 51,44 Proc.,

0,382 Grm. Thonerde oder 19,32 Proc.,

0,213 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,71 Proc. Schwefel,

- 0,011 Grm. Kupferoxyd oder 0,44 Proc. Kupfer,  
 0,006 Grm. Schwefelmolybdän, welches 0,029 schwefelsauren  
 Baryt gab, der 0,004 Schwefel enthält, folglich 0,10  
 Proc. Molybdän,  
 0,148 Grm. Eisenoxyd oder 6,74 Proc. Eisenoxydul,  
 Spuren von Kobalt- und Nickeloxydul in 0,019 Manganoxydul-  
 oxyd, welche 0,89 Proc. Manganoxydul geben,  
 0,076 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 1,40 Proc. Mag-  
 nesia,  
 0,627 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 17,80 Proc. Kalk-  
 erde.

Die zur Bestimmung der Alkalien angewandten 4,153 Grm. gaben 0,154 Grm. kohlensaures Kali und Natron, aus denen 0,382 Grm. Kaliumplatinchlorid erhalten wurden; diess giebt 1,78 Proc. Kali.

Die Menge des kohlensauren Natrons = 0,0463 Grm. giebt 0,65 Proc. Natron.

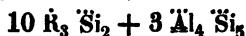
Der Schwefel, welcher bei dieser Analyse gefunden wurde, rührt von eingesprengten Schwefelmetallen her; da es am wahrscheinlichsten ist, dass er an Kupfer und Molybdän gebunden ist, so wurden diese beiden Metalle auf die höchste Schwefelungsstufe berechnet und der Rest des Schwefels als an Eisen gebunden angenommen.

0,44 Kupfer bedürfen, um Cu zu bilden, 0,23 Schwefel und 0,10 Molybdän 0,10 Schwefel, demnach bleiben 0,38 Proc. Schwefel übrig, welche, um Fe zu bilden, 0,66 Eisen bedürfen. Dieser Menge entspricht 0,86 Eisenoxydul, welche, von dem oben erhaltenen abgezogen, 5,88 Proc. übrig lassen. Es ist möglich, dass der Schwefel in einem andern Verhältnisse mit den genannten Metallen verbunden ist, doch lässt sich diess nicht wohl untersuchen. Uebrigens macht es, man mag das Kupfer als Halb- oder Einfach-Schwefelkupfer und das Molybdän als Zwei- oder Dreifach-Schwefelmolybdän berechnen, eine so geringe Differenz in der Analyse, dass es wenig darauf ankommt, als was man es betrachtet. Die procentische Zusammensetzung der untersuchten Schlacke würde demnach folgende sein:

|                      |          |                    |                  |                     |
|----------------------|----------|--------------------|------------------|---------------------|
| Schwefelkupfer Cu    | 0,67,    | enthalten Schwefel | 0,23             | } = 0,71 g Schwefel |
| Schwefelmo-lybdän Mo | 0,20     | - - - -            | 0,10             |                     |
| Schwefeleisen Fe     | 1,04     | - - - -            | 0,38             |                     |
| Kieselerde           | 51,44    | - -                | Sauerstoff 26,72 |                     |
| Thonerde             | 19,32    | - - - -            | 9,02             |                     |
| Eisenoxydul          | 5,88     | - - - -            | 1,31             | } = 7,58            |
| Kobaltoxydul         | } Spuren |                    |                  |                     |
| Nickeloxydul         |          |                    |                  |                     |
| Manganoxydul         | 0,89     | - - - -            | 0,20             |                     |
| Magnesia             | 1,40     | - - - -            | 0,54             |                     |
| Kalkerde             | 17,80    | - - - -            | 5,06             |                     |
| Kali                 | 1,78     | - - - -            | 0,30             |                     |
| Natron               | 0,65     | - - - -            | 0,17             |                     |
|                      | 101,07.  |                    |                  |                     |

Es verhält sich der Sauerstoffgehalt der Basen R zu dem der Thonerde und zu dem der Kieselerde wie:

7,58 : 9,02 : 26,72. Diess ist genau das Verhältniss von 10 : 12 : 35, welches die Formel:



geben würde, welche aber doch sehr unwahrscheinlich ist. Vielleicht ist ein Theil der Thonerde als elektronegativer Bestandtheil an Basen R gebunden?

#### 4) Schwiel.

Krystallinisch-körnig; Bruch uneben, in's Splittrige; undurchsichtig, an den Kanten durchscheinend; perlmutterartiger Glasglanz; aschgrau bis grünlich-grau; Strich graulich-weiss.

Spec. Gew. = 3,023; Härte = 6,0.

Vor dem Löthrohre für sich zu einem bouteillengrünen Glase schmelzend; mit Soda erhält man die Manganreaction, mit Borax eine schwach von Eisen gefärbte Perle.

Unvollkommen löslich in Salzsäure, ein Theil der Kieselerde scheidet sich als Pulver ab.

Schwiel ist eine unreine Schlackenmasse, welche sich beim Rohschmelzen am Rand des Brillheerdes ansetzt und wieder mit verschmolzen wird; er enthält viel Kupferstein eingemengt. Aus-

gesucht reine Stücke wurden zur Analyse ausgewählt und 1,982 Grm. mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.

- Ich erhielt 0,900 Grm. oder 45,41 Proc. Kieselerde,  
 0,359 Grm. oder 18,11 Proc. Thonerde,  
 0,006 Grm. Kupferoxyd oder 0,30 Proc.,  
 0,030 Grm. Schwefelmolybdän, welche 0,187 Grm. schwefel-  
 sauren Baryt oder 0,0257 Schwefel gaben, demnach  
 0,25 Proc. Molybdänoxydul;  
 0,139 Grm. Eisenoxyd oder 6,31 Proc. Oxydul,  
 0,018 Grm. Manganoxyduloxyd oder 0,84 Proc. Oxydul,  
 0,389 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 7,15 Proc. Mag-  
 nesia,  
 0,653 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 18,49 Proc. Kalkerde.

Die zur Bestimmung der Alkalien mit Flusssäure zersetzten  
 5,003 Grm. gaben:

0,286 Grm. kohlensaures Kali und Natron. Diese gaben 0,801  
 Grm. Kaliumplatinchlorid oder 3,09 Proc. Kali.

Die 0,060 Grm. kohlensaures Natron gaben 0,70 Proc. Natron.  
 Hiernach ist die procentische Zusammensetzung:

|                |         |                    |       |           |
|----------------|---------|--------------------|-------|-----------|
| Kieselerde     | 45,41,  | enthält Sauerstoff | 23,59 |           |
| Thonerde       | 18,11   | - - - -            | 8,46  |           |
| Kupferoxyd     | 0,30    | - - - -            | 0,06  | } = 10,40 |
| Molybdänoxydul | 0,25    | - - - -            | 0,04  |           |
| Eisenoxydul    | 6,31    | - - - -            | 1,40  |           |
| Manganoxydul   | 0,84    | - - - -            | 0,19  |           |
| Magnesia       | 7,15    | - - - -            | 2,76  |           |
| Kalkerde       | 18,49   | - - - -            | 5,25  |           |
| Kali           | 3,09    | - - - -            | 0,52  |           |
| Natron         | 0,70    | - - - -            | 0,18  |           |
|                | 100,65. |                    |       |           |

Es verhält sich der Sauerstoff der Thonerde zu dem der Basen  
 R und zu dem der Kieselerde wie:

$$8,46 : 10,40 : 23,59. \text{ Diess ist gleich :}$$

$$1 : 1,23 : 2,78, \text{ oder}$$

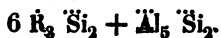
$$10 : 12 : 28, \text{ oder}$$

$$5 : 6 : 14.$$

Hieraus erhält man die Formel:



eine andere, aber noch minder wahrscheinliche Formel wäre:



### 5) *Schwiel Schlacke.*

Ein Gemenge von Schwiel und Rohschlacke mit Schwefelmetallen und Kohle, das so innig ist, dass sich kein Bestandtheil vom andern trennen lässt. Das spec. Gew. ist 2,725.

Ich habe drei Analysen dieser Schlacke theilweise vollendet, halte es aber nicht der Mühe für werth, eine vollständige zu machen, weil die Resultate so sehr differiren, dass sich doch keine Schlüsse aus der Zusammensetzung folgern lassen.

|              |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|
| Kieselerde   | 48,44 | 49,79 | 52,28 |
| Thonerde     | 9,12  | 7,01  | 15,99 |
| Kupferoxyd   | —     | 0,31  | 0,47  |
| Eisenoxydul  | 12,31 | 3,85  | 10,54 |
| Manganoxydul | —     | 0,39  | —     |
| Magnesia     | —     | 0,26  | 0,88  |
| Kalkerde     | 22,27 | 22,14 | 18,50 |
| Kali         | 3,40  |       |       |
| Natron       | 1,34. |       |       |

### 6) *Schwefel.*

In der Sammlung des Herrn Oberbergrath Fulda befinden sich zwei Stücke.

Er scheint in Formen, welche dem Rhombenocäeder angehören, krystallisirt zu sein. Farbe und Glanz sind ganz die des natürlichen. Die Seltenheit desselben gestattete mir keine weitere Untersuchung.

### 7) *Arsenige Säure.*

Fast eben so selten als der Schwefel.

Octaëder und Tetraëder bis zu 6 Mm. Durchmesser, gewöhnlich mit treppenförmigen Vertiefungen. Durchsichtig. Diamantglanz; weiss in's Graue.

Leider konnte ich auch sie nicht genauer untersuchen. Die Stücke, welche ich sah, befinden sich ebenfalls in genannter Sammlung.

### 8) *Realgar.*

Das seltenste Hüttenproduct der Friedrichshütte, welches nur *einmal* vorgekommen ist.

Prachtvoll morgenrothe Partien von krystallinisch blättrigem Gefüge. Das einzige Stück, welches existirt, bewahrt ebenfalls Herr Oberbergrath Fulda in seiner reichen Sammlung auf.

9) Zinkblende.

Krystallinische Massen von blättriger Textur und zum Theil feinstänglicher, strahliger Zusammensetzung. Bruch uneben in's Splittrige; undurchsichtig; metallischer Demantganz; rauchgrau bis graulich-schwarz; Strich grünlich-grau. Spec. Gew. = 3,784; Härte = 3,0. Vor dem Löthrohre auf Kohle einen gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag gebend, der, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und erhitzt, eine schön grüne Farbe annimmt; mit Soda erhält man die Manganreaction. Löslich in Salpetersäure. Zum Theil goldgelb angelaufen. Nicht häufig.

Die zur Analyse angewandten 1,958 Grm. gaben:

0,080 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 2,79 Proc. Blei; diess schwefelsaure Bleioxyd enthält 0,0085 Schwefel, welcher zu dem durch Baryt gefällten addirt wurde,

4,476 Grm. schwefelsauren Baryt, im Ganzen 31,89 Proc. Schwefel,

0,97 Grm. Schwefelkupfer und Schwefelmolybdän; ich erhielt 0,530 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,073 Schwefel und 0,026 Grm. Kupferoxyd oder 0,021 Kupfer, demnach

0,003 Grm. Molybdän oder 0,15 Proc., und 1,06 Proc. Kupfer,

0,114 Grm. Eisenoxyd oder 4,08 Proc. Eisen,

0,015 Grm. Manganoxyduloxyd oder 0,55 Proc. Mangan,

1,403 Grm. Zinkoxyd oder 57,51 Proc. Zink,

0,051 Grm. kohlen saure Kalkerde oder 1,06 Proc. Calcium.

Aus dieser Analyse erhält man folgende procentische Zusammensetzung der Zinkblende:

|          |        |                           |       |          |   |
|----------|--------|---------------------------|-------|----------|---|
| Zink     | 57,51, | bedarf zur Bildung von Zn | 28,40 | Schwefel |   |
| Mangan   | 0,55   | - - - -                   | Mn    | 0,31     | - |
| Eisen    | 4,08   | - - - -                   | Fe    | 2,34     | - |
| Kupfer   | 1,06   | - - - -                   | Cu    | 0,27     | - |
| Blei     | 2,79   | - - - -                   | Pb    | 0,43     | - |
| Molybdän | 0,15   | - - - -                   | Mo    | 0,15     | - |
| Schwefel | 31,89  |                           |       |          |   |
| Calcium  | 1,06   |                           |       |          |   |

31,90 Schwefel.

99,09.

Demnach ist die Zinkblende ein mechanisches Gemenge von:

|                                     |       |          |
|-------------------------------------|-------|----------|
| Schwefelzink, Zn S                  | 85,91 | Procent, |
| Schwefelblei, Pb S                  | 3,22  | -        |
| Halbschwefelkupfer, Cu S            | 1,33  | -        |
| Schwefeleisen, Fe S                 | 6,42  | -        |
| Schwefelmangan, Mn S                | 0,86  | -        |
| Schwefelmolybdän, Mo S <sub>3</sub> | 0,30  | -        |
| Calcium                             | 1,06  | -        |

von dem es schwer zu sagen, in welcher Verbindung es in der Zinkblende enthalten ist.

### 10) *Bleiglans.*

Ganz ähnlich dem natürlichen Bleiglans und mit deutlichen Blätterdurchgängen parallel den Flächen des Würfels. Wegen der Seltenheit konnte er nicht weiter untersucht werden. Befindet sich ebenfalls in oben erwähnter Sammlung.

### 11) *Kupferstein, obere Scheibe.*

Krystallinisch körnige Masse von unebnem Bruch, welcher sich etwas in's Splittrige neigt. Undurchsichtig; Metallglanz. Auf frischen Bruchflächen speisgelb, schon nach einigen Secunden einen Stich in's Kupferrothe und Indigblaue annehmend.

Strich schwarzgrau in's Rothe. Spec. Gew. = 5,223; Härte = 3,75. Vor dem Löthrohre erhält man die Eisen- und Kupferreactionen. Löslich in Salpetersäure.

Voller Blasenräume, in denen feines, haarförmiges, metallisches Kupfer auskrystallisirt ist.

Aus dem fein gepulverten Kupferkies lässt sich durch den Magnet ein Schwefeleisen von der Farbe des Magnetkieses ausziehen.

Löslich in Salpetersäure.

Die zur Analyse in Arbeit genommenen 2,197 Grm. gaben: 4,516 Grm. schwefelsauren Baryt oder 28,29 Proc. Schwefel, 0,039 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 1,21 Proc. Blei, 1,182 Grm. Kupferoxyd oder 42,95 Proc. Kupfer, 0,850 Grm. Eisenoxyd oder 27,08 Proc. Eisen, 0,016 Grm. Nickeloxydul oder 0,57 Proc. Nickel; diess enthielt Spuren von Kobalt,

0,024 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,44 Proc. Calcium.

Nach dieser Analyse hat der Kupferstein von der oberen Scheibe folgende procentische Zusammensetzung:

|          |                     |                           |  |
|----------|---------------------|---------------------------|--|
| Kupfer   | 42,95 $\frac{1}{2}$ |                           |  |
| Blei     | 1,21 -              | bedarf zur Bildung von Pb | 0,19 Schwefel                          |
| Eisen    | 27,08 -             | - - - - -                 | Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> 17,76 - |
| Nickel   | 0,57 -              | - - - - -                 | Ni 0,31 -                              |
| Kobalt   | Spur                |                           | 18,26 Schwefel.                        |
| Calcium  | 0,44 -              |                           |  |
| Schwefel | 28,29 -             |                           |  |
|          | 100,54.             |                           |  |

Angenommen, dass im Kupferstein das Blei als Schwefelblei, das Eisen als Magnetkies, das Nickel als Einfach-Schwefelnickel, das Kupfer aber als Halbschwefelkupfer und metallisches Kupfer enthalten sei, so würde man folgende Ausdrücke erhalten:

|  |         |         |                 |
|--|---------|---------|-----------------|
| Schwefelblei, Pb S                         | 1,40,   | enthält | 0,19 Schwefel   |
| Magnetkies, Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> | 44,84   | -       | 17,76 -         |
| Schwefelnickel, Ni S                       | 0,88    | -       | 0,31 -          |
| Halbschwefelkupfer, Cu S                   | 49,57   | -       | 10,03 -         |
| Kupfer, Cu                                 | 3,41    |         | 28,29 Schwefel. |
|  | 100,10. |         |                 |

Die Formel für den Magnetkies ist freilich selbst noch nicht hinlänglich festgestellt, die meisten Analysen geben aber am nächsten die hier angenommene. In welcher Verbindung das Calcium im Kupferstein enthalten, bleibt auch hier zweifelhaft.

### 12) Kupfersteinkönig.

In seinen physikalischen Eigenschaften dem vorhergehenden ganz gleich. Spec. Gew. = 5,147.

Die zur Analyse angewandten 1,649 Grm. gaben:

- 0,021 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,87 Proc. Blei;  
diese enthalten zugleich 0,0022 Schwefel, der dem durch Baryt gefällten zuaddirt wurde,
- 3,097 Grm. schwefelsauren Baryt, demnach 26,57 Procent Schwefel,
- 0,002 Grm. Chlorsilber oder 0,09 Proc. Silber,
- 0,905 Grm. Kupferoxyd oder 43,81 Proc. Kupfer,
- 0,588 Grm. Eisenoxyd oder 24,96 Proc. Eisen,
- 0,053 Grm. Manganoxyduloxyd oder 2,33 Proc. Mangan,
- 0,024 Grm. Nickeloxydul oder 1,14 Proc. Nickel,
- Spuren von Kobalt,
- 0,039 Grm. kohlensauren Kalk oder 0,96 Proc. Calcium.



Die procentische Zusammensetzung ist hiernäch:

|          |                      |                              |  |
|----------|----------------------|------------------------------|--|
| Kupfer   | 43,81 $\frac{9}{10}$ |                              |  |
| Silber   | 0,09                 |                              |  |
| Blei     | 0,87                 | -, bedarf zur Bildung von Pb | 0,13 Schwefel                          |
| Eisen    | 24,96                | - - - - -                    | Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> 16,37 - |
| Kobalt   | Spur                 |                              |  |
| Nickel   | 1,14                 | - - - - -                    | Ni 0,62 -                              |
| Mangan   | 2,33                 | - - - - -                    | Mn 1,35 -                              |
| Calcium  | 0,96                 |                              |  |
| Schwefel | 26,57                |                              | <u>18,47 Schwefel.</u>                 |
|          | <u>100,63.</u>       |                              |  |

Nach der bei der vorigen Analyse angegebenen Weise zusammengesetzt betrachtet, würde die Analyse folgende Gestalt annehmen:

|  |               |         |                        |
|--|---------------|---------|------------------------|
| Silber, Ag                                 | 0,09          |         |                        |
| Schwefelblei, Pb S                         | 1,00          | enthält | 0,13 Schwefel          |
| Magnetkies, Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> | 41,33         | -       | 16,37 -                |
| Schwefelnickel, Ni S                       | 1,76          | -       | 0,62 -                 |
| Schwefelmangan, Mn S                       | 3,68          | -       | 1,35 -                 |
| Halbschwefelkupfer, Cu S                   | 40,03         | -       | 8,10 -                 |
| Kupfer, Cu                                 | 11,88         |         | <u>26,57 Schwefel.</u> |
|  | <u>99,77.</u> |         |                        |

### 13) *Eisensau aus dem Brillheerde.*

Krystallinische, feinkörnige Masse mit schaliger Absonderung; Bruch uneben; undurchsichtig; Metallglanz; stahlgrau in's Zinnweisse. Spec. Gew. = 7,549; Härte = 5,5. Spröde. Vor dem Löthrohre wie metallisches Eisen; löslich in Salzsäure.

Folgendes sind die Resultate der Analyse:

- 2,762 Grm. Eisensau gaben 0,113 Grm. Kohlensäure oder 1,12 Proc. Kohlenstoff.
- 5,591 Grm. Eisensau gaben 0,125 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,31 Proc. Schwefel; und
- 0,009 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd oder 0,04 Proc. Phosphor.
- 2,033 Grm. Eisensau gaben 0,054 Grm. oder 1,28 Proc. Sili-cium,

0,878 Grm. Schwefelkupfer und Schwefelmolybdän, welche 4,678 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,644 Grm. Schwefel und 0,115 Grm. Kupferoxyd oder 0,092 Grm. Kupfer, also 0,142 Grm. Molybdän oder 6,98 Proc. Molybdän \*) und 4,52 Proc. Kupfer enthalten, und eine Spur Arsenik,

2,446 Grm. Eisenoxyd + Phosphorsäure. Die in dieser Menge enthaltene Phosphorsäure beträgt 0,002 Grm. Ich erhielt demnach 84,24 Proc. Eisen, das eine Spur Aluminium enthielt,

0,058 Grm. durch Wasserstoff reducirtes Kobalt oder 2,85 Proc., Spuren von Nickel und Mangan.

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung der Eisensau aus dem Brillheerde:

|             |          |
|-------------|----------|
| Phosphor    | 0,04     |
| Arsenik     | Spur     |
| Schwefel    | 0,31     |
| Kohlenstoff | 1,12     |
| Kiesel      | 1,28     |
| Aluminium   | Spur     |
| Eisen       | 84,24    |
| Mangan      | } Spuren |
| Nickel      |          |
| Kobalt      | 2,85     |
| Molybdän    | 6,98     |
| Kupfer      | 4,52     |
|             | 101,34.  |

#### 14) Eisensau aus dem Soolsteine des Hohofens.

Krystallinische Masse von gröberem Korn. Bruch uneben; undurchsichtig; Metallglanz; stahlgrau. Spec. Gew. = 7,466. Härte = 5,5; spröde.

In den wenigen Blasenräumen sind kleine Octaëder von metallischem Eisen, zu zähnigen, gestrickten Massen verbunden, auskrystallisirt, ausserdem sehr wenig haar- bis drahtförmiges gediegenes Kupfer.

\*) Th. Bromeis fand in einer qualitativen Analyse der Eisensauen von Thalitter, welche auch beim Kupferschieferhüttenprocess fallen, geringe Mengen von Molybdän, Kobalt und Nickel.

Hin und wieder sind kleine runde Körner einer krystallinischen schwarzblauen Verbindung auskrystallisirt, die aber wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnten.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

2,546 Grm. Eisensau gaben 0,068 Kohlensäure oder 0,73 Proc. Kohlenstoff.

Zur Bestimmung des Phosphors wurden 3,808 Grm. angewandt. 0,490 Grm. Eisendraht gaben 0,789 Eisenoxyd + Phosphorsäure, geben aber nur 0,700 Grm. Eisenoxyd, folglich 0,089 Phosphorsäure oder 1,04 Proc. Phosphor.

1,967 Grm. Eisensau gaben 0,085 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,59 Proc. Schwefel,

0,122 Grm. Kieselerde oder 2,98 Proc. Kiesel,

0,128 Grm. Kupferoxyd oder 5,19 Proc. Kupfer,

2,480 Grm. Eisenoxyd, von welcher Menge 0,046 Grm. Phosphorsäure subtrahirt werden, folglich 86,64 Proc. Eisen mit Spuren von Aluminium,

0,071 Grm. durch Wasserstoff reducirtes Kobalt oder 3,61 Proc., mit Spuren von Nickel.

Diese Eisensau besteht demnach aus:

|             |       |
|-------------|-------|
| Phosphor    | 1,04  |
| Kohlenstoff | 0,73  |
| Schwefel    | 0,59  |
| Kiesel      | 2,98  |
| Aluminium   | Spur  |
| Eisen       | 86,64 |
| Kobalt      | 3,61  |
| Nickel      | Spur  |
| Kupfer      | 5,19  |

---

100,78.

### 15) *Ansatz aus dem Abzugsrohre etc.*

Erdiges, trocken anzufühndes Pulver von gelblich-weisser, sich in's Graue neigender Farbe.

Der wässrige Auszug bestand aus schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd, Thonerde, Magnesia, Kalkerde, Kali, Chlornatrium und arseniger Säure. Die mit Wasser ausgezogene Masse wurde mit Salzsäure ausgekocht und

der Menge nach folgende Bestandtheile erhalten: Schwefelsäure, Bleioxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, arsenige Säure, Antimonoxyd, Kalkerde, Kupferoxyd, Nickeloxydul, Magnesia, Kali, Natron, Molybdänsäure, Wismuthoxyd und Huminsäure.

Was durch Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wurde, bestand aus schwefelsaurem Bleioxyd und kieselsauren Verbindungen. Als Basen wurden gefunden: Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Kali, Natron, Zinkoxyd, Kupferoxyd und Spuren von Wismuthoxyd, Manganoxydul und Nickeloxydul.

Wir finden also in diesem Hüttenrauche alle Bestandtheile der Kupferschiefer, welche theils mechanisch mit den Gasen fortgerissen wurden, theils verdampft in diesem kälteren Rohre sich verdichteten und sublimirten. Da die Zusammensetzung dieses Hüttenrauches sich mit jeder Minute ändern kann, so wurde keine quantitative Analyse desselben gemacht.

### B. Producte vom Schwarzkupferschmelzen.

#### 1) Schwarzkupferschlacke.

Krystallinische, plattenförmige Masse mit runzliger Oberfläche. Die Textur ist körnig, zum Theil mit auseinanderlaufend, sehr feinstrahliger Zusammensetzung. Undurchsichtig; Glasglanz, zum Metallglanz sich hinneigend. Blaulich-schwarz bis sammet-schwarz. Strich grau.

Spec. Gew. = 3,512; Härte = 6,5. Magnetisch.

Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu einer schwarzen Kugel. Mit Flüssen erhält man die Eisenreactionen.

Löslich in Salzsäure.

Die zur Analyse verwandten 2,046 Grm. gaben:

0,649 Grm. Kieselerde oder 31,72 Proc.,

0,057 Grm. oder 2,83 Proc. Thonerde,

0,022 Grm. Kupferoxyd oder 1,07 Proc.,

0,234 Grm. Schwefelmolybdän, welches 0,230 Schwefel enthielt, folglich 0,23 Proc. Molybdänoxydul,

1,087 Grm. Eisenoxyd oder 47,80 Proc. Eisenoxydul,

0,004 Grm. durch Wasserstoff reducirtes Kobalt oder 0,25 Proc. Kobaltoxydul. Es enthielt eine Spur Nickel und Mangan,

0,079 Grm. Magnesia oder 3,86 Proc.,

0,294 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 8,06 Proc. Kalkerde.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden 4,810 Grm. angewandt und 0,362 Grm. des kohlensauren Salzgemenges erhalten. Diess gab 0,917 Kaliumplatinchlorid oder 3,68 Proc. Kali.

Die 0,014 Grm. kohlensaures Natron geben 1,26 Proc. Natron.

Es wäre hiernach die Schwarzkupferschlacke procentisch folgendermaassen zusammengesetzt:

|                |                     |                    |       |           |
|----------------|---------------------|--------------------|-------|-----------|
| Kieselerde     | 31,72 $\frac{0}{0}$ | enthält Sauerstoff | 16,48 |           |
| Thonerde       | 2,83 - - - -        |                    | 1,30  |           |
| Kupferoxyd     | 1,07 - - - -        |                    | 0,22  |           |
| Molybdänoxydul | 0,23 - - - -        |                    | 0,05  |           |
| Eisenoxydul    | 47,80 - - - -       |                    | 10,63 |           |
| Kobaltoxydul   | 0,25 - - - -        |                    | 0,05  |           |
| Nickeloxydul   | } Spuren            |                    |       | } = 15,67 |
| Manganoxydul   |                     |                    |       |           |
| Magnesia       | 3,86 - - - -        |                    | 1,49  |           |
| Kalkerde       | 8,06 - - - -        |                    | 2,29  |           |
| Kali           | 3,68 - - - -        |                    | 0,62  |           |
| Natron         | 1,26 - - - -        |                    | 0,32  |           |
|                | <hr/>               |                    |       |           |
|                | 100,76.             |                    |       |           |

Es verhalten sich die Sauerstoffmengen der Thonerde, der Basen R und der Kieselerde wie:

$$1,30 : 15,67 : 16,48; \text{ diess ist gleich:}$$

$$1 : 12,06 : 12,67, \text{ oder}$$

$$3 : 36 : 38.$$

Hierdurch erhält man für Schwarzkupferschlacke die Formel:  
 $36 R_3 Si + 3 Al_3 Si_2.$

## 2) Spurstein.

Dünne krystallinische Platten, in den physikalischen Eigenschaften dem Kupferstein ähnlich. Spec. Gew. = 5,004.

Die Oberfläche bildet ein dünner Ueberzug von metallischem Kupfer.

Die zur Analyse angewandten 1,849 Grm. gaben:  
 3,025 Grm. schwefelsauren Baryt oder 22,51 Proc. Schwefel,  
 1,419 Grm. Kupferoxyd oder 61,26 Proc. Kupfer,  
 0,362 Grm. Eisenoxyd oder 13,70 Proc. Eisen,  
 0,076 Grm. durch Wasserstoff reducirtes Kobalt oder 4,11 Proc.,  
 Spuren von Nickel, Mangan und Calcium.

Die procentische Zusammensetzung ist:

|          |       |         |
|----------|-------|---------|
| Kupfer   | 61,26 |         |
| Eisen    | 13,70 |         |
| Kobalt   | 4,11  |         |
| Nickel   |       | }       |
| Mangan   |       |         |
| Calcium  |       |         |
| Schwefel | 22,51 | Spuren  |
|          |       | 101,58. |

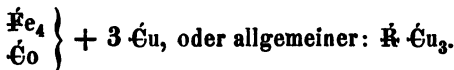
Es verhalten sich nun die Quotienten:

$$\frac{4,11}{368,99} : \frac{13,70}{349,81} : \frac{61,26}{395,69} : \frac{22,51}{200,75} =$$

$$0,0111 : 0,0392 : 0,1548 : 0,1121 =$$

$$1 : 4 : 15 : 10,$$

woraus hervorgeht, dass die Menge des Schwefels gerade halb so viel beträgt als die der Metalle, und dass Eisen und Kobalt den dritten Theil des Kupfers ausmachen, das Kobalt aber ein Fünftheil der isomorphen Metalle. Hieraus lässt sich diese Formel ableiten:



Die nach dieser Analyse berechnete Zusammensetzung ist:

|                  |                            | Berechnet. | Gefunden. |
|------------------|----------------------------|------------|-----------|
| 4 Atome Schwefel | = 803,00                   | 20,67      | 22,51     |
| 6 - Kupfer       | = 2374,17                  | 61,13      | 61,26     |
| 2 - {            | Eisen $\frac{8}{5}$ At. =  | 559,70     | 14,40     |
|                  | Kobalt $\frac{2}{5}$ At. = | 147,60     | 3,80      |
|                  |                            | 3884,47    | 100,00    |
|                  |                            | 101,58.    |           |

Bei dieser Analyse hatte ich versäumt, den schwefelsauren Baryt nach dem Glühen mit Salzsäure zu behandeln; daher der Ueberschuss an Schwefel. Mangel an Material verhinderte mich, dieselbe nochmals machen zu können.

### 3) Schwarzkupfer, obere Scheibe.

Krystallinische Masse mit zähliger Oberfläche; sehr feinkörnig. Bruch hakig. Undurchsichtig; vollkommener Metallglanz; kupferroth in's Silberweisse. Schwarz angelauten. Spec. Gew. (der mittleren Scheibe) = 7,305; Härte = 4,5.

Vor dem Löthrohre und gegen Säuren verhält es sich wie metallisches Kupfer.

Die zur Analyse angewandten 21,895 Grm. gaben:

0,178 Grm. Schwefel,

0,101 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,31 Proc. Blei,  
das schwefelsaure Bleioxyd enthält 0,011 Schwefel,

16,623 Grm. schwefelsauren Baryt. Die Menge des gesammten Schwefels beträgt 11,31 Proc.,

0,013 Grm. Silber oder 0,059 Proc.,

0,515 Grm. Eisenoxyd oder 1,66 Proc. Eisen und eine Spur Aluminium,

0,911 Grm. Nickeloxydul oder 3,28 Proc. Nickel, welches eine Spur Kobalt enthält,

0,028 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,05 Proc. Calcium,

0,004 Grm. Magnesia oder 0,01 Proc. Magnesium,

0,041 Grm. Kaliumplatinchlorid oder 0,03 Proc. Kalium.

Hiernach ist diess Schwarzkupfer zusammengesetzt aus:

|           |       |
|-----------|-------|
| Schwefel  | 11,31 |
| Silber    | 0,059 |
| Blei      | 0,31  |
| Eisen     | 1,66  |
| Kobalt    | Spur  |
| Nickel    | 3,28  |
| Calcium   | 0,05  |
| Magnium   | 0,01  |
| Kalium    | 0,03  |
| Aluminium | Spur  |
| Kupfer    | 83,29 |

---

100,00.

#### 4) *Schwarzkupferkönig.*

Knollige, blasige Masse, welche im Uebrigen die Eigenschaften des obigen Schwarzkupfers zeigt.

Die zur Analyse angewandten 9,627 Grm. gaben:

0,010 Grm. oder 0,104 Proc. Silber,

0,685 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,98 Proc. Schwefel,

0,125 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,89 Proc. Blei,

0,194 Grm. Eisenoxyd oder 1,41 Proc. Eisen,

0,508 Grm. Nickeloxydul oder 4,15 Proc. Nickel.

Spuren von Kobalt und Magnesium,  
 0,032 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,13 Proc. Calcium,  
 0,061 Grm. Kaliumplatinchlorid oder 0,10 Proc. Kalium.

Es besteht also der Schwarzkupferkönig in Procenten aus:

|           |         |
|-----------|---------|
| Silber    | 0,10    |
| Blei      | 0,89    |
| Eisen     | 1,41    |
| Kobalt    | Spur    |
| Nickel    | 4,15    |
| Calcium   | 0,13    |
| Magnesium | Spur    |
| Kalium    | 0,10    |
| Schwefel  | 0,98    |
| Kupfer    | 92,24   |
|           | 100,00. |

### C. Producte vom Gaarschmelzen.

#### 1) Gaarkrätze (Gaarschlacke).

Knollige, blasige Masse; Bruch uneben, krystallinisch; undurchsichtig; Glasglanz bis Metallglanz; eisenschwarz; Strich grau.

Spec. Gew. = 4,609; Härte = 6,0. Stark magnetisch.

Vor dem Löthrohre schwer schmelzbar; mit Flüssen bekommt man hauptsächlich die Eisenreactionen.

Nicht löslich in Salzsäure.

Voller Blasenräume, die zum Theil ausgefüllt sind mit Kugeln metallischen Kupfers und einer fast silberweissen Legirung von Kupfer und Nickel.

Die zur Analyse angewandten 1,979 Grm. gaben:

0,156 Grm. oder 7,88 Proc. Kieselerde,

0,016 Grm. oder 0,81 Proc. Thonerde,

0,025 Grm. oder 1,26 Proc. Kupferoxyd,

0,247 Grm. Schwefelmolybdän, das 0,208 Grm. Schwefel enthielt, oder 2,36 Proc. Molybdänoxydul,

1,814 Grm. Eisenoxyd oder 82,49 Proc. Oxydul,

0,071 Grm. oder 3,59 Proc. Nickeloxydul, welches eine Spur Kobalt enthält,

0,060 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 1,70 Proc. Kalkerde.



Die zur Bestimmung der Alkalien angewandten 4,119 Grm. gaben 0,036 Grm. kohlensauen Kali's und Natrons; diess giebt 0,067 Kaliumplatinchlorid oder 0,31 Proc. Kali.

Die 0,017 Grm. kohlensauen Natrons geben 0,25 Proc. Natron.

Darnach ist die Gaarkrätze folgendermaassen zusammengesetzt:

|                |       |                    |      |         |
|----------------|-------|--------------------|------|---------|
| Kieselerde     | 7,88  | enthält Sauerstoff | 4,09 |         |
| Thonerde       | 0,81  | -                  | -    | 0,38    |
| Kupferoxyd     | 1,26  | -                  | -    | 0,25    |
| Molybdänoxydul | 2,36  | -                  | -    | 0,33    |
| Eisenoxydul    | 82,49 | -                  | -    | 18,32   |
| Kobaltoxydul   | Spur  |                    |      |         |
| Nickeloxydul   | 3,59  | -                  | -    | 0,76    |
| Kalkerde       | 1,70  | -                  | -    | 0,48    |
| Kali           | 0,31  | -                  | -    | 0,05    |
| Natron         | 0,25  | -                  | -    | 0,06    |
|                |       |                    |      | 20,25   |
|                |       |                    |      | 100,65. |

Lässt man die Thonerde wegen der geringen Menge bei der Berechnung der Formel ganz ausser Acht, so bekommt man das Verhältniss, in welchem der Sauerstoff der Kieselerde zu dem der Basen R steht, wie  $4,09 : 20,25 = 1 : 5$  und somit die Formel:  $R_{15}Si$ .

## 2) Schlacke aus Gaarkupfer.

Kleine schwarze Schlackentheilchen, welche genau das Aussehen der Lapilli vom Vesuv haben.

Spec. Gew. = 4,135; Härte = 6,0. Magnetisch.

Vor dem Löthrohre ziemlich schwer schmelzbar zu einer schwarzen schlackigen Masse, mit Borax zu einem grünbraunen Glase; in der innern Flamme scheidet sich graues metallisches Nickel aus und die Perle wird schwach roth von Kupferoxydul. Nicht löslich in Salzsäure.

Bleibt beim Auflösen der obersten Gaarkupferscheibe in Salpetersäure mit Nickeloxydul zurück, von dem es durch Beuteln getrennt wird. Die Oberfläche ist bedeckt mit Nickeloxydulkrystallen.

Die 1,816 Grm. gaben 0,209 Grm. Nickeloxydul, welche, von der angewandten Schlacke abgezogen, 1,607 Grm. übrig lassen.

Ich erhielt:

- 0,518 Grm. Kieselerde oder 32,23 Proc.,
- 0,090 Grm. oder 5,60 Proc. Thonerde,
- 0,077 Grm. oder 4,79 Proc. Kupferoxyd,
- 0,143 Grm. Schwefelmolybdän, das 0,131 Grm. Schwefel enthielt, demnach 0,87 Proc. Molybdänoxydul,
- 0,370 Grm. Eisenoxyd oder 20,72 Proc. Eisenoxydul,
- 0,549 Grm. oder 34,16 Proc. Nickeloxydul,
- Spuren von Kobaltoxydul, Magnesia und Kalkerde.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden 2,961 oder nach Abzug des gefundenen Nickeloxyduls 2,412 Grm. angewandt. Diese gaben 0,061 Grm. kohlen-saures Kali und Natron, welche 0,154 Grm. Kaliumplatinchlorid gaben, oder 1,23 Proc. Kali. Die 0,0176 Grm. kohlen-saures Natron geben 0,43 Proc. Natron.

Hiernach hat die Schlacke aus dem Gaarkupfer folgende procentische Zusammensetzung:

|                |          |                    |       |           |
|----------------|----------|--------------------|-------|-----------|
| Kieselerde     | 32,23,   | enthält Sauerstoff | 16,75 |           |
| Thonerde       | 5,60     | - - -              | 2,62  |           |
| Kupferoxyd     | 4,79     | - - -              | 0,97  | } = 13,28 |
| Molybdänoxydul | 0,87     | - - -              | 0,12  |           |
| Eisenoxydul    | 20,72    | - - -              | 4,60  |           |
| Nickeloxydul   | 34,16    | - - -              | 7,27  |           |
| Kobaltoxydul   | } Spuren |                    |       |           |
| Magnesia       |          |                    |       |           |
| Kalkerde       |          |                    |       |           |
| Kali           | 1,23     | - - -              | 0,21  |           |
| Natron         | 0,43     | - - -              | 0,11  |           |
|                | <hr/>    |                    |       |           |
|                | 100,03.  |                    |       |           |

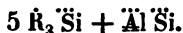
Es verhalten sich die Sauerstoffmengen der Thonerde zu denen der Basen R und der Kieselerde wie:

$$2,62 : 13,28 : 16,75; \text{ diess ist gleich:}$$

$$1,00 : 5,10 : 6,39, \text{ oder}$$

$$1 : 5 : 6.$$

Hiernach würde die Formel für diese Schlacke sein:



### 3) Gaarkupfer, oberste Scheibe.

Plattenförmige Masse, selbst wieder bestehend aus vielen dünnen zusammenhängenden Platten von metallischem Kupfer,

welche übersät sind mit kleinen Octaëdern schwarzen, unlöslichen Nickeloxyduls.

Bruch hakig, krystallinisch. Pulverisirbar. Schwarzgrau in's Kupferrothe. Strich metallglänzend; kupferroth.

Löslich in Salpetersäure unter Zurücklassung von Nickeloxydul und etwas Schlacke.

Die zur Analyse angewandten 10,345 Grm. gaben:

Eine Spur Silber und Schwefel,

1,434 Grm. Nickeloxydul oder 13,86 Proc., es enthielt sehr wenig Schlacke,

0,091 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,60 Proc. Blei,

0,145 Grm. gefälltes Nickeloxydul oder 1,10 Proc. Nickel,

0,028 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,10 Proc. Calcium,

0,021 Grm. Magnesia oder 0,12 Proc. Magnesium,

0,074 Grm. schwefelsaures Kali oder 0,32 Proc. Kalium.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach:

|              |          |
|--------------|----------|
| Silber       | } Spuren |
| Schwefel     |          |
| Schlacke     |          |
| Nickeloxydul | 13,86    |
| Nickel       | 1,10     |
| Blei         | 0,60     |
| Calcium      | 0,10     |
| Magnesium    | 0,12     |
| Kalium       | 0,32     |
| Kupfer       | 83,90    |
|              | <hr/>    |
|              | 100,00.  |

Der bedeutende Gehalt an Erd- und Alkalimetallen möchte vielleicht daher rühren, dass sehr geringe Mengen Schlacke von der Salpetersäure zersetzt oder theilweise zersetzt wurden und geringe Mengen unlöslicher Kieselerde beim Nickeloxydul blieben?

#### 4) Hammerkupfer.

Metallisches Kupfer in dickeren Scheiben; hell kupferroth. Unzählige kleine, von der untern Fläche bis zur obern gehende Canäle, durch welche die entweichenden Gase sich einen Ausgang verschafften, ertheilen namentlich dieser Scheibe ein ausgezeichnet strahliges, krystallinisch körniges Gefüge.

Die zur Analyse angewandten 15,810 Grm. gaben:

Spuren von Nickeloxydul, Schlacke und Schwefel,  
 0,016 Grm. oder 0,101 Proc. Silber,  
 0,049 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,21 Proc. Blei,  
 0,004 Grm. Eisenoxyd oder 0,02 Proc. Eisen,  
 0,056 Grm. Nickeloxydul oder 0,28 Proc. Nickel,  
 0,011 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,03 Proc. Calcium,  
 0,003 Grm. Magnesia oder 0,01 Proc. Magnesium und  
 0,015 Grm. schwefelsaures Kali oder 0,04 Proc. Kalium.

Hiernach besteht das Hammerkupfer aus:

|              |          |
|--------------|----------|
| Silber       | 0,10     |
| Blei         | 0,21     |
| Eisen        | 0,02     |
| Nickel       | 0,28     |
| Nickeloxydul | Spur     |
| Calcium      | 0,03     |
| Magnesium    | 0,01     |
| Kalium       | 0,04     |
| Schlacke     | } Spuren |
| Schwefel     |          |
| Kupfer       | 99,31    |
|              | <hr/>    |
|              | 100,00.  |

### 5) Gaarkupferkönig.

Blasige Kupfermasse von krystallinisch körnigem, strahligem Gefüge. Kupferroth in's Weisse.

Aus 17,430 Grm. wurde erhalten:

0,038 Grm. oder 0,22 Proc. Schlacke und eine Spur Schwefel,  
 0,023 Grm. oder 0,132 Proc. Silber,  
 0,017 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,07 Proc. Blei,  
 0,057 Grm. Eisenoxyd oder 0,23 Proc. Eisen,  
 0,059 Grm. Nickeloxydul oder 0,27 Proc. Nickel,  
 Spuren von Magnesia,  
 0,016 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,04 Proc. Calcium,  
 0,026 Grm. schwefelsaures Kali oder 0,07 Proc. Kalium.

Hieraus ergibt sich die procentische Zusammensetzung:

|           |         |
|-----------|---------|
| Schlacke  | 0,22    |
| Schwefel  | Spur    |
| Silber    | 0,13    |
| Blei      | 0,07    |
| Eisen     | 0,23    |
| Nickel    | 0,27    |
| Magnesium | Spur    |
| Calcium   | 0,04    |
| Kalium    | 0,07    |
| Kupfer    | 98,97   |
|           | <hr/>   |
|           | 100,00. |

#### IV. Analysen anderer Kupfersorten.

##### 1) *Japanesisches Kupfer.*

Das zur Analyse verwandte Stück wurde mir von der Wetterauischen Gesellschaft gütigst zur Untersuchung mitgetheilt.

Es war einem etwa 8'' langen Stück von der Dicke eines kleinen Fingers entnommen, zeigte ausgezeichnet reine Kupferfarbe und war mit einer sehr dünnen Schicht hell carminrothen Kupferoxyduls überzogen.

So viel ich weiss, ist noch keine Analyse desselben gemacht worden; in den meisten Werken, worin es erwähnt wird, führt man es als fast chemisch reines Kupfer auf und schliesst aus seinen guten Eigenschaften auf seine Zusammensetzung, ohne sie zu kennen.

Ich erhielt von 10,618 Grm. folgende Bestandtheile:

- 0,006 Grm. oder 0,056 Proc. Silber,
- 0,115 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,74 Proc. Blei,
- 0,011 Grm. Eisenoxyd oder 0,07 Proc. Eisen,
- 0,015 Grm. durch Wasserstoff reducirtes Kobalt oder 0,14 Proc.,  
eine Spur Nickel und Arsenik,
- 0,023 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,09 Proc. Calcium,
- 0,041 Grm. schwefelsaures Kali oder 0,17 Proc. Kalium.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach:

|         |         |
|---------|---------|
| Silber  | 0,06    |
| Blei    | 0,74    |
| Eisen   | 0,07    |
| Kobalt  | 0,14    |
| Nickel  | Spur    |
| Arsenik | Spur    |
| Calcium | 0,09    |
| Kalium  | 0,17    |
| Kupfer  | 98,73   |
| <hr/>   |         |
|         | 100,00. |

Ausserordentlich interessant war mir diess Kupfer wegen des bedeutenden Kobaltgehaltes.

**2) Avista-Gaarkupfer.**

Kupfermasse von ähnlichem strahligem Gefüge, dessen ich beim Riechelsdorfer Hammerkupfer erwähnt habe.

Rein kupferroth.

Die zur Analyse angewandten 25,432 Grm. gaben:

- 0,008 Grm. eines unlöslichen Silicats oder 0,03 Proc.,
- 0,058 Grm. oder 0,23 Proc. Silber,
- 0,177 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,47 Proc. Blei,
- 0,018 Grm. Eisenoxyd oder 0,05 Proc. Eisen,
- 0,017 Grm. Manganoxyduloxyd oder 0,05 Proc. Mangan.

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung:

|         |         |
|---------|---------|
| Silicat | 0,03    |
| Silber  | 0,23    |
| Blei    | 0,47    |
| Mangan  | 0,05    |
| Eisen   | 0,05    |
| Kupfer  | 99,17   |
| <hr/>   |         |
|         | 100,00. |

Diess Gaarkupfer ist wegen seines Mangangehaltes interessant.

**3) Norwegisches Blockkupfer.**

Aeusserst feinkörnige krystallinische Massen von grosser Zähigkeit und reiner Kupferfarbe.

Die zur Analyse verwandten 26,903 Grm. gaben:  
 eine Spur Silber und schwefelsaures Bleioxyd,  
 0,094 Grm Zinnoxid oder 0,27 Proc. Zinn,  
 0,009 Grm. Eisenoxyd oder 0,02 Proc. Eisen,  
 0,045 Grm. Thonerde oder 0,09 Proc. Aluminium und eine  
 Spur Mangan.

Es ist demnach die procentische Zusammensetzung:

|           |   |         |
|-----------|---|---------|
| Silber    | } | Spuren  |
| Blei      |   |         |
| Eisen     |   | 0,02    |
| Mangan    |   | Spur    |
| Zinn      |   | 0,27    |
| Aluminium |   | 0,09    |
| Kupfer    |   | 99,61   |
|           |   | <hr/>   |
|           |   | 100,00. |

#### 4) *Gustav- und Carlsberg-Gaarkupfer.*

Blasige, krystallinische Masse von reiner Kupferfarbe.

Die zur Analyse angewandten 6,622 Grm. gaben:  
 0,053 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,11 Proc. Schwefel,  
 0,018 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,19 Proc. Blei,  
 0,014 Grm. Eisenoxyd oder 0,15 Proc. Eisen.

Es besteht demnach aus:

|          |         |
|----------|---------|
| Schwefel | 0,11    |
| Blei     | 0,19    |
| Eisen    | 0,15    |
| Kupfer   | 99,55   |
|          | <hr/>   |
|          | 100,00. |

#### 5) *Hammergaares Kupfer von Dillenburgh.*

Ich habe drei von einem Schmelzprocess entnommene Scheiben dieses Kupfers untersucht, nämlich die oberste, mittelste und letzte. Alle drei hatten ein feinkörniges krystallinisches, etwas strahliges Gefüge und zeichneten sich durch grosse Zähigkeit und sehr reine Kupferfarbe aus.

##### a) *Oberste Scheibe.*

Aus 14,186 Grm. wurden 0,008 Grm. Silber erhalten oder 0,056 Proc. und eine Spur Eisen.

b) *Mittlere Scheibe.*

Aus 12,387 Grm. erhielt ich 0,007 Grm. oder 0,056 Proc. Silber, 0,007 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,038 Proc. Blei und 0,019 Grm. Eisenoxyd oder 0,107 Proc. Eisen.

c) *Kupferkönig.*

Aus 18,939 Grm. erhielt ich eine Spur Silber und Rückstand, 0,004 Grm. Eisenoxyd oder 0,015 Proc. Eisen und 0,019 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 0,069 Proc. Blei.

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung dieser drei Kupfer:

|           | Oberste Scheibe. | Mittelste Scheibe. | Kupferkönig.   |
|-----------|------------------|--------------------|----------------|
| Rückstand | 0,000            | 0,000              | Spur           |
| Silber    | 0,056            | 0,056              | Spur           |
| Blei      | 0,000            | 0,038              | 0,069          |
| Eisen     | Spur             | 0,107              | 0,015          |
| Kupfer    | 99,944           | 99,799             | 99,916         |
|           | <hr/> 100,000    | <hr/> 100,000      | <hr/> 100,000. |

6) *Cementkupfer von Stadt Berge in Westphalen.*

Th. Bromeis hat vor Kurzem im hiesigen Laboratorium diess Kupfer analysirt und gefunden, dass es als fast chemisch reines Kupfer betrachtet werden kann.

Blasige Kupfermasse, mit hell carminrothem Kupferoxydul überzogen. Hell kupferroth. Spröde.

Die Analyse ist nach derselben Methode gemacht, wie ich es oben bei den Analysen der von mir zerlegten Gäarkupfer angegeben habe.

Aus 17,640 Grm. erhielt Bromeis eine Spur Silber, 0,014 Grm. Eisenoxyd oder 0,055 Proc. Eisen und 0,026 Grm. kohlensaure Kalkerde oder 0,059 Proc. Calcium.

Somit wäre diess Kupfer procentisch folgendermassen zusammengesetzt:

|         |                |
|---------|----------------|
| Silber  | Spur           |
| Eisen   | 0,055          |
| Calcium | 0,059          |
| Kupfer  | 99,886         |
|         | <hr/> 100,000. |



## V. Zusammenstellung der Analysen der untersuchten Hüttenproducte.

## A. Schlacken.

|    | Rohschlacke. | Rothbraune<br>Rohschlacke. | Rohschlacke bei<br>Zuschlag von<br>Sandstein. | Schwiel. | Schwarzkupfer-<br>schlacke. | Gaarkrätze. | Schlacke aus<br>Gaarkupfer. |
|----|--------------|----------------------------|---|----------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|
| Si | 48,23        | 44,47                      | 51,44   | 45,41    | 31,72                       | 7,88        | 32,23                       |
| Al | 6,51         | 12,96                      | 19,32   | 18,11    | 2,83                        | 0,81        | 5,60                        |
| Cu | 0,58         | Cu 1,23                    | —   | 0,30     | 1,07                        | 1,26        | 4,79                        |
| Mo | Spur         | 0,38                       | —   | 0,25     | 0,23                        | 2,36        | 0,87                        |
| Fe | 14,13        | 7,85                       | 5,88  | 6,31     | 47,80                       | 82,49       | 20,72                       |
| Co | Spur         | Spur                       | Spur  | —        | 0,25                        | Spur        | Spur                        |
| Ni | Spur         | Spur                       | Spur  | —        | Spur                        | 3,59        | 34,16                       |
| Mn | 0,65         | 0,30                       | 0,89  | 0,84     | Spur                        | —           | —                           |
| Mg | 3,35         | 7,00                       | 1,40  | 7,15     | 3,86                        | —           | Spur                        |
| Ca | 23,06        | 21,20                      | 17,80   | 18,49    | 8,06                        | 1,70        | Spur                        |
| K  | 3,73         | 2,90                       | 1,78  | 3,09     | 3,68                        | 0,31        | 1,23                        |
| Na | 0,88         | 0,87                       | 0,65  | 0,70     | 1,26                        | 0,25        | 0,43                        |
| Cu | —            | —                          | 0,67  | —        | —                           | —           | —                           |
| Mo | —            | —                          | 0,20  | —        | —                           | —           | —                           |
| Fe | —            | —                          | 1,40  | —        | —                           | —           | —                           |
|    | 101,12       | 99,16                      | 101,07  | 100,65   | 100,76                      | 100,65      | 100,03.                     |

B. Schwefelverbindungen und Legirungen der Friedrichshütte.

|    | Kupferstein,<br>obere Scheibe. | Kupferstein-<br>könig. | Spurstein. | Zinkblende. | Eisensau aus<br>dem Brillheerde. | Eisensau aus<br>dem Hohofen. |
|----|--------------------------------|------------------------|------------|-------------|----------------------------------|------------------------------|
| S  | 28,29                          | 26,57                  | 22,51      | 31,89       | 0,31                             | 0,59                         |
| P  | —                              | —                      | —          | —           | 0,04                             | 1,04                         |
| As | —                              | —                      | —          | —           | Spur                             | —                            |
| Si | —                              | —                      | —          | —           | 1,28                             | 2,98                         |
| C  | —                              | —                      | —          | —           | 1,12                             | 0,73                         |
| Al | —                              | —                      | —          | —           | Spur                             | Spur                         |
| Ca | 0,44                           | 0,96                   | Spur       | 1,06        | —                                | —                            |
| Fe | 27,08                          | 24,96                  | 13,70      | 4,08        | 84,24                            | 86,64                        |
| Mn | —                              | 2,33                   | Spur       | 0,55        | Spur                             | —                            |
| Co | Spur                           | Spur                   | 4,11       | —           | 2,85                             | 3,61                         |
| Ni | 0,57                           | 1,14                   | Spur       | —           | Spur                             | Spur                         |
| Zn | —                              | —                      | —          | 57,51       | —                                | —                            |
| Mo | —                              | —                      | —          | 0,15        | 6,98                             | —                            |
| Pb | 1,21                           | 0,87                   | —          | 2,79        | —                                | —                            |
| Cu | 42,95                          | 43,81                  | 61,26      | 1,06        | 4,52                             | 5,19                         |
| Ag | —                              | 0,09                   | —          | —           | —                                | —                            |
|    | 100,54                         | 100,73                 | 101,58     | 99,09       | 101,34                           | 100,78.                      |

|          | Schwarzkupfer,<br>obere Scheibe. | Schwarzkupfer-<br>könig. | Gaarkupfer,<br>obere Scheibe. | Hammerkupfer. | Gaarkupfer-<br>könig. |
|----------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------|-----------------------|
| Ag       | 0,06                             | 0,10                     | Spur                          | 0,10          | 0,13                  |
| Pb       | 0,31                             | 0,89                     | 0,60                          | 0,21          | 0,07                  |
| Fe       | 1,66                             | 1,41                     | —                             | 0,02          | 0,23                  |
| Co       | Spur                             | Spur                     | Spur                          | —             | —                     |
| Ni       | 3,28                             | 4,15                     | 1,10                          | 0,28          | 0,27                  |
| Al       | Spur                             | —                        | —                             | —             | —                     |
| Mg       | 0,01                             | Spur                     | 0,12                          | 0,01          | Spur                  |
| Ca       | 0,05                             | 0,13                     | 0,10                          | 0,03          | 0,04                  |
| K        | 0,03                             | 0,10                     | 0,32                          | 0,04          | 0,07                  |
| Ni       | —                                | —                        | 13,86                         | Spur          | —                     |
| S        | 11,31                            | 0,98                     | Spur                          | Spur          | Spur                  |
| Schlacke | —                                | —                        | Spur                          | Spur          | 0,22                  |
| Cu       | 83,29                            | 92,24                    | 83,80                         | 99,31         | 98,97                 |
|          | 100,00                           | 100,00                   | 100,00                        | 100,00        | 100,00.               |

C. Analysen anderer Kupfersorten.

|           | Japanesisches Kupfer. | Avista-Gaarkupfer. | Gustav- und Carlsberg-Gaarkupfer. | Norwegisches Blockkupfer. | Dillenburg hammergaares Kupfer. |                    | Cementkupfer von Stadt Berge. |
|-----------|-----------------------|--------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------------------|
|           |                       |                    |                                   |                           | Oberste Scheibe.                | Mittelste Scheibe. |                               |
| Ag        | 0,06                  | 0,23               | —                                 | Spur                      | 0,056                           | 0,056              | Spur                          |
| Pb        | 0,74                  | 0,47               | 0,19                              | Spur                      | —                               | 0,038              | —                             |
| Sn        | —                     | —                  | —                                 | 0,27                      | —                               | —                  | —                             |
| Fe        | 0,07                  | 0,05               | 0,15                              | 0,02                      | Spur                            | 0,107              | 0,055                         |
| Co        | 0,14                  | —                  | —                                 | —                         | —                               | —                  | —                             |
| Ni        | Spur                  | —                  | —                                 | —                         | —                               | —                  | —                             |
| Mn        | —                     | 0,05               | —                                 | Spur                      | —                               | —                  | —                             |
| Ca        | 0,09                  | —                  | —                                 | —                         | —                               | —                  | 0,059                         |
| K         | 0,17                  | —                  | —                                 | —                         | —                               | —                  | —                             |
| As        | Spur                  | —                  | —                                 | —                         | —                               | —                  | —                             |
| S         | —                     | —                  | 0,11                              | Al 0,09                   | —                               | —                  | —                             |
| Rückstand | —                     | 0,03               | —                                 | —                         | —                               | —                  | —                             |
| Cu        | 98,73                 | 99,17              | 99,55                             | 99,61                     | 99,944                          | 99,799             | 99,886                        |
|           | 100,00                | 100,00             | 100,00                            | 100,00                    | 100,000                         | 100,000            | 100,000                       |

## VI. Technische Bemerkungen zu obiger Untersuchung.

In Folgendem will ich versuchen, von rein chemischem Standpunkte aus, einige Andeutungen zu geben, welche vielleicht nicht ganz ohne Interesse für den praktischen Betrieb des Kupferschieferhüttenprocesses sein dürften, da derselbe namentlich in Preussen eine solche Ausdehnung besitzt, dass in diesem Staate jährlich über 15000 Centner Gaarkupfer aus diesem Materiale gewonnen werden.

Obwohl das Gaarkupfer, welches aus Kupferschiefer erhalten wird, wenigen Kupfersorten an Reinheit nachsteht, so eignet es sich doch für gewisse Verwendungen bei weitem weniger als andere Kupferarten, die in dieser Beziehung von ihm übertroffen werden. Namentlich ist die Beobachtung gemacht worden, dass sich dasselbe im Verhältniss zu andern Kupfersorten gerade zur Messingfabrication weniger eignet, da das daraus erhaltene Product nicht die rein goldgelbe Farbe besitzt, welche im Handel besonders gesucht wird, sondern stets einen Stich in's Weisse zeigt.

Der Grund dieser Erscheinung ist bisher nicht erklärt worden; er liegt in einem nicht unbeträchtlichen Nickelgehalt, der in keiner der aus Kupferschiefer bereiteten Kupferarten fehlt, im Durchschnitt 0,2—0,3 Proc. beträgt und auch schon bei diesem Kupfer eine hellere Farbe bedingt.

Erscheint dieser Gehalt an Nickel als nachtheilig bei der Verwendung dieses Kupfers zur Messingfabrication, so muss er dagegen als höchst vortheilhaft da betrachtet werden, wo dasselbe zur Bereitung von Argentan benutzt wird.

Ganz besonders wichtig sind in dieser Beziehung die obersten Gaarkupferscheiben, weil in ihnen eine grosse Menge Nickel ohne die geringste Spur von Arsenik, welches bekanntlich selbst schon in der geringsten Menge auf den Glanz und die Farbe des Neusilbers nachtheilig einwirkt, enthalten ist.

Die oben untersuchte oberste Gaarkupferscheibe war dem äusseren Anscheine nach keine der reichsten an Nickeloxydul und enthielt doch schon 13,86 Proc., oder 10,91 Proc. metallisches Nickel, in Form von Oxydul und noch 1,10 Proc. mit Kupfer legirtes Nickel oder im Ganzen 12 Proc. dieses Metalles.

Es verhält sich also in dieser Scheibe das Nickel zum Kupfer wie  $12 : 84 = 1 : 7$ .

Leicht aber werden sich noch reichere Oberscheiben produciren lassen, wenn man vor dem Abziehen derselben das Kupfer während eines hinlänglichen Zeitraums dem erhitzten Luftstrom des Gaarherdes aussetzt und die Abkühlung so viel als möglich verzögert. Die Folge einer solchen Behandlung würde die reinere Ausscheidung des Nickeloxyduls sein, das, wenn es selbst noch mit einem grossen Ueberschuss an Kupferoxydul gemischt sich ausscheiden würde, doch als ein werthvolles Nebenproduct nutzbar gemacht werden kann.

In den gewöhnlichen Neusilbersorten, welche dem 12löthigen Silber an Weisse sehr nahe stehen, verhält sich das Nickel zum Kupfer etwa wie 1 : 3.

Man hat also in der obersten Gaarkupferscheibe ein Material zur Darstellung von Neusilber, welchem etwas über  $\frac{1}{7}$  seines Gewichtes Nickel zugesetzt werden muss, um eine Neusilberlegirung zu erhalten, welche dann durch den geeigneten Zusatz von Zink zu Neusilber verarbeitet werden kann.

In der That zeigte sich bei einem Versuche im Kleinen, dass 20 Grm. einer Scheibe von mittlerer Reichhaltigkeit, unter einer Kohlschicht im hessischen Tiegel reducirt, 19 Grm. einer Legirung lieferten, welche an Weisse dem 8—9 löthigen Silber gleich kam, sich aushämmern liess, ohne zu zerreißen, mit dem Messer geschnitten werden konnte wie Silber und bei einer Analyse folgende Resultate gab: 2,606 Grm. gaben 0,358 Grm. Nickeloxydul oder 10,42 Proc. Nickel und 0,031 Grm. Eisenoxyd oder 0,82 Proc. Eisen. Hiernach ist sie procentisch folgendermassen zusammengesetzt:

|             |           |
|-------------|-----------|
| Nickel      | 10,42     |
| Eisen       | 0,82      |
| Kupfer etc. | 88,76     |
|             | 100,00*). |

Bei Anwendung der Nickeloxydul enthaltenden Oberscheiben zur Argentaufabrication würde es dann jedenfalls vortheilhafter sein, das Zink nicht unmittelbar mit diesen zusammenzuschmelzen,

\*) Man kann sich leicht eine noch bei weitem nickelreichere Legirung verschaffen, wenn man die Oberscheiben pocht und durch grobe Siebe sibt, wodurch sich bei ihrer bedeutenden Sprüdigkeit der grösste Theil der Nickeloxydulkrystalle mechanisch vom Kupfer trennen lässt. Hierdurch ist man im Stande, sich beliebig Compositionen von jedem Nickelgehalt zu verschaffen.

um eine Oxydation des Zinks auf Kosten des Sauerstoffes des Nickeloxyduls zu vermeiden, sondern das vorher erhitzte Zink in die unter einer Kohlschicht schmelzende Legirung nach und nach einzutragen.

Es ist im höchsten Grade auffallend, dass diese grosse Menge Nickeloxydul, welche die Oberscheiben enthalten, früher gänzlich übersehen oder wahrscheinlich sehr irrig für Kupferoxydul gehalten worden ist. Um so wichtiger dürfte es deshalb bei dem hohen Handelswerthe des Nickels sein, auch die bei andern Kupferhüttenprocessen fallenden Oberscheiben mit Rücksicht auf diesen Umstand einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen.

Eine andere Erscheinung, die unstreitig auch mit dem Nickelgehalt in naher Beziehung steht, scheint mir ausserdem noch eine besondere Beachtung zu verdienen.

Das aus dem Kupferschiefer gewonnene Kupfer zeigt nämlich die Eigenthümlichkeit, dass es bei seiner Verarbeitung zu Blechwaaren, wie zu Kesseln etc., leicht Risse bekommt und nicht die Zähigkeit besitzt, welche bei Kupfer, das zu diesem Zwecke dienen soll, vorhanden sein muss. Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Ursache dieser Sprödigkeit in einem sehr kleinen Gehalt an Nickeloxydul ihren Grund hat, da es kaum anzunehmen ist, dass der Gehalt an metallischem Nickel dem Kupfer nachtheilig ist; vielmehr scheint es, als ob der Glanz und die Festigkeit desselben durch eine solche Beimischung ohne Nachtheil für seine Ductilität erhöht würde.

Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde etwa  $\frac{1}{2}$  Pfund sehr sprödes Gaarkupfer von der Friedrichshütte mit etwas Kohle und, um die Luft abzuhalten, unter einer Decke von Kochsalz geschmolzen und ein ausgezeichnet ductiles Kupfer erhalten, das sich zu den dünnsten Blättchen aushämmern liess und ungeachtet eines Gehalts von 0,40 Proc. Nickel alle Eigenschaften eines guten Kupfers zeigte.

Soll ein solches Kupfer zu Arbeiten dieser Art benutzt werden, so wird man nur nöthig haben, es mit Kohle unter einer leichtflüssigen Schlacke zu schmelzen, oder es ist vielleicht schon hinreichend, es unter einer Kohlschicht in Blockkupfer zu verwandeln.

Im Schwarz- und Gaarkupfer der Friedrichshütte kommen im Centner 2 bis 3 Loth Silber vor.

Es war nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob der Silbergehalt beim Verlauf des Schmelzens eine constante Zu- oder Abnahme zeigen würde, um dadurch vielleicht ein einfaches Mittel zu finden, das Silber zu concentriren und auf diese Art Scheiben zu erhalten, aus welchen es dann mit Vortheil abgeschieden werden könne. Deshalb wurde eine Reihe nach einander abgehobener Kupferscheiben auf ihren Gehalt an Silber untersucht und folgende Resultate erhalten:

| Gramm. | obere Schwarzkupferscheibe | enthielten                | 0,013 Grm. Silber | oder | 0,059 Proc. |
|--------|----------------------------|---------------------------|-------------------|------|-------------|
| 21,895 | -                          | -                         | -                 | -    | -           |
| 28,850 | -                          | mittlere                  | -                 | -    | 0,049       |
| 9,627  | -                          | Schwarzkupferkönig        | -                 | -    | 0,104       |
| 10,345 | -                          | oberste Gaarkupferscheibe | -                 | -    | Spur        |
| 24,055 | -                          | zweite                    | -                 | -    | 0,058       |
| 15,810 | -                          | Hammerkupfer              | -                 | -    | 0,101       |
| 20,177 | -                          | erste dünne Scheibe       | -                 | -    | 0,059       |
| 20,340 | -                          | zweite                    | -                 | -    | 0,066       |
| 21,019 | -                          | dritte                    | -                 | -    | 0,105       |
| 23,821 | -                          | vierte                    | -                 | -    | 0,067       |
| 27,149 | -                          | fünfte                    | -                 | -    | 0,066       |
| 17,430 | -                          | Gaarkupferkönig           | -                 | -    | 0,132       |



Aus dieser Uebersicht ergibt sich, dass eine solche Concentration des Silbers keineswegs stattfindet, und dass wenig Hoffnung vorhanden ist, die geringe Menge dieses Metalles durch einen solchen Process noch nutzbar zu machen.

Ein anderes Product, welches beim Kupferschieferhüttenprocess erhalten wird, ist von hohem Werthe, weil es, wie die oberste Gaarkupferscheibe das Nickel concentrirt enthält, fast alles Kobalt, welches in den Schiefen enthalten ist, in sich aufgenommen hat. Ich meine den Spurstein. Von diesem werden auf der Friedrichshütte jährlich über 300 Centner gewonnen, welche dem Kupferstein, wie ich oben gezeigt habe, bei der 4. bis 5. Röstung wieder zugesetzt werden. Das erwähnte Nebenproduct enthielt über 4 Proc. Kobalt und nur eine Spur Nickel.

Es würde sowohl in theoretischer als praktischer Beziehung von grossem Interesse sein, den so kobaltreichen Spurstein ganz für sich zu verhütten, da es mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass sich auch Kobaltoxydul ( $\text{Co}$ ) oder Kobaltoxyd ( $\text{CoO}$ ) beim Gaarmachen des aus diesem Material erhaltenen Schwarzkupfers ausscheiden würde.

Vor Allem wäre es zu wünschen, wenn die Producte, welche an Menge alle andern bei weitem überwiegen, nämlich die Schlacken, auf eine vortheilhafte Weise benutzt werden könnten.

Von bedeutendem Metallwerthe ist nur eins von diesen Producten, nämlich die Gaarkrätze, da sie aus einem Gemenge von Nickelkupfer, Kupfer und einer  $3\frac{1}{2}$  Proc. Nickel enthaltenden Schlacke besteht. Auch hier dürfte eine gesonderte Verhüttung derselben auf Kupfer und Nickel von Vortheil sein, wobei vielleicht die Rohschlacke als Zuschlag dienen könnte. Was die Schlacke aus dem Gaarkupfer anlangt, so lässt sich von ihrer Verwendung, obgleich sie über 34 Proc. Nickeloxydul enthält, doch kein Vortheil erwarten, weil sie in zu geringer Menge auftritt; Schwiel und Schwielschlacke werden im Process zurückgegeben, indem sie der Gattirung wieder zugesetzt werden, um das darin noch enthaltene Metall zu gewinnen; Schwarzkupferschlacke dient ebenfalls als Zuschlag. Dagegen ist es nicht unmöglich, dass die Rohschlacken und namentlich die Rohschlacke, welche beim Zuschlag von Sanderzen erhalten wird, als ein werth-

volles Material zu schlechteren Glassätzen, wie sie bei der Flaschenfabrication nöthig sind, Anwendung finden könnte.

Im französischen Flaschenglas ist nämlich das Sauerstoffverhältniss der Kieselerde zu dem der Basen nahe wie 2 : 1, während es in den Rohschlacken ungefähr 10 : 6 beträgt, so dass mithin durch einen geeigneten Zusatz von Sand und Asche der Mangel an Kieselerde und Alkalien, wodurch sich die Zusammensetzung dieser Schlacke von der des erwähnten Glases unterscheidet, leicht ersetzt werden könnte.

Ueber die Zusammensetzung der Schlacken selbst habe ich nur noch Weniges zu erwähnen, da die mitgetheilten Resultate selbst dem praktischen Hüttenmanne bereits hinlängliche Anhaltspuncte darbieten, um durch geeignete Zusätze die Beschaffenheit derselben nach Bedarf modificiren zu können.

Obwohl sich nicht mit vollkommner Sicherheit ein Schluss von der Zusammensetzung der Schlacken auf ihre Schmelzbarkeit machen lässt, so wird man sich doch nur wenig von der Wahrheit entfernen, wenn man annimmt, dass eine Schlacke um so schwerer schmelzbar wird, je mehr der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu dem der Basis sich von dem Verhältnisse von 10 : 6 entfernt. Ein bedeutender Gehalt an Thonerde macht sie ebenfalls schwerer schmelzbar, eben so Magnesia und Kalkerde; dagegen tragen Eisenoxydul, Kali und Natron wesentlich dazu bei, sie leichtflüssiger zu machen, wenn sie in einem nicht zu überwiegenden Verhältniss vorhanden sind.

Von wesentlichem Einfluss auf die Schmelzbarkeit scheint es ferner zu sein, ob die Kieselerde in der löslichen oder unlöslichen Modification in der Schlacke enthalten ist; wenigstens ist diess bei den untersuchten Schlacken der Fall, da sich ergeben hat, dass alle durch Salzsäure leicht zersetzbaren auch leicht schmelzbar sind, während Schwiel, welcher nur sehr unvollkommen zersetzt wird, bei weitem schwieriger zu schmelzen ist, die in Säuren unlösliche Gaarkrätze und die Schlacke aus Gaarkupfer dagegen kaum geschmolzen werden können.

Der Einfluss, welchen die Zusammensetzung auf die Schmelzbarkeit ausübt, wird sich am besten aus der übersichtlichen Zusammenstellung der Riechelsdorfer Schlacken ergeben :

|  | Sauerstoffgehalt<br>der Si, der Al, der Basen &c. | Zur Summe<br>der Basen.               |
|--|---|---------------------------------------|
| Rohschlacke                                      | 10 : 1,2 : 4,8;                                   | 10 : 6,0, leicht schmelzbar,          |
| Rohschlacke bei Zu-<br>schlag von Sand-<br>erzen | 10 : 3,4 : 2,8;                                   | 10 : 6,2, desgl.                      |
| rothbraune Roh-<br>schlacke                      | 10 : 2,6 : 4,9;                                   | 10 : 7,5, desgl.                      |
| Schwiel  | 10 : 3,6 : 4,4;                                   | 10 : 8, schmelzbar,                   |
| Schwarzkupferschlacke                            | 10 : 0,8 : 9,5;                                   | 10 : 10,3, leicht schmelzbar,         |
| Schlacke aus Gaar-<br>kupfer                     | 10 : 1,6 : 7,9;                                   | 10 : 9,5, schwer schmelzbar,          |
| Gaarkrätze                                       | 10 : 0,9 : 49,5;                                  | 10 : 50,4, sehr schwer<br>schmelzbar. |

Auffallend ist die Leichtschmelzbarkeit der Schwarzkupferschlacke; sie erklärt sich indessen aus dem bedeutenden Gehalt an Eisenoxydul und Alkalien, worin gerade sie alle andern Schlacken bei weitem übertrifft.

Die Nachtheile, welche durch zu schwer schmelzbare Schlacken hervorgebracht werden, können bedeutend sein, indem die letzten Antheile derselben sich schwieriger vom Metalle scheiden, nach Beendigung des Processes in dem Metall zurückbleiben und eine Sprödigkeit bedingen, die der mechanischen Bearbeitung des Metalles im höchsten Grade hinderlich ist.

## XXXIII.

**Ueber den Einfluss der extremen Wärmegrade der Atmosphäre auf die Erzeugung der Kohlensäure bei der Respiration der warmblütigen Thiere.**

Von

**F. Letellier.**

(*Compt. rend. Tom. XX. p. 795.*)

Die chemischen Erscheinungen der Respiration sind, seit den grossen Arbeiten von Lavoisier und Seguin, der Gegenstand der Forschungen einer grosser Zahl Gelehrten gewesen. Vor einigen Jahren zeigte Prout, dass die Erzeugung der Kohlensäure beim menschlichen Geschlecht während der verschiedenen Tageszeiten wesentlich differire, und bestimmte die Grenzen dieser Schwankungen. Diese Resultate sind noch neuerlichst von Scharling bestätigt worden. Dieser dänische Beobachter und die französischen Forscher Andral und Gavarret haben Thatsachen von grossem Interesse mitgetheilt, indem sie am Menschen die verschiedenen Veränderungen studirten, welche in der Menge des durch den Respirationsact verbrannten Kohlenstoffes die hauptsächlichsten physiologischen Bedingungen, als Alter, Geschlecht, Constitutionen, die verschiedenen Epochen der Verdauung etc. hervorrufen.

Boussingault, welcher seinerseits eine Arbeit zu dem speciellen Zwecke unternommen hatte, um die Aushauchung des Stickstoffes zu zeigen und das Verhältniss desselben zu bestimmen, bewies auch zur Evidenz den Einfluss des Tages und der Nacht auf die Erzeugung von Kohlensäure bei den körnerfressenden Vögeln. Zugleich zeigte er, zu welch geringen Mengen die Aushauchung dieses Gases im Zustande der Inanition unter beiden Verhältnissen herabgebracht werde.

Es geht aus diesen wichtigen Arbeiten hervor, dass die Respiration unter sehr verschiedenartigen Einflüssen sehr zahlreiche Modificationen erfahre. Es liess sich demnach annehmen, dass neue derartige Bedingungen zu neuen interessanten Thatsachen führen würden. Ich wurde besonders zu der Meinung geführt, dass, wenn man das Element des Athmens modificirte, sich obige

Voraussetzung bestätigen werde. Scheint es doch im ersten Augenblicke, wenn man annimmt, die Respiration habe den Zweck der Wärmeerzeugung, dass ein Thier, welches auf der ihm eignen Temperatur künstlich erhalten worden, eine, wenn auch nicht völlig unterdrückte, doch wenigstens sehr zurückgehaltene Kohlensäureentwicklung zeigen werde. Von diesem Gesichtspuncte ausgehend, unternahm ich deshalb einige Versuche mit Vögeln und Säugethieren.

Dulong hatte ähnliche Untersuchungen begonnen. Man findet in seiner schönen Abhandlung über die thierische Wärme folgenden Satz: „Ich hatte mir vorgenommen, den Einfluss der extremen Wärmegrade der Atmosphäre und der Verdauung zu untersuchen. Mehrere, von den Versuchen unabhängige Zwischenfälle jedoch haben mich an der Erlangung einer hinreichend grossen Zahl vergleichbarer Versuche gehindert.“ Diess zeigt, dass Dulong diesen Gegenstand seiner Aufmerksamkeit werth hielt, und es ist sehr zu bedauern, dass er seinem Project keine Folge gab.

Ich habe unter folgenden Bedingungen beobachtet: Die Temperaturen, welchen die Thiere ausgesetzt wurden, schwankten in den untern Graden zwischen  $-5$  bis  $+3$ , in den höhern von  $+28$  bis  $+43$  Grad.  $43$  Grad wurden nicht überschritten. Ein schneller Tod betraf oft bei dieser Temperatur, manchmal selbst unter derselben, bei  $40$  Grad, die Thiere, welche dem Experiment unterworfen wurden. Ferner führte der Zustand der Beängstigung und Unruhe, in welchen dieselben verfielen, augenscheinlich in der Thätigkeit ihrer Functionen eine tief eingreifende Veränderung herbei. Es scheint, wenigstens für die Thiere, mit welchen ich experimentirt habe, dass der Grenzpunkt einer höhern Temperatur für ein jedes derselben der ihm unter den normalen Bedingungen eigenthümliche Wärmegrad sei. Wenn man diesen erreicht, ist die Gefahr gross; überschreitet man ihn, so ist der Tod fast augenblicklich. Diese Resultate erregen einige Ueberraschung; sie sind im offenen Widerspruch mit den beim Menschen beobachteten Thatsachen. Wenn man aber einerseits die grosse Empfindlichkeit der respiratorischen Functionen bei den unterliegenden Thieren betrachtet, andrerseits ihre so wenig beträchtliche Masse, welche der Wärme ein schnelleres Durchdringen bis zum

Centrum des Lebens erlaubt, so wird man sich die Verschiedenheit der Reactionen leicht erklären können \*).

Mit diesen Elementen habe ich, unabhängig von der Bestimmung des Stickstoffes, die Transpiration der Lungen und der Haut in einer grossen Zahl von Fällen mit hinreichender Genauigkeit berechnen können.

### *Allgemeine Resultate.*

Der Einfluss, welchen die extremen Wärmegrade der Atmosphäre auf die Erzeugung der Kohlensäure bei der Respiration der warmblütigen Thiere ausüben, zeigt sich mit beträchtlicher Energie unter den von mir angegebenen Bedingungen. Es ist selbst nicht einmal nöthig, die Grenzen dieser Temperaturen so weit hinauszuschieben, als man könnte, um entscheidende Resultate zu erhalten. Schon zwischen 0 und 30 Grad haben diese Veränderungen einen grossen Umfang, indem der im ersten Falle verbrannte Kohlenstoff doppelt so gross ist als im letztern Falle. Bei gewöhnlicher Wärme hält diese Erscheinung die Mitte zwischen beiden Verhältnissen.

Noch eine andere Thatsache erregt unsere Aufmerksamkeit; das ist die Aehnlichkeit dieser Schwankungen bei Thieren von so

---

\*) In einer Abhandlung: „Ueber die Wärmegrade, unter welchen Menschen und Thiere noch auszudauern fähig sind,“ mitgetheilt in der *Histoire de l'Académie royale des sciences* (1764), theilt Tillet mit, dass Mädchen, welche zur Bedienung des Gemeindebackofens zu Laroche Foucault angestellt waren, zehn Minuten lang eine Hitze von mindestens 112 Grad (nach einem Thermometer gemessen, an welchem der 85. Grad den Siedepunct des Wassers zeigte) ertrugen. Dieselben waren eine halbe Stunde lang der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Man findet auch in den *Transactions philosophiques*, Jahr 1775, eine Abhandlung von Charles Blayden über denselben Gegenstand. Einer der Experimentatoren verweilte 7 Minuten lang in einem auf 92—99 Centigrade erwärmten Zimmer. Wenn der Mensch einige Zeit so hohen Temperaturen widerstehen kann, so ist diess deshalb nicht der Fall bei Thieren von sehr geringer Masse. So starb ein Goldammer, den Tillet einer Wärme von 65 Grad seines Thermometers aussetzte, nach 4 Minuten, nachdem er alle Erscheinungen einer erschweren Respiration gezeigt hatte. Ein Hühnchen wäre in demselben Zeitraume erlegen, wenn man es nicht schleunig der Gefahr entzogen hätte. Tillet glaubt, dass diese schleunigen und tödtlichen Erfolge bei einer doch nach Verhältniss mässigen Temperatur von der geringen Masse dieser Thiere abhängen müssten. Er hatte darauf die Idee, die Thiere in Leinwand, wie in ein Wickelzeug, einzuhüllen, um auf diese Weise so weit als möglich zu verhindern, dass die warme Luft sie von allen Seiten durchdringe. Diese Abänderung des Versuchs bewirkte, dass ein anderer Goldammer und dasselbe Hühnchen ohne unmittelbare Gefahr 8 bis 10 Minuten lang die Temperatur von 67 Grad ertrugen. Diese letzten Resultate bestätigen meine Beobachtungen.

verschiedener Organisation, mit welchen man experimentirt hat. Die Thiere kleiner Art verhalten sich nicht anders Hinsichts der erwähnten Beziehungen zwischen den Mengen der Kohlensäure, als diejenigen von bedeutender Grösse, und die Vögel verhalten sich wie die Säugethiere.

Als man aus jeder dieser Abtheilungen Thiere dem Versuche unterwarf, war die in Zeit von einer Stunde erzeugte Kohlensäure:

|                         | Bei einer Temperatur der umgebenden Luft |                    | Bei 0 Grad. |
|-------------------------|--|--------------------|-------------|
|                         | von<br>15 bis 20 Grad.                   | von<br>30—40 Grad. |             |
|                         | Grm.                                     | Grm.               | Grm.        |
| Für einen Zeisig        | 0,250                                    | 0,129              | 0,325       |
| Für eine Turteltaube    | 0,684                                    | 0,366              | 0,974       |
| Für zwei Mäuse          | 0,498                                    | 0,268              | 0,531       |
| Für ein Meerschweinchen | 2,080                                    | 1,453              | 3,006.      |

Die bei 0 Grad ausgehauchte Kohlensäure ist also doppelt so gross als die bei erhöhter Temperatur gebildete bei den beiden Säugethieren, ein wenig mehr bei den Vögeln.

### XXXIV.

## Ueber die Hippursäure, die Benzoësäure und den Leimzucker.

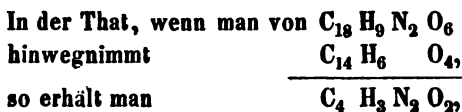
Von

**Dessaignes.**

(Compt. rend. T. XXI. p. 1224.)

Die Hippursäure ist der Gegenstand von schon sehr vielen Versuchen gewesen, nichts desto weniger liessen ihre Metamorphosen, schon bisher so interessant, denen, welche sie studirten, noch eine Nachlese. Wird Hippursäure in siedender Chlorwasserstoffsäure gelöst, so krystallisirt, nach Liebig's Beobachtung, dieselbe beim Erkalten ohne Veränderung heraus; setzt man aber das Sieden länger fort, eine halbe Stunde ungefähr, so ist es ganz anders. Sie wird zersetzt und giebt eine eben so grosse

Menge Benzoësäure, als die Theorie verlangt, einen kleinen Verlust ausgenommen. Die Benzoësäure wurde durch ein Filter getrennt, die filtrirte, abgedampfte Flüssigkeit gab lange, prismatische, saure, stickstoffhaltige Krystalle, in deren Zusammensetzung die Chlorwasserstoffsäure als constituirender Bestandtheil eingeht. Diese Krystalle wurden mit Natroncarbonat oder Bleioxydcarbonat neutralisirt, und nachdem das Chlornatrium oder Chlorblei entfernt war, erhielt ich neue Krystalle eines sehr zuckerigen, stickstoffhaltigen Stoffes, welcher sich gegen die Reagentien neutral verhielt, mit Silberoxyd, mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure krystallisirte Verbindungen einging. Ich erkannte bald, dass sich hier durch eine Metamorphose, welche man hätte voraussehen können, der von Braconnot entdeckte Leimzucker erzeugt hatte.



wozu man nur  $1\frac{1}{2}$  Aequivalent Wasser zu setzen hat, um nach Mulder und Boussingault ein halbes Aequivalent Leimzucker zu erhalten.

Ich möchte eher glauben, dass man dem Reste  $C_4 H_3 N_2 O_2$  zwei Aequivalente Wasser hinzufügen müsse, und dass das wirkliche Aequivalent des Leimzuckers  $C_4 H_5 N_2 O_2$  sei, wie diess Gerhardt angegeben hat; ich kann jedoch bis jetzt keinen Beweis zu Gunsten dieser Ansicht anführen.

Alle Reactionen und die sehr schönen und deutlichen Krystallisationen, welche ich mit dem zuckerigen, stickstoffhaltigen, aus der Hippursäure erzeugten Stoffe erhielt und welche ich mit den Reactionen und Krystallisationen eines aus Leim erhaltenen Leimzuckers verglich, überzeugten mich von der Identität beider Körper. Um jedoch die Chemiker von der Wahrheit meiner Meinung zu überzeugen, bedarf es noch der Analyse des Hippursäure-Zuckers, welche ich demnächst ausführen werde. Die Metamorphose, durch welche dieser Körper entsteht, ist sehr einfach; es entwickelt sich bei dieser Reaction kein Gas, die beiden einzigen Producte sind Benzoësäure und die Chlorwasserstoffverbindung des Zuckers. Auf 100 trockner Hippursäure erhielt ich:



|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Trockne Benzoësäure             | 67,49   |
| über Schwefelsäure getrockneten |         |
| Chlorwasserstoff-Zucker         | 59,08   |
|                                 | <hr/>   |
|                                 | 126,57. |

Die Salpetersäure wandelt, wie bekannt, nach zehn Minuten langem Sieden die Hippursäure in Benzoësäure und in Zuckernitrat oder Leimzuckersalpetersäure um, welche in ausgezeichneten abgestumpften Tafeln krystallisirt. Die mit Leimzucker, welcher aus Leim dargestellt war, erhaltene Leimzuckersalpetersäure gab mir genau dieselben Krystalle. Bei dieser Reaction erhielt ich keine Gasentwicklung.

Mit zwei Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure bewirkt in gleicher Weise die Metamorphose der Hippursäure, ohne dass sich Gas entwickelt, oder die Flüssigkeit sich färbt. Man erhält sehr leicht zu reinigende Benzoësäure und eine Verbindung, aus welcher man leicht durch Kreide oder Bleioxyd-Carbonat Leimzucker abscheiden kann.

Ich habe die Schwefelsäure  $\text{SO}_3 \text{HO}$  und den aus Hippursäure erhaltenen Zucker (welchem ich die Formel  $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{N}_2 \text{O}_4$  gebe) Aequivalent für Aequivalent verbunden und eine Solution erhalten, welche in dicken Prismen von grossem Glanze bis auf den letzten Tropfen krystallisirt.

Selbst die Oxalsäure, zehn Minuten lang in sehr concentrirter Auflösung mit der Hippursäure gekocht, verwandelt sie in Benzoësäure und in Zuckeroxalat, welches in schönen Prismen krystallisirt. Ein Ueberschuss von Kali oder Natron endlich verwandelt nach halbstündigem Sieden die Hippursäure ebenfalls in ein alkalisches Benzoat und in Zucker; den letztern erhielt ich als Chlorwasserstoffverbindung, als ich das Gemenge von Benzoat und Zucker mit Chlorwasserstoffsäure behandelte.

Wie man sieht, gleicht die Hippursäure in ihren Reactionen den Amidsäuren, indem das Sieden mit Säuren oder Alkalien ihr die Elemente des Wassers zuführt und sie in eine Säure und eine stickstoffhaltige Base zerlegt, welche hier das Ammoniak vertritt. Ich muss bemerken, dass es mir bis jetzt weder gelungen ist, die Benzoësäure und den Leimzucker zu vereinigen, noch auch dem zufolge, die Hippursäure wieder zu erzeugen, indem man dem Benzoat des Zuckers die Elemente des Wassers entzöge. Der

Leimzucker verbindet sich, wie sich vorher zeigte, mit allen starken Säuren und bildet saure, gut charakterisirte Körper, welche sich wieder mit den Metalloxyden verbinden und Salze bilden, welche den neuerlich von Werther studirten Harnstoffdoppelsalzen analog sind. Ich habe schon eine Zahl dieser Salze bereitet, muss dieselben aber noch studiren und analysiren. Die schlagende Analogie des Harnstoffes und des Leimzuckers macht bemerklich, wie sehr diese letztere Benennung uneigentlich ist. Der von mir erhaltene Zucker hat, wie der Harnstoff, neutrale Reactionen; nichts desto weniger verbindet er sich mit grosser Leichtigkeit mit Säuren; diese Verbindungen haben, wie die Salze mit alkalöidischer Basis, das Bestreben, die Function der Säuren zu übernehmen, und verbinden sich mit Metallbasen. Der Leimzucker hat mehr Beständigkeit als der Harnstoff, wird jedoch durch längere Einwirkung der Säuren angegriffen. Ich werde untersuchen, ob man nicht durch diess Mittel eine Umbildung erhalten kann, welche über seine Constitution Aufklärung giebt.

---

### XXXV.

#### Ueber die Constitution des Bebeerins.

Von

**Douglas Maclagan** und **Thomas G. Tilley.**

(*Philosoph. Magazine Journ. of Science, Vol. XXVII. No. 186.*)

Mit dem Namen Bebeerin bezeichnete Dr. Rodie zu Demerara eine organische Base, welche er in der Rinde eines Baumes auffand, der in jener Gegend unter dem Namen *Bebeeru* oder *Green heart* bekannt ist. Nach einer kürzlich über diese Pflanze von Schomburgk angestellten Untersuchung ist er eine Species der Gattung *Nectandra*, welche er zu Ehren Rodie's *N. Rodiei* nannte. Die Darstellung des schwefelsauren Salzes zum medicinischen Gebrauche war schon von einem der Verfasser in den *Transactions Vol. XV. Part. III* beschrieben, und die folgenden Mittheilungen sollen jene ergänzen. Die grösste Schwierigkeit lag bei der Darstellung der reinen Base in der Abscheidung des Gerbstoffes, welches nach der früheren Methode

nur mit grossem Verluste geschehen konnte und auf folgende Weise leichter erreicht wird.

Jenes schwefelsaure Salz wird mit Ammoniak gefällt, dann mit Wasser gewaschen und mit noch feuchtem frisch gefälltem Bleioxydhydrat gerieben. Die ganze Masse wird dann im Wasserbade getrocknet und das Alkali in absolutem Weingeist aufgenommen. Wenn man dann den Weingeist abdestillirt, so bleibt die organische Base als eine gelbe harzige Masse zurück. Nach dem Trocknen und Pulverisiren löst sich diese Masse grossentheils in Aether. Der aufgelöste Theil bildet nach dem Abdestilliren des Aethers eine amorphe harzartig aussehende Substanz von blassgelber Farbe und hat alle Eigenschaften einer organischen Base. Sie ist das reine Bebeerin.

Auf diese Weise dargestellt, ist es nicht krystallisirbar. Es löst sich sehr leicht in Weingeist, weniger in Aether und sehr wenig in Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt Dämpfe von einem sehr eigenthümlichen Geruch und verbrennt ohne Rückstand. Von Salpetersäure wird es in ein gelbes Harz verwandelt, und von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird es geschwärzt. Es bildet mit den Säuren nicht krystallisirbare Salze und giebt mit Metalloxydsalzen in heissem Wasser in einem gewissen Grade lösliche Salze.

- I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,1965 Wasser und 0,922 Kohlensäure.
- II. 0,3505 Substanz gaben 0,2095 Wasser und 0,922 Kohlensäure.
- III. 0,3500 Substanz gaben 0,2095 Wasser und 0,914 Kohlensäure.

Es gaben ferner:

- I. 0,403 Substanz 0,3490 Platinsalmiak.
- II. 0,417 Substanz gaben 0,1175 Platin.

Hieraus berechnen sich folgende Procente:

|             | I.           | II.          | III.  | Im Mittel.    |
|-------------|--------------|--------------|-------|---------------|
| Kohlenstoff | 72,22        | 71,75        | 71,81 | 71,92         |
| Wasserstoff | 6,62         | 6,22         | 6,64  | 6,49          |
| Stickstoff  | 5,49         | 4,02         |       | 4,75          |
| Sauerstoff  | 15,67        | 18,01        |       | 16,84         |
|             | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |       | <hr/> 100,00. |

Um das Atomgewicht dieser Base zu bestimmen, wurde die Verbindung derselben mit Platinchlorid dargestellt und untersucht.

- I. 0,638 Salz gaben 0,1215 Platin = 19,04 Proc.  
 II. 0,625 Salz gaben 0,1200 Platin = 19,28 Proc.  
 III. 0,5335 Salz gaben 0,1080 Platin = 20,20 Proc.

Dieses Salz wurde dann mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,4005 Salz gaben 0,152 Wasser und 0,6232 Kohlensäure, und eine Stickstoffbestimmung gab von 0,430 Salz 0,177 Platinsalmiak. Zur Chlorbestimmung wurde 0,420 Salz mit Kalk geglüht und lieferten 0,3730 Chlorsilber.

Hieraus berechnen sich die folgenden Zahlen und die Formel:

|                 |        | Berechnet. |
|-----------------|--------|------------|
| C <sub>35</sub> | 42,69  | 42,43      |
| H <sub>42</sub> | 4,21   | 4,18       |
| N <sub>2</sub>  | 2,61   | 2,83       |
| O <sub>6</sub>  | 10,36  | 9,59       |
| Pt              | 19,04  | 19,73      |
| Cl <sub>6</sub> | 21,09  | 21,23      |
|                 | <hr/>  | <hr/>      |
|                 | 100,00 | 99,99,     |

Das Mittel für das Atomgewicht aus den obigen Zahlen ist 6330,2 und bei Vergleichung der gefundenen und darnach berechneten procentischen Zahlen finden sich:

|                 | Im Mittel<br>gefunden. | Berechnet. |
|-----------------|------------------------|------------|
| C <sub>35</sub> | 71,92                  | 72,11      |
| H <sub>40</sub> | 6,77                   | 6,49       |
| N <sub>2</sub>  | 4,82                   | 4,75       |
| O <sub>6</sub>  | 16,30                  | 16,84      |
|                 | <hr/>                  | <hr/>      |
|                 | 100,00                 | 100,00.    |

Die Formel für das Bebeerin ist nach den obigen Zahlen:



Es scheint gewiss zu sein, dass das Bebeerin als Heilmittel angewandt zu werden verdient und dass es ähnliche Wirkung habe wie das Chinin oder das Cinchonin. Es ist um so merkwürdiger, dass seine Zusammensetzung von jenen abweicht und dass sie mit der des Morphins identisch ist. Demnach zeigt diese Base den ersten Fall einer Isomerie bei den organischen Basen.

Der zweite Bestandtheil des rohen schwefelsauren Salzes, welcher beim Behandeln mit Aether zurückblieb, das Bipeerin, konnte zu geringer Menge halber nicht untersucht werden.

---

### XXXVI.

## Ueber die Anwendung des Jods, um bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen die kleinsten Arsenikflecken von Antimonflecken zu unterscheiden.

Von

**Lassaigne.**

(*Compt. rend. Tom. XXI. p. 1324.*)

In manchen medicinisch-chemischen Untersuchungen über Vergiftung mit Arsenik und seinen Zusammensetzungen muss man sein Urtheil bei so äusserst geringen Mengen des gewonnenen Productes bilden, dass es nicht immer leicht ist, dieselben der Einwirkung der Reagentien zu unterwerfen, und wo wenigstens die erhaltenen Resultate mehr oder weniger zweideutig sind.

Eine genaue und entscheidende Reaction, welche noch auf die geringsten, dem Porcellan anhaftenden Flecken einwirkt, wird demnach von grossem Nutzen sein, hauptsächlich wenn es nicht möglich ist, andere Mittel zu Erkennung ihrer wahren Natur anzuwenden. Diese neue Reaction, welche ich hier vorschlage, hindert nicht, die damit erzeugten Producte nachträglich mit den gebräuchlichen Reagentien zu untersuchen, welche in gewisser Art unserer Verfahrensart als Controle dienen.

Man setzt die Arsenik- oder Antimonflecken einer geringen Menge des Dampfes, welchen Jod bei 12 bis 15 Centigraden bildet, aus. Die Flecken des Arsens färben sich blass gelbbraun und werden dann an der Luft in wenigen Minuten citronengelb. Diese Reaction verschwindet nachher durch Aussetzen an die Luft oder gelinde Wärme. Die Antimonflecken färben sich unter gleichen Bedingungen carmeliterbraun; diese Farbe geht beim Zutritt der Luft in Orange über und ist beständig. Um diese Reaction zu erhalten, welche bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als 10 bis 15 Minuten vor sich geht, muss man die Porcellanschale, in der sich die mit dem Marsh'schen Apparate gemachten Flecken

befinden, auf einen Teller umstürzen, in dessen Mitte sich eine kleine Menge Jod in blättrigen Krystallen befindet. Um kleine Flecken von geringer Ausdehnung und Dicke zu untersuchen, dienen sehr zweckmässig Schalen von 0,025 M. Durchmesser und 0,020 Tiefe.

Wie schon oben bemerkt wurde, verschwinden die gelben Flecken, welche durch Einwirkung des Jods auf Arsenik erzeugt wurden, nach und nach an feuchter Luft. Giesst man, sobald die Entfärbung vollständig zu Stande gekommen ist, starkes Schwefelwasserstoffwasser in die Schale, so erzeugt sich an derselben Stelle, wo sich der erste Fleck befand, ein anderer Fleck von blass citronengelber Farbe, welcher entsteht, indem das von der atmosphärischen Luft in arsenige Säure umgewandelte Arsenikjodür sich in gelbes Schwefelarsen umändert. Diese neuen Flecken verschwinden sogleich beim Befeuchten mit verdünntem Ammoniak, welches dieselben auflöst.

Die Flecken von Antimonjodür verschwinden nicht an der Luft; werden sie durch Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser in orangeroths Antimonsulphür verwandelt, so widerstehen sie lange Zeit der Einwirkung des verdünnten Ammoniaks, welches Verhalten ebenfalls zur Unterscheidung beider Körper dient.

Obgleich die angegebenen Resultate genau und charakteristisch sind, so haben wir doch noch andere Proben angestellt, indem wir direct Arsenikflecken und Antimonflecken mit Flüssigkeiten behandelten, welche theils Jod frei gelöst, theils in Verbindung enthielten. Die Wirkung dieser Körper macht eine so genaue und entscheidende Trennung möglich, dass wir das Verfahren mit Zuversicht mittheilen können.

Eine alkoholische Jodlösung wirkt unmittelbar auf Arsenikflecken und löst sie auf der Stelle auf; bei dem Verdampfen an der Luft entsteht ein mehr oder weniger ausgedehnter citronengelber Fleck. Die Antimonflecken bleiben unangegriffen, wenn man sie mit der Lösung befeuchtet; aber beim freiwilligen Verdampfen an der Luft wird der schwarze Antimonfleck orangeroth, in Folge der Bildung von Antimonjodür. Diess Jodür ist bei geringer Wärme beständig (30 — 40 Grad) und erleidet durch die Luft auch nach einigen Tagen nur eine schwache Aenderung seiner Farbe.

Jodhaltige Jodwasserstoffsäure wirkt wie eine alkoholische Jodsolution, aber kräftiger auf die Arsenik- und Antimonflecken ein, wir ziehen diess Reagens darum zur Bestimmung der Natur der Flecken der Jodsolution vor.

Auch haben wir gefunden, dass jodhaltiges Jodkalium unmittelbar auf die Arsenikflecken wirkte, während Antimonflecken nicht auf der Stelle davon angegriffen wurden.

Alle in den letzten Paragraphen mitgetheilten Wirkungen zeigen, dass man sich des Jods als eines neuen Reagens zur Unterscheidung der Antimon- und Arsenikflecken bedienen kann. Seine Anwendung ist so einfach und leicht, dass es stets auch da mit Erfolg anzuwenden sein wird, wo man sich in der Nothwendigkeit befindet, mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten.

---

### XXXVII.

#### Beitrag zur Darstellung des Zink-Eisencyanürs (Berzelius) oder Ferrocyan-Zinks



Von

**L. E. Jonas,**

Apotheker in Eilenburg.

Die Vorstellung über die Bildung des Cyans mit Eisen nach Berzelius, Graham oder (Porret) Liebig, in sofern als dadurch über die Constitution der Doppelyverbindungen Erklärung hervorgeht, ist so anziehend, dass vielleicht auch nachstehender kleiner Versuch in irgend einer Art als Beitrag für die Theorie des Ferrocyans dienen kann.

In der Absicht, durch Zink das Ferrocyan, Prussine, Wasserstoff-Eisencyanür, eisenhaltige Blausäure — in Eisen und Cyanzink zu zerlegen, wurde reines Pariserblau, Ferrocyaneisen  $6 \text{ Cyf} + 8 \text{ Fe}$  in Wasser suspendirend, einmal als Niederschlag, das andere Mal in trockenem Zustande pulverisirt unter Zusatz einer geringen Menge Oxalsäure erhalten, mit so viel verdünnter Chlorwasserstoffsäure, als zu einer gleichmässigen, langsamen Entwicklung, in einem Becherglase, worin eine hinreichende Menge

Zinkmetall sich befand, zur Wasserstoff- und Zinkchloridbildung erforderlich ist, versetzt.

Diese Wasserstoffentbindung durch gelindes Erwärmen, so wie das Suspendiren des Ferrocyan eisens durch öfteres Umrühren unterstützt, liess bald eine Wechselersetzung, die jedoch erst nach mehreren Tagen beendigt war, beobachten; denn es schwindet mehr und mehr die blaue Farbe der Flüssigkeit, sie nimmt dagegen eine weisse milchige Beschaffenheit an.

War das Zink bleihaltig — wie gewöhnlich —, so wird das Blei während dieser Operation ausgeschieden; es erscheint als eine graue, metallische, schaumige Masse, auf und am Boden der Flüssigkeit, wovon sie durch Decantiren getrennt wird, während der Eisengehalt des rohen Zinks und der Salzsäure in der Flüssigkeit mit gelöst bleiben.

Der ausgesüsste Niederschlag ergab sich durch genaue Prüfung als Ferrocyanzink, so dass also die Ferrocyan säure im Entstehungsmoment nicht durch Zinkmetall zersetzt wird; vielmehr geht hieraus hervor, dass im *status nascens* der Wasserstoff mit dem Ferrocyan dergestalt eine Verbindung eingeht. Dieser Ferrocyanwasserstoff zerlegt hierauf das Zinkchlorid in Chlorwasserstoffsäure und Ferrocyanzink, die freie Chlorwasserstoffsäure wird wieder durch das metallische Zink zerlegt und so geht die Wechselwirkung fort; ist daher erst die nöthige Menge an Chlorzink und Ferrocyan säure gebildet, dann wird ein weiterer Zusatz an Chlorwasserstoffsäure eigentlich nicht mehr erforderlich, wohl aber unterstützt ein solcher die Operation sehr.

Um mich zu überzeugen, ob auch nicht Ferrocyan eisen Zinkchlorid einfach unter Freiwerden von Chlor zerlege, wurden beide Körper längere Zeit zusammen digerirt, allein es erfolgte keine Bildung von Ferrocyanzink, wie vorauszusehen war.

Das so erhaltene Ferrocyanzink ist ein weisses, in Wasser und Salzsäure unlösliches Pulver, noch mit einem Antheil von Ferrocyan säure verbunden, wovon es mittelst Salzsäure und Zink durch eine nochmalige Behandlung, wie angegeben, gereinigt werden kann, oder in Aetzkali-, Aetznatronlauge gelöst und durch Salzsäure ausgefällt.

Die Doppelverbindungen des Ferrocyanzinks mit alkalischen Basen zu Salzen sind bekannt.



Ferrocyanzink, in dieser Art dargestellt, wird durch jedes Eisen- und Kupfersalz zerlegt; es entstehen Ferrocyanisen, so wie Ferrocyan Kupfer, und das bezügliche Zinksalz bleibt in Auflösung.

---

### XXXVIII.

#### Einwirkung der Schwefelsäure auf den Zucker.

Filhol hat die Reaction der Schwefelsäure auf Rohrzucker als ein anwendbares Mittel vorgeschlagen, um sich Kohlenoxydgas in grösserer Menge darzustellen (d. Journ. XXXVI. 60). Seinen Angaben nach entsteht dabei neben dem Kohlenoxydgase nur Kohlensäure. Es bildet sich jedoch zu gleicher Zeit eine grosse Menge *schwefliger Säure*, so dass die Reaction eine grosse Aehnlichkeit hat mit der, welche ich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Holzkohle angeführt habe (d. Journ. XXXV. 230). — Wendet man concentrirte Schwefelsäure an, so entwickelt sich sofort ein Gemenge der drei genannten Gasarten, in denen das Kohlenoxydgas sehr vorherrscht; das Ende der Operation zeichnet sich durch ein Uebermaass von schwefliger Säure aus.

| I.                         | II.                      |
|----------------------------|--------------------------|
| Zu Anfang der Entwicklung. | Zu Ende der Entwicklung. |
| 66 Vol. Ć                  | 17 Vol. Ć                |
| 17 Vol. Č                  | 20 Vol. Č                |
| 23 Vol. Š.                 | 63 Vol. Š.               |

Der schwarze, kohlige Rückstand enthält nach dem völligen Auswaschen weder Schwefelsäure noch Schwefel und ist ähnlich zusammengesetzt wie die von Kalinowsky (d. Journ. XXXV. 200) angeführte schwarze Masse.

M d.

---

## XXXIX.

**Analyse verschiedener alter Bronzestücken (*coins*), welche im Departement de l'Oise gefunden wurden.**

Von

***Amedée Moëssard.***

(*Comptes rendus, Tom. XXI. p. 1277.*)

Vor einigen Monaten sandte A. G. Houbigault, Mitglied der Gesellschaft der Alterthumsforscher der Picardie und des General-Conseils der l'Oise, an Herrn Baudrimont 7 Stücken antiker Bronze, welche an verschiedenen Orten gefunden worden waren.

Die Stücken sind Legirungen von Kupfer und Zinn in verschiedenen Verhältnissen, sie enthalten Spuren von Arsenik, manchmal Silber, aber weder Zink, noch Eisen, noch Blei.

Das Verfahren bei der Untersuchung war sehr einfach. Die Legirung wurde in Salpetersäure gelöst und bis zur Sirupsdicke abgedampft. Beim Auflösen der Salzmasse blieb das Zinn als Zinnoxid zurück; es wurde durch Decantation ohne zu filtriren ausgewaschen und in dem Wasch-Gefässe selbst gewogen. Die Flüssigkeit zeigte durch Kalisulphat keine Spur Blei. Chlornatrium zeigte einige Male Spuren von Silber, welche wohl auf nassem Wege hätten bestimmt werden können. Die gesäuerte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit schied alles Kupfer aus; in der abfiltrirten Flüssigkeit war niemals weder Eisen, noch Zink, noch irgend ein anderes Metall enthalten.

No. 1. Gefunden im December 1838 von Theodor le Roi im Holze zu Agena. Diese Legirung ist weiss und sehr hart. Kupfer 0,8124, Zinn 0,1876, Arsenik Spuren, = 1,0000.

No. 2. Gefunden in der Nähe von Cherbourg. Kupfer 0,8929, Zinn 0,1071, = 1,0000.

Nr. 3. Von Hrn. Wattebled zu Nogent erhalten. Legirung von schön gelber Farbe, schwer zu bearbeiten, die Späne sind brüchig, wie von einem gegossenen Stück. Diess Instrument war in einem Kalksteinbruche gefunden worden, welcher seit Jahrhunderten verlassen war. Kupfer 0,9052, Zinn 0,0948, = 1,0000.

Nr. 4. Gefunden im römischen Lager von Bailleul-sur-Therain, in der Nähe von Bresle. Kupfer 0,8280, Zinn 0,1720, Arsenik Spuren, = 1,0000.

No. 5. In dem Römerlager bei Bresle gefunden, etwas gelber als das vorhergehende. Kupfer 0,8029, Zinn 0,1971, = 1,0000.

No. 6. In der Nähe von Pont-Sainte-Maxence im Jahre 1841 gefunden. Diese Legirung ist weich. Kupfer und Spuren von Silber 0,9044, Zinn und Spuren von Antimon 0,0956, Arsenik Spuren, = 1,0000.

No. 7. Im Jahre 1841 in der Nähe von Pont-Sainte-Maxence gefunden. Diese Legirung ist weisslich und hart. Kupfer und Spuren von Silber 0,8802, Zinn 0,1198, Arsenik Spuren, = 1,0000.

Die Legirungen 1 und 7 weichen von allen andern durch ihre Farbe und Härte ab; ihre Zusammensetzung erklärt diese Thatsache durchaus nicht.

---

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

Grundzüge der Elektro-Chemie etc. Von M. Becquerel. Aus dem Französischen. Zweite Abtheilung. (Schluss des Werkes.) Erfurt bei F. W. Otto. 1846.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie. Von Jacob Berzelius. Fünf und zwanzigster Jahrgang. Erstes Heft. Unorganische Chemie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1846.

*L'arte di preparare i cloruri di calce, di soda e di potassa e loro applicazione alla arti, alla igiare publica etc. per A. Chevallier. Tradus. dal francese del dottor fisico P. Maggesi con note, illustrazioni ed appendice. Milano, stabiliment. Civelli e C. Ital. lire 6.*

---

## XL.

# Ueber die Zersetzungsproducte der mineralischen Gruppen der Silicate.

Von

**Ebelmen.**

(Comptes rendus, Tom. XX. p. 1418.)

Die Zersetzungsproducte der verschiedenen mineralischen Species der Familie der Silicate sind bis jetzt von den Mineralogen wenig untersucht worden; die einzige für die Wissenschaft gewonnene Thatsache ist die Umwandlung der Feldspatharten in Kaolin. Diese Erscheinung ist vollendet vorhanden und geht wahrscheinlich noch täglich in grossem Maassstabe vor sich. Alle Gesteine, welche eine Feldspathart als Bestandtheil enthalten, zeigen sich oft in einem mehr oder minder vorgeschrittenen Zustande der Zersetzung. Aber der Feldspathantheil ist nicht der allein veränderte; auch die Silicate dieser Gesteine, welche kein Alkali enthalten, zersetzen sich in gleicher Weise.

Die hier zusammengestellten Thatsachen sollen hauptsächlich zur Aufklärung der Erscheinungen dienen, welche bei der Zersetzung der nicht alkalischen Silicate statthaben.

Sie werden hoffentlich zeigen, dass die Umbildung des Feldspaths in Kaolin nur ein einzelner Fall der Zersetzung der Silicate unter dem Einflusse der atmosphärischen Einwirkungen ist.

Die Mehrzahl der Mineralien, welche ich bis jetzt untersucht habe, zeigen an demselben Stücke einen unverkennbaren allmählichen Uebergang von veränderter zu unveränderter Masse. Indem ich beide Antheile getrennt analysirte und ihre Zusammensetzung verglich, konnte ich erkennen, welche Elemente durch die Zersetzung weggeführt waren und welche Abänderungen die zurückbleibenden erlitten hatten.

Ich untersuchte zuerst einige natürliche Silicate, deren Mehrzahl zur Gruppe des Pyroxens gehört. Es sind:

- 1) *Manganbisilicat von Algier (Rhodonit nach Beudant),*
- 2) *Manganbisilicat von Saint-Marcel (Piemont),*
- 3) *Bustamit von den Silbergruben zu Tetala (Mexico).*

Darauf untersuchte ich verschiedene Basaltstücke, welche ebenfalls einen unverkennbaren Uebergang zwischen dem unan-

gegriffenen und veränderten Gesteine zeigten. Ich konnte durch die Untersuchung dieser Gesteine die Art der Zersetzung des Peridots und des Angits, welche in ihre Zusammensetzung eingehen, bestimmen.

Hier folgen die Resultate einiger Analysen:

1) *Rhodonit von Algier.*

A.

Unveränderter Antheil.

|              |       |
|--------------|-------|
| Kieselsäure  | 45,49 |
| Manganoxydul | 39,46 |
| Eisenoxydul  | 6,42  |
| Kalk         | 4,66  |
| Magnesia     | 2,60  |

---

98,63.

Formel: (Mn Fe Ca Mg) S<sub>2</sub>.

B.

Veränderter Antheil.

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Wasser                   | 10,14 |
| { Sauerstoff             | 8,94  |
| { Manganoxydul           | 43,00 |
| Eisenoxyd                | 6,60  |
| Kalk                     | 1,32  |
| gallertartige (lösliche) |       |
| Kieselsäure              | 2,40  |
| blassrother Rückstand,   |       |
| identisch mit A          | 27,20 |

---

99,60.

Man sieht, dass mit der Zersetzung die Kieselsäure mit dem Kalk und der Magnesia verschwindet, dass aber das Eisen und Mangan als Oxydhydrate zurückbleiben.

2) *Rhodonit von Saint-Marcel.*

C.

Nicht veränderter Antheil.

|              |       |
|--------------|-------|
| Kieselsäure  | 46,37 |
| Manganoxydul | 47,38 |
| Kalk         | 5,48  |

---

99,23.

Formel: (Mn Ca) S<sub>2</sub>.

**D.**

Veränderter Antheil.

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| Manganoxydul              | 44,71   |
| Sauerstoff                | 4,44    |
| Kalk                      | 0,90    |
| Wasser                    | 1,10    |
| gallertartige Kieselsäure | 8,00    |
| blassrother Rückstand,    |         |
| identisch mit C           | 41,47   |
|                           | 100,62. |

Die geringe Menge gallertartiger Kieselsäure, welche sich bei der Analyse des Stoffes *D* vorfand, kommt von der anfangenden Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den mit dem unzersetzten Mineral *C* identischen rothen Rückstand. Hier verschwinden die Kieselsäure und der Kalk bei der Zersetzung, das Manganoxydul verändert sich in wasserfreies Manganoxyd oder Braunit.

Die Art der Zersetzung des Rhodonits von Saint-Marcel drückt augenscheinlich die Zusammensetzung eines Minerals aus, welches man seit langer Zeit unter dem Namen *Marcellin* als eine eigne Art betrachtet hat und welches nichts ist als Braunit, gemengt mit einer wechselnden Menge von noch nicht zersetztem Bisilicat.

3) *Bustamit von Mexico.*

Das untersuchte Stück war mit ein wenig Kalk gemengt, wie das, von welchem Dumas die Analyse, Brogniart die Beschreibung gab.

**E.**

Unzersetzter Antheil.

|                               |   |                   |        |
|-------------------------------|---|-------------------|--------|
| (Mn, Fe Ca Mg) S <sub>2</sub> | } | Kieselsäure       | 44,45  |
|                               |   | Manganoxydul      | 26,96  |
|                               |   | Eisenoxydul       | 1,15   |
|                               |   | Kalk              | 14,43  |
|                               |   | Magnesia          | 0,64   |
|                               |   | kohlensaurer Kalk | 12,27  |
|                               |   |                   | 99,90. |

## F.

## Zersetzter Antheil.

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| { Manganoxydul        | 55,19 |
| { Sauerstoff          | 10,98 |
| Wasser                | 10,68 |
| Eisenoxyd             | 1,56  |
| kohlensaurer Kalk     | 14,03 |
| Kieselsäure und Quarz | 8,53  |

---

 100,97.

Die Kieselsäure und  $\frac{5}{8}$  des Kalkes sind verschwunden, das Manganoxydul hat sich in Oxydhydrat verwandelt.

## 4) Basalt von Crouzet (Ober-Loire).

Ein abgerundetes Bruchstück, dicht und in der Mitte nicht angegriffen, auf der Oberfläche 7 bis 8 Millimeter tief zersetzt.

## G.

## Nicht veränderter Basalt.

|                        |      |
|------------------------|------|
| Wasser                 | 4,9  |
| Kieselsäure und Spuren |      |
| von Titan              | 46,1 |
| Thonerde               | 13,2 |
| Kalk                   | 7,3  |
| Magnesia               | 7,0  |
| Eisenoxydul            | 16,6 |
| Kali                   | 1,8  |
| Natron                 | 2,7  |

---

 99,6.

## H.

## Veränderter Antheil.

|                          |      |
|--------------------------|------|
| Wasser u. organ. Materie | 16,9 |
| Kieselsäure              | 36,1 |
| Thonerde                 | 30,5 |
| Kalk                     | 8,9  |
| Magnesia                 | 0,6  |
| Eisenoxyd                | 4,3  |
| Kali                     | 0,6  |
| Natron                   | 0,9  |
| Titanoxyd                | 0,6  |

---

 99,4.

Wenn man die Zusammensetzung dieser beiden Stoffe *G* und *H* auf eine sich gleichbleibende Menge Thonerde bezieht, so findet man, dass  $\frac{2}{3}$  der Kieselsäure, die Hälfte des Kalkes,  $\frac{9}{10}$  des Eisens,  $\frac{5}{8}$  der Alkalien und  $\frac{95}{100}$  der Magnesia hinweggenommen sind; mehr als  $\frac{57}{100}$  des Basalts sind verschwunden.

Der Peridot, welcher im unveränderten Basalt sehr sichtbar ist, verschwindet in der zersetzten Masse vollständig.

5) *Basalt von Polignac (Ober-Loire).*

Grauliches Gestein von etwas erdigem Ansehen, gemengt mit etwas Eisenoxydul. Die Oberfläche ist in der Dicke von 1 bis 2 Millimetern weiss und zerreiblich geworden.

I.

Nicht veränderter Basalt.

|             |      |
|-------------|------|
| Wasser      | 3,7  |
| Kieselsäure | 53,0 |
| Thonerde    | 18,4 |
| Kalk        | 6,8  |
| Magnesia    | 3,5  |
| Eisenoxydul | 9,5  |
| Kali        | 2,7  |
| Natron      | 3,1  |

---

100,7.

K.

Veränderter Basalt.

|                       |      |
|-----------------------|------|
| Wasser und organische |      |
| Materie               | 3,5  |
| Kieselsäure           | 58,1 |
| Thonerde              | 22,6 |
| Kalk                  | 2,9  |
| Magnesia              | 2,2  |
| Eisenoxyd             | 4,0  |
| Kali                  | 2,7  |
| Natron                | 3,3  |

---

99,3.

Führt man auch die Zusammensetzung dieser beiden Theile des Gesteins auf dasselbe Verhältniss der Thonerde zurück, so findet man, dass ein merklicher Antheil der Kieselsäure mit fast



$\frac{2}{3}$  des Kalkes, der Magnesia und des Eisens verschwunden ist und dass die Alkalien sich in beiden Körpern fast in denselben Verhältnissen wieder finden. Der Pyroxen-Antheil des Gesteines scheint in diesem Falle der Feldspathmasse in der Zersetzung vorgegangen zu sein.

6) *Basalt vom Kammer-Bühl bei Eger (Böhmen).*

Die Zersetzung dieses Gesteines beginnt mit der Bildung von Kugeln von manchmal beträchtlichem Durchmesser, welche fortfahren, sich von ihrer Oberfläche aus bis in die Mitte zu verändern. Ich habe den unzersetzten Basalt, so wie zwei verschiedene Zustände seiner Veränderung untersucht.

|                                  | L.                   | M.   | N.  |
|----------------------------------|----------------------|--|---|
|                                  | Unzersetzter Basalt. | Basalt in der ersten Periode der Zersetzung. | Basalt in der zweiten Periode der Zersetzung. |
| Wasser                           | 4,4                  | 9,5  | 20,4  |
| Kieselsäure und Spuren von Titan | 43,4                 | 43,0   | 42,5  |
| Thonerde                         | 12,2                 | 13,9   | 17,9  |
| Kalk                             | 11,3                 | 12,1   | 2,5   |
| Magnesia                         | 9,1                  | 7,3  | 3,3   |
| Eisenoxyd                        | 3,5                  | 5,4  | 11,5  |
| Eisenoxydul                      | 12,1                 | 8,3  | —   |
| Kali                             | 0,8                  | 0,5  | 0,2   |
| Natron                           | 2,7                  |  |   |
|                                  | 99,5                 | 100,0  | 98,3.   |

Bezieht man auch hier die Zusammensetzung aller Körper auf dieselbe Menge Thonerde, so findet man, dass der Basalt in der ersten Periode der Zersetzung fast den gesammten Gehalt der Alkalien nebst Kieselsäure, Magnesia und Eisen verliert. In der zweiten Periode trennt sich die grössere Menge des Kalkes und der Magnesia, nebst einem sehr merklichen Antheile der Kieselsäure und des Eisens. Das Eisen, welches zurückbleibt, geht zuletzt in Oxyd über. Die erste Periode entspricht der Zersetzung des feldspathigen oder Zeolith-Elementes des Basalts, die zweite der Zersetzung des Augits und Peridots.

Aus den vorstehenden Resultaten lassen sich folgende zwei Grundsätze ableiten:

1) Bei der Zersetzung von Silicaten, welche Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul ohne Thonerde enthalten, findet man stets, dass die Kieselsäure, der Kalk und die Magnesia ausgeschieden werden und das Bestreben haben, durch die Zersetzung völlig zu verschwinden. Aber bald bleiben Eisen und Mangan in dem Rückstande dieser Zersetzung in einem höhern Oxydationszustande zurück, bald verschwinden auch diese wie die übrigen Basen.

2) Bei der Zersetzung von Silicaten, welche Thonerde und Alkalien mit oder ohne andere Basen enthalten, concentrirt sich die Thonerde im Rückstande, indem sie einen Theil der Kieselsäure zurückhält und eine gewisse Menge Wasser bindet. Die andern Basen werden, nebst einer grossen Quantität Kieselsäure, weggeführt. Das Endproduct der Zersetzung nähert sich mehr und mehr einem gewässerten Thonerdesilicat. Dieser Grundsatz umfasst, als einen speciellen Fall, die Zersetzung des Feldspaths und seine Umwandlung in Kaolin.

Es ist nun zu untersuchen, welchen chemischen Thätigkeiten die Phänomene der Zersetzung der Silicate zugeschrieben werden müsse. In den umfassenden Arbeiten über die Bildung des Kaolins, welche Berthier, Forchhammer und zuletzt Al. Brogniart und Malaguti veröffentlicht haben, hat man die Zersetzung des Feldspaths durch die Trennung seines Atoms in zwei andere erklärt, in ein alkalisches Silicat, welches durch Wasser weggeführt wurde, und ein Thonerdesilicat, welches als Rückstand blieb. Die Entziehung der Kieselsäure ist als eine Folge der Gegenwart des Alkali's betrachtet worden. Die obigen Analysen zeigen aber, dass kalifreie Silicate ihre Kieselsäure eben so leicht und vollständiger verlieren können, als die Feldspathe. Die Ursache der Wegführung der Kieselsäure muss deshalb anders wo gesucht werden, und ich glaube, dass dieselbe ganz einfach in der Löslichkeit dieser Säure beim Momente des Freiwerdens in reinem oder kohlenensäurehaltigem Wasser zu finden ist. Findet man sie nicht immer in nachweisbarer, oft sogar beträchtlicher Menge in den Quellwässern, besonders den heissen Quellen, gelöst?

Ohne Zweifel wirken mehrere Ursachen zur Zersetzung der kieselsäurehaltigen Gesteine zusammen. Die gleichzeitige Wir-

kung des Wassers, des Sauerstoffes und der Kohlensäure\*), die Erscheinung der Salpeterbildung, die Einwirkung der organischen Stoffe, während des Wachsthums oder der Zersetzung der Pflanzen, auf die mineralischen Bestandtheile, der Sonne, welcher sie ausgesetzt sind, können als die wirksamsten Ursachen dieser Veränderung angesehen werden. Der Kalk, die Magnesia und die Alkalien werden wahrscheinlich als Bicarbonate, als Nitrate oder als organische Salze weggeführt. Das Eisen wird im Zustande eines Carbonats weggenommen werden können (Mineralwässer), am häufigsten wird es sich aber im Gestein selbst höher oxydiren, und das erzeugte Eisenoxyd wird nachträglich durch die organischen Stoffe reducirt und aufgelöst werden können. Die Thonerde ist weder in reinem, noch in kohlenstoffhaltigem Wasser löslich. Diese wird also als unlöslicher Rückstand bei der Zersetzung zurückbleiben, dabei aber eine gewisse Menge Kieselsäure festhalten und Thon bilden. Ich komme nun zu einer andern Frage, welche sich den vorstehenden Betrachtungen genau anschliesst. Wenn man im Allgemeinen die chemische Zusammensetzung der geschichteten Gebirgsmassen mit den Gesteinen feurigen Ursprunges vergleicht, so wird man in beiden Fällen die nämlichen Elemente, aber in wesentlich verschiedenen Arten der Zusammensetzung finden.

In den Gesteinen feurigen Ursprunges findet man Quarz und zusammengesetzte Silicate, deren Basen Kali und Natron, Kalk und Magnesia, Eisen und Mangan, gewöhnlich als Oxydule, sind. Alle Basen befinden sich hier in dem nämlichen Verbindungszustande.

In den Niederschlagsformationen finden wir dieselben Elemente wieder; aber die Atomgruppierungen sind viel einfacher geworden, und die Art der Verbindung, weit entfernt, dieselbe für alle Basen zu sein, wie in den feurigen Gebirgsarten, ist bei einer und der andern Base wesentlich verschieden, je nach der Kraft der Verwandtschaft einer jeden derselben.

Wir finden bei den auf nassem Wege gebildeten Gebirgsarten die Kieselsäure wieder sowohl als Quarz, wie in dem Sandstein und Mühlsteinquarz, als auch in einem in Alkalien löslichen Zustande, wie in dem gemeinen Thon der Ardennen.

---

\*) Im Jahre 1833 legte Fournet eine Erklärung der Bildung der Kaoline durch die Wirkung der Kohlensäure vor.

Die Thonerde befindet sich beständig in Verbindung mit Kieselsäure und Wasser in den Thonarten; der Kalk und die Magnesia am häufigsten als Carbonate, manchmal rein, gewöhnlich mit wechselnden Mengen von Thon gemengt, in den Kalkmergeln und Mergelarten. Das Eisen und Mangan finden sich im Allgemeinen als gewässerte Oxyde, in allen Verhältnissen mit den vorhergehenden Atomgruppen gemengt, aber frei von jeder Verbindung mit Kieselsäure. Den Alkalien begegnet man nur noch in sehr geringem Verhältniss in den sedimentären Gesteinen.

Wenn die Sediment-Gebirgsarten durch eine einfache Trennung der Gebirgsarten feurigen Ursprungs entstanden wären, so ist klar, dass man in den sandigen Gesteinen, in den Thonen zum Beispiel, dieselben Elemente wie in den erstern, in denselben Verhältnissen und demselben Verbindungszustande wiederfinden würde. Nun sind aber die Thonarten wahre Verbindungen der Kieselsäure mit Thonerde und Wasser und sind doch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften höchst verschieden von den Silicaten der Gesteine feurigen Ursprungs. Mit Recht können wir deshalb schliessen, dass in der Mehrzahl der Fälle die Veränderung derselben von einer chemischen Zersetzung der Mineralien, welche sie bildeten, begleitet sei.

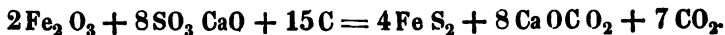
Wenn man ferner die von mir erhaltenen Resultate im Allgemeinen betrachtet, so wird man finden, dass die Zersetzung der zusammengesetzten Silicate der plutonischen Gebirgsarten für eine jede der darin enthaltenen Basen genau zu der Verbindungsart führen muss, welche wir in den sedimentären Formationen antreffen. Diess Resultat scheint mit einer grossen Genauigkeit die Verwandtschaft der Verbindungen, welche zwischen beiden Classen der Gebirgsarten besteht, zu erklären.

Noch eine andere, sehr wichtige Frage für die Geschichte der Erde hängt innig mit den obigen Untersuchungen zusammen; in wie weit nämlich die atmosphärische Luft in Folge der Bildung oder Zersetzung der Gebirgsarten in ihrer Zusammensetzung verändert werden konnte. Man sieht leicht, dass die Zersetzung der feurigen Gesteine mit dem steten Bestreben verbunden ist, der Atmosphäre ihren Sauerstoff und ihre Kohlensäure zu entziehen, diess durch Bildung alkalischer und erdiger Carbonate, jenes durch höhere Oxydation des Eisens und Mangans. Die Ursachen der

Absorption dieser beiden, für das organische Leben so wichtigen Elemente wirken allerdings langsam; aber es ist nicht zweifelhaft, dass ihre Wirkungen, sich steigernd während einer langen Reihe von Jahrhunderten, beträchtliche Veränderungen in der Zusammensetzung unserer Atmosphäre hervorbringen können, wenn sie nicht durch physische Phänomene der umgekehrten Ordnung ausgeglichen würden.

Ich werde mich darauf beschränken, hier zwei der, wie es mir scheint, wichtigsten Ursachen auszusprechen: Die Vulcane stossen ohne Unterbrechung Kohlensäure in die atmosphärische Luft aus, wie wir aus den Beobachtungen Boussingault's über die Gase der Vulcane der Anden, und aus den Mittheilungen der Naturforscher über die Umgebungen des Vesuvs und anderer Vulcane wissen. Dieses Ausstossen von Gasen kommt wahrscheinlich von der Zersetzung der Carbonate unter Mitwirkung kieselhaltiger Gesteine und einer hohen Temperatur zu Stande. Wenn dem so ist, so sieht man, dass die Bildung der zusammengesetzten Silicate der vulcanischen Gebirgsmassen der Atmosphäre Kohlensäure zuführt, welche später, bei der langsamen Zersetzung, welche diese Massen erleiden werden, wieder absorbirt und gebunden wird.

Was die Ursachen betrifft, welche das von den mineralischen Elementen der Erdoberfläche entlehnte Sauerstoffgas wieder zu ersetzen streben, so will ich nur eine, wie mir scheint, sehr wichtige und, wie ich glaube, noch nicht hervorgehobene anführen. Man findet das Product dieser Reaction in so grosser Menge in der Mehrzahl der Niederschlagsformationen, dass man zu dem Schlusse berechtigt ist, seine Bildung sei von dem Freiwerden einer grossen Menge von Sauerstoff begleitet. Ich rede vom Schwefel-eisen. Es scheint festzustehen, dass die Bildung dieses Minerals bedingt ist durch die Reaction organischer, sich zersetzender Stoffe auf die alkalischen und erdigen Sulphate, welche im Meerwasser enthalten sind, bei Gegenwart eisenhaltigen Schlammes. Die Formel dieser Reaction, in welche ich nur den Kohlenstoff der organischen Materie einführe, ist folgende:



Man sieht, dass  $\frac{8}{15}$  der Kohle der organischen Masse in mineralische Verbindung eingehen und sich als Kalk-Carbonat nie-

derschlagen; der Rest wird der Atmosphäre als Kohlensäure wiedergegeben. Die 15 Aequivalente Kohlenstoff hatten 30 Aequivalente Sauerstoff frei gemacht, ehe sie in die Organisation eintraten. Diese ganze Quantität Sauerstoff geht entschieden zur Atmosphäre in Folge der Bildung des Schwefelkieses zurück, da die organische Materie hier auf Kosten der Schwefelsäure und des Eisenoxyds verbrennt. Es werden deshalb sicher für 3000 gebildeten Schwefelkieses ( $4 \text{ Fe S}_2$ ) 3000 Sauerstoff für die Atmosphäre gewonnen. Man wird hieraus mit Leichtigkeit folgern, dass aller gegenwärtig in der Luft enthaltene Sauerstoff einer Schicht von über die Oberfläche der Erde gleichmässig vertheiltem Schwefelkies von kaum 50 Centimetern Dicke entspricht. Diese Schätzung des Verhältnisses des in den geschichteten Gebirgsarten enthaltenen Schwefelkieses scheint mir eher unter als über der Wirklichkeit zu sein. Man kann hiernach beurtheilen, welchen Einfluss die Bildung dieses Minerals auf die Zusammensetzung der Luft in den verschiedenen geologischen Epochen haben musste.

Die Bildung des Schwefeleisens kann sich noch heute in einem grossen Maassstabe fortsetzen. Man weiss in der That durch die Versuche Daniell's, dass die Wässer der tropischen Meere oft in der ganzen Länge der Continente grosse Mengen Schwefelwasserstoff enthalten, welche durch die Reaction der von den Flüssen herbeigeführten organischen Stoffe auf die in den Gewässern enthaltenen Sulphate erzeugt werden. Wenn die Flüsse zugleich eisenhaltigen Schlamm mit sich führen, so sind alle Bedingungen zur Bildung des Schwefelkieses auf dem Meeresgrunde vorhanden. Ein directer Versuch, welchen ich seit mehreren Monaten fortsetze, hat mir schon bewiesen, dass Schwefeleisen in beträchtlicher Menge sich unter mit obigen Umständen gleichen Verhältnissen bildete.

## XLI.

## Ueber das Quecksilber und einige seiner Verbindungen.

Von

*Millon.**(Compt. rend. T. XX. p. 1291.)*

Trotz aller Gründe, nach denen man glauben sollte, dass die Quecksilberverbindungen gut bestimmt und erkannt seien, macht man doch sehr häufig im Laboratorium die entgegengesetzte Erfahrung. Die Thatsachen überraschen und erregen, selbst unter den einfachsten Umständen, Zweifel.

Ich habe in dieser Arbeit einige genauere Begriffe festzustellen und eine gewisse Correction in die einfachsten Thatsachen zu bringen gesucht. Ich war so glücklich, die Herren Lefort und Roucher zu veranlassen, ebenfalls die Bearbeitung mehrerer Theile der Geschichte des Quecksilbers aufzunehmen; ich konnte die Resultate benutzen, welche sie neben mir erhalten, und dieser Beistand hat oft den Charakter eines wahren Zusammenarbeitens gehabt.

*Destillation des Quecksilbers.*

Wenn man Quecksilber destillirt, nachdem man es mit einer kleinen Menge Salpetersäure, welche zur Auflösung der leicht oxydirbaren Metalle hinreicht, geschüttelt hat, so findet man, dass die Verflüchtigung der letzten Portionen des Metalles mit grösserer Langsamkeit vor sich geht. Sammelt man das beim Beginn der Destillation und am Ende derselben übergegangene Quecksilber besonders, so kann man ohne Schwierigkeiten feststellen, dass sie in verschiedenem Grade flüchtig sind. Ich habe von einer Menge von 50 Kilogrammen destillirten Quecksilbers das erste und das letzte Kilogramm besonders aufgefangen; beide Portionen wurden umdestillirt und folgenden Versuchen unterworfen.

Ich wählte vier möglichst gleiche Retörtchen, welche halbgefüllt 100 Grammen Quecksilber fassen konnten. Dieselben wurden mit 100 Grammen Quecksilber gefüllt und in ein Metallbad gebracht. Die Wärme des Bades wurde erhöht, bis das in den Retorten enthaltene Quecksilber kochte. Das destillirte Metall sammelte sich im Halse, wurde gesammelt und gewogen. Die

vier Retorten gaben nicht gleich viel Destillat in gleicher Zeit; es wurden zwei derselben, welche sich am weitesten von einander entfernten, bei Seite gelegt; die beiden übrigen gaben, als man sie von Neuem der vorhergehenden Probe unterwarf, fast gleiche Resultate. In drei parallel mit einander ausgeführten Destillationen mit beiden Retorten, welche ich mit *A* und *B* bezeichnen will, erhielt ich von 100 Grammen Quecksilber:

|                |         |          |  | In gleicher Zeit destillirtes Quecksilber. |
|----------------|---------|----------|--|--|
| I. Operation,  | Retorte | <i>A</i> |  | 48,5                                       |
| —              | —       | <i>B</i> |  | 47,5                                       |
| II. Operation  | —       | <i>A</i> |  | 69,0                                       |
| —              | —       | <i>B</i> |  | 63,0                                       |
| III. Operation | —       | <i>A</i> |  | 66,0                                       |
| —              | —       | <i>B</i> |  | 64,0.                                      |

Es ist zu bemerken, dass bei diesen 3 Versuchen die Retorte *A* stets ein wenig mehr gab als die Retorte *B*. Diesen Umstand habe ich bei den folgenden Versuchen in Rechnung gebracht. Folgende Unterschiede wurden ermittelt, als man vergleichsweise Proben des ersten Kilogrammes, so wie des letzten, welche bei der oben erwähnten Destillation von 50 Kilogrammen Quecksilber besonders gesammelt waren, der Prüfung im Metallbade unterworfen wurden.

Die Retorte *A*, welche am schnellsten destillirte, nahm das am Ende gewonnene, die Retorte *B* das zu Anfang gewonnene Quecksilber auf.

Quecksilber, in der gleichen Zeit destillirt.

|                   |                    |                           |          |
|-------------------|--------------------|---------------------------|----------|
| Erste Operation,  | Retorte <i>A</i> , | 100 Gr. enthaltend        | 19,0 Gr. |
| —                 | —                  | Retorte <i>B</i> , desgl. | 49,0 —   |
| Zweite Operation, | Retorte <i>A</i> , | desgl.                    | 15,7 —   |
| —                 | —                  | Retorte <i>B</i> , desgl. | 41,5 —   |

Man muss bei diesen vergleichenden Destillationen Sorge tragen, die Temperatur des Metallbades zu mässigen, sobald das Quecksilber die Wölbung der Retorte zu bekleiden beginnt.

Quecksilber, welches eine so merkwürdige Verschiedenheit in der Art seiner Destillation zeigte, könnte wohl im Grade der Reinheit verschieden sein; ich habe aber vergebens gesucht, diese Verschiedenheit durch Reagentien aufzufinden. Das Quecksilber



des ersten und letzten Kilogrammes verhielt sich in allen damit vorgenommenen Versuchen durchaus gleich.

Ich untersuchte nun, ob nicht der Zusatz so geringer Mengen fremder Metalle, dass dieselben der Untersuchung entgingen, die Flüchtigkeit des Quecksilbers ändern könnten. Die Versuche gaben mir sehr merkwürdige Resultate. Es genügt in der That ein Tausendtheil, ja ein Zehntausendtheil des fremden Metalles, um die bedeutendsten Unterschiede bei der vergleichenden Destillation auftreten zu sehen. Ein Zehntausendtheil Blei, dem Quecksilber hinzugefügt, hält seine Destillation fast völlig auf.

In diesen vergleichenden Versuchen trug ich stets Sorge, dass die schneller destillirende Retorte das schwerer destillirbare Quecksilber enthielt.

Folgende Zahlen wurden nach dem Hinzufügen des Bleies erhalten:

| Auf 100 Grm. Quecksilber                                       | Destillirten in derselben Zeit. |
|--|---------------------------------|
| Erste Operation, Retorte A, Zusatz von $\frac{1}{10000}$ Blei  | 5,0 Grm.                        |
| — — Retorte B, ohne Blei                                       | 67,0 —                          |
| Zweite Operation, Retorte A, Zusatz von $\frac{1}{10000}$ Blei | 2,2 —                           |
| — — Retorte B, ohne Blei                                       | 55,0 —                          |

Wurde Zink statt des Bleies, ebenfalls in dem Verhältniss von  $\frac{1}{10000}$  angewandt, so war der Erfolg ganz derselbe.

| Auf 100 Grm. Quecksilber                                       | Destillirten in derselben Zeit. |
|--|---------------------------------|
| Erste Operation, Retorte A, Zusatz von $\frac{1}{10000}$ Zink  | 6,5 Grm.                        |
| — — Retorte B, ohne Zink                                       | 57,0 —                          |
| Zweite Operation, Retorte A, Zusatz von $\frac{1}{10000}$ Zink | 2,5 —                           |
| — — Retorte B, ohne Zink                                       | 37,5 —                          |

Die Hinzufügung von einem Tausendtheil und Zehntausendtheil Gold änderte in der Art der Destillation nichts.

Platina übt den umgekehrten Einfluss des Bleies und Zinkes. Es beschleunigt die Destillation, aber verhältnissmässig weniger, als Blei und Zink sie hemmen. Man kann sich nach folgenden beiden Versuchen überzeugen.

| Auf 100 Grm. Quecksilber.                                  | In derselben Zeit<br>destillirten: |
|--|------------------------------------|
| Erste Operation, Retorte B, mit $\frac{1}{10000}$ Platina  | 89,5 Grm.                          |
| — — Retorte A, ohne Platina                                | 70,0 —                             |
| Zweite Operation, Retorte B, mit $\frac{1}{10000}$ Platina | 86,0 —                             |
| — — Retorte A, ohne Platina                                | 70,0 —                             |

Um diese Beschleunigung zu erhalten, ist es nöthig, das Platin mit dem Quecksilber einen oder zwei Tage bei einer Temperatur von 50 bis 80 Grad zu digeriren. Versäumt man diese Vorsicht, so übt das Platin keinen wesentlichen Einfluss auf die Destillation. Hat das Quecksilber diese kleine Menge Platina aufgelöst, so verändert es sich in einigen seiner Eigenschaften. Es erhebt sich in dem Glase, in welchem man es schüttelt, zu Blasen, ähnlich wie ein ganz schwach eiweißhaltiges Wasser. Es hängt dem Glase in der Wärme so fest an, dass es als ein fast eben so guter Spiegelbeleg erscheint, als die Legirung mit Wismuth, welche man zu diesem Zwecke anempfohlen hat; dieser Beleg zerfällt aber wieder bei der Abkühlung. Endlich bildet diess platinhaltige Quecksilber keine convexe Oberfläche in den Gefässen, welche zu seiner Aufbewahrung dienen, und wenn man es mit Wasser übergiesst, so berühren sich die untere Wasseroberfläche und die obere Quecksilberfläche als Ebenen. So äussern sehr kleine Mengen auf gewisse Eigenschaften des Quecksilbers Einflüsse, welche an die des Graphits auf das Eisen im Stahl erinnern. Dieser Einfluss kleiner Metallmengen auf metallische Massen wird sich ohne Zweifel nicht auf das Quecksilber allein erstrecken. Es ist diess eine Thatsache, welche die Aufmerksamkeit der Industriellen verdient, und die Wichtigkeit des Quecksilbers für die Verfertigung der Barometer fordert schon, dass man die von mir mitgetheilte Thatsache beachte.

#### *Bestimmung des Quecksilbers.*

Die zahlreichen Versuche, welche ich zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers angestellt habe, haben mich gegen die Methoden eingenommen, nach welchen das Metall auf nassem Wege bestimmt wird. Mag man es reduciren, oder im Zustande des Sulphürs oder Chlorürs abscheiden, so findet man bei der Ausführung der Arbeiten Schwierigkeiten, deren Abhandlung hier zu weit führen würde.

Ettling und Bunsen haben eine eigenthümliche Methode angewandt, welche auf einer wirklichen Reduction des Quecksilbers auf trockenem Wege beruht. Dieselbe Methode bildet die Grundlage des Verfahrens, welches Erdmann und Marchand zur neuen Bestimmung des Aequivalentes des Quecksilbers angewandt haben. Diese Methode habe auch ich befolgt, nachdem ich mich von ihrer Genauigkeit überzeugt hatte. Ich habe mich nur bemüht, sie so leicht und bequem zu machen als möglich, ohne sie in ihrer Sicherheit zu beeinträchtigen.

Die wesentlichste Abänderung des Verfahrens besteht in der Reduction der Quecksilberverbindung in einem Wasserstoffstrom.

Der Wasserstoff ist ein Gas, dessen Entwicklung äusserst regelmässig vor sich geht; es erleichtert die Zersetzung aller Quecksilberverbindungen ausserordentlich, und sein fortdauernder Strom bewirkt die Austreibung des Wassers, welches sich bei der Reduction aller Quecksilberverbindungen bildet; zugleich unterstützt es die Condensation des Quecksilbers in der Biegung des Rohres, in welcher dasselbe gesammelt und gewogen werden muss.

Das Wasserstoffgas muss getrocknet werden, um so die Wegführung des Wassers zu begünstigen, das Gas streicht darauf durch eine rothglühende, mit Kupfergranalien gefüllte Röhre. Diess Mittel ist äusserst wirksam, um dem bei der Analyse erhaltenen Quecksilber seinen vollen metallischen Glanz zu verschaffen, und zugleich in allen Fällen sehr bequem zur Reinigung des Wasserstoffgases. Beim Austritt aus der Kupferröhre durchströmt das Wasserstoffgas die Röhre, welche die Quecksilberverbindung enthält.

Diese Röhre muss 35 bis 40 Centimeter lang sein und die Weite einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre haben. Kurz vor ihrem freien Ende wird die Röhre eingezogen, dann aber an der Spitze völlig ausgezogen und diese nach oben gekrümmt. Sie enthält auf diese Weise eine Länge von 8 bis 10 Centimetern, welche zwischen zwei Einschnürungen liegen.

Um die Analyse auszuführen, wird der abgeschnürte Theil von dem längern durch ein wenig Amiant getrennt. Man bringt nun auf diesen eine Schicht Kalkhydrat in Stücken von 15 bis 20 Centimetern. Nun trägt man die Quecksilberverbindung ein, deren Menge von 1 bis zu 4 Grammen schwanken kann, und be-

schliesst mit einer zweiten, der ersten gleichen Schicht Kalk. Bei der Analyse der Quecksilbernitrate muss man den Kalk durch metallisches Kupfer ersetzen.

Die Röhre wird nun in einen Verbrennungsofen gelegt, sie nimmt den Wasserstoffgasstrom an der nicht ausgezogenen Seite auf, und man schreitet mit dem Feuer fort, als ob man eine organische Substanz behandelte. Die glühenden Kohlen werden dem Quecksilbersalz nach und nach genähert, und sobald man darangekommen ist, legt man einige Kohlen dahinter. Man verhindert so ein mögliches Rückwärtsgehen des Metalles.

Das Wasser zeigt sich zuerst in dem abgeschnürten Theil der Röhre, welcher leer geblieben ist. Man verjagt es durch gelindes Erwärmen; das Quecksilber erscheint auch bald in diesem Theile und condensirt sich ohne alle Schwierigkeit. Am Ende des Experiments trennt man den eingeschnürten Theil der Röhre, welcher das Quecksilber enthält, indem man das erhitzte Glas befeuchtet. Diesen Theil wiegt man mit dem Quecksilber. Man giesst nun das Quecksilber aus, spült mit Salpetersäure, dann mit Wasser nach, trocknet und wiegt die Röhre von Neuem. Die Differenz beider Wägungen giebt das Quecksilber.

In den Vorversuchen konnten 3 bis 4 Grammen metallisches Quecksilber von einem Ende der Röhre bis zum andern gejagt werden und fanden sich ohne den geringsten Verlust in dem eingeschnürten Theile der Röhre.

Diese Analysen fordern höchstens so viel Zeit als eine organische Verbrennung, und die erhaltenen Resultate zeigen eine merkwürdige Uebereinstimmung. Diese Genauigkeit hat mich veranlasst, einige Versuche zur Bestimmung des Aequivalents des Quecksilbers zu unternehmen. Ich wendete Quecksilbersublimat an. Diess Salz wurde in Aether gelöst, getrocknet und in einem trocknen Kolben sublimirt. Die lange Nadeln darstellenden Krystalle waren ohne Rückstand in Alkohol und Aether löslich.

#### *Erste Analyse.*

|                   |                         |            |
|-------------------|-------------------------|------------|
| Angewandtes Salz. | Erhaltenes Quecksilber. | In 100 Th. |
| 1,217             | 0,899                   | 73,87.     |

#### *Zweite Analyse.*

|                   |                         |           |
|-------------------|-------------------------|-----------|
| Angewandtes Salz. | Erhaltenes Quecksilber. | In 100 Th |
| 2,5785            | 1,9035                  | 73,82.    |

Berechnet man das Aequivalent des Quecksilbers nach dem des Chlors (diess gleich 442,64), so erhält man als Aequivalent desselben die Zahl:

|                 |          |
|-----------------|----------|
| Erster Versuch  | 1251,02  |
| zweiter Versuch | 1248,24. |

Diese beiden Zahlen kommen denen sehr nahe, welche Erdmann und Marchand fanden. Diese Chemiker erhielten die Zahl 1250,9 als das Aequivalent des Quecksilbers, während bis jetzt die so abweichende Zahl 1265,92 galt. Die verschiedenen Formeln, welche ich im Verlauf dieser Arbeit aufgestellt habe, sind nach der Zahl 1250,9 berechnet.

### *Quecksilberoxyd und Quecksilberoxychlorür.*

Das Quecksilberoxyd erscheint in zwei verschiedenen Arten. Es ist gelb, wenn man es durch Vermischen einer Quecksilberchloridlösung mit Natron- oder Kalilösung fällt. Es ist von wenig Einfluss, ob die Lösungen kalt oder heiss gemischt werden, wenn die Flüssigkeit nur alkalisch bleibt. Das Quecksilberoxyd erscheint roth, wenn man es durch Glühen eines Quecksilbernitrats erhält; aber es erscheint auch noch roth, wenn es sich aus einer erhitzten Auflösung des essigsäuren Oxyds abscheidet, oder auch, wenn man gewisse Oxychlorüre, über welche ich weiter unten reden werde, mit concentrirten Lösungen kaustischer oder kohlenaurer Alkalien behandelt. Das auf diesem letztern Wege erhaltene Oxyd ist von einer mindestens eben so lebhaft rothen Farbe als das durch Glühen der Nitate erhaltene.

Wie übrigens auch die Farbe und die Art der Fällung des Quecksilberoxyds sein mag, es ist wasserfrei. Schaffner hat kürzlich ein Oxydhydrat bekannt gemacht, welches bis 3 Aequivalente Wasser enthalten würde; es ist mir unmöglich gewesen, dasselbe zu erzeugen, obgleich ich alle von dem Entdecker desselben gemachten Angaben zu seiner Darstellung befolgte. Auch habe ich niemals etwas gefunden, was mich auf ein Oxydhydrat hätte schliessen lassen können, trotz der zahlreichen und oft geänderten Darstellungen des Quecksilberpräparats.

Weicht aber das gelbe Oxyd nur durch eine geringere Cohäsion von dem rothen ab, oder vielmehr, sind diese beiden Oxyde von verschiedener Cohäsion durch die Art ihrer Verwandtschaft unterschieden? Dieser Punct ist noch streitig. Gay-Lussac

bestätigt die chemische Identität, Pelouze widerspricht dieser Ansicht.

Bei einer sehr ausgedehnten Vergleichung beider Oxyde sah ich unaufhörlich bemerkbare Unterschiede zwischen dem gelben und rothen Oxyde wieder erscheinen. Diess letztere aber verhielt sich stets gleich, ob es auf trockenem oder nassem Wege erhalten war.

Zwei directe Reactionen vor Allem schienen mir eine deutliche Trennung zu begründen. Die erste wurde durch die Oxalsäure dargeboten; die wässrige Lösung dieser Säure greift das gelbe Oxyd in der Kälte fast augenblicklich an, bleicht es und verwandelt es in völlig weisses Quecksilberoxydoxalat. Das rothe Oxyd hingegen widersteht der Einwirkung; man kann es mit derselben Oxalsäurelösung kochen, welche das gelbe Oxyd so schnell angriff, und seine Farbe ändert sich kaum.

Einen zweiten Unterschied zeigt eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid. Das gelbe Oxyd verwandelt sich in schwarzes Oxychlorür, sobald man es in dieser Lösung erhitzt. Das rothe Oxyd verändert sein Ansehen nicht. Ein sehr langes Sieden kann zwar auch das rothe Oxyd nach und nach in weisses Oxalat oder in schwarzes Oxychlorür umändern. Aber ist diess nicht der Fall einer isomerischen Umbildung?

Wenn beide Oxyde, für sich selbst betrachtet, noch einen Zweifel lassen, so verschwindet dieser völlig beim Studium der Oxychlorüre. Die Chemiker, welche Gelegenheit gehabt haben, ihre Bildung zu verfolgen, wissen, welche Verschiedenheit des Ansehens diese Verbindungen darbieten. Die Umstände, unter denen sie entstehen, sind nicht minder verschieden. Die alkalischen Carbonate und Bicarbonate, die Chloralkalien und unterchlorigsaurigen Verbindungen, die Lösungen von Kali, Natron, Kalk, Baryt und Strontian können in gleicher Weise die Fällung dieser Oxychlorüre veranlassen.

Hat man eine Lösung von Bicarbonat angewandt, so erhält man keineswegs ein Oxychlorür von derselben Farbe, oft nicht einmal von derselben Zusammensetzung, als wenn man mit einem neutralen Carbonate gefällt hätte.

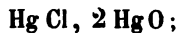
Die Concentration der Flüssigkeiten, ihre Wärmegrade, die reagirenden Mengen und die Zeit, während die Reaction vor sich geht, bringen sehr ausgesprochene Unterschiede in der Natur

der Producte hervor. Es kann sogar vorkommen, wie ich schon gezeigt habe, dass zwei ähnliche Lösungen, z. B. Quecksilberchlorid und ein Bicarbonat, unter denselben Umständen angewandt, sehr verschiedene Oxychlorüre geben. Es genügt, ein gewisses schwarzes Oxychlorür von eigenthümlicher Zusammensetzung hinzuzufügen.

Diese Unterschiede sprechen sich einmal in der Farbe aus; die Oxychlorüre zeigen im Allgemeinen das lebhafteste Roth, manchmal aber im Gegentheil Farben von sehr mattem Schein. Purpur, Violett, Braun, tief Schwarz, der glänzende Schimmer des Musivgoldes, Ochergelb, amorpher oder krystallisirter Zustand, glanzloses Ansehen oder das Farbenspiel des Katzenauges zeigen sich der Reihe nach.

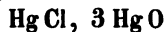
Ungeachtet dieser Vielfältigkeit der Formen und Farben weist die chemische Analyse nie mehr als zwei verschiedene Zusammensetzungen nach.

Die erste wird ausgedrückt durch:



diess ist ein zweibasisches Oxychlorür.

Die zweite wird dargestellt durch:



und ist ein dreibasisches Oxychlorür.

Wenn man aber diese Oxychlorüre mit Kalilauge behandelt, so kommt man auf eine fast unendliche Reihe von Verschiedenheiten. In gewissen Fällen erhält man in der That aus dem Oxychlorür ein gelbes Oxyd, welches durch seine Farbe und die weiter oben angegebenen Reactionen charakterisirt ist. In andern Fällen scheidet die alkalische Flüssigkeit ein rothes Oxyd ab, welches durch Oxalsäure und alkoholische Quecksilberchloridlösung nicht angegriffen wird.

Oftmals erhält man auf diese Weise auch wirkliche intermediäre Oxyde, welche die Eigenschaften des gelben und rothen Oxyds zum Theil besitzen. So existirt eine Verbindung von zwei Aequivalenten rothem Oxyd mit einem Aequivalent Chlorid; ferner eine andere Verbindung von zwei Aequivalenten gelbem Oxyd mit einem Aequivalent Chlorid. Die erste dieser Verbindungen ist von gagatschwarzer Farbe, die zweite orangegelb. Diese beiden äussersten Verbindungen sind isomer, und, noch mehr, zwischen ihnen treten andere isomerische Verbindungen

von rother, violetter und ochergelber Farbe, kurz von der grössten Verschiedenheit der Nüancen auf, ohne dass sich dieselben aus einer Mischung von Gelb und Schwarz erklären liessen, ohne dass durch das Mikroskop ein Gemenge verschiedener Formen erkannt werden könnte.

Parallel mit der Reihe des zweibasischen Oxychlorürs existirt eine zweite, weniger ausgedehnte, welche zum dreibasischen Oxychlorür gehört.

Wenn ich mich nicht täusche, ist diess bis jetzt das einzige Beispiel einer so vollkommenen mineralischen Isomerie. Dieselbe zeigt sich hier in einer Reichhaltigkeit, welche der organischen Isomerie nichts nachgiebt.

### *Nachschrift.*

#### *Ueber das Quecksilberoxyd*

habe ich in Folge der verschiedenen Angaben von Millon und Mitscherlich, denen die von Schaffner entgegenstehen, eine Anzahl von Versuchen durch Hrn. Delbrück anstellen lassen und selbst angestellt. Die Resultate stimmten vollkommen unter einander.

Mitscherlich fand das gefällte gelbe Quecksilberoxyd wasserfrei und nach dem Erhitzen, wobei es eine schwarze Farbe annahm, wieder gelb werden (Lehrb. 2. Aufl. Bd. II. S. 386). Millon fand es stets wasserfrei. Schaffner fand es 20 Proc. Wasser haltend (Liebig's Annal. XLI. 182).

Wir trockneten das kalt und auch das heiss gefällte Oxyd, bereitet durch Eingiessen der Chloridlösung in Kalilauge, oder diese in grossem Ueberschuss zum Chlorid setzend, so dass die Flüssigkeit sofort alkalisch wurde, bei 110°. Die lufttrockene Substanz verlor dabei 0,5—1,2 Proc. Wasser. Im Luftbade, sowohl im Vacuum oder nicht, erhitzt, verloren die einzelnen Proben 0,5—0,7 Proc. Wasser, selbst wenn die Temperatur nahe 300° erreichte. Bei einer Erhitzung, welche hinreichte, um das Oxyd schon zu zersetzen, war ein Verlust von noch nicht 1 Proc. eingetreten.

Das gefällte Oxyd wurde, mit Oxalsäure gekocht, bald weiss, mit alkoholischer Sublimatlösung braun, dann schwarz. Das



rothe Oxyd zeigte diese Reaction sehr schwer und erst nach langer Einwirkung.

Am stärksten und schnellsten tritt sie ein bei dem Oxychlorür; es wurde daher das gelbe Oxyd sorgfältig auf Chlor geprüft, welches sich jedoch nicht darin fand. Md.

## XLII.

### Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Cyan-Quecksilber unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen.

Von

**Julius Bouis.**

(Compt. rend. Tom. XXI. p. 226.)

Gay-Lussac hatte in seiner merkwürdigen Arbeit über die Cyanwasserstoffsäure bemerkt, dass, wenn man Cyanquecksilber in mit Chlor gefüllten Flaschen den Sonnenstrahlen aussetzt, sich eine gelbe ölartige Flüssigkeit bildete; aber er hatte sich darauf beschränkt, diese Thatsache anzuführen.

Sérullas studirte später diesen Körper und er betrachtete ihn als ein Gemisch von Chlorstickstoff, einem flüssigen Chloreyan und darin gelöstem Kohlenchlorid.

Sérullas hatte die Analyse dieses gelben Körpers nicht gemacht; er nahm sich vor, auf diesen merkwürdigen Gegenstand zurückzukommen, welchen er, wegen der Gefahr der Explosionen und der schmerzhaften Thränenflüsse, welche durch die Verflüchtigung desselben hervorgerufen wurden, nur in Intervallen studiren konnte.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass, hätte die Zeit ihm erlaubt, sich von Neuem mit dieser Frage zu beschäftigen, seine Geschicklichkeit und sein Scharfsinn dieselbe gelöst haben würden.

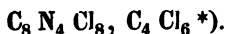
Eine neue Untersuchung des Stoffes hat mir folgende Resultate gegeben.

Wenn man mit Chlor gefüllte Flaschen mit einer gesättigten, siedend heissen Lösung von Quecksilbercyanid den Sonnenstrahlen aussetzt, erhält man ein gelbes öliges Liquidum, welches schwerer als Wasser und in diesem unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether ist. Diese Flüssigkeit hat einen ausserordentlich

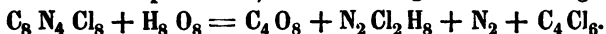
starken, reizenden Geruch, ruft Thränenfluss in hohem Grade hervor, ihr Geschmack ist sehr ätzend; sie brennt mit rother Flamme. Feucht oder trocken lässt dieselbe mit der Zeit Krystalle von Faraday's Kohlenssequichlorür absetzen und entfärbt sich zum Theil.

Wie das salpetersaure Methyloxyd kann dieser Körper, obgleich er explodirend ist, mittelst Kupferoxyd in der Rothglühhitze verbrannt werden; es ist jedoch sehr schwer, die Verbrennung regelmässig verlaufen zu machen.

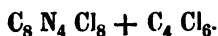
Die Zusammensetzung dieses Körpers stellt sich nach meinen Analysen dar durch:



Die Bildung des ersten Gliedes  $\text{C}_8 \text{N}_4 \text{Cl}_6$  lässt sich leicht erklären, da die Elemente des Cyans mit überschüssigem Chlor sich vorfinden. Man kann eben so die Bildung eines zweiten Atoms derselben Natur annehmen; diess aber zersetzt sich unter dem Einflusse des Wassers und giebt Kohlensäure und Stickstoff, welche sich entwickeln, Salmiak, welcher in Lösung bleibt, und endlich Kohlenssequichlorid, wie diess folgende Gleichung zeigt:

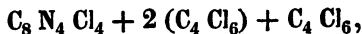


Das Kohlenchlorid vereinigt sich im *status nascens* mit der Verbindung  $\text{C}_8 \text{N}_4 \text{Cl}_8$ , um eine mehr beständige Verbindung zu erzeugen:

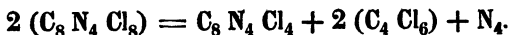


Lässt man die Einwirkung des Chlors fort dauern, so bleibt diess Product zurück und man bemerkt eine Entwicklung von Stickstoff, zugleich aber auch die Bildung von Salzsäure. Die Erzeugung dieser beiden Gase beruht auf der Zerlegung des Salmiaks. Meine Versuche und Analysen stimmen mit dieser Ansicht überein.

Wird die gelbe Flüssigkeit durch Hitze zersetzt, so setzt sie Kohlenchlorid ab, entwickelt Stickstoff und zeigt sich in der Form eines durchsichtigen farblosen Liquidums von der Zusammensetzung:

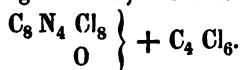


welche von dem ersten Producte abstammt. In der That sind



\*) C = 6; N = 14; Cl = 35,5.

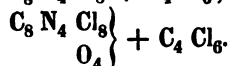
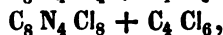
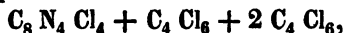
Die Salpetersäure endlich wirkt auf die gelbe Flüssigkeit oxydirend und giebt ein mehr reizendes und mehr kaustisches Product als die vorhergehenden, welches ausgedrückt ist durch:



Das Ammoniak zerlegt die gelbe Flüssigkeit ebenfalls in verschiedene Producte, unter welchen man stets das Faraday'sche Kohlenchlorid bemerkt.

Den obigen Thatsachen zufolge könnte man die Existenz von drei Chlorstufen des Cyans annehmen: Monochlorür, Bichlorür und Trichlorür, welche die Rollen von Säuren spielen und mit dem Kohlensesquichlorür verbunden sind. In dem Cyantrichlorür sind vier Aequivalente Chlor durch vier Aequivalente Sauerstoff ersetzt.

Diese Körper bilden die Reihe:



Da das Kohlensesquichlorid vom Aether abstammt, so könnte man diese Verbindungen auch als gechlorte Aether ansehen, welche durch die Vereinigung der Chlorverbindungen des Cyans mit dem Kohlensesquichlorid gebildet sind.

### XLIII.

## Ueber die Zimmtsäure und über das Cinnamén.]

Von

**E. Kopp.**

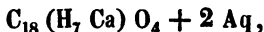
(Compt. rend. Tom. XXI. p. 1376.)

Die Zimmtsäure, welche zu diesen Versuchen diente, wurde aus Perubalsam gewonnen. Es wurde zu diesem Zwecke eine hinreichend mit Wasser verdünnte Kalkmilch zum Sieden erhitzt und der Perubalsam nach und nach in dieselbe eingetragen. Man erhält so in Wasser lösliches Kalk-Cinnamat und ein in dieser

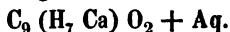
Flüssigkeit unlösliches Kalkresinat, welchem das Cinnamein stark anhängt. Man erschöpft das gelbbraunliche Gemenge durch drei- bis viermaliges Ausziehen mit siedendem Wasser. Die filtrirten Lösungen setzen beim Erkalten das Kalk-Cinnamat fast weiss in ziemlich leichten krystallinischen Massen ab, aber es ist unmöglich, die Krystallformen derselben zu bestimmen. Das Kalk-Cinnamat giebt, mit Salzsäure zerlegt, fast reine Zimmtsäure. Man kann dieselbe völlig reinigen, entweder indem man sie destillirt, oder indem man sie in ein Ammoniaksalz verwandelt, welches man filtrirt und in der Wärme durch Salzsäure zerlegt.

Die Eigenschaften der Zimmtsäure sind schon hinreichend bekannt. Ich habe gefunden, dass der Schmelzpunkt der Säure bei 129 Grad ist; sie beginnt zu sieden zwischen 300 und 304°. Ihre Dichtigkeit im festen Zustande ist 1,245.

*Kalk-Cinnamat.* Diess Salz setzt sich aus der gesättigten siedenden Lösung in leichten Zusammenhäufungen von wenig krystallinischem Ansehen ab. Es ist sehr löslich in siedendem, wenig dagegen in kaltem Wasser. Es enthält zwei Atome Krystallwasser, dessen grösserer Theil bei 140° entweicht. Seine Formel ist:



oder nach der Bezeichnung Gerhard't's:



Die letzten Mutterlaugen dieses Salzes, herrührend von der Behandlung des Perubalsams mit Kalk, gaben ein Salz, welches in strahligen Halbkugeln krystallisirt war, gebildet aus glänzenden, von einem gemeinschaftlichen Mittelpuncte ausgehenden Nadeln.

*Aethyl-Cinnamat.* Plantamour hatte den Siedepunct dieses Aethers bei 205° gefunden (er war durch Zerlegung des Cinnameins erzeugt); Marchand bei 260°. Ich bereitete denselben, indem ich einen Strom von Salzsäuregas auf eine Mischung von 5 Theilen Alkohol und 3 Theilen Zimmtsäure wirken liess; die ölige Flüssigkeit wurde über Bleioxyd destillirt. Die Dichtigkeit des Aethers wurde zu 1,126 bei 0° gefunden, sein Siedepunct bei 262° \*). Es geht hieraus hervor, dass die Flüssigkeit Plantamour's kein Zimmtsäureäther war.

\*) Im Original steht 162°, was offenbar in 262° umzuändern ist. Ich habe den Siedepunct des Zimmtsäureäthers nochmals mit Sorgfalt bestimmt und dazu ein genau verglichenes Thermometer angewandt; ich fand ihn bei 758 Mm. B. zu 263° C. Ich habe zugleich versucht, die Dampfdichte des

**Methyl-Cinnamat.** Der zimmtsäure Methyläther wird mit Leichtigkeit auf dieselbe Weise erhalten wie die entsprechende Alkoholverbindung. Er ist ein öliges farbloses Liquidum von aromatischem angenehmem Geruche. Seine Dichtigkeit wurde zu 1,106 gefunden, sein Siedepunct ist bei 241°.

**Kupfer-Cinnamat.** Diess Salz wird leicht durch Vermischen der warmen Lösungen von Ammoniak-Cinnamat und Kupfersulphat erhalten. Es schlägt sich sofort nieder; gewaschen und zuerst an freier Luft, zuletzt bei 100° getrocknet, stellt dasselbe ein weisses, schwach bläuliches, nicht krystallinisches Pulver dar, welches noch eine ziemlich beträchtliche Menge Wasser enthält, dessen letzte Mengen man fast nicht entfernen kann ohne eine beginnende Zersetzung des Salzes.

Der trocknen Destillation unterworfen, ändert das Salz die Farbe, wird braun und sinkt nach und nach in dem Maasse zusammen, als die Zersetzung vorschreitet. Am Ende zeigt der Rückstand an den Retortenwänden den Glanz des metallischen Kupfers.

Die flüchtigen Producte bestehen in Gasen, in einem Oel und einer krystallinischen Materie.

Die Gase bestehen im Anfang der Operation in einer Mischung von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, im Verhältniss von 3 zu 1. Gegen die Mitte entbindet sich nur noch Kohlensäure, welche nur gegen Ende der Operation eine kleine Menge Kohlenwasserstoff enthält. Man scheidet das Oel von dem krystallinischen Stoffe, welcher nichts Anderes ist als reine, nicht zersetzte Zimmtsäure, vermittelt einer schwachen kalischen Lösung.

---

Aethers zu nehmen; da derselbe sich bei anhaltendem Sieden indessen zerlegt, so kann der Versuch nicht sehr genau werden. Bei dem ersten Versuche fand ich 6,9 statt der berechneten Zahl 6,15. Bei einem zweiten Versuche füllte ich die Röhre, in der die Dampfbestimmung vorgenommen wurde, mit Kohlensäure und nahm eine Temperatur unter 300°. Der Aether hatte sich zwar etwas zersetzt, aber nur sehr wenig; seine Farbe war sehr hellbraun geworden. Der Versuch gab folgendes Resultat:

$$P = 0,4845 \text{ Grm.}$$

$$V = 170 \text{ Cb.C.}$$

$$r = 0.$$

$$t' = 291^\circ \text{ C.}$$

$$t = 7^\circ \text{ C.}$$

$$b = 758 \text{ Mm.}$$

Daraus folgt spec. Gew. des Dampfes 6,557.

Man sieht daraus, dass die Condensation auf 4 Vol. stattfindet, denn

$$\frac{24,61}{4} = 6,15.$$

Das obenauf schwimmende, fast farblose Oel, während einer hinreichend langen Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gehalten und darauf destillirt, war das Cinnamén  $C_8 H_4$ ; diess wurde durch die Analyse und durch die Untersuchung seiner Eigenschaften festgestellt.

Die Producte der trocknen Destillation des Kupfer-Cinnamats sind demnach nicht völlig denen gleich, welche man durch das Benzoat und das Salycilat des Kupfers erhält.

*Cinnamén.* Indem ich vergleichend das Cinnamén und das Styrol studirte, habe ich mich überzeugt, dass diese beiden Substanzen identisch sind und, wenigstens unter chemischem Gesichtspuncte, vereinigt werden müssen. Sie weichen in der That nicht mehr unter sich ab, als gut bereitete Terpentinöle von den Terpentinölen des Handels abweichen.

Das reine und wasserfreie Cinnamén (die letzten Spuren von Feuchtigkeit hält es hartnäckig zurück) ist ein farbloses, sehr flüssiges Liquidum von aromatischem, sehr durchdringendem Geruch, von brennendem, pfefferartigem aromatischem Geschmack mit einem süsslichen Nachgeschmack. Seine Dichtigkeit, mit dem Apparate von Regnault bei  $0^\circ$  genommen, ist 2,951. Es gehört zu den Flüssigkeiten, welche die beträchtlichsten Ausdehnungscoefficienten besitzen. Seine Dichtigkeit, bei einer Temperatur von  $15^\circ$  genommen, ist schon nicht höher als 0,928. Sein Siedepunct ist bei  $144^\circ$ . (Gerhardt hatte  $140^\circ$  gefunden.) Es bricht das Licht stark und gleicht dem äussern Anscheine nach dem Schwefelkohlenstoffe. Es enthält gleiche Atome von Kohle und Wasserstoff, in Aequivalenten  $C_8 H_4$ . In der That erhielt man auf 963 Theile Kohlensäure 200 Theile Wasser. Nach der Rechnung mussten 197 Theile Wasser gefunden werden. Es wird in einer Mischung von Eis und Salz nicht fest, löst sich völlig in absolutem Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff.

Tropfenweise in rauchende Salpetersäure getragen, löst es sich unter Entwicklung beträchtlicher Wärme und unter Entweichen salpetrigsaurer Dämpfe. Wasser schlägt daraus eine gelbe harzige Materie nieder, welche nach dem Waschen mit kaltem Wasser einen starken Geruch nach Zimmtöl besitzt und lebhaft die Augen angreift. Wenn man dieselbe vorsichtig mit Wasser oder gewöhnlicher Salpetersäure destillirt, so erhält man ein Oel, wel-

ches bei guter Abkühlung fest wird. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle werden nicht wieder flüssig, besitzen den lebhaften Geruch nach Zimmt, reizen die Augen heftig und sind identisch mit dem Nitrostyrol. Lässt man Cinnamén mit einem Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure sieden, so fällt sich die erkaltete Flüssigkeit mit krystallinischen Blättchen von Nitrobenzoesäure; dieselben wurden gesammelt, mit Ammoniak gesättigt und mit Silbernitrat gefällt. Das getrocknete und mit Vorsicht destillirte Silbersalz gab salpetersaures Benzén (Nitrobenzid) welches sehr leicht in Anilin umgewandelt und erkannt werden konnte.

Mischt man das Cinnamén mit einer hinreichend concentrirten Lösung von Chromsäure, so geht das Ganze fast augenblicklich in eine feste braune, fast schwarze Masse über. Verdünnt man sie mit Wasser und lässt sieden, so reducirt sich die Chromsäure und man erhält im Halse der Retorte kleine weisse Krystalle von Benzoesäure.

*Cinnaménbromür.*  $C_8 H_4 Br$ . Mischt man Brom vorsichtig mit reinem Cinnamén, so verwandelt sich das Ganze in eine krystallinische Masse ohne Entwicklung rauchender Dämpfe von Bromwasserstoffsäure.

Fügt man einen leichten Ueberschuss von Brom hinzu und setzt die gelbe krystallinische Masse einige Zeit hindurch der Luft aus, so wird sie weiss und stellt reines Cinnaménbromür dar.

Dieser Körper krystallisirt mit der grössten Leichtigkeit, sowohl aus Alkohol als aus Aether. (Seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung sind schon zum grössten Theil durch Gerhardt und Cahours ermittelt.) Durch langsames Abkühlen einer zu sehr gesättigten Lösung in einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man dasselbe in schönen rhomboïdalen Platten; durch zu schnelle Abkühlung krystallisirt es in feinen langen Nadeln.

Es besitzt einen eignen, nicht unangenehmen Geruch, welcher aber die Augen nach und nach zu Thränen reizt. Ich habe seinen Schmelzpunkt bei  $67^\circ$  gefunden. Beim Erkalten bleibt es oft flüssig bis zu  $30^\circ$ , dann aber verwandelt es sich bei der geringsten Berührung in eine krystallinische Masse. Sein Siedepunkt liegt noch über  $230^\circ$ . Man kann es fast völlig ohne Veränderung destilliren.

Behandelt man das Cinnamén-Bromür mit Salpetersäure, so verliert es sein Brom und giebt einen krystallisirten Stoff, welcher Nitrobenzoësäure zu sein scheint.

Das Bromür des Cinnaméns ist identisch mit dem Bromür des Styrols. Ich glaube, dass es künftig nöthig sein wird, den Namen des Styrols durch den des Cinnaméns und den des Metastyrols durch den des Metacinnaméns zu ersetzen.

Zweimal habe ich bemerkt, dass, als ich sehr reines Cinnamén zu vier Fünftheilen abdestillirte, der erkaltete Rückstand der Retorte, welcher nach und nach eine leicht gelbliche Färbung angenommen hatte, so klebrig geworden war, dass er nur wie ein sehr dickes Oel an den Wänden der Retorte floss. Jedoch habe ich nie eine so vollständige Erstarrung erhalten, wie dieselbe beim Styrol beobachtet worden ist. Trieb man die Destillation bis zur Trockne, so gab diess verdickte Cinnamén von Neuem völlig dünnflüssiges Cinnamén.

---

#### XLIV.

### Ueber das Oel, welches sich bei der Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erzeugt.

Von

Dr. **John Stenhouse.**

(*Philosoph. Mag. Journ. of Sc. Vol. XXVII. No. 181.*)

In einer Abhandlung (Bd. XXXVI. S. 284 dieses Journals) über die Einwirkung des Chlors auf Zimmtsäure und Benzoësäure habe ich die Bildung und einige Eigenschaften eines Oels beschrieben, welches sich überall, wenn man Zimmtsäure auf Chlor oder unterchlorige Säure behandelt, bildet. Ich will nun im Folgenden weitere Versuche über dieses Oel mittheilen, und da ich die Bildungsweise bereits mitgetheilt habe, so brauche ich sie hier nicht zu wiederholen.

Das Oel ist schwerer als Wasser und hat einen sehr eigenthümlichen Geruch, welcher an den der bittern Mandeln und der *Spiraea ulmaria* erinnert, aber keinem von beiden gleichkommt. Wenn es stark erhitzt wird, entzündet es sich leicht und brennt



mit einer grügefärbten Flamme, indem es salzsaure Dämpfe verbreitet. Wenn man es mit Kalilauge kocht, so zersetzt es sich theilweise unter Bildung von Chlorkalium. Wirft man Stücke von Natrium hinein, so erhitzt es sich und entzündet sich dann mit Explosion. Ammoniak scheint weder im flüssigen noch im gasförmigen Zustande darauf einzuwirken. Schwefelsäure löst es nicht in der Kälte, beim Erwärmen aber wird die Masse erst roth und dann verkohlt.

Dieses Oel wurde nun über Chlorcalcium und Aetzkalk getrocknet und dann vorsichtig destillirt. Der zuerst übergegangene Theil war farblos und neutral, die folgenden Portionen aber entwickelten salzsaure Dämpfe und hatten eine gelbe Farbe. Es wurde nun das zuerst übergegangene Oel analysirt. Das Chlor wurde dadurch bestimmt, dass das Oel über rothglühenden Aetzkalk getrieben wurde, wobei ein sehr langes Rohr angewandt wurde. Es war dabei grosse Vorsicht nöthig, weil das Oel leicht unzersetzt über den glühenden Kalk fortging. Als das Product dieser Glühung in einer Vorlage aufgefangen wurde, sammelte sich darin eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrte und, wie die übrigen ähnlichen Producte der Benzoylverbindungen, einen angenehmen Geruch verbreitete. Die Quantität desselben ist aber sehr gering.

I. 0,5533 Oel gaben nach dem Behandeln im Rohre mit glühendem Kalk 0,5515 Chlorsilber = 24,58 Chlorsilber.

II. 0,259 Grm. gaben 0,259 Chlorsilber = 24,67 Chlor.

Das Mittel hieraus ist 24,62 Chlor.

Es gaben ferner:

I. 0,3201 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannter Substanz 0,1395 Wasserstoff und 0,793 Kohlensäure.

II. 0,2569 Substanz 0,1145 Wasser und 0,632 Kohlensäure.

In Procenten:

|             | I.    | II.    |
|-------------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 67,56 | 67,09  |
| Wasserstoff | 4,84  | 4,95   |
| Chlor       | 24,62 | 24,62  |
|             | <hr/> | <hr/>  |
|             | 97,02 | 96,66. |

Da das Oel beim Destilliren stets theilweise zersetzt wurde, so wurde eine zweite Portion mit Wasser rectificirt. Das Oel

ging damit ganz farblos über und war ganz neutral. Zu gleicher Zeit befreite diese Operation das Oel von einer harzigen Materie, welche sich leicht darin bildet. Das so viel als möglich vom Wasser befreite Oel wurde durch Hinstellen über Schwefelsäure dann völlig getrocknet. Die Schwefelsäure nahm davon sehr stark den Geruch des Bittermandelöls an.

I. 0,2781 dieses gut mit Wasser gewaschenen und mit Hilfe der Luftpumpe getrockneten Oels gaben 0,702 Kohlensäure und 0,134 Wasser.

II. 0,2602 Oel gaben 0,2245 Chlorsilber = 24,17 Procent Chlor.

Dieses beträgt in Procenten:

|             |        |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 68,84  |
| Wasserstoff | 5,35   |
| Chlor       | 24,17. |

Eine zweite Quantität des Oels wurde über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet.

I. 0,4149 Oel gaben 0,3065 Chlorsilber = 18,22 Procent Chlor.

II. 0,256 Oel gaben 0,192 Chlorsilber = 18,50 Proc. Chlor.

III. 0,4193 gaben 0,202 Wasser und 1,0835 Kohlensäure.

IV. 0,357 gaben 0,1795 Wasser und 0,9242 Kohlensäure.

|             | III.  | IV.    |
|-------------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 70,47 | 70,62  |
| Wasserstoff | 5,35  | 5,57   |
| Chlor       | 18,36 | 18,36. |

Bei Behandlung dieses Oels mit conc. Salpetersäure wird es leicht unter reichlicher Entwicklung von Stickoxydgas angegriffen, und zu gleicher Zeit bemerkt man einen stechenden Dampf, welcher die Augen stark reizt. Nach dem Concentriren der Flüssigkeit erhält man aus dem Oele eine krystallinische Masse. Die Krystalle haben stark saure Reaction und lösen sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist und wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Nach dem Trocknen bei 212° F. wurden sie analysirt.

0,2128 Grm. Substanz gaben 0,388 Kohlensäure und 0,061 Wasser.

|                 | Berechnet. | Gefunden. |
|-----------------|------------|-----------|
| C <sub>14</sub> | 50,25      | 49,72     |
| H <sub>5</sub>  | 2,99       | 3,18      |
| N               | 8,47       |           |
| O <sub>8</sub>  | 38,29      |           |
|                 | <hr/>      |           |
|                 | 100,00.    |           |

Das Silbersalz dieser Säure wurde durch Neutralisation dieser Säure mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber dargestellt. Es fällt als ein sehr voluminöser Niederschlag.

- I. 0,2225 Silbersalz gaben 0,0844 metallisches Silber = 38,83 Proc. Oxyd; die berechnete Menge beträgt = 39,12.
- II. 0,2985 Silbersalz gaben 0,329 Kohlensäure und 0,041 Wasser.

|             | Gefunden. | Berechnet. |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 30,06     | 30,60      |
| Wasserstoff | 1,52      | 1,45       |
| Silberoxyd  | 38,83     | 39,12.     |

Man sieht hieraus, dass die Säure und das Salz genau die Zusammensetzung der Benzoësalpetersäure und ihres Silbersalzes haben, auch stimmen die Eigenschaften dieser Körper mit jenen überein. Ich glaube daher, dass dieses Oel ein zur Reihe der Benzoësäure gehöriger Körper ist, in welchem verschiedene Aequivalente Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, und dass die geringe Menge Sauerstoff, welche es enthält, fremdartiger Beimengung angehört. Die wahrscheinlichste Quelle dieser Verunreinigung ist eine geringe Menge von erzeugtem Bittermandelöl, welches sich beim Behandeln von Zimmtsäure mit oxydirenden Körpern bildet; wenigstens verhält es sich so, wenn man Zimmtsäure mit Bleisuperoxyd, Chromsäure und anderen Hyperoxyden und Schwefelsäure behandelt. Salpetersäure aber verwandelt, wie bekannt, das Bittermandelöl in Benzoësalpetersäure, so dass das hier erhaltene Resultat dasjenige ist, welches sich von einem der Benzoësäure angehörigen Kohlenwasserstoffe, welcher eine geringe Beimengung von Bittermandelöl mit sich führt, erwarten lässt.

Schliesslich mache ich darauf aufmerksam, dass die Entstehung dieses Oels von sehr eigenthümlichem Verhalten ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung der Gegenwart der Zimmtsäure liefert.

Es wurde noch eine Quantität dieses chlorhaltigen Oels einige Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, in der Hoffnung, eine krystallisirte Verbindung zu erhalten. Allein es entwickelte sich nur Salzsäure und das Oel wurde klebrig und bildete keine Krystalle.

## XLV.

### Ueber den Stickstoffgehalt der Nahrungsmittel.

Von

Dr. **J. Schlossberger** u. **Alexander Kemp.**

(*Philosoph. Magazine Journ. of Sc. Vol. XXVII. No. 181.*)

Die Unterscheidung der Respirationsnahrungsmittel von denen der Reproduction ist gewiss eine der fruchtbarsten Ideen, welche die Physiologie dem heutigen Zustande der Chemie verdankt; selbst wenn wir dieselbe nicht in vollem Maasse zulassen, müssen wir sie als eine vortrefflich aufgefasste und durch eine grosse Anzahl von Beobachtungen bestätigte Ansicht gelten lassen. Man mag sie einstweilen annehmen, da keine andere Classification der Substanzen, welche man unter dem allgemeinen Ausdruck der Nahrungsstoffe bezeichnet, auf eine gleich gute Weise die Hauptverschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung und ihrer physiologischen Bedeutung ausdrückt oder ihre Wichtigkeit vor die Augen führt, als die obige Unterscheidung, welche zugleich mit derjenigen der stickstofffreien und stickstoffhaltigen Körper identisch ist.

Um nur einige Andeutungen von den Missgriffen zu geben, welche vor dieser Unterscheidung der Nahrungsmittel existirten, können wir kaum umhin zu erwähnen, dass selbst ein so ausgezeichnete Schriftsteller als Prout der Ansicht war, dass die Nahrungsfähigkeit dem Kohlenstoffgehalte der Substanzen proportional sein müsse. Heutiges Tages ist keine einzige Thatsache bekannt, welche die Annahme, dass der thierische Körper im Stande wäre, seine stickstoffhaltigen Bestandtheile aus nicht stickstoffhaltigen, etwa unter dem Einfluss von Ammoniak oder dem Stickstoff der Luft, möglicherweise zu bilden, bestätigt; im Gegen-

theil scheinen alle angestellten Versuche und täglichen Beobachtungen die absolute Nothwendigkeit stickstoffhaltiger Nahrungsmittel zu beweisen. Die Chemie hat gleichfalls einen grösseren oder geringeren Stickstoffgehalt in allen thierischen Geweben und Flüssigkeiten nachgewiesen, während in allen denjenigen Substanzen, welche, mit unsern heutigen chemischen Ideen im Einklange, die am meisten ernährenden sind, den Proteinkörpern, der Kohlenstoffgehalt mittelmässig ist. Diejenigen Substanzen, welche Prout für so sehr nahrungsfähig hielt, weil sie am meisten Kohle enthielten, wie die Fette und Oele, müssen alle aus der Zahl der nahrungsfähigen Körper ausgestrichen werden, ausgenommen in soweit, als sie zur Bildung des thierischen Zellgewebes nöthig sind. Für die physiologische Chemie könnte man aus der Theorie von Prout Nutzen ziehen, in sofern man die Fähigkeit der Stoffe, die Respiration zu unterhalten, bestimmen will, wenn man neben dem Kohlenstoff auch zugleich den verbrennbaren oder nicht oxydirten Wasserstoff bestimmen könnte; bei denjenigen Stoffen aber, welche die Fähigkeit haben, in Blut und thierisches Gewebe überzugehen, müssen wir diese nach ihrem Stickstoffgehalt schätzen. Dieses ist in einem gewissen Maasse zwar schon von verschiedenen Chemikern und Physiologen geschehen; soweit es uns aber bekannt ist, hat sich dieses auf Vegetabilien beschränkt und es schien uns deshalb nicht ohne Interesse zu sein, dasselbe Princip auch auf die Untersuchung thierischer Nahrungsmittel anzuwenden, um dem Physiologen eine thatsächliche Basis in diesem Gebiete zu geben.

Liebig und Boussingault haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass im Allgemeinen der Proteingehalt und somit der Stickstoffgehalt zu den phosphorsauren Salzen im geraden Verhältniss stehe. Diese Proposition, welche sich bis jetzt nur auf vegetabilische Nahrung erstreckt, wird ihre Gültigkeit auch für thierische Materien behalten. In sofern demnach der Stickstoff als Andeutung des Gehaltes an jenen Salzen betrachtet werden kann, konnten wir keine Beobachtungen finden, in wieweit dieses auf die leimgebenden Gewebe anzuwenden sei, worauf wir als ein interessantes Feld fernerer Untersuchungen aufmerksam machen, insbesondere unter Berücksichtigung des phosphorsauren Kalkes; welcher so allgemein in dem thierischen Haushalte vorkommt.

Es scheint uns an der Zeit zu sein, einem Einwurfe entgegen zu kommen, welcher, wenn wir ihn übergehen, uns in Bezug auf unsern Versuch, die Nahrungsfähigkeit thierischer Stoffe zu prüfen, gemacht werden könnte.

Es betrifft dieses die delicate Frage über den Nutzen der thierischen Gallerte, welche Mulder, so wie wir, durch die kürzlich zu Paris angestellten Versuche nicht für entschieden hält. Es ist eine durch zu viele Versuche, welche Magendie, Gmelin und Tiedemann angestellt haben, ausgemachte Thatsache, dass selbst die am meisten nährenden Stoffe, wenn sie ohne weitere Beimischung als Nahrung angewandt wurden, das Leben nicht auf lange Zeit unterhalten, und wenn daher zu Paris mit Gallerte allein gefütterte Hunde starben, so ist dieses durchaus kein Beweis, dass diese Substanz nicht nahrungsfähig sei, und gewiss würde ein Thier bei alleiniger Nahrung von Eiweiss oder Fibrin ebenfalls sterben. Auf jeden Fall ist der Leim sehr nährend, wenn er auch nur zur Bildung der leimgebenden Gewebe dient; dazu stehen diese mit den proteinhaltigen Körpern, in chemischer Hinsicht sowohl als in Rücksicht auf ihre Bildungsweise, im engsten Zusammenhange, wenn schon wir diesen noch nicht genau kennen. Die Erfahrungen der besten Aerzte am Krankenbette lehren, dass eine Nahrung von Gallerte, nur nicht einzig und allein von dieser, für convalescirende Patienten sehr geeignet sei.

Alle unsere organischen Nahrungsmittel sind so wie sie uns die Natur bietet sehr gemengte Substanzen, scheinen aber von einer sehr constanten Zusammensetzung zu sein, wie wir sie auch durch die verschiedene Zubereitung behandelt haben mögen.

Der grössere Theil der vegetabilischen Nahrung ist bereits auf seinen Stickstoffgehalt untersucht, und wir wollen zunächst eine kurze Uebersicht derselben geben, was zugleich das beste Mittel sein wird, unsere Untersuchungen über thierische Substanzen damit zu vergleichen.

Die folgende Aufzählung giebt den Procentgehalt an Stickstoff der genannten Körper an.

|                |         |
|----------------|---------|
| Reis           | 1,39    |
| Kartoffeln     | 1,5     |
| weisse Rübe    | 1,7     |
| Roggen         | 1,7     |
| Hafer          | 2,2     |
| Weizen         | 2,0—2,3 |
| Möhre          | 2,4     |
| Gerste         | 2,0     |
| Maïs           | 2,0     |
| Erbsen         | 3,8     |
| welsche Bohnen | 4,5     |
| Bohnen         | 5,1     |

Boussingault, *Economie rurale. Paris 1844. Tom. II. p. 438.*

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| Weissbrod                     | 2,27 |
| Schwarzbrod                   | 2,63 |
| ungegehrtes Brod von Glasgow  | 2,14 |
| Essex-Weizenmehl              | 2,17 |
| Canada-Weizenmehl             | 2,21 |
| schottisches Weizenmehl       | 1,96 |
| nordamerikanisches Weizenmehl | 1,82 |

Thomson in *The London and Edinb. Philosoph. Mag. for Novbr. 1843.*

|                            |     |   |
|----------------------------|-----|---|
| <i>Agaricus deliciosus</i> | 4,6 | } Schlossberger und Döpping, <i>Liebig's Annalen</i> , Octbr. 1844. |
| — <i>Russula</i>           | 4,2 |   |
| — <i>Cantharellus</i>      | 3,2 |   |

Indem wir nun im Folgenden unsere eigenen Versuche mittheilen, bemerken wir, dass bei allen die Substanz bei 100° getrocknet und nach der Methode von Varrentrapp und Will analysirt wurde.

I. *Kuhmilch.* 0,404 Grm. des bei 100° durch Eintrocknen von Milch erhaltenen Rückstandes gaben 0,241 Grm. Platinsalmiak = 3,78 Stickstoff.

II. 0,438 Grm. Menschenmilch, wie vorhin behandelt, gaben 0,11 Grm. Platinsalmiak = 1,59 Proc. Stickstoff.

Menschenmilch ist nach allen Analysen die an Casein ärmste, sie steht somit der Kuhmilch nach, ist aber auch leichter verdaulich. Der Gehalt an Stickstoff in der Milch, welcher dem Casein entspricht, kommt demjenigen in den vegetabilischen Nahrungsmitteln näher als irgend ein anderer Stoff der thierischen Nahrungsmittel.

Von den aus Milch bereiteten Nahrungsmitteln haben wir nur noch den Käse analysirt. Wir wandten dazu vier verschiedene Arten der in England gewöhnlichsten Arten desselben an.

III. 0,485 Grm. Dunlop-Käse gaben 0,461 Grm. Platinsalmiak = 6,03 Proc. Stickstoff.

IV. 0,475 Grm. Gouda-Käse gaben 0,532 Grm. Platinsalmiak = 7,11 Proc. Stickstoff.

V. 0,444 Grm. Chester-Käse gaben 0,525 Grm. Platinsalmiak = 6,98 Proc. Stickstoff.

VI. 0,477 Grm. Double Gloucester-Käse gaben 0,463 Grm. Platinsalmiak = 5,27 Proc. Stickstoff.

Als in der Zusammensetzung ähnlich lassen wir die Analyse der Hühnereier folgen:

VII. 0,526 Grm. des trocknen Eigelbes gaben 0,387 Grm. Platinsalmiak = 4,86 Proc. Stickstoff.

Einigermaassen mehr nährend als Milch und dem Käse näher stehend sind einige Körper der unteren Thierclassen.

VIII. 0,418 Grm. Austern (*Ostrea edulis*) gaben 0,346 Grm. Platinsalmiak = 5,25 Proc. Stickstoff. Ein zweiter Versuch gab 5,07 Proc.

IX. 0,354 Grm. der gelben Materie der Krabben (*Cancer communis*) gaben 0,418 Grm. Platinsalmiak = 7,52 Proc. Stickstoff.

X. 0,377 Grm. der gewöhnlichen Muschel (*Mytilus edulis*) gaben 0,498 Grm. Platinsalmiak = 8,41 Proc. Stickstoff.

XI. 0,308 Grm. von obigem Thiere, welches zuvor gekocht war, gaben 0,510 Grm. Platinsalmiak = 10,51 Proc. Stickstoff.

Wir fanden, dass manche Theile der höhern Thiere, z. B. die Ochsenleber, im Stickstoffgehalte mit den so eben analysirten sehr nahe übereinstimmen.

XII. 0,432 Grm. Ochsenleber gaben 0,726 Grm. Platinsalmiak = 10,66 Proc. Stickstoff.

XIII. 0,419 Grm. Taubenleber gaben 0,778 Grm. Platinsalmiak = 11,80 Proc. Stickstoff.

Es folgen hierauf verschiedene Arten von Muskelfleisch von Fischen, welche, da sie durchaus mit Oel getränkt sind, einen geringen Stickstoffgehalt haben. Der Stickstoffgehalt der Bouillontafeln liegt zwischen vorigen Stoffen und den folgenden.



XIV. 0,441 Grm. solcher Suppentafeln von sehr guter Qualität gaben 0,845 Grm. Platinsalmiak = 12,16 Proc. Stickstoff. Das Osmazom ist also ein sehr stickstoffreicher Körper, es enthält vielleicht ein Proteinoxid und Kreatin.

Wir lassen die Resultate der Fleisch-Analysen folgen, indem wir mit dem der Fische beginnen. Das Fleisch vom Aal war ärmer an Stickstoff als irgend eins der übrigen Fleischarten, welche wir untersuchten; in der That schwamm die Masse während des Trocknens immer im Fett.

XV. 0,345 Grm. rohes Aalfleisch gaben 0,329 Grm. Platinsalmiak = 6,91 Proc. Stickstoff.

XVI. 0,306 Grm. gekochtes Aalfleisch gaben 0,329 Grm. Platinsalmiak = 6,82 Proc. Stickstoff.

XVII. 0,293 Grm. Aalfleisch, welches zuerst mit Wasser gewaschen und dann mit Weingeist so lange gekocht war, bis dieser nichts mehr auszog, lieferten 0,667 Grm. Platinsalmiak = 14,45 Proc. Stickstoff, eine Quantität, welche eben so viel beträgt als die bei den höhern Thieren.

XVIII. 0,274 Grm. Salm-Fleisch (*Salmo fario*) gaben 0,533 Grm. Platinsalmiak = 12,35 Proc. Stickstoff.

XIX. 0,286 Grm. gekochtes Salmfleisch gaben 0,437 Grm. Platinsalmiak = 9,70 Proc. Stickstoff.

XX. 0,319 Grm. gereinigter Muskelfasern vom Salm gaben 0,785 Grm. Platinsalmiak = 15,62 Proc. Stickstoff.

XXI. 0,271 Grm. vom rohen Häring gaben 0,636 Grm. Platinsalmiak = 14,48 Proc. Stickstoff.

XXII. 0,314 Grm. vom gekochten Häring gaben 0,636 Grm. Platinsalmiak = 12,85 Proc. Stickstoff.

XXIII. 0,350 Grm. des gereinigten Muskelfleisches vom Häring gaben 0,802 Grm. Platinsalmiak = 14,54 Proc. Stickstoff.

XXIV. 0,4065 Grm. Häringroggen gaben 0,940 Grm. Platinsalmiak = 14,69 Proc. Stickstoff. Diese Substanz ist mithin eben so nahrhaft als die musculösen Theile des Fisches, indem sie eben so viel Stickstoff enthält.

XXV. 0,316 Grm. Schellfischfleisch (*Aeglesimus communis*) gaben 0,729 Grm. Platinsalmiak = 14,64 Proc. Stickstoff.

XXVI. 0,331 Grm. gekochtes Schellfischfleisch gaben 0,677 Grm. Platinsalmiak = 12,98 Proc. Stickstoff. Es wurde mithin bei diesem, so wie beim Häring, Salm, Schellfisch und dem Aal

die Quantität des Stickstoffes sehr vermindert, wenn das Fleisch derselben eine halbe Stunde lang gekocht wurde.

Das Gegentheil hiervon zeigte sich in einigen andern Fällen, wie z. B. beim Ochsenfleisch und Kalbfleisch. Dieses sind bloss Beobachtungen von Thatsachen, welche auf Nebenumstände begründet sind. Die Modificationen, welche Fleisch beim Kochen erleidet, sind noch nicht genyug bekannt, denn Mulder hat die Bildung von Proteinoxid dabei nachgewiesen, und aus den obigen Beobachtungen kann man keine allgemeinen Schlüsse ziehen, indem sie, von der einen und andern Seite betrachtet, nicht zusammenfallen.

XXVII. 0,271 Grm. gereinigte Muskelfaser vom Schellfisch gaben 0,671 Grm. Platinsalmiak = 15,72 Proc. Stickstoff.

XXVIII. 0,348 Grm. Fleisch vom Buttfish (*Platessa Flessus*) gaben 0,783 Grm. Platinsalmiak = 14,28 Proc. Stickstoff.

XXIX. 0,342 Grm. gekochtes Fleisch vom Buttfish gaben 0,818 Grm. Platinsalmiak = 15,18 Proc. Stickstoff.

XXX. 0,301 Grm. gereinigter Muskelfaser vom Buttfish gaben 0,745 Grm. Platinsalmiak = 15,71 Proc. Stickstoff.

Als ein Beispiel eines Knorpelfisches haben wir das Fleisch von *Raja Batis* untersucht.

XXXI. 0,415 Grm. dieses Fleisches gaben 1,066 Grm. Platinsalmiak = 15,39 Proc. Stickstoff.

XXXII. 0,402 Grm. des gekochten Fleisches gaben 0,964 Grm. Platinsalmiak = 15,39 Proc. Stickstoff.

XXXIII. 0,407 Grm. des gekochten Muskelfleisches aus der Scheere der Krabben gaben 0,877 Grm. Platinsalmiak = 13,66 Proc. Stickstoff. Diese Analyse führt dahin, anzunehmen, dass die Muskeln der Crustaceen eben so reich an Stickstoff sind als die der höher organisirten Thiere.

XXXIV. 0,299 Grm. Taubenfleisch gaben 0,570 Grm. Platinsalmiak = 12,10 Proc. Stickstoff. Dieses ist ein sehr geringer Gehalt an Stickstoff, zumal da die Muskel dieses Thieres fast ganz frei von Fett war.

XXXV. 0,334 Grm. gekochtes Taubenfleisch gaben 0,649 Grm. Platinsalmiak = 12,33 Proc. Stickstoff.

XXXVI. 0,166 Grm. gereinigter Taubenmuskeln gaben 0,344 Grm. Platinsalmiak = 13,15 Proc. Stickstoff.

Diese Muskelfaser hielt eine geringe Menge Blutfarbstoff sehr hartnäckig zurück.

XXXVII. 0,347 Grm. Lammfleisch gaben 0,725 Grm. Platinsalmiak = 13,26 Proc. Stickstoff.

XXXVIII. 0,320 Grm. der gereinigten Muskelfaser vom Lamm gaben 0,734 Grm. Platinsalmiak = 14,56 Proc. Stickstoff.

XXXIX. 0,336 Grm. Hammelfleisch gaben 0,651 Grm. Platinsalmiak = 12,30 Proc. Stickstoff. Es war hierbei sehr schwer, alles Fett zu trennen, wodurch die Zahlen vielleicht ein wenig zu niedrig ausgefallen sind.

XL. 0,341 Grm. gekochtes Hammelfleisch gaben 0,728 Grm. Platinsalmiak = 13,55 Proc. Stickstoff.

XLI. 0,335 Grm. der gereinigten Muskelfaser vom Hammel gaben 0,779 Grm. Platinsalmiak = 13,89 Proc. Stickstoff.

XLII. 0,318 Grm. Kalbfleisch gaben 0,696 Grm. Platinsalmiak = 14,50 Proc. Stickstoff.

XLIII. 0,379 Grm. gekochtes Kalbfleisch gaben 0,866 Grm. Platinsalmiak = 14,50 Proc. Stickstoff.

XLIV. 0,214 Grm. gereinigter Muskelfaser vom Kalb gaben 0,532 Grm. Platinsalmiak = 15,78 Proc. Stickstoff.

XLV. 0,306 Grm. Ochsenfleisch gaben 0,675 Grm. Platinsalmiak = 14,00 Proc. Stickstoff.

XLVI. 0,292 Grm. desselben Fleisches gaben 0,633 Grm. Platinsalmiak = 13,73 Proc. Stickstoff.

XLVII. 0,331 Grm. gekochtes Rindfleisch gaben 0,781 Grm. Platinsalmiak = 13,73 Proc. Stickstoff.

XLVIII. 0,392 Grm. gereinigter Rindfleischfaser gaben 0,919 Grm. Platinsalmiak = 14,88 Proc. Stickstoff. Die Ochsenleber gab 10,66 Proc. Stickstoff.

XLIX. 0,216 Grm. Ochsenlunge gaben 0,504 Grm. Platinsalmiak = 14,81 Proc. Stickstoff.

L. 0,359 Grm. Schweineschinken gaben 0,485 Grm. Platinsalmiak = 8,57 Proc. Stickstoff.

LI. 0,395 Grm. gekochter Schweineschinken gaben 0,777 Grm. Platinsalmiak = 12,48 Proc. Stickstoff.

LII. 0,384 Grm. gereinigter Faser des Schinkens gaben 0,860 Grm. Platinsalmiak = 14,21 Proc. Stickstoff.

Wir bedauern, dass wir zu der Zeit, als wir diese Versuche anstellten, uns kein frisches Schweinefleisch verschaffen konnten,

glaubten indess, dass eine Untersuchung des gesalzenen und geräucherten Fleisches nicht ohne Interesse sein würde.

Es geht aus diesen Resultaten hervor, dass zwischen der zubereiteten Muskelfaser, selbst nach längerer Aufbewahrung, und der vom frischen Fleische kein bemerkbarer Unterschied stattfindet. Wenn man indessen von beiden gleiche Gewichtstheile nimmt, so findet man einen grossen Unterschied in dem Stickstoffgehalte beider, durch den grossen Gehalt von Salz veranlasst. Wir beschliessen unsere Abhandlung mit der folgenden Analyse des Hühnereiweisses.

LIII. 0,369 Grm. des Hühnereiweisses gaben 0,781 Grm. Platinsalmiak = 13,44 Proc. Stickstoff. Die Quantität, welche das reine Eiweiss enthält, ist nach Mulder 15,8.

Wir erlauben uns noch, zu diesen Versuchen die folgenden Bemerkungen hinzuzufügen. Der Stickstoffgehalt der Muskelfaser scheint durchaus derselbe zu sein, aus welchen Theilen des Thierreichs sie auch genommen werden mag, und die Differenzen, welche die Analysen gaben, lassen sich aus der Schwierigkeit, dieselben in reinem Zustande zu erhalten, erklären, da sie immer mit Zellgewebe und Capillargefässen durchmengt sind und man sie namentlich nicht von geringen Mengen Fett und Hämatia befreien kann.

Dass die chemischen Eigenschaften der Muskelfaser im ganzen Thierreiche dieselben sind, zeigte Einer von uns bereits in einer frühern Untersuchung (Schlossberger: Vergleichende Untersuchung über das Fleisch verschiedener Thiere. Stuttgart 1840). Im Gegensatze zu einer sehr verbreiteten Meinung scheint uns die Muskelfaser der Fische eben so reich an Stickstoff zu sein als die der höher organisirten Thiere, wenn schon durch die Gegenwart von Wasser und Fett, wie beim Aal, der Gehalt derselben geringer ausgefallen zu sein scheint.

Da ferner die näheren Bestandtheile in beiden Thierclassen dieselben sind, so müssen sie auch auf gleiche Weise nährend sein, wenn schon diese Annahme jener weit verbreiteten Ansicht widerspricht. Nach unseren Versuchen ist die Auster nicht so nährend, als man sie gewöhnlich dafür hält; dennoch ist es möglich, dass die niederen Thiere in den Proteinverbindungen reicher an Phosphor, Schwefel und phosphorsauren Salzen sein mögen als die höheren. Sollte dieses der Fall sein, so liesse sich ein-

sehen, dass, wenn auch der Stickstoffgehalt geringer ist, sie dennoch mehr als *stimulantia* wirken können; was in Betreff der Auster viele der besten Aerzte glauben. In einer künftigen Arbeit werden wir unsere Aufmerksamkeit besonders auf diesen Gegenstand richten.

Damit wir bei Betrachtung dieses Gegenstandes nicht missverstanden werden, müssen wir hinzufügen, dass wir nicht allein den Stickstoffgehalt als maassgebend für die Nahrungsfähigkeit betrachten. Da aber über diesen Gegenstand alle positiven Data fehlen und sich ohnehin so viele widersprechende Ansichten geltend gemacht haben, so wird man gewiss zugeben, dass ein Unternehmen, hierüber etwas festzustellen, nicht ohne Interesse ist.

In Bezug auf die Nahrungsfähigkeit sind wir weit davon entfernt, zu läugnen, dass die physischen Zustände, die Art der Beimischungen, die eigenthümliche Art der Proteinverbindungen, der Wassergehalt der organischen und unorganischen Materie, der Gehalt an Fett und endlich die Art der Zubereitung einen grossen Einfluss auf den physiologischen Einfluss unserer Nahrungsmittel haben.

Es verdient noch insbesondere betrachtet zu werden, dass man sehr wohl einen Unterschied unter der ganzen Quantität eines Nahrungsmittels und derjenigen Menge desselben machen muss, welche sich darin in einem solchen Zustande befindet, dass sie leicht verdaut und assimilirt werden kann, ganz in derselben Art als die Fruchtbarkeit eines Bodens für die Pflanzen nicht von der Quantität der Minerale, sondern von der Menge derjenigen abhängt, welche sich in einem solchen Zustande befinden, dass sie von den Pflanzen aufgenommen werden können.

Auf gleiche Weise mag auch ein Nahrungsmittel, welches mehr Stickstoff enthält als ein anderes, dennoch weniger nährend sein, wenn in letzterem mehr desselben in einem solchen Zustande sich befindet, in welchem es leichter absorhirt und assimilirt werden kann. In dieser Beziehung muss man sich auf die physiologischen Untersuchungen über die Verdanlichkeit der Substanzen stützen, wofür durch die Untersuchungen von Beaumont und Blondlot schon eine ausgezeichnete Basis gelegt ist. Allein durch Zusammenwirken des Chemikers und des Physiologen kann dieser Punct in's Klare gebracht werden. Sobald diese Arbeit von Seiten des Physiologen einmal angefangen wäre,

würde die Chemie sogleich die nöthigen Hilfsmittel bieten. Und man würde z. B. bei den künstlichen Verdauungsversuchen aus den Resultaten, die sich ergeben, wenn man ein Element mit derselben Proportion Stickstoff in Rechnung bringt als ein anderes, ohne weiteres einen Schluss auf die wirkliche Nahrungsfähigkeit eines Nahrungsmittels machen können.

*Tabelle über den Nahrungsstoff in den organischen Nahrungsmitteln.*

Wenn wir den Stickstoffgehalt in der bei 100° getrockneten Menschenmilch durch 100 ausdrücken, so kann man den Grad der Nahrungsfähigkeit der übrigen Stoffe durch folgende Zahlen darstellen:

|                              |                  |
|------------------------------|------------------|
| Reis                         | 81               |
| Kartoffeln                   | 84               |
| weisse Rüben                 | 106              |
| Roggen                       | 106              |
| Maïs                         | 100 — 125        |
| Gerste                       | 125              |
| ungegohrenes Brod von        |                  |
| Glasgow                      | 134              |
| Hafer                        | 138              |
| Weissbrod                    | 142              |
| Weizen                       | 119 — 144        |
| Möhre                        | 150              |
| Schwarzbrod                  | 166              |
| <i>Agaricus Cantharellus</i> | 201              |
| Erbsen                       | 239              |
| <i>Agaricus Russula</i>      | 264              |
| Linsen                       | 276              |
| Harricot-Bohnen              | 283              |
| <i>Agaricus deliciosus</i>   | 289              |
| Bohnen                       | 320.             |
| <b>Menschenmilch</b>         | <b>100</b>       |
| <b>Kuhmilch</b>              | <b>237</b>       |
| <b>Austern</b>               | <b>305</b>       |
| <b>Eigelb</b>                | <b>305</b>       |
| <b>Käse</b>                  | <b>331 — 447</b> |

|                   |      |
|-------------------|------|
| Aal, roh          | 434  |
| — gekocht         | 428  |
| Leber vom Krabben | 471  |
| Muschel, roh      | 528  |
| — gekocht         | 660  |
| Ochsenleber, roh  | 570  |
| Schinken, roh     | 776  |
| — gekocht         | 610  |
| Taubenleber       | 742  |
| Bouillontafeln    | 742  |
| Eiweiss           | 845  |
| Krabben, roh      | 859  |
| — gekocht         | 956  |
| Häring, roh       | 910  |
| — gekocht         | 808  |
| — Roggen davon    | 924  |
| Schellfisch, roh  | 920  |
| — gekocht         | 816  |
| Buttfisch, roh    | 898  |
| — gekocht         | 954  |
| Taube, roh        | 756  |
| — gekocht         | 827  |
| Lammfleisch, roh  | 773  |
| — gekocht         | 852  |
| Kalbfleisch, roh  | 873  |
| — gekocht         | 911  |
| Rindfleisch, roh  | 880  |
| — gekocht         | 942  |
| Ochsenlunge       | 931. |

*Die gereinigte Muskelfaser von folgenden Thieren:*

|             |     |
|-------------|-----|
| Aal         | 908 |
| Salm        | 982 |
| Häring      | 914 |
| Schellfisch | 988 |
| Buttfisch   | 988 |
| Taube       | 775 |
| Lamm        | 916 |
| Schaf       | 928 |

|         |      |
|---------|------|
| Kalb    | 993  |
| Ochs    | 985  |
| Schwein | 893. |

*Die näheren Bestandtheile des Thierreichs, auf den Stickstoffgehalt nach Mulder berechnet.*

|                |      |
|----------------|------|
| Reines Protein | 1006 |
| — Eiweiss      | 996  |
| — Fibrin       | 999  |
| — Casein       | 1003 |
| — Leim         | 1128 |
| — Chondrin     | 910. |

## XLVI.

### Ueber die chemische Zusammensetzung des Eigelbs.

Von

**Gobley.**

(*Compt. rend. T. XXI. p. 766. 988.*)

Wenn man das Eigelb, nachdem man es von dem grössten Theile des darin enthaltenen Wassers befreit hat, mit siedendem Alkohol oder Aether behandelt, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit erstens ein festes Oel, welches unter dem Namen Eieröl bekannt ist, und zweitens eine Substanz von weicher klebriger Beschaffenheit, welche ich mit dem Namen des Klebstoffes bezeichnen werde. In diesem letztern nun finden sich die Oel-, Margarín- und Phosphoglycerin-Säure.

Der Klebstoff ist ohne Reaction auf Lakmus. Er hinterlässt beim Verbrennen eine saure Kohle, welche, wegen eines Gehaltes an Phosphorsäure, welche dieselbe bedeckt, nicht eingesäthert werden kann. Er vertheilt sich in Wasser und bildet damit eine Art Emulsion, welche durch längeres Sieden nicht sauer wird. Er ist löslich in Aether, löst sich in siedendem Alkohol von 88 $\frac{0}{100}$ , woraus er sich grösstentheils beim Erkalten niederschlägt.

Derselbe ist hauptsächlich aus Oelsäure, Margarínsäure und Phosphoglycerinsäure zusammengesetzt, welche mit Ammoniak



verbunden sind und eine wahre Seife bilden. Diese Seife ist gleichsam eingehüllt durch eine stickstoffhaltige organische Materie, welche mich lange gehindert hat, ihre Natur zu erkennen. Dass Ammoniak mit den genannten Säuren verbunden sei, ist sicher. Denn wenn der Klebstoff mit Kalilauge zusammengerieben wird, entwickeln sich sehr merkbare Mengen davon; ferner, vier Grammen des Körpers, bei 120° getrocknet und verbrannt, hinterliessen kaum 0,40 Grm. Rückstand, welcher keine merkbaren Spuren von Kali oder Natron enthielt.

Die Gegenwart einer Seife mit Ammoniak zur Basis im Eigelb verdient wohl die Aufmerksamkeit der Physiologen, denn bis jetzt sind die Oel- und Margarinsäure im menschlichen Körper nur an Natron gebunden gefunden worden.

Man scheidet die Oelsäure und Margarinsäure von dem Klebstoffe durch Zerlegung desselben mit verdünnten Mineralsäuren. Zu diesem Ende schüttelt man denselben mit verdünnter Salzsäure in einer Flasche und erwärmt im Wasserbade. Es bilden sich drei Schichten: eine obere, ölige; eine untere, kaum gefärbte, und eine mittlere, sehr dünne, durch dünne Häutchen von graulicher Farbe gebildete.

Die ölige Schicht kann mittelst Aether abgeschieden werden, und die grauen Häutchen lassen sich davon durch ein Filter trennen.

Der fette Stoff ist aus Oelsäure, Margarinsäure und einer kleinen Menge Eieröl gebildet, welches dem Klebstoffe eingemengt geblieben war und von welchem die fetten Säuren durch siedenden Alkohol getrennt werden können.

Die Fettsäuren wurden auf die gewöhnliche Art gereinigt. Für die Margarinsäure konnte der Schmelzpunkt nicht höher als 58,5° erhalten werden; aber, nach dem Verfahren von Gussow behandelt, schmolz dieselbe bei 60 Grad und zeigte eine ähnliche Zusammensetzung wie die, welche Varrentrapp für dieselbe und auf gleiche Weise gereinigte Säure gefunden hat. Die Oelsäure zeigte mir alle Eigenschaften und die Zusammensetzung, welche Chevreul diesem Körper zuschreibt.

Der graue Stoff wird durch die Reste des Netzes gebildet, welches dem Klebstoffe gleichsam als Band dient. Er enthält Stickstoff und Schwefel, löst sich in Chlorwasserstoffsäure, indem er dieselbe blau oder violett färbt, und scheint verschieden zu sein vom Vitellin.

Die Flüssigkeit enthält keine Phosphorsäure, aber sie enthält einen phosphorhaltigen Körper, welchen man mittelst neutralen Bleiacetats davon trennen kann. Der Niederschlag, welcher sich hierbei bildet, ist eine Verbindung des phosphorhaltigen Körpers mit Bleioxyd. Man kann diese Verbindung auch erhalten durch Behandeln des Klebstoffes mit Kalilauge in der Wärme, Zerlegen mit Essigsäure, Filtriren, wodurch die Fettsäuren und die stickstoffhaltige Substanz abgeschieden werden, und Vermischen der Flüssigkeit mit neutralem Bleiacetat.

Um die phosphorhaltige Säure zu erhalten, muss man den ausgewaschenen Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegen; die Flüssigkeit enthält stets, ausser dem phosphorhaltigen Körper, eine kleine Menge saures Kalkphosphat, das von dem Kalkphosphat herrührt, welches in dem Klebstoff enthalten ist. Man trennt die beiden Stoffe durch Kalkwasser, welches man so lange hinzufügt, bis die Neutralität vollständig ist. Nachdem der phosphorsaure Kalk durch Filtration getrennt ist, hat man eine Flüssigkeit, welche nur die phosphorhaltige Säure, an Kalk gebunden, enthält.

Man kann aus derselben den Kalk durch Oxalsäure abscheiden und erhält dann durch Abdampfen die freie phosphorhaltige Säure; man kann sie nur bis zu einem gewissen Grade concentriren; über diesen hinaus enthält sie Phosphorsäure, welche von einer Zersetzung derselben herrührt. Durch Concentriren der Flüssigkeit im luftleeren Raume über Kalk kann man sich die Säure in der Form eines dicken zähen, unkrystallisirbaren Liquidums verschaffen, welches von sehr sauerem Geschmack und in Wasser und Alkohol sehr löslich ist. Die Säure enthält keine Phosphorsäure und hinterlässt beim Glühen eine saure Kohle. Sie hat viel Analogie mit der Aetherphosphorsäure; wie diese kann sie, mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, ein längeres Kochen ertragen, ohne Zersetzung zu erleiden, und zersetzt sich, wenn sie ihr Maximum von Concentration erreicht hat. Sie enthält keinen Stickstoff. Direct ist diese Säure nicht analysirt worden; ihre Zusammensetzung ist aus ihrer Verbindung mit dem Kalk abgeleitet worden.

Das Kalksalz wird durch Abdampfen der dasselbe enthaltenden Flüssigkeit gewonnen. Es gehört zu der kleinen Anzahl von Salzen, welche in kaltem Wasser löslicher sind als in siedendem. Beim Abdampfen bedeckt sich die Flüssigkeit mit Kalksalz. Aus

der siedenden Flüssigkeit abgeschieden, erscheint dasselbe in glimmerartigen Blättern von der schönsten Weisse. Es hat keinen Geruch; sein Geschmack ist ganz wenig scharf; eine Temperatur von 150 Grad zerlegt es nicht. Beim Glühen schwärzt es sich, bei längerer Einwirkung des Feuers und Unterstützen der Zersetzung durch Salpetersäure erhält man einen weissen Rückstand von Kalkphosphat. Alkohol löst das Salz nicht auf, im Gegentheil schlägt er dasselbe aus seiner wässerigen Auflösung nieder.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist sehr merkwürdig. Die Uebereinstimmung der erhaltenen Zahlen, sowohl bei der Bestimmung des Kohlenstoffes als des Wasserstoffes mit Hülfe des chromsauren Bleioxyds und bei der Sättigungscapacität des Kalksalzes, welche durch Umwandlung des aus demselben durch Glühen dargestellten Kalkphosphats in das Kalkphosphat der Knochen controlirt wurde, erlaubt mir, die mit dem Kalk verbundene phosphorhaltige Säure als die Elemente des Glycerins und der Phosphorsäure einschliessend zu betrachten. Die Theilung dieser Säure in Glycerin und Phosphorsäure durch den Kalk lässt in dieser Hinsicht keinen Zweifel und erlaubt mir, diese phosphorhaltige Säure des Eigelbs als Phosphoglycerinsäure zu betrachten.

Endlich wurden die Zahlen meiner Analysen bestätigt durch die der Kalkphosphoglycerate, welche Pelouze, in dessen Laboratorium ich alle meine Analysen machte und dessen Rath mir bei dieser Arbeit sehr oft nützlich war, künstlich dargestellt hat\*).

Die Gegenwart der Oelsäure und Margarinsäure im Eigelb kann uns nicht wundern, da diese Stoffe fast in allen Theilen des thierischen Körpers, im Hirn, im Blut, in der Galle gefunden worden sind. Nicht so verhält es sich mit der Phosphoglycerinsäure. Wie will man ihre Gegenwart ohne die Annahme erklären, dass die Phosphorsäure, welche vorhanden ist, einer Portion Margarin und Olein den ganzen Glyceringehalt wegnehme, um Phosphoglycerinsäure, Oelsäure und Margarinsäure zu bilden, denn die Menge des Glycerins, welche man in Verbindung mit der Phosphorsäure findet, scheint gerade die zu sein, welche den fetten Säuren mangelt, um neutrale fette Körper zu bilden. Diese Thatsache, welche uns durch die Natur dargeboten wird, kommt

---

\*) Vgl. d. Journ. XXXVI. 260.

der über die Zusammensetzung des Oleins und Margarins ausgesprochenen Meinung zu Hülfe, wonach dieselben als Margarate und Oleate des Glycerins betrachtet werden.

Welche Rolle ist die Phosphoglycerinsäure in der Constitution der Geschöpfe zu vertreten bestimmt? Geht dieselbe durch die thierische Organisation, ohne Zersetzung zu erleiden, oder theilt sich dieselbe vielmehr? Um diese Frage zu lösen, habe ich neue Versuche unternommen, deren Resultate ich, sobald sie beendet sind, bekannt machen werde.

---

Aus meinen ferneren Versuchen glaube ich schliessen zu können, dass das Eigelb ausser dem Wasser eiweissartigen Stoff (Vitellin), Olein, Margarin, Cholesterin, Salze, zwei färbende Materien, Fleischextract, Spuren von Milchsäure und Spuren von Eisen enthalte.

Die Wassermenge wurde durch Erwärmen des Eigelbs im Wasserbade, bis es nichts mehr vom Gewicht verlor, bestimmt. Ehe man es dieser Operation unterwirft, muss man es völlig von dem umgebenden Eiweiss befreien. Der Process ist sehr einfach: man giebt das Eigelb auf ein Leintuch und lässt es so lange darauf hin und her gleiten, bis das Tuch nicht mehr befeuchtet wird.

Der eiweissartige Stoff oder das Vitellin hat viel Aehnlichkeit mit dem Eiweiss, von welchem es hauptsächlich durch seine Zusammensetzung abweicht. Es wurde völlig frei von fetter Materie erhalten, indem das von Eiweiss befreite Eigelb mit siedendem Alkohol behandelt und an der Luft auf Schalen getrocknet wurde. Die Behandlung mit Alkohol war bis zur völligen Entfärbung des Vitellins fortgesetzt worden. Das Eigelb giebt davon im Mittel 16,557 Proc. Das auf die angegebene Weise behandelte Vitellin gab, der Analyse unterworfen, Resultate, welche mit denen von *Dumas* und *Cahours* übereinstimmen.

Das Eigelb ist keine gewöhnliche Emulsion, eine Flüssigkeit, in welcher ein nichtflüchtiger fester Körper nur durch Vermittelung eines eiweissartigen Stoffes sich in Wasser suspendirt befindet, wie man diess im Allgemeinen glaubt. Eine gewöhnliche Emulsion kann verdünnt werden, ohne dass dadurch eine Trennung ihrer Bestandtheile entsteht, während diese Trennung stattfindet, wenn man eine grosse Menge Wasser dem Eigelb zufügt. Eine der wesentlichsten Eigenschaften des Eigelbs besteht darin, sich in

verdünnten vegetabilischen Säuren zu lösen, die Flüssigkeit erscheint nur leicht opalisirend.

Das Eieröl besteht zum grossen Theil aus Olein und Margarin, aber es enthält ausserdem Cholesterin und einen färbenden Stoff; es enthält weder Schwefel noch Phosphor, wie man diess allgemein glaubt. Kurze Zeit nach seiner Bereitung lässt es einen festen Körper absetzen, dessen Menge um so beträchtlicher wird, je niedriger die Temperatur der Atmosphäre ist. Dieser Absatz, welchen man bis jetzt für Stearin, welches mit einer kleinen Menge Olein vereinigt sei, ansah, ist wirklich aus Margarin, Olein, Cholesterin und färbender Materie zusammengesetzt. Um diese Bestandtheile zu trennen, muss man dieselben zu wiederholten Malen mit Alkohol von 88 Grad behandeln, welcher das Cholesterin und die färbende Materie, so wie eine kleine Menge Olein wegnimmt. Das entfärbte Oel besteht aus Olein und Margarin. In der That giebt dasselbe bei der Verseifung mit Kali Glycerin und Olein- und Margarinsäure, welche mir alle Eigenschaften und die Zusammensetzung zeigten, welche Chevreul diesen Körpern beilegt.

Das Cholesterin ist von L e c a n u im Eigelb entdeckt und vollständig von ihm charakterisirt worden. Es blieb vielleicht ein Zweifel über die Identität dieses Stoffes mit demjenigen, welchen Chevreul aus den Gallensteinen abgetrennt hatte. In der That hat das Cholesterin L e c a n u's seinen Schmelzpunkt bei 145 Grad, das von Chevreul bei 137 Grad. Es war daher von Werth, zu bestimmen, ob das Cholesterin des Eigelbs mit dem der Gallensteine identisch sei. Bei der Analyse des Cholesterins aus Eigelb erhielt ich Zahlen, welche völlig mit denen Chevreul's übereinstimmten. Ich suchte mir darauf Rechenschaft über die Verschiedenheit der Schmelzpunkte zu geben und versuchte deshalb vergleichungsweise das eine und das andere Cholesterin in demselben Bade; ich sah, dass beide Autoren übereinstimmten, dass Chevreul, wie er diess in seiner „Abhandlung über die fetten Stoffe“ sagt, den Moment bemerkt hatte, wo der geschmolzene Körper fest wird, L e c a n u aber denjenigen, bei welchem die Schmelzung beginnt. Das Cholesterin des Eigelbs ist demnach mit dem der Gallensteine identisch; es existirt demnach nur ein Cholesterin, welches stets dieselbe Zusammensetzung und

denselben Schmelzpunkt zeigt. 100 Eigelb enthalten ungefähr 0,438.

Das Cholesterin kann nicht allein durch die ölige Substanz im Eigelb aufgelöst erhalten werden, der seifenartige Bestandtheil muss hierzu mitwirken, denn das Eieröl kann dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig gelöst erhalten. Wagner hat beobachtet, dass eine wässrige Auflösung von Seife einen Theil Cholesterin auflöste; da nun das Verhältniss der erstern im Ei bei weitem grösser ist, so darf man wohl glauben, dass durch ihre Vermittelung sich das Cholesterin zum Theil gelöst befindet. Wird sich diess wohl im Blut und der Galle ebenso verhalten? Sollte wohl nicht der Mangel einer hinreichenden Menge von Seife die Veranlassung zur Abscheidung eines Theils des Cholesterins und zur Bildung der Gallensteine geben? Nach dieser Hypothese würden die Seifenpräparate den von dieser Krankheit ergriffenen Personen sehr nützlich sein.

Curcumapapier und geröthetes Lakmuspapier verändern ihre Farbe nicht, wenn man sie mit Eigelb in Berührung bringt. Blaues Lakmuspapier scheint im Gegentheil eine leichte Röthung anzunehmen. Das Eigelb würde demnach neutral oder sehr schwach sauer sein. Wie dem auch sei, so ist gewiss, dass, wenn man es in Wasser siedet, man eine saure Flüssigkeit erhält, welche noch mehr sauer wird, wenn sie auf ein kleines Volumen eingengt und mit absolutem Alkohol versetzt wird. Der Niederschlag, welchen dieser hervorbringt, besteht aus phosphorsauren Erden und thierischer Materie, was zu beweisen scheint, dass die Säure der Flüssigkeit durch die Phosphate verdeckt war. Die filtrirte Flüssigkeit enthält eine gewisse Menge dieser Substanz, welcher Berzelius den Namen Fleischextract gegeben hat, und giebt an Aether, nachdem sie eingedampft worden ist, eine Säure ab, welche mir die Eigenschaften der Milchsäure zeigte.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man das Eigelb mit Wasser behandelt, ist sehr merkwürdig, denn man trifft darin alle die Stoffe an, welche die Chemiker im Magensaft gefunden haben: Milchsäure, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia und thierischen Stoff.

Die Gegenwart der Milchsäure im Eigelb ist von grosser Wichtigkeit für die Physiologie. Die Eigenschaft derselben, sich

aufzulösen, führt zu dem Glauben, dass sie das vorzüglichste Agens der Verdauung des jungen Hühnchens ist, dass durch ihre Vermittelung ein Theil der Phosphate in den Körper des jungen Thieres gelange.

Um die Salze des Eigelbs zu erhalten, muss man dasselbe zuerst mit siedendem Wasser behandeln; man nimmt hierdurch die löslichen Salze und einen Theil der erdigen Phosphate weg. Man behandelt nun den Rückstand der ersten Operation mit durch Essigsäure gesäuertem Wasser, welches nach dem Abdampfen und Glühen die Kalk- und Magnesiaphosphate giebt. Behandelt man die erhaltenen Salze nun mit Ammoniak, so wird das Chlornatrium, das Chlorkalium und das schwefelsaure Kali gelöst, Kalk- und Magnesiaphosphat bleiben zurück. 100 Theile Eigelb geben im Mittel: Chlorkalium und Chlornatrium, 0,268; schwefelsaures Kali, 0,009; Kalk und Magnesiaphosphat, 0,402. Eins der Elemente des Eigelbs ist noch nicht aller Phosphate, welche es enthält, beraubt worden; diess ist das Vitellin, welches dieselben weder an Wasser noch an Essigsäure abgiebt. Um den Gehalt desselben zu bekommen, wurde der Rückstand der beiden ersten Operationen durch Aether und siedenden Alkohol ausgezogen; 0,934 Grm. dieser Substanz gaben bei der Verbrennung 0,035 Phosphat, wonach das Eigelb mehr als 1 Proc. erdiger Phosphate enthält. Das Eigelb enthält überdiess Chlorammonium.

Prout glaubte, dass die völlig ausgebrüteten Eier mehr Kalk und Magnesia als die frischen Eier enthielten. Nach seinen Versuchen würden die erstern 0,382 Proc. enthalten, die letztern nur 0,099. Da er nicht wusste, worauf er diese grosse Differenz schieben sollte, so nahm er an, dass der Ueberschuss des Kalks und der Magnesia entweder von der Schale komme, oder aus allen Stoffen durch den Act des Lebens auf Kosten anderer Substanzen hervorgebracht worden sei, Hypothesen, welche er zuletzt selbst für unstatthaft erklärte. Es ist kein Zweifel, dass das Verfahren, welches er bei der Analyse befolgte, mangelhaft war, denn ich habe aus dem Eigelb allein mehr Kalk und Magnesia gezogen, als er im ganzen und bebrüteten Ei gefunden hat. Das Verhältniss der salzigen Stoffe in den frischen Eiern muss dasselbe wie in den bebrüteten Eiern sein; der Verbindungszustand dieser Salze kann sich unter dem Einfluss der Bebrütung

ändern, aber ich glaube nicht, dass die Menge derselben variiren kann.

Das Eigelb zeigt, wie bekannt, eine orangegelbe Farbe; Chevreul glaubte, dass dieselbe durch die Verbindung zweier färbender Stoffe, eines gelben und eines rothen, hervorgebracht sei, und verglich darauf durch eine ingenüose Zusammenstellung den einen mit dem gelben Stoff der Galle, den zweiten mit dem rothen Stoffe des Bluts. Bei den verschiedenen Behandlungen, welche ich mit dem Eigelb vorgenommen habe, habe ich die Existenz dieser beiden Körper erkannt, aber ich konnte nicht dahin gelangen, sie auf eine genügende Weise zu trennen; der rothe Farbstoff schien mir in Alkohol löslicher als der gelbe. Ich fand Eisen im rothen Farbstoff, und der gelbe Farbstoff schien mir Aehnlichkeit mit dem gelben Stoff der Galle zu haben. So finden sich in gewisser Weise die Voraussetzungen Chevreul's bestätigt.

---

## XLVII.

### Ueber die Zusammensetzung des Inulins.

Von

Dr. *A. Woskressensky.*

(*Bulletin de St. Pétersbourg, Tom. V. No. 3.*)

Die Versuche, welche ich vor einiger Zeit über die Hauptbestandtheile der Cichorien-Wurzeln angestellt hatte, veranlassten mich zu dem Wunsche, auch über das Inulin, das bei diesen Wurzeln in der grössten Menge vorkommt und in der Pflanzen-Physiologie eine der wichtigsten Rollen zu spielen scheint, eine genauere Kenntniss zu erlangen.

Es sind viele Analysen und von verschiedenen Chemikern angestellt worden, um die Zusammensetzung des Inulins auszumitteln; da aber diese Substanz, bei der Einwirkung des Wassers und anderer Reagentien, mit ausserordentlicher Leichtigkeit sich in Zucker verwandelt, so muss natürlich die Elementaranalyse des Inulins von verschiedenen Darstellungen mehr oder weniger abweichende Resultate geben.



Mulder, der das aus *L. Taraxacum* und *I. Helenium* gewonnene Inulin untersucht hat\*), giebt für dessen Zusammensetzung folgende Formel an\*\*):  $C_{12} H_{20} O_{10}$ . Parnell dagegen und Mulder selbst, bei einer anderen Darstellung des Inulins aus Dahlia-Wurzeln, nehmen für seine Zusammensetzung eine andere, obgleich von der ersten sehr wenig abweichende Formel an. — Groockerrit\*\*\*) sucht beide Resultate zu vermitteln, indem er annimmt, dass das Inulin von verschiedenen Pflanzen und nach verschiedenen Darstellungen eine mehr oder weniger verschiedene Zusammensetzung besitze.

Die zuletzt angeführte Meinung scheint allgemeine Annahme bei den Chemikern gefunden zu haben. Mulder in seinem letzten Werke: Versuch einer allgem. physiologisch. Chemie, S. 230, bezweifelt sogar, ob ein reines Inulin überhaupt bestehe. Die einzige Darstellungsmethode, wodurch es sich aus den Pflanzen ausscheiden lässt, bringt es, nach seiner Meinung, mit sich, dass zugleich etwas Zucker gebildet wird, welcher mit dem unveränderten Inulin in Verbindung bleibt.

Bei meinen Untersuchungen über diese interessante Substanz, die in vielen Pflanzen — sogar in grösserer Verbreitung als das gewöhnliche Amylum vorkommt, glaube ich gefunden zu haben, dass das Inulin von einer constanten Zusammensetzung sich darstellen lässt, dass es viel grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt besitzt, als man bis jetzt geglaubt hat, und dass es sich erst bei der gleichzeitigen Einwirkung der Wärme und des Wassers weiter oxydirt und in eine sirupartige Masse verwandelt, welche die oben angeführte Zusammensetzung hat.

Da sich nun die einzige Methode, wodurch das Inulin aus den Pflanzentheilen bis jetzt ausgeschieden wurde, als unzuweckmässig erwiesen hat, so habe ich für nöthig gehalten, bei der Darstellung dieser Substanz einen anderen Weg zu befolgen. Ich habe nämlich die Cichorien-Wurzeln eine kurze Zeit mit Wasser gekocht,

\*) Sein Versuch einer allgem. physiolog. Chemie, S. 229 u. f.

\*\*\*) Mulder fand das Inulin aus

|   | Taraxacum. | Helenium. |
|---|------------|-----------|
| C | 44,75      | 45,04     |
| H | 6,20       | 6,28      |
| O | 49,05      | 48,68.    |

\*\*\*) Liebig's Ann. der Chem. u. Pharm. XL. 184—192.

heiss filtrirt und hierauf mit Bleizucker versetzt, um die fremdartigen Bestandtheile, die mit dem Inulin zusammen im Wasser aufgelöst waren, auszuschneiden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleizucker befreit und schnell abgedampft, bis sich auf ihrer Oberfläche eine Haut zeigte. Das Inulin, welches sich beim Erkalten pulverförmig zu Boden setzte, wurde wieder in wenigem Wasser aufgelöst und aus der Lösung durch starken Spiritus als zartes, weisses, dem Stärkemehl ähnliches Pulver niedergeschlagen.

Die Analysen dieses Körpers, angestellt mit einer Substanz von verschiedener Bereitung, gaben folgende Zusammensetzung:

1) 0,2761 Grm. Inulin, bei 120° C. getrocknet, gaben 0,5292 Grm. Kohlensäure und 0,1711 Grm. Wasser.

2) 0,3222 Grm. Inulin, bei 100° C. lange getrocknet, lieferten 0,6155 Grm. Kohlensäure und 0,1986 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel:



wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt:

|             | I.     | II.    | Berechnet. |
|-------------|--------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 52,373 | 52,159 | 52,409     |
| Wasserstoff | 6,886  | 6,849  | 6,893      |
| Sauerstoff  | 40,741 | 40,698 | 40,698.    |

Vergleicht man diese Zahlenresultate mit denen, die Mulder und andere Chemiker bei den Analysen des Inulins erhalten haben, so findet man den Kohlenstoff um 8 Proc. und den Wasserstoff ungefähr um 1 Proc. variirend. Eine so grosse Differenz könnte gewiss nicht durch irgend einen Fehler bei den Analysen entstehen; ich war daher lange in Zweifel, ob ich dieselbe Substanz wie Mulder u. a. vor mir hatte.

Um diesen Zweifel zu beseitigen, nahm ich mir vor, das Inulin aus denselben Pflanzen darzustellen, die schon früher zu seiner Darstellung gedient haben. — Bei der Bearbeitung der Georginenknollen nach der oben angegebenen Weise habe ich kein reines Inulin erhalten können — und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die Versuche im Frühjahr angestellt worden waren, zu wel-

cher Zeit die Substanz durch die Keimbildung grösstentheils zersetzt wird. Mit den getrockneten Wurzeln von *Taraxacum* ging es viel besser; ich habe daraus eine bedeutende Menge von Inulin erhalten; es war aber durch einen braunen Farbstoff verunreinigt, und, um diesen auszuschneiden, war ich gezwungen, die Substanz einige Male aufzulösen und durch starken Spiritus zu fällen.

Die Analyse dieses Körpers gab Folgendes:

|             |         |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 49,594  |
| Wasserstoff | 6,865   |
| Sauerstoff  | 43,541, |

d. h. beinahe die Zusammensetzung des aus Cichorien-Wurzeln dargestellten Inulins. Der Wasserstoffgehalt stimmt mit der von mir angegebenen Formel vollkommen überein; der Verlust an Kohlenstoff lässt sich durch die bei mehrmaligen Auflösungen eingetretene Oxydation des Inulins hinreichend erklären.

Um zu zeigen, wie schnell diese Oxydation des Inulins vor sich geht, habe ich einen Theil davon in Wasser aufgelöst und anderthalb Stunden lang digerirt; durch Zusatz von starkem Spiritus wurde ein kleiner Theil des angewandten Inulins unzersetzt ausgeschieden, das Meiste aber blieb in der Auflösung zurück und beim Abdampfen der Flüssigkeit wurde eine süsse, gummiartige Masse erhalten. Hätte ich diesen Rückstand analysiren wollen, so würde ich gewiss dieselben Zahlen erhalten haben, wie Mulder und Andere.

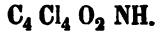
Die wenigen Versuche, die ich hier oben angeführt habe, sind noch gar nicht hinreichend, um die Frage über die Zusammensetzung des Inulins vollkommen zu entscheiden; ich werde daher nächstens versuchen, dieselbe Substanz aus Georginen-Knollen und andern Pflanzen darzustellen, um ihr Atomgewicht und verschiedene Zersetzungsproducte genauer zu bestimmen.

## XLVIII.

## Notiz über die Chloracetaminsäure.

(*Journ. de Pharmacie et de Chimie, III. Série, Noobr. 1845.*)

Bei Behandlung seines Chloracetamids mit trockenem Chlor bemerkte Hr. Cloez selbst im Sonnenlichte keine Veränderung; als er aber die krystallinische Masse desselben mit ein wenig Wasser befeuchtete, setzten sich an die Gefässwände eine grosse Menge nadelförmiger Krystalle ab, welche in Wasser unauflöslich waren. Sie wurden in Aether aufgelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Analyse dieses neuen Körpers ergab folgende Formel:



Das Chloracetamid hat mithin im Sonnenlichte durch Einwirken des feuchten Chlors ein Aeq. Chlor gegen ein Aeq. Wasserstoff aufgenommen.

Der hierdurch entstandene neue Körper löst sich in den Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur und bildet damit krystallisirbare Salze.

Die Säure selbst krystallisirt in ziemlich langen Nadeln, sie ist farb- und geruchlos, an der Luft verändert sie sich nicht, sie löst sich leicht in Weingeist und in Aether und ist in Wasser unlöslich.

Die Säure ist ferner schmelzbar und kann zum Theil ohne Veränderung destillirt werden.

Kocht man die Säure mit wässrigem Kali, so verliert sie den ganzen Stickstoff als Ammoniak. Sättigt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, welches von entwickelter Kohlensäure herrührt, in der Flüssigkeit bleibt Chlorkalium und keine Spur organischer Materie zurück. Die Reaction lässt sich aus folgender Gleichung leicht einsehen:



Die Chloracetaminsäure zersetzt sich mithin beim Kochen mit Kali in Ammoniak, Salzsäure und Kohlensäure.

## XLIX.

## Notiz über Grubenluft.

Von

**F. Leblanc.***(Annal. de Chim. et de Phys. III. Série, Decbr. 1845.)*

Herr Leblanc hat die Luft der Gruben zu Poullaouen in verschiedenen Tiefen und nach längerem oder kürzerem Aufenthalte der Arbeiter an einem Orte untersucht. Die Luft wurde in Gläsern, welche mit Quecksilber gefüllt in die Grube gebracht, hier geöffnet und mit Quecksilber gesperrt zurückgenommen wurden, aufgefangen. Die Resultate dieser Untersuchungen waren folgende:

In einer Luft, welche durch Behandlung mit Kali und Phosphor nachstehende Zusammensetzung zeigte, brannten die Lampen gut.

|             | I.  | II.  |
|-------------|---|--|
| Kohlensäure | 0,8   | 0,9  |
| Sauerstoff  | 20,0  | 19,6   |
| Stickstoff  | 79,2  | 79,5   |
|             | <hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,0 | <hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,0. |

Bei folgender Zusammensetzung der Luft mussten zwei Lampen neben einander gebrannt werden, um das Verlöschen zu verhindern:

|             |  |
|-------------|--|
| Kohlensäure | 3,0  |
| Sauerstoff  | 16,6   |
| Stickstoff  | 80,4   |
|             | <hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,0. |

In einer aus bedeutender Tiefe genommenen Luft von nachstehender Zusammensetzung, welche die Arbeiter beschwerlich fanden, brannten die Lampen fort:

|             |  |
|-------------|--|
| Kohlensäure | 2,3  |
| Sauerstoff  | 18,5   |
| Stickstoff  | 79,2   |
|             | <hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,0. |

In folgender Luft brannten die Lampen nicht mehr, sie war aber noch zu athmen:

|             | I.    | II.    |
|-------------|-------|--------|
| Kohlensäure | 0,4   | 0,2    |
| Sauerstoff  | 17,6  | 17,5   |
| Stickstoff  | 82,0  | 82,3   |
|             | <hr/> | <hr/>  |
|             | 100,0 | 100,0. |

In folgender Luft erlosch die Lampe augenblicklich, sie erregte das Gefühl der Ohnmacht und war erstickend:

|             | I.    | II.    |
|-------------|-------|--------|
| Kohlensäure | 0,0   | 0,0    |
| Sauerstoff  | 9,6   | 9,9    |
| Stickstoff  | 90,4  | 90,1   |
|             | <hr/> | <hr/>  |
|             | 100,0 | 100,0. |

Dagegen war folgende Luft athembar, wiewohl die Lampen nicht fortbrannten:

|             |        |
|-------------|--------|
| Kohlensäure | 0,5    |
| Sauerstoff  | 15,5   |
| Stickstoff  | 84,0   |
|             | <hr/>  |
|             | 100,0. |

In folgender Luft konnte das Brennen der Lampen kaum unterhalten werden:

|             |        |
|-------------|--------|
| Kohlensäure | 0,4    |
| Sauerstoff  | 17,4   |
| Stickstoff  | 82,2   |
|             | <hr/>  |
|             | 100,0. |

Diese Versuche zeigen, dass die Grubenluft, welche das Athmen mehr oder weniger beschwerlich machte und in welcher die Lampen einzeln nicht mehr brannten, indessen oft durch Verbindung zweier brennend erhalten werden konnten, einen Sauerstoffverlust von 4—5 Procent und einen Kohlensäuregehalt von 3—4 Procent hatte.

L.

**Bestimmung der Heizkraft einiger Brennmaterialien.**

Vom

Prof. **G. Forchhammer.**(Auszug aus dem *Archiv for Pharmacie, af Trier*, Bd. II. Heft II.  
S. 227—237.)

Die Schwierigkeit bei der Anwendung der Berthier'schen Methode zur Bestimmung der Wärmemengen, welche die verschiedenen Brennmaterialien bei ihrer Verbrennung erzeugen, besteht hauptsächlich darin, dass das Bleioxyd bei der Rothglühhitze eine nur dickflüssige Masse wird, die sehr leicht übersteigt, wenn man nicht im Anfang so langsam erwärmt hat, dass der grösste Theil des Bleies reducirt ist, ehe die Masse flüssig wird. Ferner greift das Bleioxyd die Tiegel so stark an, dass es sehr häufig das Porcellan durchlöchert, wodurch der Versuch verunglückt.

Ich habe deswegen diese Methode folgendermaassen verändert: Anstatt des reinen Bleioxyds wende ich eine Mischung von 3 Gewichtstheilen Silberglätte und 1 Theil Chlorblei an. Das Chlorblei verschafft man sich entweder dadurch, dass man 1 Pfd. reine Salzsäure von 1,16 spec. Gew. auf 1 Pfd. reine Silberglätte gießt und darauf bis zur Trockenheit eindampft, oder durch Auflösung von 1 Theil Bleizucker in 3 Theilen Wasser und Hinzufügung von einer starken Kochsalzlösung, bis kein Niederschlag mehr sich bildet. Das Chlorblei wird mit Wasser, zu welchem man ein wenig Salzsäure gesetzt hat, ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Essigsäure riecht.

Diese Mischung wendet man nun gerade wie das reine Bleioxyd nach der Berthier'schen Methode und in derselben Quantität an. Man thut wohl daran, die Masse vorher in einem Porcellantiegel oder einem dichten hessischen Tiegel zu schmelzen, wobei man nur darauf achten muss, dass man die Tiegel vom Feuer nimmt, sobald das basische Chlorblei geschmolzen ist. Nach der Erkaltung schlägt man den Tiegel entzwei, bricht das Bleiglas ab, reibt es fein und bewahrt es auf, bis es gebraucht wird. Der Versuch wird nun auf die Weise ausgeführt, dass man das fein pulverisirte Brennmaterial mit einer 20—40mal grösseren Gewichtsmenge des basischen Chlorbleies mischt und

diese Mischung in einen grossen Porcellantiegel bringt, der mit einem gut schliessenden Deckel versehen ist. Auf die Mischung schüttet man ungefähr eben so viel basisches Chlorblei, welches man mit dem Brennmaterial vermischt hat, setzt diesen Porcellantiegel in einen hessischen Tiegel, dessen Boden mit Sand bedeckt ist, und erhitzt jetzt rasch, bis das Ganze ruhig schmilzt und das Chlorblei anfängt zu verdampfen, zu welcher Operation ungefähr 10 Minuten erforderlich sind. Der Tiegel wird zerschlagen und der Bleiklumpen gewogen. Dessen Gewicht dividirt man mit dem Gewicht des angewandten Brennmaterials und multiplicirt den Quotient mit 230.

*Untersuchung einiger der wichtigsten Brennmaterialien  
Dänemarks.*

|   |         |                  |
|---|---------|------------------|
| 1) Schmiedekohle von Newcastle,<br>reinste Stücke   | 6218    | Wärme-Einheiten. |
| 2) Gewöhnliche Stubenofenkohle,<br>beste Sorte  | 5191    | —                |
| 3) Gewöhnliche Stubenofenkohle,<br>geringere Sorte  | 5046    | —                |
| 4) Parrotkohle  | 3547    | —                |
| 5) Kohle von Schonen, beste Sorte   | 4813    | —                |
| 6) Faröische Kohle, a) beste Sorte  | 4655    | —                |
| — — b) schlechteste<br>Sorte  | 3395    | —                |
| 7) Bornholmsche Kohle   | 3882 *) | —                |
| — — weniger gute  | 3363    | —                |
| 8) Kohle aus der Juraformation in<br>Yorkshire in England (die-<br>selbe Bildung wie auf Born-<br>holm) | 3406    | —                |

\*) Bei zwei Versuchen mit demselben Stück der Bornholmschen Kohle wurden 3887 und 3878 erhalten; bei zwei ähnlichen Versuchen mit Braunkohle von Them 2982 und 2960. Diess beweist, dass die Versuche zuverlässig sind. Der Leser wird bemerken, dass die meisten der hier angeführten Zahlen höher sind als die früher von mir mitgetheilten (*Videnskabernes Selskabs naturhistoriske u. mathematiska Afhandl. VII. Deel*). Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt theils in der grösseren Genauigkeit dieser Untersuchung, theils darin, dass die Bornholmsche Kohle und die dänische Braunkohle, wenn sie aus der Erde kommen, eine ziemlich grosse Menge Wasser enthalten. Da die hier untersuchten Proben einige Jahre lang in der Sammlung aufbewahrt waren, so hatten sie natürlich das Wasser verloren.



|   |      |                  |
|---|------|------------------|
| 9) Kohle der Bornholmer Formation,<br>welche in losen Stücken in den<br>Mergelgruben auf Laaland ge-<br>funden wird | 3910 | Wärme-Einheiten. |
| 10) Braunkohle:   |      |                  |
| 1. Thyholm  | 3684 | —                |
| 2. Sylt   | 3331 | —                |
| 3. Farøe (vom Meere aufge-<br>worfen)   | 2999 | —                |
| 4. Them bei Selten-Langsøe  | 2971 | —                |
| 5. Møen   | 1799 | —                |
| Torf, welcher einen Winter über in<br>der warmen Stube gelegen hatte  | 3251 | —                |
| Torf, wie er feilgeboten wird   | 2695 | —                |
| Alaunschiefer von Bornholm  | 760  | —                |

---

 LI.

## Erwiderung auf Liebig's Abhandlung über Weingährung.

(Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LVII. Heft 1. S. 118—125.)

Von

Dr. *Schubert* in Würzburg.

Ueber die von mir im XXXVI. Bande, S. 45 dieses Journals niedergelegte Notiz über Untergährung hat Herr Frhr. v. Liebig sich in sehr tadelnder Weise ausgesprochen. Es sei mir gestattet, dieser Kritik einige Bemerkungen entgegenzustellen.

Es wird vor Allem getadelt, dass ich die Verdunstung der gährenden Flüssigkeit nicht durch Bedeckung mit Papier verhindert habe, wodurch wohl die starke Verdunstung, nicht aber der Austausch von Luft und Kohlensäure gehindert worden wäre.

Darauf muss ich erwidern, dass es sich bei diesem Versuche überhaupt um möglichst grossen Luftzutritt handelte. Es würde demnach zweckwidrig gewesen sein, wenn ich einerseits eine möglichst grosse Berührung der Flüssigkeit mit der Luft durch Vergrösserung der Oberfläche der Flüssigkeit zu erzielen gesucht, andererseits aber dieselbe durch eine, wenn auch noch so leichte

Bedeckung wieder beschränkt hätte. Denn wie hindert eine solche Bedeckung die Verdunstung anders als durch Beschränkung des Luftwechsels über der Flüssigkeit? Beschränke ich aber den Luftwechsel, so vermindere ich den Zutritt von Luft und Kohlensäure. Es käme also hier ganz auf das Nämliche heraus, wenn man die Oberfläche der Flüssigkeit um so viel vermindert, als die Papierdecke den Luftzutritt verringert haben würde. Das richtige Verhältniss nun zwischen Luftzutritt und Luftabspernung ist bei Liebig's Vorschlage nicht angegeben. Gehören aber zur Ermittlung dieses Verhältnisses erst Versuche, so ist, wie es scheint, kein Grund, einen Versuch deshalb zu verwerfen, weil er das gehoffte Resultat nicht geliefert hat. Denn dass mein Versuch nicht in der Absicht bekannt gemacht wurde, um Liebig's Vorschlag als nichtig hinzustellen, sondern nur, um bei meinem so wenig befriedigenden Resultate weitere Versuche über diesen wichtigen Gegenstand zu veranlassen, ergibt sich zur Genüge aus meiner Notiz.

Was übrigens noch insbesondere eine Bedeckung mit *Papier* betrifft, so steht letzteres bei den Chemikern so wenig als Verdunstung hindernde Substanz in Ruf, dass sie bei allen Verdunstungen, wo es sich um Abhaltung von Staub handelt, ihre Gefässe sorgfältig mit Papier bedecken, weil das Papier als hygroskopische Substanz aus der unterhalb befindlichen feuchten und eingesperrten Luft begierig Wasser oder überhaupt Feuchtigkeit \*) anzieht und es auf der äusseren Oberfläche an die trockne und sich stets erneuernde Luft rasch wieder abgibt, so dass es leicht möglich ist, dass bei Papierbedeckung, wenigstens bei einer, die vermöge ihrer Porosität noch Luftwechsel gestattet, die Verdunstung noch rascher erfolge als bei völlig unbedeckten Gefässen.

Weiter heisst es, ich würde mich glücklich geschätzt haben, wenn der nach Liebig's Methode behandelte Most sauer geworden wäre. Hierin irrt der geehrte Verfasser; ich würde es vielmehr unwürdig finden, über die Unausführbarkeit einer Maassregel zu triumphiren, aus deren Gelingen einem Gewerbszweige ein so

---

\*) Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die thierische Blase, welche man zur Entwässerung des Weingeistes anwendet; denn bei einer gewissen Stärke entzieht sie demselben fast nur Wasser; über diesem Stärkegrade sowohl als unter demselben (wie ich mich bei schwachem Weingeist und geringem Weine selbst überzeugt habe) verdunstet das Wasser sammt dem Weingeist.

grosser Vortheil erwachsen muss. Uebrigens wird Hr. Prof. Liebig zugeben, dass da, wo man von Schalheit spricht, von keinem Sauerwerden mehr die Rede sein kann (man müsste es denn mit Bier zu thun haben, wo man schön die blossе Abwesenheit der Kohlensäure mit Schalheit bezeichnet); denn wo überhaupt kein Weingeist mehr ist, da kann auch kein Essig daraus entstehen; der Most konnte daher nicht saurer werden als er war. Diess ist der Grund, warum ich hierüber in meiner Notiz schwieg.

In Bezug auf eine andere Notiz von mir „über Buttersäure“ erklärt der Verf. für unwahr, dass man aus mit Fleisch versetztem Stärkekleister oder gekochten Kartoffeln Buttersäure erhalte. Man erhält indessen nicht blos durch Zusammenbringen beider Substanzen Buttersäure, sondern sogar aus beiden, einzeln angewandt. Man vergleiche Wurtz in den *Compt. rend.* XVIII. p. 704, welcher aus Fibrin, und Scharling in den *Annalen der Chemie und Pharm.* XLIX. S. 313—315, welcher aus Kartoffelkleien solche erhielt. Meine Absicht war aber nicht, hier überhaupt die Bereitung der Buttersäure zu lehren, sondern nur zu zeigen, wie man sie weit schneller erhalten kann, wenn man statt Käse Fleisch nimmt und das Uebrige beim Alten lässt, d. h. also auch, versteht sich, Kreide zusetzt; denn ich habe kurz zuvor eine andere Notiz über denselben Gegenstand geliefert, woraus sich das Uebrige ergibt.

---

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

Materialien zu Versuchen für chemische und physikalische Vorlesungen.

Von Prof. Dr. Rud. Böttger.

A. u. d. T.:

Beiträge zur Physik und Chemie. Von Prof. Böttger. Drittes Heft.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Frankfurt a. M., bei Sauerländer. 1846.

J. Dumas's Handbuch der angewandten Chemie etc. Aus d. Französ. von Dr. Buchner jun. 33. Lieferung. (Bog. 28—37 d. 7. Bandes.) Nürnberg, bei J. L. Schrag. 1846.

---

## LII.

# Ueber die Anwesenheit der kohlen-sauren Salze in dem Blute.

Von

**B. F. Marchand.**

Bei einer frühern Untersuchung über die Salze des Blutes des Menschen habe ich eine Quantität von Kohlensäure gefunden, welche etwa einem halben bis drei Viertel Procent kohlen-sauren Natrons äquivalent sein würde \*). Eine Untersuchung von Enderlin, über die Zusammensetzung der Asche des Blutes, führte zu dem entgegengesetzten Resultate, dass nämlich diese keine kohlen-sauren Salze enthielte, diese auch nicht in dem Blute enthalten seien, und die alkalische Reaction desselben, wie die der Asche allein, durch das dreifach-basische phosphorsaure Natron ( $3 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5$ ) herbeigeführt werde. Enderlin führt dabei an: „Aus der Anwesenheit des dreifach-phosphorsauren Natrons in der Asche muss man ferner schliessen, dass in dem Blute das basisch-phosphorsaure Natron der frühern Chemiker ist ( $3 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5$ ), weil nur dieses Salz, selbst nach dem Rothglühen, noch dreibasisch ist und in Silberlösungen denselben gelben Niederschlag hervorbringt wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron. (Graham's Chemie.)“

„Fände das gewöhnliche phosphorsaure Natron in dem Blute sich vor ( $2 \text{NaO} + \text{HO} \cdot \text{PO}_5$ ), so müsste in der Asche zweifach-basisches phosphorsaures (pyrophorsaures) sein, weil beim Glühen das dritte Atom Basis entweicht \*\*).“

„Lässt man eine Blut-Asche mehrere Stunden an der feuchten Luft liegen und übergiesst dieselbe nachher mit einer Säure, so findet Aufbrausen statt. Das dreifach-basische phosphorsaure Natron verwandelt sich nämlich an feuchter, kohlen-säurehaltiger Luft theilweise in kohlen-saures Natron.  $3 \text{NaO} \cdot \text{PO}_5$  wird zu  $2 \text{NaO} + \text{HO} \cdot \text{PO}_5$  und  $\text{NaO} \cdot \text{PO}_5$ . (Liebig.)“

\*) Lehrbuch der physiolog. Chemie, S. 226.

\*\*\*) „In der That habe ich neuerlichst mehrfach in der Asche des Blutes und des Fleisches mehrerer Thiere zweifach-basisches phosphorsaures Natron gefunden. Die Aschen zeigten in diesem Falle geringere alkalische Reaction.“

„Das dritte Atom fixer Basis wird durch ein Atom flüchtiger Basis (HO) ersetzt. Beim Glühen geht die Kohlensäure wieder fort mit dem Wasser und man hat wieder  $3 \text{ NaO}$ ,  $\text{PO}_5$ .“

„Das Verhalten des Blutserums gegen kohlen-saures Gas, so wie alle Erscheinungen des Respirationsprocesses sind durch die Gegenwart des dreibasisch-phosphorsauren Natrons im Blute vollkommen erklärt. Beide phosphorsaure Salze,  $2 \text{ NaO HO}$ ,  $\text{PO}_5$  und  $3 \text{ NaO}$ ,  $\text{PO}_5$ , sind durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet, eine Menge kohlen-saures Gas zu absorbiren. (Graham's Chemie und L. Gmelin's Handbuch.) \*.“

Aus den Thatsachen, die Enderlin gefunden hat und die ein Jeder, der *Blutaschen* untersucht, bestätigt finden wird, darf man jedoch keinen directen Schluss auf die Salze in dem *ungeäscherten Blute* machen, wie diess wohl hier geschehen ist.

Bei den Analysen über die Salze des Blutes habe ich das zur Trockne eingedampfte und längere Zeit bei  $140$ — $160^\circ$  erhaltene Blut mit Wasser erschöpft und in diesem wässerigen Auszuge die Substanzen, welche gelöst waren, bestimmt. Die unlösliche Masse wurde mit Salzsäure ausgezogen und dieser Auszug gleichfalls der Analyse unterworfen. Der noch jetzt ungelöst gebliebene Rückstand wurde eingeäschert und diese Asche, nach Abzug des Eisenoxyds, welches dem Blutroth allein zugerechnet wurde, gleichfalls analysirt. Meine Analysen, welche ich vor 6 Jahren ausgeführt und in meiner physiologischen Chemie citirt habe, sind daher nicht als Analysen der *Blutaschen* zu betrachten.

Man erkennt leicht, dass aus der Zusammensetzung der *Blutasche* und der *Aschen organischer Körper* überhaupt kein directer Schluss gemacht werden darf auf die in den unverbrannten organischen Stoffen \*\*) enthaltenen Salze. Der Umstand, dass keine kohlen-sauren Salze in der *Asche* gefunden sind, beweist nicht im geringsten, dass sie nicht im nicht eingeäscherten Blute enthalten sind. Eben so wenig dürfen wir, weil wir das dreifach-basische phosphorsaure Natron ( $3 \text{ NaO PO}_5$ ) in der *Asche* finden, unbedingt annehmen, es sei auch in der unverbrannten Substanz ent-

\*) Liebig's Annal. XLIX. 320.

\*\*) Vergl. Erdmann in Liebig's Ann. LIV. 353.

halten. Diess gilt nicht allein vom Blute, es gilt eben so sehr vom Samen und andern Pflanzenstoffen \*).

Die Proteinverbindungen des Blutes sind schwefel- und phosphorhaltig. Werden sie eingeäschert und befindet sich etwa zugleich kohlensaures Natron in der verbrennenden Substanz, so muss dieses nothwendiger Weise zerlegt werden und es muss sich schwefelsaures und phosphorsaures Natron bilden.

Wenn wir annehmen wollen, dass diess nicht geschehe und der Schwefel und Phosphor auf irgend eine andere Weise einwirke, so darf es uns nicht befremden, dennoch keine kohlensauren Alkalien in der Asche anzutreffen.

Wenn in dem Blute zweifach-basisches phosphorsaures Natron enthalten wäre, so könnte man, bei Gegenwart von kohlensaurem Natron darin, dieses nicht in der Asche entdecken. Es bedarf wohl kaum der Erinnerung, dass zweifach-phosphorsaures Natron, mit kohlensaurem Natron geglüht, sich in dreifach-phosphorsaures Natron umsetzt; eine Reaction, die es also unmöglich macht, dass man in der Asche entdecke, ob in der uneingeäscherten Substanz das Salz  $2 \text{NaO HO, PO}_5$  und  $\text{NaO CO}_2$  oder  $3 \text{NaO PO}_5$  enthalten sei.

Endlich mache ich darauf aufmerksam, dass die Annahme der Gegenwart von  $3 \text{NaO, PO}_5$  im Blute die Annahme des kohlensauren Natrons unbedingt erfordert.

Die Erfahrung, dass  $3 \text{NaO, PO}_5$  an feuchter, kohlenensäurehaltiger Luft sich in  $2 \text{NaO HO, PO}_5$  und  $\text{NaO, CO}_2$  umwandelt, steht unlängbar fest. Eben so fest steht die Thatsache, dass das Blut sein mehrfaches Volumen freier Kohlensäure enthält, dass wir diese Gasart aus dem venösen wie dem arteriellen Blute durch blosses Auspumpen herausschaffen können. In einer Flüssigkeit, welche dieses Gas gelöst enthält, kann wohl das dreifach-basische phosphorsaure Salz nicht existiren, ohne sich in das zweifach-basische Salz und in kohlensaures Natron umzuwandeln, welches nothwendig in saures kohlensaures Natron übergehen muss, da schon eine kurze Zeit hinreicht, jene Umwandlung in einer Lösung von  $3 \text{NaO PO}_5$  durch die Luft in einem Zimmer herbeizuführen.

\*) Die Asche von Bohnen giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag; es scheint also als ob in den Bohnen  $3 \text{NaO PO}_5$  enthalten sei. Zieht man jedoch die Bohnen mit Wasser aus, so erhält man mit der Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure sich löst.

Wenn daher in dem Blute nur so viel kohlen-saures Natron enthalten ist, dass der Natrongehalt halb so gross ist wie der des zweifach-basischen phosphorsauren Natrons, so muss beim Einäschern das kohlen-saure Natron verschwinden und sich  $3 \text{ NaO PO}_5$  bilden. Ist der Gehalt an kohlen-saurem Natron noch grösser, so muss sich diess Salz um so sicherer bilden, und dennoch wird das kohlen-saure Salz durch Schwefel- und Phosphorgehalt der Proteinverbindungen völlig verschwinden.

Wenn wir die kohlen-sauren Alkalien in dem Blute nachweisen oder abweisen wollen, so müssen wir daher das uneingeäscherte Blut anwenden. Liebig hat neuerlich Versuche darüber ausgeführt, welche Enderlin's Versuche bestätigen. Er ist zu dem Ergebniss gelangt, dass *keine kohlen-sauren Alkalien* in dem Blute enthalten seien und dass die alkalische Reaction von phosphorsaurem Natron herrühre \*). Dieses phosphorsaure Natron müsste, da freie Kohlensäure im Blute ist,  $2 \text{ NaO, HO PO}_5$  sein; dass aus diesem, bei einem Mangel an kohlen-saurem Natron, sich beim Einäschern  $3 \text{ NaO PO}_5$  bilden könne, lässt sich nicht wohl einsehen.

Liebig mischte 4—5 Pfund Ochsenblut mit ihrem doppelten Volumen Wasser, brachte die Masse zum Sieden, schied durch Pressung die Flüssigkeit vom Gerinsel, welche nahe das gleiche Volumen des Blutes besass und alkalisch reagirte.

Wenn das Blut alkalische Carbonate enthielt, so mussten sie in dieser Flüssigkeit gelöst sein. Diese Flüssigkeit lieferte, in einer Retorte, also bei Abschluss der Luft eingedampft, ungefähr 40 Cb.C. eines dicken, grünlich-braunen Sirups, der, wie die verdünnte Flüssigkeit, aus der er erhalten worden war, sehr stark alkalisch reagirte. Die Hälfte dieser Flüssigkeit wurde in einer graduirten Röhre mit Kohlensäure zusammengebracht und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war das dreifache Volumen von dem der Flüssigkeit verschwunden. Wenn die Fähigkeit der Flüssigkeit, ihr dreifaches Volumen Kohlensäure zu absorbiren, von ihrem Gehalte an einfach-kohlen-saurem Natron und die Absorption selbst von dem Uebergange desselben in doppelt-kohlen-saures Natron herrührte, so war vollkommen gewiss, dass die andere Hälfte der aus dem Blute erhaltenen alkalischen Flüssigkeit,

\*) Liebig's Ann. LVII. 126.

mit einer Säure zusammengebracht, wenigstens  $\frac{2}{3}$  von dem Volumen des absorbirten Gases an Kohlensäure entwickeln musste.

In einer Glocke über Quecksilber mit Salzsäure zusammengebracht, mischte sich diese damit *ohne alle Gasentwicklung*.

Hieraus ergibt sich, fährt Liebig fort, was die Analyse der Blutaschen von Enderlin bereits gelehrt hat, dass in der That das Blut des Ochsen keine nachweisbare Quantität kohlensaure Alkalien enthält. Die nähere Untersuchung ergab, dass die alkalische Reaction von phosphorsaurem Natron herrührte \*).

Diesen Versuch, aus welchem Liebig die Abwesenheit der kohlensauren Alkalien im Blute zu beweisen sucht, habe ich mit ganz demselben Erfolge wiederholt, ohne ihm dieselbe Beweiskraft beilegen zu können.

Daraus, dass Salzsäure aus einer Flüssigkeit sichtbar keine Kohlensäure entwickelt, folgt nicht, dass dieselbe keine kohlensauren Salze enthalte, da die abgeschiedene Säure in der Flüssigkeit gelöst bleiben kann, um so mehr, wenn eine Substanz darin enthalten ist, welche besondere Neigung hat, in Lösungen Kohlensäure zu absorbiren.

Folgende Versuche werden diess näher erörtern:

4,5 Grm.  $\ddot{U}$  Na wurden in 450 Cb.C. Wasser gelöst. Von der Lösung wurden 100 Cb.C. über Quecksilber mit so viel Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, dass das Carbonat vollständig zersetzt sein musste. Es entwickelten sich nach längerer Zeit und einigem Schütteln 60 Cb.C. auf 0° und 760 Mm. reducirte Kohlensäure. Diess sind etwa 118 Milligrm. Wäre die ganze Menge entwickelt worden, welche in der Flüssigkeit enthalten war (1 Grm.  $\ddot{U}$  Na), so hätten sich 415 Milligrm. entwickeln müssen.

3,5 Grm.  $\ddot{U}$  Na wurden in 550 Cb.C. Wasser gelöst. 100 Cb.C. der Lösung, auf dieselbe Weise zersetzt, entwickelten 11,5 Cb.C. Kohlensäure, bei 0° und 760 Mm. gemessen, also etwa 22 Milligrm. Die Lösung hatte 636 Milligrm. kohlensaures Natron enthalten, also 264 Milligrm. Kohlensäure. Von diesen waren  $\frac{1}{2}$  in der Auflösung geblieben und  $\frac{1}{2}$  als Gas entwichen.

---

\*) Die Untersuchung, welche Tiedemann, Gmelin und Mitscherlich 1834 bekannt gemacht haben (Poggend. Ann. XXXI. 289), führte zu dem entgegengesetzten Resultate. Das mit Essigsäure vermischte venöse und arterielle Blut entwickelte unter der Luftpumpe lebhafter und mehr Gas als das unvermischte, woraus geschlossen wurde, dass kohlensaure Salze dem Blute beigemengt seien.



Darauf wurden in 100 Cb.C. Wasser 0,318 Grm. kohlensaures Natron gelöst und über Quecksilber durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Hierbei entwickelte sich eine unmessbare Quantität von Gas, obwohl 132 Milligrm. Kohlensäure in der Flüssigkeit enthalten waren. Hierbei ist noch zu bemerken, dass das Quecksilber bei den Versuchen so stand, dass der erste Versuch bei einem Druck von 737 Mm., der zweite bei einem Druck von 640 Mm. und der dritte bei einem Druck von 600 Mm. und  $T = 10^{\circ} \text{C.}$  ausgeführt wurden.

Wenn daher in einer Flüssigkeit noch weniger kohlensaures Natron enthalten ist, wie in dem angeführten dritten Versuche, so wird man durch Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure keine Gasentwicklung wahrnehmen können.

Ist in einer Flüssigkeit neben dem kohlensauren Alkali zweifach-basisches phosphorsaures Natron enthalten ( $2 \text{NaO HO, PO}_5$ ), so wird man um so schwieriger die Gasentwicklung wahrnehmen können, da dieses Salz eine so grosse Neigung hat, Kohlensäure zu absorbiren.

Die concentrirte Lösung des Salzes von 1,046 spec. Gew. nahm bei  $12^{\circ} \text{C.}$  und 752 Mm. ungefähr ihr dreifaches Volumen Kohlensäure auf; denn 6,5 Cb.C. Lösung absorbirten 21,2 Cb.C. Kohlensäure. 100 Vol. Lösung nahmen also 326 Vol. Kohlensäure auf.

Nach diesem Resultate war zu erwarten, dass eine Beimischung von phosphorsaurem Natron zu der Lösung des kohlensauren Salzes die Gasentwicklung durch Chlorwasserstoffsäure wesentlich beeinträchtigen werde.

Es wurden 100 Cb.C. Lösung von kohlensaurem Natron, welche 0,636 Grm. Salz oder 0,264 Grm. Kohlensäure enthielten, mit 30 Cb.C. der gesättigten Lösung des phosphorsauren Natrons versetzt und sodann mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Es entwickelten sich bei einem Druck von 657 Mm. 3 Cb.C. Kohlensäure, bei  $0^{\circ}$  und 760 Mm. also nicht ganz 2,5 Cb.C., während diese Menge vorher doch 11,5 Cb.C. entwickelt hatte.

Ich glaube, dass diese Versuche hiureichend zeigen, dass aus der nicht sichtbaren Gasentwicklung aus einer Flüssigkeit also nicht mit Sicherheit auf die Abwesenheit der kohlensauren Salze geschlossen werden darf.

Die Menge Kohlensäure, welche von der Lösung des phosphorsauren Natrons aufgenommen wird, ist bedeutender als man nach Analogie der Absorptionsfähigkeit anderer Salzlösungen von gleicher Dichtigkeit erwarten sollte. De Saussure fand, dass Alaunlösung, von derselben Dichtigkeit wie die unseres Salzes 1,047, nur 70 Vol. Kohlensäure auf 100 Vol. Lösung absorbirte. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass die Verwandtschaft der Kohlensäure zu dem phosphorsauren Natron eine ganz eigenthümliche und anders auftretende sei als zu den übrigen Salzen, von denen es rein mechanisch absorbirt wird. Wird die mit Kohlensäure gesättigte Lösung bei 40° eingedampft, so entwickelt die krystallisirte Masse mit verdünnter Schwefelsäure einige Kohlensäure.

Wird eine mit Kohlensäure vollkommen gesättigte concentrirte Lösung des phosphorsauren Natrons ( $2\text{NaO}\cdot\text{HO}, \text{PO}_5$ ) unter die Luftpumpe gebracht, so findet man bei der Evacuation, wenn das Barometer bis auf 8" P. gefallen ist, kaum eine Kohlensäure-Entwicklung. Wenige Blasen steigen an den Wänden des Gefässes auf. Erst wenn das Barometer bis unter 1" gefallen ist, entweicht das Gas in grossen Blasen.

Die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen diesem Verhalten, dem des Blutes und endlich dem des doppelt-kohlensauren Natrons besteht, und die Verschiedenheit in andern Gaslösungen, kann noch deutlicher durch folgenden einfachen Versuch dargethan werden: Es wurden vier gleich grosse Gefässe, Bechergläser, unter die Campana der Luftpumpe gebracht. Sie waren gleichmässig angefüllt mit geschlagenem Blute, einer concentrirten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, von phosphorsaurem Natron und von Kochsalz. Die beiden letzten waren vollständig mit Kohlensäure gesättigt.

Die Evacuation ging ganz langsam vor sich, so dass man fortwährend den Barometerstand beobachten konnte.

Schon bei den ersten Zügen der Pumpe entweicht das Gas aus der Kochsalzlösung und bei 8" bildet diese eine stark aufkochende Flüssigkeit, während in dem Blute wie in der Lösung des phosphorsauren Natrons kaum einige Gasblasen aufsteigen. Das saure kohlensaure Natron zeigt gar keine Gas-Entwicklung. Bei stärkerer Evacuation kocht die Kochsalzlösung natürlich immer stärker, wenn sie nicht schon zu viel Gas verloren hat, durch

die längere Dauer des Versuchs. Bei 2'' fängt Blut und die phosphorsaure Lösung an, Blasen zu entwickeln, welche bei 1'' stark entweichen. Das Bicarbonat bleibt unverändert und man kann nur durch fast vollständiges Evacuiren die Kohlensäure entwickeln, also etwa mit Hülfe der Schwefelsäure unter der Campana, wie diess Rose bekanntlich ausführlich gezeigt hat.

Das phosphorsaure Natron  $2 \text{NaO HO, PO}_3$  hält also die Kohlensäure ähnlich wie das Blut und, wie auch dieses, wenigstens nicht seine ganze Menge, nicht mit der Kraft zurück wie das Bicarbonat des Natrons, aber mit bei weitem grösserer Hartnäckigkeit wie eine andere Salzlösung.

Ich änderte nun den Versuch mit der Blutflüssigkeit dahin ab, dass ich die in der Retorte eingedampfte Masse von 5 Pfund Blut nicht in eine Röhre über Quecksilber brachte, sondern in einen langhalsigen Kolben, der durch einen Kork verschlossen war, durch den ein langer Trichter und ein Gasleitungsrohr ging. Dieses reichte luftdicht in eine Woulf'sche Flasche, welche mit klar hineinflütrtem Barytwasser halb angefüllt war. Als die Flüssigkeit im Kolben zum gelinden Kochen erhitzt wurde und die Wasserdämpfe durch die Barytlösung entweichen mussten, so trübte sich diese nach einer halben Stunde nicht im geringsten. Als nun aber verdünnte Schwefelsäure durch den Trichter eingebracht und das gelinde Kochen fortgesetzt wurde, so begann sehr bald ein weisser Niederschlag sich zu bilden, welcher sich endlich in dicken Flocken zusammen absetzte und, nach Abscheidung der klaren Flüssigkeit, durch etwas Chlorwasserstoffsäure sich völlig löste, so dass die Fällung nicht durch übergerissene Schwefelsäure herbeigeführt sein konnte. Durch Ammoniak erschien der Niederschlag der salzsauren Lösung nicht wieder; er bestand also aus kohlen-saurem Baryt.

Ich habe diesen Versuch ausserdem noch dreimal wiederholt und jedesmal mit demselben Erfolge, so dass ich glaube, meine frühere Meinung, dass in dem Blute kohlen-saure Salze seien, durch diese Versuche wie aus andern, oben auseinandergesetzten Gründen beibehalten zu müssen.

## LIII.

## Mikrochemische Untersuchungen über die Beschaffenheit und die Entwicklung des Zellgewebes der Pflanzen.

Von

**P. Harting.**

Aus dieser in den *Scheikund. Onderz. III. Deel. S. 31 — 167* mitgetheilten Abhandlung führen wir hier nur die Endresultate und Schlussfolgerungen an.

1) Die Wände der jungen Zellen bestehen ganz oder grösstentheils aus Cellulose. Proteïn kommt in denselben nicht vor.

2) Schon sehr früh sind die Zellenwände mit durchbohrenden Oeffnungen versehen. Diese stehen da, wo die Form der Zelle es zulässt, in einer Spiralrichtung, welches zu der Vermuthung führt, dass das junge Zellengewebe aus einem oder mehreren verwachsenen Spiralfässen besteht.

3) In den jungen Zellen ist der innere Raum von einer eigenen Haut (*Utriculus internus*) umgeben, welche gegen die Zellenwand anliegt und damit lose zusammenhängt. Auch in vielen ältern, nicht verholzten Zellen findet man sie eben so, aber bei der Verholzung verwächst sie mit der Zellenwand und als solche trifft man sie noch in vielen Holz- und Bastzellen an, obgleich sie auch oftmals fehlt. In diesem Häutchen kommt zuweilen Proteïn vor, aber es gehört nicht zu dessen nothwendigen Bestandtheilen. Die in dem *Utriculus* der jungen Zellen enthaltenen Stoffe sind dagegen stets proteinhaltig. Die Cellulose bildet auch keinen Bestandtheil des *Utriculus*. Dieses Häutchen besteht aus einem eigenthümlichen Stoff, welcher unlöslich ist in Wasser, Alkohol, verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, Phosphorsäure, Königswasser, Brom und der concentrirten Auflösung von Chlorcalcium.

4) Die Substanz, aus welcher die Zellenkugeln bestehen, scheint mit der des *Utriculus* nahe übereinzustimmen. Auch sie enthält keine Spar von Cellulose und eben so wenig scheint Proteïn in ihr vorzukommen. Sie ist in Salpetersäure und englischer Schwefelsäure auch nach längerer Einwirkung nicht auflöslich.

5) Man kann die Stoffe, aus welchen das verdichtete Zellengewebe besteht, in zwei Hauptclassen theilen, nämlich in proteinhaltige und in nicht proteinhaltige.

6) Zu dem nicht proteinhaltigen verdichteten Zellengewebe gehören die Lagen von dickhäutigen Zellen, welche in vielen dicotyledonischen Stengeln unmittelbar unter der Epidermis vorkommen. Bei diesen scheint der incrustirende Stoff hauptsächlich aus Pektin und pektinsauren Salzen zu bestehen. Ferner gehören hierher die dickhäutigen Bastzellengefässe der *Asclepiaden* und viele dickhäutige, nicht verholzte Parenchymzellen. In allen diesen Fällen ist es wahrscheinlich, dass die mit Basen verbundene Pektinsäure und auch wohl eine Substanz (*Pektose*), die mit Pektinsäure isomerisch ist und allmählig sich in dieselbe verwandelt, den incrustirenden Stoff ausmacht. Auch bildet dieser schon einen Bestandtheil der Parenchymzellen, welche noch mit dünnen Wänden versehen sind und gewöhnlich zu den nicht incrustirten gerechnet werden. Zu dem nicht proteinhaltigen Zellengewebe gehört auch das des hornartigen Eiweisskörpers vieler Monocotyledonen. Hier ist der incrustirende Stoff eine Substanz, die isomer ist mit Pflanzenschleim ( $C_{24} H_{38} O_{19}$ ) oder mit Cellulose, aber von diesen durch ihre chemischen Eigenschaften sich unterscheidet.

7) Die Wände der wahren verholzten Zellen bestehen aus zwei Hauptlagen, welche sich durch ihr Verhalten gegen Reagentien von einander unterscheiden. Sie enthalten 4 verschiedene Stoffe, die in veränderlicher Menge zugegen sind, nämlich:

I) Cellulose, welche nur in der innersten Schicht vorkommt und in der ansehnlichsten Menge in dem Theile derselben, welcher die Oeffnung der Zelle begrenzt, angehäuft ist.

II) Ein Stoff, welcher die ursprüngliche Cellulose durchdringt, aber in der beträchtlichsten Menge nahe dem Umfange der innersten Schicht angehäuft ist.

III) Der Stoff, welcher die äusserste Lage der Wand bildet und als eine besondere Haut die ganze Zelle von aussen umgiebt und *Cuticula der verholzten Zellen* genannt wird. Wahrscheinlich kommt derselbe Stoff zu einer spätern Zeit auch in der innersten Lage vor.

IV) Protein, welches die ganze Zellenwand durchdringt.

8) Der Stoff, welcher die innerste Schicht durchdringt, unterscheidet sich von der Substanz der Cuticula dadurch, dass er in Säuren und Laugensalzen aufschwellt und in starker Schwefelsäure auflöslich ist. Man hat Grund zur Vermuthung, dass derselbe aus mit Basen verbundener Pektinsäure oder Pektose bestehe.

Die Cuticula erkennt man hauptsächlich daran, dass sie von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird und sich auch gegen andere Reagentien verhält wie die Cuticula der Epidermiszellen und wie der Stoff, welcher die Hauptmasse der Korkzellen ausmacht.

9) Während der Zeit, in welcher die Zelle an Umfang noch zunimmt, und auch noch etwas nachher, wird die Zellenwand nicht durch inwendige Anlegung von neuen Lagen verdickt und stärker gemacht, sondern durch Stoffe, welche aus dem Innern der Zelle nach aussen dringen und sich theils an der äussern Oberfläche als Cuticula absetzen, theils sich in der ursprünglichen Cellulose auf die Art vertheilen, dass die Zellenhohlraum anfangs durchaus nicht verkleinert wird, sondern im Gegentheil in demselben Verhältniss als die der andern sich nicht verholzenden Zellen zunimmt.

10) In einer spätern Lebensperiode, aber immer einige Zeit nachdem die Zellen aufgehört haben, sich zu vergrössern, das ist nachdem der Pflanzentheil (in dem Stengel das *Internodium*), in welchem sie sich befinden, seine völlige Grösse erreicht hat, nimmt die Verdickung, wenn dieselbe anhält, eine nach innen gekehrte Richtung, so dass die Zellenhöhlungen jetzt allmählig enger werden.

11) Die Pünctchen und Punctcanäle der verholzten Zellen sind nichts Anderes als eine spätere Entwicklungsperiode der früheren Poren (2). Man kann drei Formen unterscheiden, deren Entstehen die Folge ist einer gleichmässigen oder ungleichmässigen Entwicklung der verschiedenen Lagen, welche die Zellenwand zusammensetzen.

a) Wenn die Abscheidung und das Wachstum der Cuticula vollkommen gleichen Schritt hält mit dem Wachstum der innersten Lagen, dann bleiben die Poren offen, und es entsteht ein gemeinschaftlicher Canal für die beiden an einander grenzenden Zellen.

b) Wenn in einer gewissen Lebenszeit der Zelle mehr Cuticulasubstanz abgeschieden wird, als nöthig ist, um die Cuticula eben so schnell wachsen zu lassen als die innere Lage, dann breitet sich die Cuticulasubstanz über die Oeffnung aus und der Punctcanal ist durch eine Zwischenhaut in zwei Theile getheilt.

c) Wächst der innere Theil der Zellenwand schneller als die Cuticula, dann kann diese so rasch nicht folgen und es bildet sich auf diese Art in derselben eine Höhlung.

Der Sitzplatz der eigentlichen Punctcanäle ist also immer die innerste, mit Säuren aufschwellende Lage; derjenige der Puncthöhlen ist die Cuticula.

12) In sehr jungen *Spiralgefässen* besteht sowohl die Wand, als der Spiraldraht aus Cellulose. Später, doch schon zu einer Zeit, in der die Wände der Holzzellen noch nicht incrustirt sind, dringen dieselben incrustirenden proteinhaltigen Stoffe, welche zur Verdichtung der Wand der sich verholzenden Zellen dienen, auch in die Spiraldrähte und in die aus denselben gebildeten Ring- und Netzgefässe hinein. Die chemische Zusammensetzung des Holzes und der Spiralen ist deswegen vollkommen dieselbe. Die Verholzung der Wände der Spiral-, Ring- und Netzgefässe geschieht erst gleichzeitig mit derjenigen der sie umschliessenden Holzzellen.

13) Die Zunahme der Spiralen, Ringe u. s. w. an Dicke geschieht mittelst der Säfte, welche aus den Nachbarzellen die Gefässwand durchdringen. Diese Verdickung kann nicht in Folge innerer Anfügung bewerkstelligt werden, da in den Gefässen während der Periode ihrer Entwicklung nur Luft enthalten ist.

14) Die Wand der punctirten und gestreiften Gefässe besteht völlig aus denselben Substanzen wie die Spiralen. Ihre Entwicklung ist auch dieselbe, nämlich sie wachsen in Folge der Säfte, welche aus den Holzzellen in die Gefässwand hineindringen. Von den verschiedenen Formen von Puncten, die in den Holzzellen vorkommen, trifft man hier nur die ganz offen gebliebenen Poren und die Puncthöhlungen an.

15) Die Wand der Saftgefässe (*Vasa laticis*) besteht ganz oder grossentheils aus Cellulose. Bei denen, welche dicke Wände haben, ist die Cellulose durchdrungen mit einem nicht proteinhaltigen Stoff, vermuthlich mit Pektinsäure oder Pektose. An der Aussenseite befindet sich ein äusserst dünnes Häutchen, das

sich gegen Reagentien eben so wie die Cuticula der Holzzellen verhält. Die Verdickung der Wand der Saftgefäße geschieht auch von innen nach aussen.

16) Die Cuticula der Epidermiszellen bekleidet alle freien Oberflächen der Pflanze. Sie ist nicht die ursprüngliche Haut der Aussenwand der Epidermiszellen, sondern besteht aus einer Substanz, welche aus dem Innern der Zelle nach deren Oberfläche hin ausgeschwitzt wird. Diese Ausschwitzung findet gewöhnlich nur an der Aussenwand der Epidermiszelle statt, zuweilen jedoch auch an den übrigen Wänden, gleichwie bei den sich verholzenden Zellen. Wenn nur die Aussenwand von der Cuticula bekleidet ist, so lässt sich diese mittelst Schwefelsäure als eine zusammenhängende Haut abscheiden. Die hierdurch frei werdende wahre ursprüngliche Wand der Epidermiszellen besteht aus denselben Stoffen wie alle dünnwandigen Zellen im Allgemeinen. Die Epidermiscuticula verhält sich gegen Reagentien ganz auf dieselbe Weise wie die der sich verholzenden Zellen.

17) Die Wände der Korkzellen verhalten sich gegen Reagentien eben so wie die Cuticula. Man hat viel Grund, die Hauptmasse, aus welcher die Korkzellen bestehen, und die, welche die Cuticula der Epidermiszellen sowohl wie der verholzten Zellen bildet, für identisch zu halten. Wahrscheinlich ist dasselbe auch mit dem Stoff der Fall, welcher die äusserste Haut der Pollenkörner ausmacht.

---

### *Nachschrift.*

Hr. Harting wird es mir gewiss zu gute halten, wenn ich auch öffentlich, wie ich es mündlich gethan habe, bei der Behauptung bleibe, dass im Holze weder Pektinsäure noch Pektose als Hauptbestandtheil vorkommt, und dass die Cuticula der Pflanzen vom Korke wesentlich verschieden ist. Ich habe über diese Punkte mit meinem Amtsgenossen mich nicht vergleichen können und werde später die Versuche mittheilen, welche ich in dieser Hinsicht angestellt habe.

G. J. Mulder.

---



## LIV.

## Ueber Pflanzenschleim.

Von

**G. J. Mulder.**

(Scheidkund. Onderzoek. III. Deel. S. 17—30.)

In den Annalen der Chemie und Pharmacie, Juli 1844, S. 29, findet sich eine vortreffliche Untersuchung des Hrn. Dr. C. Schmidt über Pflanzenschleim, also über einen Gegenstand, den ich bereits früher (*Natuur- en Scheik. Archief*, 1837, und *Bulletin*, 1838, S. 35) bearbeitet habe; Hr. Schmidt jedoch hat seine Untersuchungen viel weiter ausgedehnt und auch eine bessere Methode, die Substanzen möglichst rein darzustellen, angewandt.

Es musste mir beim Lesen der Abhandlung sogleich auffallen, dass, während der Kohlenstoffgehalt vollkommen gleich war, Hr. Schmidt 1 Proc. Wasserstoff mehr gefunden hat als ich; woher es kommt, dass er den Pflanzenschleim an die Amylum-Gruppe anreicht, während ich ihn zu der Pektinsäure stellte. Hr. Schmidt hat jedoch in meinen analytischen Resultaten, als solchen, keinen Fehler gefunden; der Unterschied zwischen seinen und meinen Analysen muss also darin seinen Grund haben, dass ich das Bleisalz zur Analyse angewandt habe, während er freien Pflanzenschleim gebrauchte. Hr. Schmidt hat ferner, *wenn er sich meiner Methode bediente, auch dieselben Resultate wie ich erhalten*. Wir werden sogleich sehen, ob wir, *wenn wir seiner Methode folgen, auch dieselben Resultate wie er bekommen*.

Ich stellte den Pflanzenschleim dar, indem ich die Pflanzentheile mit kaltem und mit kochendem Wasser auszog und die Flüssigkeit mit basisch-essigsäurem Bleioxyd präcipitirte; diess Präcipitat unterwarf ich der Analyse. Indessen ist das Bleisalz keine bestimmte und reine Verbindung von Schleim und Bleioxyd, und Hr. Schmidt hat sehr wohl daran gethan, diesen Weg nicht einzuschlagen; denn wenn es auch nicht eben zu befürchten ist, wie Hr. Schmidt meint, dass man Aepfelsäure mit analysiren werde (a. a. O. S. 47), da das äpfelsaure Bleioxyd in kaltem Wasser freilich schwer löslich, aber doch nicht unlöslich ist und ich das Bleisalz niemals analysirte, ohne es so lange ausgewaschen zu haben, bis mit Schwefelwasserstoff keine Reaction sich mehr zeigte, —

so ist man doch keineswegs sicher, eine reine Verbindung von Pflanzenschleim und Bleioxyd bekommen zu haben. Es ist deswegen die von Schmidt angewandte Methode wesentlich besser als die meinige; er bereitet nämlich eine Auflösung von Schleim in kaltem Wasser, schlägt diese mit Alkohol nieder, indem er zugleich eine verdünnte Säure zusetzt, um die unlöslichen Salze auszuziehen; der ausgepresste Schleim wird wieder in Wasser aufgelöst, auf's Neue durch Salzsäure und Alkohol niedergeschlagen, mit Alkohol ausgewaschen und in dünnen Schichten auf Glas getrocknet; eine Methode, die, wie ich glaube, keine Verbesserung mehr erleiden kann und die auch ich angewandt habe, um seine Versuche zu wiederholen.

Zwei Bemerkungen erlaube ich mir hier zu machen. Das Trocknen der Substanzen auf Glas in dünnen Schichten scheint mir überflüssig zu sein. Der Schleim ist nach der Digestion mit Alkohol fein pulverförmig. Deswegen gerade halte ich diese Methode für sehr anwendbar. Aber es geht auch aus dieser Reinigungsweise hervor, dass der so behandelte Schleim von Eiweiss und andern Beimengungen noch nicht völlig befreit ist. Daher kommt es, dass die Eigenschaften der so gereinigten verschiedenen Schleimarten wie auch deren procentische Zusammensetzung einigermaassen verschieden sind. Reiner Schleim ist es dann noch nicht.

Die Bleiverbindungen haben mir sehr abweichende Mengen an Basis und Schleim geliefert, nämlich:

|          | I.       | II.        | III.     | IV.      | V.     | VI.       |
|----------|----------|------------|----------|----------|--------|-----------|
|          | Quitten. | Leinsamen. | Althaea. | Symphyt. | Salep. | Traganth. |
| Schleim  | 42,17    | 40,23      | 42,6     | 36,98    | 44,49  | 39,6      |
| Bleioxyd | 57,83    | 59,77      | 57,4     | 63,02    | 55,51  | 60,4.     |

Die von Hrn. Schmidt ausgeführten Analysen stimmen alle wunderbar gut überein und doch sind die Substanzen nicht alle bei derselben Temperatur getrocknet worden. Die eine trocknete er bei 100°, die andere bei 105—110°, oder bei 120° (S. 46, 57, 51, 54); die meisten bei 105—110°. Es ist bekannt, dass Stoffe wie Pektinsäure und Pflanzenschleim sehr schwierig zu trocknen sind. Auch hat Hr. Schmidt selbst angeführt, dass die von ihm untersuchten Stoffe bei 100 und 120° nicht immer völlig trocken waren. Er bestimmte auch die Menge des in höherer Temperatur ausgetriebenen Wassers und fand, dass

der bei 110° getrocknete Tragantenschleim wie auch der Flohsamenschleim bei einer Temperatur von 175° noch 5,22 bis 5,81 Proc. und der bei 100° getrocknete Quittenschleim bei 175° noch 4,96 Proc. Wasser verliere. Da nun Hr. Schmidt seine Analyse mit Stoffen angestellt hat, die bei einer Temperatur von 100—120° getrocknet worden waren, und immer 6,1 bis 6,3 Proc. Wasserstoff fand, so muss der Schleim zwischen 100 und 120° nichts an Gewicht verlieren. Wir werden diess sogleich näher untersuchen.

Der nach der angegebenen Methode bereitete Schleim wurde viele Stunden hindurch im Wasserbade getrocknet, gewogen, sodann in einem trocknen Luftstrome bei der angegebenen Temperatur jedesmal  $\frac{1}{2}$  Stunde lang getrocknet und diess so oft wiederholt, bis die Substanz nicht mehr an Gewicht verlor und sie endlich analysirt werden konnte.

|  |      | Quittenschleim.  |
|--|------|--|
| Im Wasserbade getrocknet                 |      | 0,955  |
| Verlust in einem trocknen Luftstrome bei |      |  |
|  | 100° | 0,005  |
|  | 120° | 0,004  |
|  | id.  | 0,000  |
|  | id.  | 0,000  |
|  | 130° | 0,000  |
|  | 140° | 0,001, der Schleim färbte sich ein wenig.  |
|  | 150° | 0,001  |
|  | id.  | 0,000  |
|  | 160° | 0,007, stärker gefärbt, blaues Lakmuspapier wurde roth.  |
|  | 170° | 0,003 sehr braun; blaues Lakmuspapier wurde sehr roth und der Stoff war jetzt zur Analyse unpassend. |

Wenn man diese Zahlen betrachtet, so sieht man, dass die Substanz bei 120°, nachdem sie in einem trocknen Luftstrome

getrocknet worden ist, sehr gut analysirt werden kann. Bei 100° in einem solchen Strome getrocknet, verlieren 0,955 — 0,005 = 0,950 zwischen 100 und 150° (die höchste Temperatur, bis zu welcher der Stoff erhitzt werden kann) nur 0,006 oder 100 Th. Schleim 0,63 Proc. Bringen wir Alles in Rechnung, auch das, welches die Substanz bei 160 und 170° verlor — welches indessen kein Wasser mehr ist — so haben wir für 0,950 nur 0,016 oder 1,67 Proc., während Hr. Schmidt zwischen 100 und 175° 4,96 Proc. gefunden hat.

|   | Leinsamen-<br>schleim. |  |
|---|------------------------|--|
| Im Wasserbade getrocknet                      | 1,573                  |  |
| Verlust in einem trocken<br>en Luftstrome bei |                        |  |
| 100°  | 0,012                  |  |
| id.   | 0,005                  |  |
| id.   | 0,003                  |  |
| 110°  | 0,003                  |  |
| 120°  | 0,003                  |  |
| id.   | 0,001                  |  |
| 130°  | 0,000                  |  |
| 140°  | 0,003                  |  |
| id.   | 0,000                  |  |
| 150°  | 0,002                  |  |
| 160°  | 0,005                  | Lakmuspapier zeigte<br>eine Spur von Säure an. |
| 165°  | 0,006                  | Lakmuspapier röthete<br>sich stark.            |
| id.   | 0,005                  | der Stoff war grau ge-<br>worden.              |
| 170°  |                        | etwas sublimirt; der<br>Stoff graubraun.       |

Der bei 100° im Luftstrome getrocknete Schleim, oder 1,573 — 0,012 = 1,561 verloren also, bis zu 150° erhitzt, 0,020 oder 1,28 Proc., und wenn wir die ganze Menge des Verlustes bis zu 170° nehmen, haben wir: 1,561 gaben 0,036 oder 2,31 Proc. Hr. Schmidt fand bei dem Flohsamenschleime zwischen 110° und 175° einen Verlust von 5,8 Proc.

|   |      | Traganthschleim.                               |
|---|------|--|
| Im Wasserbade getrocknet                      |      | 0,819  |
| Verlust in einem trocken<br>en Luftstrome bei | 100° | 0,005  |
|   | id.  | 0,002  |
|   | id.  | 0,004  |
|   | id.  | 0,000  |
|   | 120° | 0,007  |
|   | id.  | 0,000  |
|   | 130° | 0,002, der Stoff wurde gelblich.               |
|   | id.  | 0,000  |
|   | 140° | 0,005, gelber.                                 |
|   | id.  | 0,000  |
|   | 150° | 0,005, gelbbraun; Lakmuspapier wurde geröthet. |

Bei 100° in einem Luftstrome getrocknet, oder 0,819 — 0,011 = 0,808 verloren bis 140° noch 0,014 oder 1,73 Procent. Darüber erhitzt, fing der Stoff an sich zu zersetzen und war nicht mehr zur Analyse geeignet. Hr. Schmidt erhielt zwischen 110 und 170° einen Verlust von 5,22 Proc.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass Hr. Schmidt seine Substanzen nicht hinlänglich getrocknet habe; denn wären sie wirklich bei 110° trocken gewesen, so hätten sie, selbst wenn man die Menge der bei 170—175° entwickelten brandigen Stoffe mit in Rechnung bringt, unmöglich zwischen 110 und 175° einen so grossen Verlust erleiden können. Aus diesem Grunde sind die Resultate der von Hrn. Schmidt ausgeführten Analysen durch meine wiederholten Versuche nicht bestätigt worden.

I. Traganthschleim, bei 130° getrocknet:

0,5985 gaben 0,004 Asche oder 0,6 Proc.

0,616 oder 0,612 aschenfreie Substanz gaben 1,018 CO<sub>2</sub> und 0,323 Aq.

II. Traganthschleim, bei 140° getrocknet:

0,784 gaben 0,005 Asche oder 0,6 Proc.

0,743 oder 0,738 aschenfreie Substanz gaben 1,224 CO<sub>2</sub> und 0,388 Aq.

|   | I.    | II.   | Schmidt bei 110°. |        |
|---|-------|-------|-------------------|--------|
| C | 45,99 | 45,86 | 45,33             | 45,10  |
| H | 5,86  | 5,84  | 6,16              | 6,27   |
| O | 48,15 | 48,30 | 48,51             | 48,63. |

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass die Formel des Pflanzenschleims weder  $C_{24}H_{32}O_{20}$ , wie ich früher angegeben habe, noch  $C_{24}H_{40}O_{20}$  ist, wie Hr. Schmidt behauptet, sondern  $C_{24}H_{38}O_{19}$  ( $C = 76,437$ ).

|     | At. | Berechnet. |
|-----|-----|------------|
| C = | 24  | 46,14      |
| H = | 38  | 5,98       |
| O = | 19  | 47,88.     |

I. Quittenschleim, bei 130° getrocknet:

0,357 gaben 0,0085 Asche.

0,645 oder 0,630 aschenfreie Substanz gaben 1,058 CO<sub>2</sub> und 0,351 Aq.

II. Quittenschleim, bei 150° getrocknet:

0,4655 gaben 0,0095 Asche.

0,655 oder 0,642 aschenfreie Substanz gaben 1,072 CO<sub>2</sub> und 0,348 Aq.

|   | I.    | II.   | Schmidt bei 100°. |        |
|---|-------|-------|-------------------|--------|
| C | 46,44 | 46,20 | 45,04             | 45,30  |
| H | 6,18  | 6,03  | 6,15              | 6,22   |
| O | 47,38 | 47,77 | 48,81             | 48,48. |

Der Quittenschleim drückt am besten die Zusammensetzung aus, welche die Formel angiebt. Die folgenden Zahlen nähern sich den beim Traganthschleim gefundenen.

Leinsamenschleim, bei 150° getrocknet:

0,377 gaben 0,016 Asche.

0,588 oder 0,563 reiner Schleim gaben 0,933 CO<sub>2</sub> und 0,300 Aq.

|   | Schmidt bei 110°. |       |        |
|---|-------------------|-------|--------|
| C | 45,82             | 44,77 | 44,97  |
| H | 5,92              | 6,21  | 6,26   |
| O | 48,26             | 49,02 | 48,77. |

Es sind also im Traganth- und Leinsamenschleim noch Beimengungen enthalten, wodurch eine bemerkbare Abweichung

in der Zusammensetzung hervorgebracht wird. Ueber die wahre Zusammensetzung des Schleims kann man jedoch nicht mehr in Zweifel sein.

Aus dem Angeführten folgt:

1) Dass die Pflanzenschleimarten wirklich zu den Körpern gehören, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wie sie Wasser bilden, enthalten. Hr. Schmidt hat ausserdem bewiesen, dass man sie durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker verwandeln könne, und er hat dadurch der Wissenschaft einen wesentlichen Dienst geleistet.

2) Dass sie mit Gummi eben so wenig als mit Amylum zu verwechseln sind, sowohl ihrer sie unterscheidenden Eigenschaften wie ihrer Zusammensetzung wegen.

3) Dass die wahre Zusammensetzung von gut getrocknetem Schleim nicht  $C_{12} H_{16} O_{10}$ , nicht  $C_{12} H_{20} O_{10}$ , auch nicht  $C_{12} H_{18} O_9$  ist, sondern  $C_{24} H_{38} O_{19}$ ; dass er nicht mehr Wasser, ohne zersetzt zu werden, verlieren kann.

Hr. Schmidt findet es ungereimt, Körper, die ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach verschieden sind, mit verschiedenen Namen zu bezeichnen, wenn sie bloß Kohlenhydrate sind. Dann werden wohl auch die Namen der Essigsäure und der Milchsäure überflüssig sein? Mir scheint, wenn es 100 Kohlenhydrate gäbe, dass wir gerade 100 Namen zu ihrer Bezeichnung bedürften. Aber giebt es wohl so viele Kohlenhydrate? Sind die Körper, welche C und  $H_2O$  enthalten, wirklich Kohlenhydrate? Hr. Schmidt ist zu erfahren und zu vorurtheilsfrei, um solche Dinge als ausgemacht zu betrachten.

## LV.

## Versuche über Düngung.

Vom

Fürsten zu *Salm-Horstmar*.

In der neueren Zeit ist gestritten worden über die Frage:  
 „Können die Pflanzen ihre organischen Bestandtheile allein  
 aus der Luft und dem Regen ziehen, wenn der Boden nur  
 die nöthigen anorganischen Bestandtheile enthält?“

Um die Natur auf diese Frage antworten zu lassen, wurden  
 folgende Versuche angestellt.

1) Ein kleiner Flugsanddistrict, der gegen Wind geschützt lag, zeigte die auffallende Erscheinung, dass die in denselben gepflanzten Kiefern und Birken durchaus nicht wachsen wollten, während sie in den diesen District unmittelbar umgebenden Flugsandflächen recht guten Wuchs hatten. Von dem unfruchtbaren Flugsanddistrict wurden einige Quadratruthen mit frischer Buchenasche, zehn Pfund auf die Quadratruthe, bestreut und dieselbe flach untergeschaufelt; aber die Kiefern und Birken wuchsen dadurch nicht besser.

2) Von demselben unfruchtbaren Flugsand (der kaum eine Spur von organischen Bestandtheilen enthielt, denn beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen erschien keine schwärzliche Färbung, sondern nur ein kaum sichtbarer grauer Stich) wurde ein Blumentopf gefüllt, mit 2 Loth geglühter Buchenasche oberflächlich gemengt, mit einigen Körnern von Buchweizen, Hafer, Klee- und Gras-Samen besäet und mit Regenwasser begossen. Die Körner gingen gut auf, die Pflanzen erlangten aber vom 20. Mai bis zum 22. Juni nur die Höhe von 1 bis 3 Zoll. Am 22. Juni wurden diese Pflänzchen mit 2 Tropfen einer starken Lösung von salpetersaurem Ammoniak, mit  $\frac{1}{4}$  Schoppen Wasser verdünnt, begossen. Der Erfolg dieser Zugabe war auffallend, die Pflanzen färbten sich in wenigen Tagen mit kräftigem Dunkelgrün und wuchsen wie von einem neuen Lebensgeist erfüllt. Der Buchweizen wuchs sehr üppig und blühte reichlich, die anderen Pflanzen weit überragend, Klee und Gras blieben am meisten zurück und der Hafer setzte nur 2 Körner an.



Diese Versuche sprechen deutlich aus, dass ausser den anorganischen Bestandtheilen dieser Pflanzen auch Stickstoffverbindungen in dem Boden sein müssen zu einem Gedeihen dieser Pflanzen, und es scheint die oben gestellte Frage, in Hinsicht des Stickstoffes wenigstens, auch für die Kiefern und Birken von der Natur mit Nein beantwortet zu sein.

Wird schwarzer Heidesandboden, der sich noch in seinem uncultivirten Urzustand befindet, mit *Erica vulgaris* bedeckt ist, nach Entfernung des Heidekrautes ohne Umbruch, mit der gehörigen Menge Buchenasche bestreut und rother Klee und Gras darauf gesäet, so wächst der Klee schon im ersten Jahr sehr gut, wenn der Boden eine feuchte Lage hat, Gras aber im 1. Jahr nicht. Um zu erfahren, ob die in Wasser löslichen oder die in Wasser unauflöslichen Bestandtheile der Asche, oder ob alle Bestandtheile der Asche zusammen die gute Vegetation des Klees in dieser sauren Heideerde bedingten, wurden 3 Versuche angestellt:

- 1) eine Fläche dieses Bodens mit frischer Buchenasche bestreut,
- 2) eine gleiche Fläche mit demselben Quantum Asche bestreut, nachdem dieselbe mit Wasser ausgelaugt war,
- 3) eine gleiche Fläche mit der sub 2) erhaltenen Aschenlauge begossen.

Klee und Gras wurden auf diese 3 Proben gesäet. Der Klee wuchs schon im ersten Jahr auf Probe 1) sehr gut, auf Probe 2) sehr mittelmässig und auf Probe 3) gar nicht. Das Gras wuchs auf Probe 1) im ersten Jahr sehr dürrtig, aber im 2. und 3. Jahr gut, auf den anderen Proben im 1. und 2. Jahr schlecht.

Ein gleichzeitiger Versuch mit Knochenmehldüngung auf diesem Boden gab das auffallende Resultat, dass der Klee gar nicht darauf wachsen wollte, sondern nach dem Aufgehen wieder verschwand, während dagegen hier das gesäete Gras schon im ersten Jahr gut wuchs.

Der Grund dieser Resultate auf saurem Heideboden möchte wohl darin liegen, dass der Stickstoff des Knochenmehls dem Grase schon im 1. Jahr gab, was ihm die Asche bei obigen Versuchen nicht geben konnte. Ferner bestätigen diese Resultate,

die Assimilirung des Stickstoffes der Luft durch den Klee, dass dem Grase diese Eigenschaft fehlt, so wie auch dass der Heideboden, mit Asche versehen, den für das Gras nöthigen Stickstoff erst nach einem Jahr aufgenommen hat.

---

LVI.

Einwirkung des Chlors auf den Oxaläther und auf  
das essigsäure Methyloxyd.

Von

*S. Cloez.*

*(Journal de Pharm. et de Chimie, III. Série, Janv. 1846.)*

Eine vorläufige Prüfung des Chloressigäthers, welchen ich bei der Darstellung des Chloracetamids erhielt, zeigte mir, dass diese Flüssigkeit andere und von denen, welche Leblanc dafür angegeben hat, abweichende Eigenschaften habe. Ich kann die Ursache dieser Verschiedenheit nicht mit Sicherheit angeben, sie liegt vielleicht in der Verschiedenheit der Behandlungsweisen.

Die Bemerkung, welche ich machte, als ich die Flüssigkeit in einem trocknen Strome von Kohlensäure destillirte, um sie von überschüssigem Chlor und von Salzsäure zu befreien, dass der Siedepunct allmählig von 105° bis auf 280° stieg, führte mich auf die Annahme, dass die Flüssigkeit noch ein Gemenge sei. Um dieses auszumitteln, wurde die Flüssigkeit von Neuem destillirt und der Zutritt der Feuchtigkeit dabei sehr sorgfältig abgehalten. Die Hälfte der Flüssigkeit, welche zwischen 105° und 120° überdestillirte, wurde hinweggenommen und die Destillation fortgesetzt, bis die Temperatur auf 180° gestiegen war, worauf auch diese Quantität entfernt wurde; der Rest, welcher bei einer Temperatur von 180° bis 270° destillirte, wurde gleichfalls für sich gesammelt. Alle diese Destillate wurden nur für sich analysirt, und es ergab sich, dass in dem Maasse, als die Destillate bei höherer Temperatur erhalten waren, der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zunahm, während die Quantität des Chlors sich verminderte. Aus meinen Versuchen geht ferner hervor, dass das

am meisten gechlorte Product nicht mehr die Condensation des Essigäthers beibehält, es findet bei demselben eine Spaltung statt und es bildet sich Chloraldehyd. Dieses Resultat hat übrigens nichts Ungewöhnliches, es ist ganz und gar demjenigen gleich, welches Hr. Ch enault beim Chlormethyloxyd erhielt.

Diejenigen Flüssigkeiten, welche bei einer höheren Temperatur als 120° destillirt waren, können als Gemenge von Chloraldehyd mit einer geringen Quantität Chloressigäther zu 7 Aeq. Chlor betrachtet werden.

Um allen Zweifel über die Natur des flüchtigsten dieser Producte zu entfernen, wurde die Dichtigkeit des Dampfes bestimmt. Die Zahl, welche ich erhielt, ist nicht genau dieselbe, welche die Rechnung erfordert, aber sie nähert sich derselben sehr. Diese Abweichung ist durch die Schwierigkeit, diese Flüssigkeiten vor theilweiser Veränderung zu schützen, bedingt.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate :

|  |            |
|--|------------|
| Temperatur der Luft                            | 17,5°      |
| Temperatur des Dampfes                         | 210,0°     |
| Ueberschuss des Gewichtes des Dampfes          | 0,900      |
| Inhalt des Ballons                             | 197 Cb. C. |
| Barometerstand                                 | 0,761 Mm.  |
| Luftrückstand                                  | 2 Cb. C.   |
| Hieraus erhält man die Dichtigkeit des Dampfes | = 7,52.    |

Die Rechnung erfordert :

|             | Vol. |         |
|-------------|------|---------|
| Kohlenstoff | 4    | 3,368   |
| Chlor       | 8    | 19,522  |
| Sauerstoff  | 2    | 2,210   |
|             |      | <hr/>   |
|             |      | 25,100, |

woraus sich die Dichtigkeit = 6,28 ergibt.

Ausserdem hatte die untersuchte Flüssigkeit alle Eigenschaften des Chloraldehyds; der Luft ausgesetzt, verbreitet sie weisse Dämpfe von einem erstickenden Geruche. Feuchtigkeit zersetzte sie und es bildeten sich schöne Krystalle von Chloressigsäure; mit Ammoniak in Berührung gebracht, bildete sie sogleich Chloracetamid.

*Chloressigsures Chlormethyloxyd.*

Die Einwirkung des Chlors auf das essigsäure Methyloxyd war in mehr als einer Hinsicht interessant. Dieser Körper hat mit dem ameisensauren Aether gleiche Zusammensetzung und sehr ähnliche physische Eigenschaften, während beide in ihrem chemischen Verhalten von einander abweichen.

Ihre Zersetzung durch Alkali unterscheidet beide zur Genüge; ich wollte prüfen, ob diese verschiedenen chemischen Eigenschaften sich auch in den abgeleiteten Körpern wiederfänden.

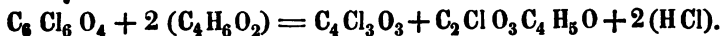
Das chlorameisensaure Chloräthyloxyd hat eine constante Zusammensetzung und ausgezeichnete Reactionen. Ich suchte das analoge Product aus essigsäurem Methyloxyd abzuleiten. Ich erhielt eine Chlorverbindung, welche genau dieselbe Zusammensetzung als das chlorameisensaure Chloräthyloxyd und sogar auch dessen physische und chemische Eigenschaften besass. So hatte es seinen Siedepunct bei 200°. Lässt man den Dampf desselben durch ein rothglühendes Rohr streichen, so wie es Malaguti bei verschiedenen Chlorätherarten that, so erhält man Chloraldehyd und Chloroxycarbonsäure; das spec. Gewicht des erhaltenen Aethers ist ferner bei 18° = 1,691, er zersetzt sich durch hinzutretende Feuchtigkeit in Chloressigsäure, Salzsäure und Kohlensäure. Mit Alkalien behandelt, giebt er Chlormetall, chloressigsäures Salz und kohlensaures Salz; mit Ammoniak unmittelbar Chloracetamid, wobei Kohlensäure und Salzsäure aus der Verbindung an das Ammoniak treten. Mit Weingeist in Berührung gebracht, zersetzt er sich eben so wie das chlorameisensaure Chloräthyloxyd, es bildet sich dabei Salzsäure, Chloressigäther und chlorameisensaurer Aether, den man unpassender Weise Chloroxycarbonäther genannt hat. Diese Reaction findet auf folgende Weise statt:

Chlorameisensaures

Chloräthyl-  
oxyd.

Alkohol.

Chloressig- Chlorameisen-  
äther. äther.



Eben so verhält sich dieser Aether zu Holzgeist.

Obige Bemerkung über jene Zersetzungsweise macht es wahrscheinlich, dass die Anwendung des chlorameisensauren Chloräthyloxyds ein leichteres Mittel zur Darstellung der Aetherver-

bindungen des Methyls und des Aethyls mit der Chlorameisensäure darbietet als die mit Hilfe der Chloroxycarbonsäure. Es würde zum Zwecke führen, wenn man jene mit Weingeist oder mit Holzgeist behandelte. Bei Anwendung von Weingeist würde folgende Reaction stattfinden:

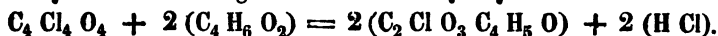
Chlorameisensäures

Chloräthyl-oxyd.

Weingeist.

Chlorameisensäures

Aethyloxyd.



Die auf obige Weise dargestellten Aetherverbindungen des Methyloxyds oder Aethyloxyds mit der Chloressigsäure und der Chlorameisensäure erhält man mit einander gemengt.

Es würde grosse Schwierigkeiten haben, sie zu trennen; allein man kann sie leicht aus ihren Zersetzungsproducten mit Ammoniak erkennen. Man erhält damit nämlich Urethan, Urethylan und Chloracetamid. Diese Darstellungsweise der beiden ersteren verdient bemerkt zu werden.

Ohne zu Hypothesen seine Zuflucht zu nehmen und indem man sich nur auf Thatsachen zu stützen braucht, findet man, dass das Endresultat der Einwirkung des Chlors auf essigsäures Methyloxyd und auf ameisensäures Aethyloxyd identisch ist.

Wenn dieses aber, wie ich annehme, in der That der Fall ist, so sind die Folgerungen, welche sich theoretisch daran knüpfen, von Interesse, in Bezug nämlich auf die fragliche Existenz der chemischen Typen und deren Wiederkehr in den durch Substitution daraus abgeleiteten Körpern.

Welche Ansicht man auch von den Aethern haben mag, bei Voraussetzung der Typen müssen die durch Chlor abgeleiteten Verbindungen dieselbe Molecülärconstitution haben als der ursprüngliche Aether. Das chlorameisensäure Chloräthyl-oxyd müsste mithin stets eine von dem chloressigsäuren Chlormethyloxyd verschiedene Molecülärconstitution haben, und, wenn der Typus sich erhielt, so müssten beide Flüssigkeiten verschiedene Reactionen zeigen, wovon wir aber das Gegentheil fanden.

Die Natur des endlichen Resultates der Einwirkung des Chlors auf den essigsäuren Aether ist gleichfalls, nach meinen Beobachtungen, der Annahme des fortbestehenden Typus zuwider.

Es ist klar, dass das Chloraldehyd  $C_4 Cl_4 O_2$ , auf obige Weise erhalten, nicht die Moleculärconstitution der essigsäuren Verbindungen haben kann.

Andrerseits ist die Bildung des Chloracetamids mit Hülfe des chlorameisensauren Aethyloxyds allerdings kein günstiges Verhalten dieser Verbindung für oben erwähnte Ansicht. Diese Thatsache, welche an und für sich keine Bedeutung haben würde, hat mit den übrigen verbunden immerhin ein nicht unbedeutendes Gewicht.

Die Identität der Producte zweier isomerer Körper, welche eine verschiedene Constitution haben, hat weiter nichts Auffallendes, es sind Fälle der Art genug bekannt; die Arbeit *Regnault's* über die Chloräther lieferte sehr merkwürdige Beispiele dafür.

Das Oel des ölbildenden Gases  $C_4 H_3 Cl H Cl$  ist mit dem Aether folgender Zusammensetzung:  $C_4 H_4 Cl_2$  isomer, gegen Kalk aber zeigen beide ein verschiedenes Verhalten, und dessenungeachtet ist das endliche Product der Einwirkung des Chlors auf beide Körper dasselbe, der Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_3$ .

Aus allen diesen Thatsachen muss man schliessen, dass die Annahme der chemischen Typen nur als Hypothese anzunehmen sei, und dass sie nicht im Sinne einiger jüngerer Chemiker als eine allgemein begründete Theorie betrachtet werden darf.

---

## LVII.

### Untersuchung der Verbindungen der Borsäure und der Kieselsäure mit den Aethern.

Von

**Ebelmen.**

(*Ann. de Chimie et de Physique, III. Série, Tom. XVI.*)

In der nachfolgenden Abhandlung sind die Resultate meiner Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und der Kieselsäure mit den der Classe der Aether angehörigen Körpern vereinigt. Sie folgen in der Reihe, wie die Untersuchungen ausgeführt wurden.

*Borsaurer Aether.*

Die Quantität Borsäure, welche Weingeist mit fortreisst, wenn man eine Lösung derselben in letzterem anzündet, ist sehr beträchtlich. Dieser Umstand ist bereits von C. G. Gmelin benutzt, um die Quantität der Borsäure in Mineralien, namentlich in den Turmalinen, zu bestimmen. Das Verfahren Gmelin's besteht darin, die Borsäure neben fixen alkalischen Salzen in wasserfreiem Zustande zu erhalten; das gewogene Gemenge derselben mit den übrigen Salzen wird wiederholt mit Weingeist übergossen und dieser angezündet. Der Gewichtsverlust, welchen die angewandte Quantität erlitten hat, nachdem die Behandlung mit Weingeist so oft wiederholt ist, bis die Flamme nicht mehr grün gefärbt wird, giebt die Menge der in der Verbindung enthaltenen Borsäure an. Indem ich diese Methode anwandte, bemerkte ich, dass die Quantitäten Borsäure, welche durch Weingeist hinweggenommen wurden, viel beträchtlicher waren, als wenn man Wasser statt dessen dazu anwandte.

Die folgenden Zahlen legen dieses Verhalten dar:

0,266 Borsäure wurden mit 13 Grm. Wasser gemengt. Darauf wurde zur Trockne verdampft und zum Rothglühen erhitzt. Die geschmolzene Säure wog 0,253. Der Verlust betrug mithin 5 Proc.

0,260 Grm. geschmolzene Borsäure wurden mit 10 Cubikcentimetern Weingeist von 36° gemengt. Die Flüssigkeit wurde bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, und der Rückstand, bis zum Schmelzen erhitzt, wog 0,150. Verlust = 42 Procent. Als der hierbei gebliebene Rückstand von Neuem mit 10 Cubikcentimetern Weingeist behandelt wurde, verlor er wiederum 44 Proc. und bei einem dritten Versuche 54 Proc.

Diese Ergebnisse würden ganz und gar unerklärlich sein, wenn man annehmen wollte, dass die Borsäure nur in Folge der besondern Tension der Dämpfe bei ihren entsprechenden Temperaturen während des Verdampfens mit fortgerissen würde, da in diesem Falle das Wasser mehr mit fortreissen müsste. Sie führten vielmehr zu dem Schlusse, dass die Borsäure mit den Elementen des Weingeistes eine Verbindung eingehen müsse, welche flüchtiger als sie selbst sei, so dass auf diese Weise die vom Weingeist entwickelten Dämpfe mehr Borsäure enthielten. Diese Vermuthung bestätigte sich, indem ich schliesslich dazu gelangte,

eine wirkliche Verbindung derselben mit Aether darzustellen, die unter denselben Umständen, welche bei den vorhin erwähnten Versuchen statthaben, sich bildet.

### *Borsaures Aethyloxyd.*

Die Methode, welche ich nach einigen Versuchen zur Darstellung dieses Productes befolgte, ist folgende. Fein gepulverte geschmolzene Borsäure wurde mit ihrem gleichen Gewichte absolutem Weingeist in eine Retorte gebracht. Nach einigen Minuten stieg die Temperatur des Gemenges auf  $50^{\circ}$ , während die äussere nur  $18^{\circ}$  betrug. Als nun die Retorte erhitzt wurde, fing die Flüssigkeit bei  $95^{\circ}$  an zu sieden und es stieg der Siedepunct der Flüssigkeit allmählig bis auf  $110^{\circ}$ . Bei diesem Punkte wurde die Destillation unterbrochen, um die übergegangene Flüssigkeit zu rechobiren, wobei der Siedepunct wiederum auf  $115^{\circ}$  stieg. Die Borsäure hatte sich stark aufgebläht und die Flüssigkeit, welche während der Destillation darüber schwamm, hatte sich nach Verlauf eines Tages ganz in die Masse gezogen. Das Destillat selbst hatte in geringem Grade den knoblauchartigen Geruch des absoluten Weingeistes, trübte sich stark bei Zusatz von Wasser und setzte dabei viel Borsäure ab; es verbrannte mit vollkommen grüner Flamme und weissem Nebel von Borsäure.

Die in der Retorte rückständige, halb feste Masse wurde zerkleinert und dann während 24 Stunden mit wasserfreiem Aether digerirt, wodurch sie vollkommen zertheilt wurde; die ätherische Flüssigkeit wurde, nachdem sie sich geklärt hatte, in eine Retorte gegossen und aus einem Oelbade destillirt; die Temperatur musste auf  $200^{\circ}$  gesteigert werden, um die letzten Spuren von Aether und Weingeist hinwegzunehmen. In der Retorte blieb eine grosse Quantität einer terpentinähnlichen Flüssigkeit, welche bei  $200^{\circ}$ , mit Luft in Berührung gebracht, dicke Nebel ausstieß und beim Erkalten fest wurde.

Dieses Product, welches ich für den Borsäureäther halte, nähert sich in seinem physischen Verhalten der Borsäure und den borsäuren Salzen, welche beim Schmelzen bekanntlich glasisch werden. Es ist ein wirkliches Glas, nur ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig weich und bei einer Temperatur von  $40^{\circ}$  kann man es in Fäden ziehen. Es hat einen schwachen ätherartigen Geruch und einen brennenden Geschmack, auf



der Haut erregt es ein Gefühl von Hitze und hinterlässt einen weissen Staub von wasserhaltiger Borsäure. Dasselbe findet bei Luftzutritt mit dem Borsäureäther statt, doch geht es sehr langsam vor sich, wenn die Stücke derselben eine gewisse Grösse haben; diese werden endlich ganz und gar undurchsichtig. Mit Wasser zerrieben, zersetzt sich der Borsäureäther sehr schnell, es erzeugt sich wiederum Borsäure und Weingeist, indem sich die Flüssigkeit erwärmt, und letzterer kann durch Destillation wieder gewonnen werden.

Der Borsäureäther ist flüchtig, aber nicht destillirbar. Bei 200° giebt er an der Luft dichte Dämpfe; bei der Destillation aber zersetzt er sich und hinterlässt einen beträchtlichen Rückstand von geschmolzener Borsäure. Wenn man ihn in absolutem Weingeist auflöst und das Gemenge destillirt, so nimmt der Weingeistdampf eine so grosse Quantität des Aethers mit sich, dass die ganze Masse, wenn man Wasser dazu fügt, fest wird. Er ist entzündlich und verbrennt mit grüner Flamme und weissem Rauche. Er löst sich in jedem Verhältnisse in Weingeist und in Aether und hält diese Körper sehr fest zurück, denn man muss ungefähr auf 200° erhitzen, wenn man sie vollständig austreiben will.

Die Analyse des Borsäureäthers stellte mir grosse Schwierigkeiten entgegen. Der weiche Zustand dieses Productes und die Veränderlichkeit desselben am Luftzutritt machen die Handhabung und Mischung mit Kupferoxyd sehr beschwerlich.

Ich musste den Aether in eine Flasche einschliessen und diese in heisses Wasser stellen, um den Aether zu erweichen, dann mit einem Stabe denselben herausziehen und von der daran haftenden Masse eine Anzahl kleiner Stäbchen machen, welche dann schnell gewogen und mit Kupferoxyd gemengt wurden.

Zur Bestimmung der Borsäure behandelte ich eine bestimmte Menge des Aethers in einem weiten Platintiegel mit Ammoniak. Die Zersetzung des Aethers erfolgt sehr schnell. Das borsaure Ammoniak gab nach dem Eindampfen, Schmelzen und Glühen den Gehalt an trockner Borsäure. Diese Methode der Analyse liefert den Gehalt an Borsäure stets ein wenig zu gering, da dieselbe bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes ein wenig flüchtig ist und ausserdem durch die Zersetzungsproducte des borsauren Ammoniaks mit fortgerissen wird. Um den Verlust approximativ zu

ermitteln, löste ich eine gewogene Quantität Borsäure in Ammoniak, verdampfte zur Trockne und schmolz die rückständige Säure. Der Verlust war niemals kleiner als 2 Procent und nie grösser als  $3\frac{1}{2}$ .

Die Anwendung von Bleioxyd zur Bestimmung der Borsäure gab mir viel weniger günstige Resultate als die Behandlung mit Ammoniak.

Folgendes sind die Resultate von Analysen, welche mit Producten von verschiedenen Bereitungen angestellt wurden.

I. 0,716 Grm. des mit Ammoniak behandelten Aethers gaben 0,474 geschmolzene Borsäure = 66,2 Proc.

II. 0,721 Grm. Aether gaben 0,486 Borsäure = 67,4 Proc.

III. 1,183 Substanz anderer Bereitung gaben 0,789 Borsäure = 66,7 Proc.

IV. 2,0 Grm. Substanz einer neuen Bereitung gaben 1,334 Borsäure = 66,7 Proc.

V. 0,932 gaben 0,683 Kohlensäure und 0,370 Wasser.

VI. 1,062 einer andern Darstellung gaben 0,763 Kohlensäure und 0,415 Wasser.

VII. 1,025 einer andern Darstellung gaben 0,744 Kohlensäure und 0,410 Wasser.

Diese Zahlen geben im Mittel:

|             |      |
|-------------|------|
| Borsäure    | 66,7 |
| Kohlenstoff | 19,8 |
| Wasserstoff | 4,4  |
| Sauerstoff  | 9,1. |

Der Kohlenstoff und der Wasserstoff finden sich hierin in demselben Verhältnisse als im Aether. Der Sauerstoffgehalt ist, da er durch den Verlust bestimmt wurde, durch die von der Borsäurebestimmung herrührenden Fehler zu gross ausgefallen.

Die Formel  $\text{BO}_6 \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}$  nähert sich den Resultaten der Analysen am meisten, sie giebt:

|             |      |
|-------------|------|
| Borsäure    | 65,4 |
| Kohlenstoff | 22,4 |
| Wasserstoff | 4,7  |
| Sauerstoff  | 7,6  |

---

100,0.

Diese Resultate weichen, wie man sieht, von den gefundenen nicht wenig ab, um so mehr, als die Borsäure in der Substanz in noch grösserer Quantität enthalten ist, als die Analysen sie nachweisen. Denn wenn man den Sauerstoff nach dem gefundenen Kohlenstoffe und der Zusammensetzung des Aethers berechnet und die Borsäure durch den Verlust bestimmt, so erhält man folgende Zahlen:

|             |        |
|-------------|--------|
| Borsäure    | 69,2   |
| Kohlenstoff | 19,8   |
| Wasserstoff | 4,4    |
| Sauerstoff  | 6,6    |
|             | 100,0. |

Jedenfalls ist die Differenz der berechneten und der ausgeführten Analyse zu gross, um den gewöhnlichen Fehlern der Analyse beigelegt werden zu können. Man muss annehmen, dass der Borsäureäther eine gewisse Quantität Borsäure, gleichförmig durch seine glasige Masse hindurch vertheilt, beigemengt enthalte.

Diese Annahme ist, wenn man die Art und Weise der Darstellung des Aethers und dessen Eigenschaften berücksichtigt, nicht unwahrscheinlich. Derselbe hat in der That nicht einen solchen Charakter, dass man daraus auf eine bestimmte Verbindung schliessen könnte, d. h. eine bestimmte Krystallform oder einen constanten Siedepunct. Ich fand ferner, dass der gewöhnliche Aether im wasserfreien Zustande eine merkliche Menge wasserfreier Borsäure auflösen könne, somit musste auch der bei der Darstellung des Borsäureäthers angewandte Aether eine gewisse Menge Borsäure aufgelöst haben, welche sich nach dem Verdampfen dem borsäuren Aethyloxyd beimengte. Ich vergleiche diese Erscheinung mit derjenigen, welche eintreten würde, wenn man zu schmelzendem Borax noch Borsäure hinzufügte; diese würde sich in der Masse auflösen, ohne das Ansehen des Salzes selbst nach dem Erkalten zu ändern.

#### *Zersetzung des Borsäureäthers durch Wärme.*

Der Einwirkung der Hitze unterworfen, schmilzt der Borsäureäther zuerst, dann bläht er sich auf und verliert immer mehr und mehr seine Flüssigkeit. Zu gleicher Zeit entweicht Weingeist,

welcher eine sehr merkliche Menge Borsäure enthält und mit grüner Flamme brennt, ausserdem noch ein farbloses Gas, welches vor dem Waschen mit Wasser mit grüner Farbe, nach dem Waschen mit hell leuchtender Flamme verbrennt und alle Eigenschaften des ölbildenden Gases hat.

Der Rückstand von dieser Zersetzung des Borsäureäthers ist wasserfreie Borsäure in sehr aufgeblähtem Zustande, ohne alle Beimengung von Kohle; man muss indessen längere Zeit bis zum Rothglühen erhitzen, bevor die letzten Reste entzündlicher Gase verschwinden. Die Zersetzung des Aethers wird in dem Maasse erschwert als die schmelzende Masse weniger davon enthält.

Diese Spaltung des Aethoxyds in Weingeist und ölbildendes Gas lässt sich, wie mir es scheint, leicht erklären. Das erste Product der Zersetzung des Borsäureäthers ist ohne Zweifel Borsäure mit einem Aequivalent Wasser und ölbildendes Gas, welches dampfförmigen Borsäureäther mit sich fortreisst. Die Borsäure verliert dann ihr Wasser nahe bei der Temperatur, bei welcher sich der Aether zersetzt, und in der zähen, die Wärme schwer leitenden Masse können beide Zersetzungen zu gleicher Zeit stattfinden. Es entwickeln sich mithin zu gleicher Zeit ölbildendes Gas, Borsäureäther und Wasserdampf, und diese beiden letzteren erzeugen wiederum Weingeist.

Die bei der Zersetzung beobachteten Thatsachen stehen mit der obigen Erklärung sehr wohl im Einklange. Zu Anfang der Zersetzung geht viel Gas und wenig Flüssigkeit über, dann folgt mit Borsäureäther beladener Weingeist.

Endlich setzt sich Borsäurehydrat in der destillirten Flüssigkeit und in dem Retortenhalse ab, und in der letzten Periode, der Zersetzung der wasserhaltigen Borsäure entsprechend, herrscht das Wasser unter den Zersetzungsproducten vor.

*Bereitung des ölbildenden Gases.* Diese Zersetzungsweise des Borsäureäthers kann als eine leichte Darstellung des ölbildenden Gases benutzt werden. Man mengt in einer Retorte 4 Theile geschmolzene, fein gepulverte Borsäure mit 1 Theil absolutem Weingeist. Man erhält auf diesem Wege eine grosse Quantität ölbildendes Gas, welches man nur mit Wasser zu waschen braucht, um es von mit fortgerissenem Borsäureäther zu befreien. Der in der Retorte gebliebene Rückstand kann zu einer zweiten Darstellung dienen. Wenn man das Gas auf diese

Weise darstellt, so muss man weite Gasleitungsröhren anwenden, um ein Verstopfen derselben durch Borsäure, welche sich in rechtwinkelig auf der Oberfläche der Röhren stehenden Fasern, die sich später zu einer sehr cohärenten Masse vereinigen, ausscheidet, zu verhüten. Man versteht leicht, weshalb die Borsäure, welche sich im Retortenhalse absetzt, in diesem Falle viel beträchtlicher ist als beim Borsäureäther, denn die Quantität des Borsäurehydrats, welches sich in der Retorte durch die Hitze zersetzt, ist im ersteren Falle mindestens doppelt so gross als im letzteren.

Am Schlusse meiner Mittheilungen über die Einwirkung der Borsäure auf Weingeist bemerke ich noch Einiges über Versuche, borweinsäure Verbindungen darzustellen. Ich mischte 2 Theile absoluten Weingeist mit einem Theile gepulverter wasserfreier Borsäure und liess das Ganze 24 Stunden lang in Berührung. Die Flüssigkeit, welche vollkommen geklärt abgegossen war, wurde mit einer Auflösung von Kali in Weingeist gesättigt. Es setzte sich sogleich eine terpentinartige Masse ab, welche beim Auflösen in Wasser nur Borax absetzte; eben so wenig lieferte die abgegossene weingeistige Flüssigkeit beim Abdampfen bis zur Trockne etwas Anderes als eine geringe Quantität desselben.

#### *Einwirkung der Borsäure auf Holzgeist.*

Die Borsäure wirkt auf den Holzgeist in derselben Art und Weise wie auf den Weingeist ein; wenn man diese beiden Körper zu gleichen Gewichtstheilen mit einander vermischt, so steigt die Temperatur des Gemisches sehr beträchtlich. Erhitzt man die Retorte bis auf 100 oder 110°, so geht bei der Destillation nur eine geringe Menge über; lässt man darauf erkalten und behandelt man den Rückstand mit Aether oder überhaupt wie beim borsäuren Aethyloxyd, so erhält man das borsäure Methyloxyd, dessen Eigenschaften denen des borsäuren Aethyloxyds vollkommen ähnlich sind. Es ist weich und kann schon bei gewöhnlicher Temperatur in Fäden gezogen werden. Mit Wasser behandelt, zersetzt es sich fast unmittelbar und unter Erhitzen in Borsäure und Holzgeist. Es brennt so wie das borsäure Aethyloxyd mit grüner Flamme.

Die Borsäure in diesem Körper bestimmte ich durch Behandlung mit Ammoniak. Bei zwei Versuchen erhielt ich 69,5 und 70,6 Procente geschmolzener Borsäure. Diese war schwarz und

enthält eine geringe Menge Kohle in sich vertheilt. Diejenige Quantität Borsäure, welche der Formel  $\text{BO}_3 \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$  entspricht, ist 75,2 Proc. Das erhaltene Product war offenbar nicht rein, es enthielt neben dem Aether noch Verbindungen der Borsäure mit den übrigen pyrogenetischen Producten des Holzgeistes.

Der Holzgeist ist bei der Reaction auf Borsäure durch die grüne Färbung der Flamme beim Anzünden dem Weingeist vorzuziehen. Wenn der Weingeist nicht viel Borsäure enthält, so ist die grüne Färbung nur an dem Rande derselben sichtbar und oft schwer zu erkennen. Beim Holzgeist dagegen ist die ganze Flamme, selbst bei einem sehr geringen Gehalte an Borsäure, grün gefärbt, was ohne Zweifel davon herrührt, dass die Holzgeistflamme an und für sich weniger gefärbt ist als die des Weingeistes.

Wenn man Holzgeist über einen grossen Ueberschuss von Borsäure destillirt, so erhält man ein farbloses, in Wasser lösliches Gas, welches die Eigenschaften des Methyloxyds  $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$  hat. Die Zersetzungsweise des Weingeistes durch Borsäure ist mithin ganz und gar von der des Methyloxyds verschieden.

Ich versuchte bormethylsauren Baryt durch Mischen zweier Auflösungen, die eine von wasserfreier Borsäure in Holzgeist, die andere von Baryt in demselben, darzustellen. Der Niederschlag, welcher sich unmittelbar erzeugte, war aber nur borsaurer Baryt. Die Flüssigkeit behielt kein Salz in Auflösung.

#### *Borsaures Amyloxyd.*

*Einwirkung der Borsäure auf den Amylalkohol.* Das Kartoffelöl verhält sich zur Borsäure ganz ähnlich wie der Weingeist und der Holzgeist. Die Temperaturerhöhung bei der Mischung der Körper ist sehr gering, aber wenn man die Retorte erhitzt, so sieht man das Volumen der Borsäure sich vermehren. Wendet man nicht mehr als zwei Theile Fuselöl auf einen Theil Borsäure an, so geht bei einer Temperatur von  $120$ — $130^\circ$  fast nichts über. Behandelt man dann den Rückstand in der Retorte mit wasserfreiem Aether und verdampft man dann die ätherische Flüssigkeit, so bildet sich, wenn man die Temperatur auf  $250$ — $270^\circ$  gesteigert hat, das borsaure Amyloxyd.

Dieses Product ist im Aeussern dem borsauren Aethyloxyd vollkommen ähnlich; bei einer Temperatur von  $20^\circ$  ist es terpen-

tinähnlich und lässt sich wie Glas zu feinen Fäden ausziehen; es ist durchsichtig und von ein wenig gelblicher Farbe, sein Geruch erinnert an den des Amylalkohols. Der Geschmack ist brennend, Wasser und feuchte Luft zersetzen es eben so wie das borsaurer Aethyloxyd.

Man kann den borsaurer Amyläther bis auf 300° ohne Veränderung deasselben erhitzen. Bei dieser Temperatur giebt er an der Luft weisse Nebel in reichlicher Menge; erhitzt man stärker, so bläht er sich auf und hinterlässt geschmolzene Borsäure. Der borsaurer Amyläther brennt mit grüner Flamme, eben so verhält es sich mit über geschmolzene Borsäure destillirtem Fuselöl.

Die Analysen dieses Aethers wurden wie vorhin ausgeführt.

- I. 0,994 Substanz gaben 0,896 Borsäure.  
 II. 0,974 gaben 1,401 Kohlensäure und 0,640 Wasser.  
 III. 0,976 gaben 1,398 Kohlensäure und 0,643 Wasser.

Hieraus erhält man im Mittel und durch Vergleichung mit der Formel  $\text{BO}_6 \text{C}_{10} \text{H}_{11} \text{O}$ :

|             | Berechnet. | Im Mittel gefunden. |
|-------------|------------|---------------------|
| Borsäure    | 46,9       | 45,0                |
| Wasserstoff | 7,3        | 7,3                 |
| Kohlenstoff | 40,3       | 39,1                |
| Sauerstoff  | 5,5        | 8,6.                |

Diese Resultate nähern sich einander sehr, wenn man dabei den bei der Bestimmung der Borsäure stets stattfindenden Verlust in Anschlag bringt.

Wenn man den Amylalkohol mit einem Ueberschuss von Borsäure destillirt, so erhält man bei einer Temperatur über 300° eine Flüssigkeit, deren Geruch an den des Kartoffelfuselöls erinnert. Sie fängt über 100° an zu sieden, allein der Siedepunct steigt dann schnell und der Rückstand, welcher bei 200° in der Retorte bleibt, ist nichts weiter als mit dem Weingeistdampf fortgerissener borsaurer Amyläther. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers nicht weiter fortgesetzt, vielleicht könnte man auf diese Weise den von Balard erhaltenen Amyläther darstellen.

Man sieht nach dem Vorhergehenden, dass die Borsäure, indem sie auf die verschiedenen Alkohole einwirkt, mit allen Aetherarten Verbindungen eingeht, welche sich mit der Formel des Boraxes  $\text{BO}_6 \text{NaO}$  vergleichen lassen. Diese borsaurer Aether stimmen in ihrem physischen Verhalten mit den borsaurer fixen

Basen überein. Die Eigenschaft, welche alle glasigen Körper haben, dass sie diesen weichen Zustand für eine bedeutende Aufeinanderfolge höherer Temperaturgrade beibehalten, besitzen die borsauren Salze in sehr hohem Maasse. Diese Verbindungen stellen sich bei gewöhnlicher Temperatur in demjenigen Zustande dar, welchen der Borax bei Rothglühhitze zeigt, und ihre Eigenschaften liefern noch eine Relation mehr für die mineralischen Basen und die Aether. Man kann voraussetzen, dass, wenn es möglich wäre, die Aetherverbindungen bei sehr niedriger und die Mineralsalze bei sehr hoher Temperatur mit einander zu vergleichen, man dann sehr viele analoge Punkte in der Reihenfolge der Vergleichung unter beiden finden würde.

Die Einwirkung der wasserfreien Borsäure auf die organischen Verbindungen verdient noch unter einem andern Gesichtspunkte betrachtet zu werden. Die Borsäure ist ein so kräftiges Entwässerungsmittel als irgend eins, und ich glaube, dass man davon unter vielfachen Umständen Gebrauch machen könnte. Ihre Darstellung und Anwendung ist um Vieles leichter als die der wasserfreien Phosphorsäure; aber es ist gewiss, dass ihre Einwirkung bei weitem weniger energisch ist als die der Phosphorsäure, namentlich bei höhern Temperaturen. Die Anwendung derselben dürfte mithin zur Auffindung von Körpern dienen, welche man durch Entwässerung noch nicht dargestellt hat.

#### *Verbindungen der Kieselsäure mit den Aethern.*

Die Analogie der Borsäure mit der Kieselsäure führte mich darauf, anzunehmen, dass die letztere ebenfalls mit den Aethern Verbindungen eingehen müsse. Da diese Säure aber nicht eine besondere Affinität zum Wasser hat, so konnte ich auch nicht einen ähnlichen Weg der Darstellung einschlagen. Die Zersetzung wasserfreier kieselsaurer Alkalien durch weingeistige Salzsäure gab mir kein genügendes Resultat: als ich aber Chlorsilicium auf Weingeist und andere Alkohole einwirken liess, erhielt ich sehr nette Resultate.

Die Darstellung des Chlorsiliciums ist bekanntlich, wenn man namentlich grössere Quantitäten desselben darstellen will, sehr misslich. Ich habe die Methode von Oersted angewandt, nur mit einigen Modificationen des Apparats. Ich will die Hauptvorsichtsmaassregeln, um dasselbe sicher und in hinreichend grossen



Mengen zu bereiten, um die Aether damit darstellen zu können, in Folgendem angeben.

Die Methode Oersted's besteht bekanntlich darin, dass man Chlor über ein Gemenge von Kohle und Kieselerde treibt und dass man das Destillationsproduct abkühlt, um das Chlorsilicium, welches mit fortgerissen wird, zu verdichten. Damit die Einwirkung des Chlors stattfindet, muss die Kieselsäure chemisch dargestellt und in den Zustand, in welchem sie sich in Alkalien löst, versetzt sein; der Quarz, selbst in feinstem Pulver, liefert unbeträchtliche Mengen von Chlorsilicium.

Man mengt die Kieselsäure mit Kienruss und setzt so viel Oel dazu, dass man aus der Masse lange Stäbe formen kann. Diese zerschneidet man in kleine Stücke, wälzt sie in Holzkohlenpulver und glüht sie in einem Tiegel aus. Hierauf bringt man sie in eine Retorte von Steingut von ungefähr einem Litre Capacität und verbindet damit an deren Tubulus von 0,3 M. Länge ein Porcellanrohr von geringem Durchmesser und 0,6 M. Länge, welches bis auf den Boden der Retorte reicht und durch einen Stöpsel oben in der Tubulatur befestigt ist. Durch dieses Rohr leitet man das Chlor ein, während die Retorte im Ofen erhitzt wird. An dem Halse der Retorte bringt man ein Rohr an, welches in ein U-Rohr mündet und dieses befindet sich in einer Kältemischung. Am Boden des U-Rohres löthet man ein gerades Rohr an, so dass durch dieses, indem es durch den zu diesem Zwecke durchbohrten Boden des Gefässes, welches das zum Abkühlen angewandte Eis enthält, hindurch geht, das im U-Rohr verdichtete Chlorsilicium abfließen kann, welches man in einem trocknen Glase auffängt.

Bevor man den Verdichtungs-Apparat mit der Retorte verbindet, ist es gut, denselben, während man den Chlorstrom hindurch gehen lässt, stark zu erhitzen, um die Wasserdämpfe, welche die geformten Stäbe sehr schnell bei ihrem Aussetzen an die Luft während der Behandlung angezogen haben, auszutreiben. Erst nachdem der Hals der Retorte keine Feuchtigkeit mehr abgiebt, legt man den Verdichtungs-Apparat an, das Chlorsilicium entwickelt sich bald darauf und fliesst tropfenweise in die Flasche. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmaassregeln, so ist man gezwungen, den Apparat öfter auseinander zu nehmen, indem die durch die Feuchtigkeit aus zersetztem Chlorsilicium abgeschiedene

Kieselsäure den Fortgang hindert. Zu Anfang ist das Chlorsilicium vollkommen farblos, später färbt es sich durch aufgelöstes Chlor gelb. Die Production desselben vermindert sich allmählig und kann nach Verlauf von 3—4 Stunden beendigt werden; man erhält auf diese Weise 60—80 Grm. Chlorsilicium.

Bei dieser Art des Verdichtungs-Apparates reissen die Gase dennoch eine gewisse Quantität Chlorsilicium mit fort; man kann es darin an seinem sauren und reizenden Geruche erkennen; durch ein zweites angelegtes U-Rohr kann man noch eine Quantität desselben gewinnen.

Um es vom überschüssigen Chlor zu befreien, lässt man es mehrere Tage lang mit Quecksilber in Berührung; darauf destillirt man es noch einmal und erhält es in vollkommen klarem und farblosem Zustande.

#### *Einfach-kieselsaures Aethyloxyd.*

Wenn man nach und nach absoluten Weingeist in Chlorsilicium giesst, so entsteht eine sehr lebhafte Reaction, es erzeugt sich Salzsäure unter bedeutender Temperaturverminderung, die Flüssigkeit bleibt farblos und klar. Wenn das Gewicht des zugefügten Weingeistes fast dem des Chlorsiliciums gleich gekommen ist, so hört die Gasentwicklung auf und die Temperatur steigt wieder merklich; man fügt nun noch das 10fache des schon dazu gemischten Weingeistes dazu und destillirt aus einer mit einem Thermometer versehenen Retorte. Zuerst entwickelt sich Salzsäure, dann gegen 90° ein sehr saures Product, und von diesem Grade an steigt die Temperatur dann sehr schnell; sobald als der Siedepunct auf 160° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage, und zwischen 160 und 180° destillirt dann ein Product in reichlicher Menge, welches man aufammelt; es stellt fast ganz und gar die in der Retorte enthaltene Flüssigkeit dar, wenn der Weingeist vollkommen wasserfrei war.

Das bei 160—180° destillirte Product ist gewöhnlich ein wenig sauer; man giesst einige Tropfen Weingeist dazu und destillirt von Neuem, indem man die Destillate unterbrochen sammelt. Beinahe die ganze Menge der in der Retorte enthaltenen Flüssigkeit destillirt bei 165—170°. Eine dritte Destillation reicht gewöhnlich schon hin, den Siedepunct zwischen 165 und 166° festzustellen.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen klar und farblos, sie hat einen sehr angenehmen ätherartigen Geruch, einen starken und heissen Geschmack und eine Dichtigkeit von 0,933 bei 20°. Sie ist in Wasser unlöslich und schwimmt wie ein Oel auf demselben; aber nach einiger Zeit zersetzt sie sich unter Absatz von gallertartiger Kieselsäure und scheidet Weingeist aus. Die Flüssigkeit ist nicht sauer und trübt sich durch salpetersaures Silber, wenn der Aether auf geeignete Weise dargestellt war. Auch feuchte Luft zersetzt diesen Aether endlich. Wasser fällt diese Lösungen. Er ist entzündlich und verbrennt mit einer hellleuchtenden Flamme, welche äusserst fein vertheilte Kieselerde staubförmig mit sich führt. Die so erhaltene Kieselsäure befindet sich in dem in Alkalien unauflöslichen Zustande.

Schwefelsäure schied aus dem Aether sogleich Kieselsäure aus und gab beim Sättigen mit Baryt ein Salz, welches mir schwefelweinsaurer Baryt zu sein schien.

Bei Behandlung dieses Kieselsäureäthers mit gasförmiger Flusssäure verschwand derselbe sehr bald und gab weisse Dämpfe von Fluorkieselgas.

Chlor wirkt sehr energisch auf diesen Aether ein. Es entstehen dabei chlorhaltige Producte, deren Studium ich in der Folge fortsetzen werde.

Weingeistige Kalilösung löst den Aether auf und Säuren scheiden daraus gallertartige Kieselsäure aus. Eben so verhält sich mit Ammoniak gesättigter Weingeist, nur wird die Mischung nach einiger Zeit durch ausgeschiedene Kieselsäure fest.

Bei der Analyse wurde Ammoniak zur Zersetzung dieses Aethers angewandt; die Flüssigkeiten wurden im Platintiegel zur Trockne verdampft und die rückständige Kieselerde geglüht.

Folgendes sind die Resultate der angestellten Analysen:

- I. 0,385 Aether gaben:
  - 0,645 Kohlensäure,
  - 0,335 Wasser.
- II. 0,366 Aether gaben:
  - 0,616 Kohlensäure,
  - 0,320 Wasser.
- III. 0,428 Aether gaben:
  - 0,720 Kohlensäure,
  - 0,369 Wasser.

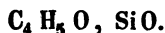
IV. 1,603 Aether gaben:

0,466 Kieselerde.

V. 1,580 Aether gaben:

0,458 Kieselerde.

Hieraus erhält man, wenn man für das Aequivalent des Siliciums die kürzlich von Pelouze gewonnene Zahl 88,9 und als Formel der Kieselsäure  $\text{SiO}$  annimmt, folgende Vergleichung mit den Resultaten der Formel:



|             | Berechnet.  | Im Mittel gefunden. |
|-------------|-------------|---------------------|
| Kieselsäure | 29,0        | 29,05               |
| Kohlenstoff | 46,0        | 45,77               |
| Wasserstoff | 9,6         | 9,66                |
| Sauerstoff  | 15,4        | 15,52               |
|             | <hr/> 100,0 | <hr/> 100,00.       |

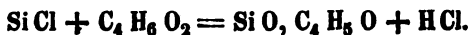
Ich habe zwei Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen, ausgeführt. Folgendes sind die nach der Methode von Dumas erhaltenen Resultate:

|  | I.          | II.         |
|--|-------------|-------------|
| Gewichtsüberschuss des geschlossenen Ballons | 0,854       | 0,820       |
| Barometerstand                               | 0,760 Mm.   | 0,7525 Mm.  |
| Lufttemperatur                               | 20,5°       | 15,8°       |
| Temperatur des Bades                         | 190,5°      | 200,0°      |
| Lufrückstand                                 | 5,0 Cb.C.   | 2,0 Cb.C.   |
| Inhalt des Ballons                           | 204,0 Cb.C. | 191,0 Cb.C. |
| Dampfdichte                                  | 7,18        | 7,46.       |

Das Mittel für die Dichtigkeit aus diesen beiden Versuchsreihen beträgt: 7,32.

Vorausgesetzt, dass die Formel  $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}, \text{SiO}$  einem Volumen Dampf entspräche, würde die Dichtigkeit nach der Rechnung = 7,21 sein. Diese Art des Dichtigkeitszustandes ist bisher noch nicht bei Aethern beobachtet, deren Formel gewöhnlich 2 oder 4 Volumen darstellt.

Die Reaction, unter welcher das einfach-kieselsaure Aethyl-oxyd entsteht, ist leicht durch folgende Gleichung auszudrücken:



Es wirkt ein Aequivalent Chlorsilicium (532) auf ein Aequivalent Weingeist = 575. Man sieht, dass ein Vol. Chlorsilicium ein gleiches Volumen Kieselsäureäther erzeugt hat.

Ich will hieran noch einige Bemerkungen über die Reaction des absoluten Weingeistes auf Chlorsilicium anknüpfen. Ich habe angeführt, dass die Entwicklung der Salzsäure mit einer bedeutenden Temperaturerniedrigung verknüpft ist, wiewohl hier eine wirkliche chemische Reaction stattfindet. Man hat bisher ganz allgemein angenommen, dass eine jede chemische Reaction Wärme erzeuge; dieses deutet gewiss dahin, dass in allen denjenigen, bei welchen das Gegentheil eintritt, eine Wärme erzeugende Quelle fehlt, welche die bei der Verbindung stattfindende Wärmeabsorption maskirt.

Ich habe oben angegeben, dass man, um den einfach-kieselsauren Aether zu erhalten, Weingeist zum Chlorkiesel giessen soll; man kann indessen auch umgekehrt verfahren. In letzterem Falle steigt aber die Temperatur so sehr, dass man nur tropfenweise das Chlorsilicium in den Weingeist fallen lassen darf, um Herausschleudern der Masse zu verhüten. In dem Maasse als die Quantität des Chlorsiliciums zunimmt, sinkt die Temperatur wieder und nimmt die Entwicklung der Salzsäure zu. Destillirt man nun die in demselben Verhältnisse, als oben angegeben, gemengten Körper, so erhält man ebenfalls das einfach-kieselsaure Aethyloxyd. Man sieht, dass die Kälteerzeugung im ersteren Falle davon abhängig ist, dass die erzeugte Salzsäure sich in überschüssigem Chlorsilicium befindet, wovon sie entweicht, während sie im letzteren Falle in überschüssigem Weingeiste sich auflöst.

#### *Zweifach-kieselsaures Aethyloxyd.*

Als ich die Darstellung des einfach-kieselsauren Aethers beschrieb, habe ich bemerkt, dass man die zwischen 160 und 180° übergehenden Producte bei Seite nehmen müsse. Der Rückstand, welcher sich nun noch in der Retorte befindet, ist in dem Maasse geringer, als der Weingeist wasserfreier ist.

Wenn man die Destillation noch bei höherer Temperatur als 180° fortsetzt, so sieht man, dass die Temperatur constant sich bis 360° erhebt. Die sämtlichen Destillationsproducte sind stets klar und farblos; wenn man sie aber analysirt, so findet man,

dass die Kohle zum Wasserstoff stets in demselben Verhältnisse bleibt, während die Kieselsäure und die Dichtigkeit der Flüssigkeiten stets zunehmen. Ich schloss daraus, dass die Kieselsäure und der Aether sich wenigstens in zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden könnten, indem durch den Wassergehalt des Weingeistes aus dem Chlorsilicium abgeschiedene Kieselsäure mit dem einfach-kieselsauren Aether zusammentritt. In der That bleibt eine Mischung von einem ein wenig Wasser haltenden Weingeiste mit dem einfach-kieselsauren Aether ganz klar und trübt sich bei der Destillation, selbst nachdem alle Salzsäure ausgetrieben ist, nicht, was beweist, dass alle Kieselsäure in Verbindung eingegangen ist; und andererseits erhält man bei Anwendung eines Weingeistes von einem bestimmten Wassergehalte nicht mehr den einfach-kieselsauren Aether.

Wenn man auf das Chlorsilicium einen Weingeist einwirken lässt, welcher ein Aeq. Wasser auf ein Aeq. Weingeist enthält, im Verhältniss von einem Aeq. des Chlorsiliciums auf  $\frac{1}{2}$  Aeq. des Weingeistes, so entwickelt sich Salzsäure wie vorhin, aber die Temperatur der in der Retorte enthaltenen Flüssigkeit steigt bis auf 160 oder 350°, bevor eine bemerkenswerthe Menge überdestillirt. Zu dieser Zeit entfernt man das Quecksilberthermometer und destillirt bis zur Trockne; es geht eine farblose Flüssigkeit über und in der Retorte bleibt eine sehr aufgeblähte farblose Kieselsäure. Die von 350° an und bei höherer Temperatur überdestillirte Flüssigkeit wurde rectificirt, und die zuerst und bis zur Temperatur von 350° davon überdestillirende geringe Quantität für sich gesammelt und dann das Thermometer aus der Retorte entfernt, als diese Temperatur wieder erreicht war, worauf bei fortgesetzter Destillation die ganze Quantität in einigen Augenblicken überging. Es schien mir gewiss zu sein, dass ein Product, welches mit solcher Schnelligkeit überging, ein nicht mehr gemengtes sei, welches seinen Siedepunct in der Nähe von 360° habe.

Das so erhaltene neue Product ist eine farblose, viel weniger bewegliche Flüssigkeit als das einfach-kieselsaure Aethoxyd. Es hat schwachen Geruch und Geschmack, seine bei 24° genommene Dichtigkeit fand ich = 1,079.

Es ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich nur sehr langsam damit, Weingeist und Aether lösen es in jedem Verhältnisse. Es

ist entzündlich, aber in viel geringerem Grade als der einfach-saure Aether. Man muss diesen Körper durch den entzündenden erst sehr stark erhitzen, bevor er Feuer fängt.

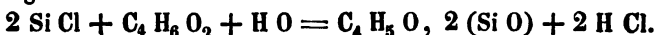
Die Analysen dieses Körpers gaben die folgenden Resultate:

- I. 0,238 Grm., mit weingeistigem Ammoniak behandelt, gaben:  
0,545 Kieselsäure.
- II. 1,298 eines Productes anderer Bereitung gaben:  
0,570 Kieselsäure.
- III. 0,639 Aether gaben 0,440 Wasser und 0,853 Kohlensäure.
- IV. 0,551 Aether gaben 0,381 Wasser und 0,730 Kohlensäure.

Man erhält hieraus und nach der Formel:  $C_4 H_5 O, 2 (Si O)$  die folgende Vergleichung der Procentzahlen:

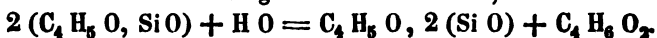
|             | Berechnet.  | Im Mittel gefunden. |
|-------------|-------------|---------------------|
| Kieselsäure | 44,8        | 43,95               |
| Kohlenstoff | 35,8        | 36,30               |
| Wasserstoff | 7,5         | 7,75                |
| Sauerstoff  | 11,9        | 12,00               |
|             | <hr/> 100,0 | <hr/> 100,00.       |

Die Bildungsweise lässt sich sehr leicht nach folgender Gleichung erklären:



Man kann diesen Aether endlich auch noch erhalten, indem man vom einfach-kieselsauren Aether ausgeht; es genügt, diesem eine berechnete Quantität Weingeist von einem bekannten Gehalte hinzuzusetzen, der aber noch concentrirt genug sein muss, um den Aether aufzulösen, und hierauf zu destilliren.

Die Flüssigkeit bleibt ganz klar, der Weingeist verflüchtigt sich zwischen 90 und 100°, und der Siedepunct steigt schnell bis auf 350°. Das dem Weingeist beigemengte Wasser wirkt in der Weise, dass es dem Kieselsäureäther die Hälfte seiner Base, welche wiederum in Weingeist verwandelt wird, entzieht:



Ich habe die Darstellung dieses zweifach-sauren Aethers sehr oft wiederholt und in den Destillationsproducten niemals mehr als 44,1 und weniger als 43 Proc. Kieselsäure gefunden. Diejenigen Producte dagegen, welche zwischen 180 und 350° destilliren,

sind Gemenge von zwei verschiedenen Aethern, denn niemals konnte ich durch Rectification einen constanten Siedepunct und constante Zusammensetzung gewinnen. Diese Producte können dazu dienen, das Bisilicat darzustellen, indem man wasserhaltigen Weingeist in bestimmten Proportionen dazu fügt.

*Vierfach-kieselsaures Aethyloxyd.*

Wenn man zu dem zweifach-kieselsauren Aether oder zu den zwischen 200 und 350° überdestillirenden Producten ein wenig wässerigen Weingeist hinzufügt, so beobachtet man bei der Destillation alle jene Erscheinungen, die ich erwähnt habe, d. h. zuerst eine Entwicklung von Weingeist und dann die Destillation einer gewissen Quantität des 2fach-kieselsauren Aethers bei 360°. Wenn der grössere Theil aus der Retorte in die Vorlage übergegangen ist, so muss man den Gang der Destillation sehr sorgfältig beobachten und die Destillation unterbrechen, sobald die Flüssigkeit in der Retorte ein wenig dick zu werden anfängt, was man leicht an der grösseren Trägheit der Blasen erkennt. Beim Erkalten wird diese Masse fest, durchsichtig und zeigt glasigen Bruch. Auch dieser Körper ist ein Silicat des Aethers, welches mehr Kiesel als die beiden vorigen enthält.

Dieses 4fach-kieselsaure Aethyloxyd scheint an der Luft unveränderlich zu sein, es wird kaum bei 100° weich; die Kanten runden sich nur ab bei dieser Temperatur. Erhitzt man es stark, so schmilzt es, bläht sich auf und zersetzt sich, indem es sich aufbläht, es destillirt der zweifach-saure Aether und es hinterbleibt Kieselsäure. Daher rührt auch der Rückstand von Kiesel-erde bei der Darstellung des zweifach-sauren Aethers. Diese Zersetzung scheint bei einer um Geringes höhern Temperatur als diejenige, bei welcher der zweifach-saure Aether destillirt, einzutreten, deshalb muss man bei der Darstellung dieses Aethers behutsam verfahren.

Er löst sich in wasserfreiem Weingeist, Aether und den übrigen kieselsauren Aethern.

- I. 0,374 Grm. Aether hinterliessen nach Behandlung mit weingeistigem Ammoniak 0,235 Kieselerde.
- II. 0,381 Grm. von einer andern Darstellung hinterliessen 0,233 Kieselerde.
- III. 0,693 Grm. gaben 0,326 Wasser und 0,610 Kohlensäure.



Vergleicht man die nach der Formel  $C_4 H_5 O, 4 (Si O)$  berechneten Procentzahlen mit den im Mittel gefundenen, so erhält man:

|             | Berechnet. | Im Mittel gefunden. |
|-------------|------------|---------------------|
| Kieselsäure | 61,9       | 61,7                |
| Kohlenstoff | 24,7       | 24,0                |
| Wasserstoff | 5,1        | 5,2                 |
| Sauerstoff  | 8,3        | 9,1                 |
|             | 100,0      | 100,0.              |

Die Darstellungsweise dieses Körpers lässt keine grössere Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch hoffen. Der Umstand, welcher mich dahin führte, anzunehmen, dass diese gläserne Materie eine bestimmte Verbindung sei, ist der, dass ich sie bei vielfach wiederholter Darstellung von fast stets gleicher Zusammensetzung erhielt. Dazu bedarf es nur einer geringen Verschiedenheit in der Zusammensetzung, um ihre physischen Eigenschaften sehr umzuändern. So erhielt ich einmal ein Product, welches so weich war, dass man es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Fäden ziehen konnte. Bei Behandlung mit weingeistigem Ammoniak erhielt ich 60,3 Proc. Kieselerde, eine Zahl, welche ein wenig von der für den 4fach-sauren Aether erforderlichen Zahl abweicht. Ich bin zu der Ansicht gekommen, dass dieses Product die Grenze der mehrfach-sauren Aetherverbindungen der Kieselsäure sei, glaube indessen, dass sich zwischen dem 2fach- und 4fach-sauren noch intermediäre Verbindungen finden. So habe ich eben erwähnt, dass eine geringe Menge an überschüssiger Basis das Glas weicher macht, ohne im Uebrigen die glasige Natur des Productes zu ändern. Ich kann nicht umhin, diesen Umstand mit dem Verhalten der kieselsauren Alkalien zu vergleichen, welche durch grösseren Gehalt an Base ebenfalls leichtflüssiger werden; nur sind die Aethersilicate schon bei gewöhnlicher Temperatur weich oder flüssig, während es jene erst bei einer höhern Temperatur werden.

Ich muss noch hinzufügen, dass man, um diesen glasigen Aether zu erhalten, zweckmässiger eine viel geringere Menge wässrigen Weingeist, als zu Bildung des 4fach-sauren erforderlich ist, zu den Aethern mit weniger Kieselsäure hinzusetzt. Der grössere Theil von zweifach-kieselsaurem Aether destillirt dann ohne Veränderung. Ich habe nie mehr als 3—4 Grm. dieses

festen Aethers auf einmal dargestellt; denn wenn man eine grössere Quantität desselben bearbeitet, so ist es schwer, die Hitze gleichförmig zu erhalten.

Nach dem Vorhergehenden kann man schliessen, dass es wenigstens 3 verschiedene Kieselsäureäther gebe. Der erste enthält in Säure und Base gleich viel Sauerstoff und ist am leichtesten rein darzustellen. Das Bisilicat scheint die Grenze der destillirbaren und das Quadrilicat die der möglichen Verbindungen zu sein.

### *Kieselsaures Amyloxyd.*

Wenn man Chlorkiesel auf Amylalkohol einwirken lässt, so erhält man Resultate, welche den mit Weingeist erhaltenen ganz ähnlich sind. Man bemerkt zuerst eine Entwicklung von Salzsäure und ein Sinken der Temperatur. Fährt man mit dem Zusatze von Amylalkohol fort, so steigt die Temperatur wieder und die Gasentwicklung hört auf. Unterwirft man dann das Gemenge der Destillation, indem man die Retorte mit einem Thermometer versieht, so treibt man noch viel Salzsäure aus. Der Ueberschuss vom Fuselöl destillirt darauf über. Sobald die Temperatur auf 300° gestiegen ist, wechselt man die Vorlagen; von 320 — 340° an destillirt in reichlicher Menge ein farbloses und klares Product und hinterlässt nur eine geringe Menge des ursprünglichen Products.

Das von 320 bis 340° destillirte Product wurde zweimal rectificirt, und indem ich das während der Mitte der Destillation übergehende Product für sich sammelte, erhielt ich dasselbe von einem zwischen 322 und 325° constanten Siedepuncte. Dieses ist der kieselsaure Amyläther.

Derselbe ist farblos, von schwach fuselölähnlichem Geruche. Seine Dichtigkeit fand ich bei 20° = 0,868.

Er ist in jedem Verhältnisse in Weingeist, Aether und Fuselöl auflöslich. Wasser löst ihn nicht und zersetzt ihn viel langsamer als den entsprechenden kieselsauren Aether des Weingeistes. Er brennt mit einer langen, weissen Flamme und setzt dabei Kieselsäurestaub ab.

Da weingeistiges Ammoniak den kieselsauren Amyläther nur schwierig zersetzt, so musste ich, um die Kieselsäure daraus zu gewinnen, Natron, in Weingeist gelöst, anwenden; die Kieselsäure

wurde daraus mit Salzsäure abgeschieden und dann durch Abdampfen zur Trockne erhalten.

I. 1,241 Grm. Substanz, wie so eben angegeben behandelt, hinterliessen:

0,199 Kieselsäure = 16,04 Proc.

II. 0,365 Grm. Substanz gaben:

0,848 Kohlensäure = 63,34 Proc.

0,389 Wasser = 11,83 -

III. 0,413 Grm. Substanz gaben:

0,963 Kohlensäure = 63,59 Proc.

0,434 Wasser = 11,70 -

Die hieraus berechneten Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel:  $C_{10} H_{11} O, Si O$ .

Man hat:

|             | Berechnet.   | Im Mittel gefunden. |
|-------------|--------------|---------------------|
| Kieselsäure | 16,01        | 16,04               |
| Kohlenstoff | 63,78        | 63,47               |
| Wasserstoff | 11,69        | 11,76               |
| Sauerstoff  | 8,52         | 8,73                |
|             | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00.       |

Ich machte einen Versuch, die Dampfdichte dieses Aethers zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate:

Ueberschuss des geschlossenen

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| Ballons                    | 1,632 Grm. |
| Barometerstand             | 0,764 Mm.  |
| Lufttemperatur             | 22°        |
| Temperatur des Metallbades | 355°       |
| Luftrückstand              | 6 Cb.C.    |
| Inhalt des Ballons         | 222 Cb.C.  |
| Dampfdichte hiernach       | 15,2.      |

Die im Ballon zurückgebliebene Materie war merklich gebräunt, daher wahrscheinlich die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Dichtigkeit des Dampfes, welche = 13,0 sein müsste, wenn man die Formel  $C_{10} H_{11} O, Si O$  einem Volumen Dampf gleich setzt.

Es gelang mir nicht, die den kieselsauren Aethoxyden correspondirenden Amylather hervorzubringen; bei einer um Geriniges höheren Temperatur als der Siedepunct des einfach-sauren

Aethers bräunt sich die Flüssigkeit und giebt gefärbte Destillationsproducte. Weiter habe ich die Untersuchung über diese Körper nicht ausgedehnt.

Ich versuchte auch kieselsaures Methyloxyd darzustellen, die Umstände blieben dieselben als beim Weingeist und dem Fugelöl, allein die Flüssigkeit in der Retorte sowohl als das Destillat waren stets gebräunt und übelriechend, wiewohl der Holzgeist selbst mit der grössten Sorgfalt bereitet war. Ich habe auch diese Versuche nicht weiter verfolgt.

### *Kieselsäurehydrat.*

Die kieselsauren Aether erleiden durch Wasser dieselbe Zersetzung als die meisten andern Aether, es wird wiederum Weingeist gebildet und die Kieselsäure wird frei. Diese Zersetzung erfolgt sehr schnell beim einfach-kieselsauren Aether, sie geht beim zweifach-sauren langsamer und sehr schwer beim kieselsauren Amyloxyd vor sich. Die Kieselsäure scheidet sich dabei in derselben Weise ab, als wenn sie sonst durch Säuren abgeschieden ist; wenn man aber den Aether längere Zeit mit feuchter Luft in Berührung lässt, so sieht man die Kieselsäure sich in fester durchsichtiger Masse ausscheiden. Diese ist sehr hart und zerbrechlich in den ersten Stadien der Ausscheidung, aber sie ist durchaus nicht gelatinös. Sie lässt sich leicht unter den Fingern zerreiben und giebt einen weissen Staub. Sie zieht sich später unter dem Einflusse der feuchten Luft immer mehr und mehr zusammen und stellt nach Verlauf einiger Monate eine durchsichtige Masse ohne allen Anschein einer Krystallisation dar, welche den Glanz und Bruch des farblosen Quarzes hat; sie wird zu gleicher Zeit sehr hart, so dass sie das Glas ein wenig ritzt; ihre Dichtigkeit ist = 1,77.

Beim einfach-kieselsauren Aether bemerkt man, dass das Volumen der Flüssigkeit sich beträchtlich vermindert, bevor das Festwerden eingetreten ist. Er geht zunächst in Bisilicat über; die Volumenverminderung rührt nicht von dem Verdampfen der Flüssigkeit her, wie man sich leicht überzeugen kann. Setzt man nämlich eine Flasche mit kieselsaurem Aether in ein zweites Glas, auf dessen Boden eine geringe Schicht Wasser sich befindet, und bedeckt man dieses zweite Gefäss mit einer fest schliessenden Platte, so findet man nach kurzer Zeit das Volumen des Aethers

sehr vermindert, erst später wird die Flüssigkeit fest. In dem Wasser des äussern Gefässes findet man durchaus keine Kieselsäure, sondern nur etwas Weingeist, ein Beweis, dass der kiesel-saure Aether in feuchter Luft sich nicht verflüchtigt.

Das Festwerden tritt früher ein als die vollständige Zer-  
setzung des kiesel-sauren Aethers. Die Flasche, welche den  
Aether enthält, riecht noch lange nach dem Absatze nach Wein-  
geist und die Festigkeit desselben nimmt fortwährend zu. Wäh-  
rend dieser ganzen Zeit darf man die sich niedersetzenden Kiesel-  
scheiben nicht berühren, weil sie sich dadurch leicht spalten, was  
man ohnehin häufig nicht verhüten kann.

Diese durchsichtige, auf eben beschriebene Art erhaltene  
Kieselsubstanz scheint ein Hydrat der Kieselsäure zu sein, welches  
doppelt so viel Sauerstoff in der Kieselsäure als im Wasser ent-  
hält; es würde dem Aetherbisilicat entsprechen. Ich fand darin

|              |      |         |
|--------------|------|---------|
|              |      | Mittel. |
| Wasser       | 21,8 | 19,8    |
| Kieselsäure  | 78,2 | 80,6.   |
| H O, 2 Si O. |      |         |

Dieses Hydrat bildet sich nicht anders aus dem einfach-kiesel-  
sauren Aether als nach Ueberführung desselben in den zweifach-  
kiesel-sauren, dem es analog ist.

Durch Glühen spaltet sich die Masse und verliert alles Wasser  
und alle Cohäsion, indem sie sich in wasserfreie Kieselsäure ver-  
wandelt. Dasselbe bewirkt wasserfreie Schwefelsäure nach län-  
gerer Einwirkung.

Mit den Untersuchungen über diese Substanz bin ich noch  
beschäftigt. Die Zusammensetzung, die von dem ersten Momente  
des Festwerdens an eintritt, ist eine sehr interessante Erschei-  
nung; beim Amylather beträgt sie  $\frac{2}{10}$  des Volumens. Ich hoffe  
dahin zu gelangen, diese Substanz in hinreichend grossen Massen  
darstellen zu können, um ihre optischen Eigenschaften studiren  
und vielleicht anwenden zu können.

Die physischen Eigenschaften dieses Kieselsäurehydrats stel-  
len dasselbe der unter dem Namen Resinitquarz bekannten Varietät  
nahe. Die zu dieser Classe gehörigen Hyalithe sind durchsicht-  
tig, haben keine grosse Cohäsion und weder doppelte Brechung  
noch Rotationsvermögen.

Sehr geringe Umstände ändern die Eigenschaften dieses Kieselsäurehydrats schon sehr ab; als durch Zufall der Aether von einem mit Kreosot getränkten Stöpsel Spuren davon aufgenommen hatte, schied sich die Kieselsäure nicht mehr durchsichtig, sondern hornartig wie Chalcedon ab.

### *Hydrophan.*

Wenn man die noch saure Flüssigkeit, welche man bei der Darstellung des kieselsauren Aethers durch Destillation bei 100° bis 160° erhält, der feuchten Luft aussetzt, so erhält man anfangs eine gelbe, durchsichtige Kieselsubstanz, welche nach einigen Monaten an feuchter Luft undurchsichtig wird und während dieser ganzen Zeit Salzsäure ausdunstet. Diese Substanz ist ein wahrer Hydrophan. Sie klebt fest an der Zunge. In Wasser gebracht, wird sie augenblicklich durchsichtig und an der Luft wiederum undurchsichtig.

Wenn der Aether nur eine sehr geringe Menge Chlorkiesel zurückbehält, so stellt die Kieselsäure, welche sich daraus abscheidet, Hydrophan dar, sie wird dann immer durch längeres Aussetzen an die Luft undurchsichtig. Ist der Aether nur sehr wenig sauer, so ist auch die Kieselerde nicht vollkommen undurchsichtig, sie hat dann die Halbdurchsichtigkeit und die röthliche Farbe mancher Opale und bekommt durch Wasser ebenfalls ihre Dichtigkeit wieder.

Endlich kann man eine feste Kieselmasse erhalten, ohne erst den Aether zu benutzen, wenn man unmittelbar Chlorsilicium in überschüssigen Weingeist giesst und diese Flüssigkeit an feuchter Luft stehen lässt. Man erhält eine durchscheinende Masse, welche allmählig opalisirend und in Wasser wieder durchsichtig wird.

Wenn man den kieselsauren Aether mit färbenden mineralischen oder vegetabilischen Stoffen versetzt, als Kupferchlorid, Chlorkobalt, Goldchlorid, Auszug von Campecheholz, so erhält man oft sehr schön durchsichtige und jenen Stoffen entsprechend gefärbte Kieselsäure.

Diese Verbindungen der Kieselsäure mit den Aethern liefern die sichersten Belege für die saure Natur der Kieselerde, welche zuerst von Berzelius durch die Bearbeitung der natürlichen

Silicate erkannt wurde. Die Existenz der verschiedenen Sättigungsgrade dieses Aethers mit der Kieselsäure liefert ein interessantes und für die Aether einziges Beispiel. Diese Verschiedenheit liegt vielleicht in verschiedenen Moleculärzuständen der Kieselsäure und ich möchte mich zu dieser Ansicht verstehen, dass sie von den längst bekannten chemischen Modificationen der Kieselsäure bedingt seien.

Die aus ihrer Lösung in salzsauren Flüssigkeiten abgeschiedene Kieselsäure löst sich nach dem Glühen nicht mehr in Säuren, leicht dagegen in Alkalien, und der Quarz löst sich in den einen und den andern überhaupt nicht. Man hat mithin die Kieselsäure in drei bestimmt verschiedenen Zuständen. Ich bemerke noch, dass diese durchaus nicht in der Cohäsion ihren Grund haben können, da die durch Entzünden des Aethers ausgeschiedene Kieselsäure als ein, wie der Quarz, in Alkalien unlöslicher Staub erscheint.

Endlich ist es nicht so ungewöhnlich, die Kieselsäure in verschiedenen Sättigungsgraden mit den Aethern verbunden zu sehen, wenn man die natürlichen Silicate damit vergleicht; die kieselsauren Aether haben dieselbe Zusammensetzung als zwei der verbreitetsten Minerale, der Peridot und Pyroxen.

Ich habe für die Kieselsäure die Formel  $\text{SiO}$  angenommen, welche Dumas zufolge der Dichtigkeit des Dampfes des Chlorsiliciums vorgeschlagen hatte. Diese Formel gestattet, die Aether durch einen einfachen Ausdruck darzustellen, und scheint mir den Vorzug vor der Formel  $\text{SiO}_3$  zu verdienen, welche auf die Autorität von Berzelius am meisten angenommen wird. Berzelius hat sich bei dieser Annahme vorzugsweise darauf gestützt, dass die Formel des Feldspaths der der Alaune gleich werde, allein die Krystallform dieser Körper ist nicht dieselbe, und die Schwefelsäure und Kieselsäure entfernen sich so sehr in ihren Gesamteigenschaften von einander, dass mir dieser Grund nicht genügend zu sein scheint, um die Formel  $\text{SiO}_3$  festzustellen.

Die Formel  $\text{SiO}_2$ , welche von mehreren deutschen Mineralogen nach Gmelin für die natürlichen Silicate angenommen wird, ist kürzlich auch von Cahours auf den Grund hin angenommen, dass das Aeq. des Chlorsiliciums und des einfach-kieselsauren

Aethyloxyds dann zwei Volumen darstellen würde. Nach dieser Formel würden die Formeln für die Aether ebenfalls sehr einfach sein, die Kieselsäure würde der Zinnsäure oder Titansäure in ihrer Zusammensetzung gleich sein, aber es ist dabei zu bemerken, dass diese beiden, welche unter sich isomorph sind, eine mit dem Quarz nicht zu vereinigende Krystallgestalt haben und dass sie überhaupt nur wenig Aehnlichkeit mit der Kieselsäure besitzen. Die Sicherheit, mit welcher die Formeln für die Titansäure und Zinnsäure festgestellt sind, scheint mir vielmehr gegen diese Ansicht zu sprechen.

Die Formel, welche ich für die Kieselsäure annehme, kann eben sowohl für die natürlichen Silicate dienen, wie es die folgende Tabelle zeigt, in welcher die wichtigsten und verbreitetsten Silicate mit einander verglichen sind.

In den Formeln, welche für vielbasische Silicate gelten, habe ich die Basen neben einander geschrieben, ohne die Säure auf jene zu vertheilen. Wenn es immerhin möglich ist, dass diese Verbindungen nach Art der Doppelsalze constituirt sind, so hat man bis jetzt gewiss noch aus keinem zusammengesetzten Silicate ein einzelnes abgeschieden, ohne zugleich die übrigen einfachen mit zu zersetzen.



## Vergleichung der Silicate für:

|                             | $SiO$ .                           | $SiO_2$ .                                | $SiO_3$ .                              |
|-----------------------------|-----------------------------------|--|--|
| Chlorkiesel                 | $SiCl = 1 \text{ Vol.}$           | $SiCl_2 = 2 \text{ Vol.}$                | $SiCl_3 = 3 \text{ Vol.}$              |
| Fluorkiesel                 | $SiFl$                            | $SiFl_2$                                 | $SiFl_3$                               |
| Fluorkieselwasserstoff      | $FlH + 2SiFl$                     | $FlH + SiFl_2$                           | $3FlH + 2SiFl_3$                       |
| Fluorkieselkalium           | $FlK + 2SiFl$                     | $FlK + SiFl_2$                           | $3FlK + 2SiFl_3$                       |
| Kieselsäurehydrat           | $(SiO)_2HO$                       | $SiO_2HO$                                | $2(SiO_3)3HO$                          |
| Peridot                     | $SiO (MgO, FeO)$                  | $SiO_2, 2(MgO, FeO)$                     | $SiO_3, 3(MgO, FeO)$                   |
| Talk                        | $2(SiO), MgO$                     | $SiO_2, MgO$                             | $2(SiO_3)3(MgO)$                       |
| Pyroxen                     | $2(SiO) (MgO, CaO FeO)$           | $SiO_2 (MgO, CaO, FeO)$                  | $2(SiO_3) (MgO, CaO, FeO)$             |
| Mangankiesel                | $2(SiO) MaO$                      | $SiO_2, MnO$                             | $2(SiO_3)3MnO$                         |
| Kieselsaures Zink           | $SiO, ZnO$                        | $SiO_2, 2(ZnO)$                          | $SiO_3, 3ZnO$                          |
| Dioplas                     | $2(SiO) CuO, 3HO$                 | $SiO_2 CuO, 3HO$                         | $2(SiO_3)3CuO, 9HO$                    |
| Kaolin                      | $3(SiO) Al_2 O_3$                 | $3(SiO_2) 2(Al_2 O_3)$                   | $SiO_3, Al_2 O_3$                      |
| Einfach-kieselsaurer Aether | $SiO, C_4 H_5 O = 1 \text{ Vol.}$ | $2(SiO_2) 2(C_4 H_5 O) = 2 \text{ Vol.}$ | $SiO_3, 3(C_4 H_5 O) = 3 \text{ Vol.}$ |

|                             |   |   |   |   |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| Zweifach-kieselsauer Aether | $2 (\text{SiO}) \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}$                     | $\text{SiO}_2 (\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O})$                     | $2 (\text{SiO}_2) (\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O})$                 | $2 (\text{SiO}_2) (\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O})$                       |
| Vierfach-kieselsauer Aether | $4 (\text{SiO}) \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}$                     | $2 (\text{SiO}_2) (\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O})$                 | $2 (\text{SiO}_2) (\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O})$                 | $4 (\text{SiO}_2) (\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O})$                       |
| Orthoklas                   | $12 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                  | $6 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                 | $6 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                 | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                       |
| Labrador                    | $6 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3 (\text{CaO NaO})$            | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{CaO NaO}$            | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{CaO NaO}$            | $2 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 (\text{CaO NaO})$                |
| Oligoklas                   | $9 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KaO}$                  | $9 (\text{SiO}_2) 2 (\text{Al}_2 \text{O}_3) 2 (\text{KO})$         | $9 (\text{SiO}_2) 2 (\text{Al}_2 \text{O}_3) 2 (\text{KO})$         | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                       |
| Ryacolith                   | $6 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                   | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                 | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                 | $2 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                       |
| Amphigen                    | $8 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                   | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                 | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                 | $2 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{KO}$                       |
| Granat                      | $6 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3, 3 (\text{CaO})$             | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, 3 (\text{CaO})$           | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, 3 (\text{CaO})$           | $8 (\text{SiO}_2) 3 (\text{Al}_2 \text{O}_3) 3 (\text{KO})$               |
| Stilbit                     | $12 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{CaO}, 6 (\text{HO})$ | $6 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{CaO}, 6 \text{HO}$  | $6 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{CaO}, 6 \text{HO}$  | $2 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, 3 (\text{CaO})$                 |
| Chabasit                    | $8 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{CaO}, 5 \text{HO}$    | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{CaO}, 5 \text{HO}$  | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{CaO}, 5 \text{HO}$  | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3 (\text{CaO}) 6 \text{HO}$        |
| Herschelit                  | $8 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{NaO}, 5 \text{HO}$    | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{NaO}, 5 \text{HO}$  | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{NaO}, 5 \text{HO}$  | $8 (\text{SiO}_2) 3 (\text{Al}_2 \text{O}_3) 3 (\text{CaO}) 15 \text{HO}$ |
| Analcim                     | $8 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{NaO}, 2 \text{HO}$    | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{NaO}, 2 \text{HO}$  | $4 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, \text{NaO}, 2 \text{HO}$  | $9 (\text{SiO}_2) 3 (\text{Al}_2 \text{O}_3) 3 (\text{NaO}) 15 \text{HO}$ |
| Prehnit                     | $6 (\text{SiO}) \text{Al}_2 \text{O}_3 (\text{CaO}) 2 \text{HO}$    | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, 2 (\text{CaO}) \text{HO}$ | $3 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, 2 (\text{CaO}) \text{HO}$ | $8 (\text{SiO}_2) 3 (\text{Al}_2 \text{O}_3) 3 (\text{NaO}) 6 \text{HO}$  |
| Amphibol                    | $2 (\text{SiO}) 3 (\text{MgO}) \text{CaO}$                          | $9 (\text{SiO}_2) 6 (\text{MgO}) 2 (\text{CaO})$                    | $9 (\text{SiO}_2) 6 (\text{MgO}) 2 (\text{CaO})$                    | $2 (\text{SiO}_2) \text{Al}_2 \text{O}_3, 2 (\text{CaO}) \text{HO}$       |
| Spheu                       | $2 (\text{SiO}) \text{TiO}_2, \text{CaO}$                           | $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{CaO}$                            | $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{CaO}$                            | $3 (\text{SiO}_2) 3 (\text{MgO}) \text{CaO}$                              |
|                             |   |   |   | $2 (\text{SiO}_2) 3 (\text{TiO}_2) 3 (\text{CaO})$                        |

Man sieht, dass, wenn man die Formel  $\text{SiO}_3$  annimmt, die Ausdrücke viel zusammengesetzter und schwerfälliger werden, als wenn man den Ausdruck  $\text{SiO}$  dafür nimmt. Als Beispiele können die Fluorkieselsäure, alle kieselsauren Aether, der Pyroxen, der Peridot, Sphen, Analcim, Chabasit u. s. w. dienen. Für alle Silicate dagegen, welche der Familie des Feldspaths angehören, braucht man nach der Formel  $\text{SiO}_3$  eine geringere Anzahl von Aequivalenten einzuführen, und die Formel  $\text{SiO}_2$  endlich lässt sich in den meisten Fällen anwenden; man muss die Formeln mancher Verbindungen dabei verdoppeln.

Indem ich diese Arbeit beendige, bemerke ich noch, dass der auf oben beschriebene Art erhaltene Borsäureäther durchaus keine Aehnlichkeit mit den kieselsauren Aethern hat. Ich bin jetzt mit Hrn. Bouquet gemeinschaftlich damit beschäftigt, das Verhalten des Chlorborons zum Weingeist zu untersuchen; dieses wirkt auf gleiche Weise auf den Weingeist ein, und wir werden binnen Kurzem zeigen, dass die Borsäure, wie die Kieselsäure, Aether von verschiedenen Sättigungsgraden bildet.

### LVIII.

## Zusammensetzung des jodhaltigen Wassers von Gebangan (im niederländischen Indien).

Von

**G. J. Mulder.**

(*Scheikund. Onderzoek. III. Deel, S. 1—16.*)

Die Analyse, welche ich mit diesem Wasser ausführte, lieferte die im Folgenden angegebenen Resultate. Ich theile die Einzelheiten des quantitativen Theiles der Analyse mit, da die von mir erhaltenen Resultate verschieden sind von denjenigen, die Fresenius, der dieses Wasser schon früher untersuchte \*), mitgetheilt hat.

Bei  $17,5^\circ$  wurden 347,528 Grm. des Mineralwassers abgewogen, diese verdampft und der Rückstand gelinde erhitzt; er betrug 6,292 Salze, was auf 100 Th. Wasser 1,814 Salze giebt.

\*) *Scheikundige Onderzoek. Deel II. S. 19, Ann. d. Chem. XLV. 308.*

347,528 Grm. Wasser, mit etwas Salzsäure versetzt, zur Trockenheit verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, gaben 0,012 *Kieselsäure*.

Eine gleich grosse Menge Wasser lieferte nach Zusatz von Barytwasser, Kochen, Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak, wiederum Kochen, Filtriren, Eindampfen und gelindem Glühen an *Chlornatrium und Chlorkalium* 5,956.

Diese wurden in Wasser aufgelöst, filtrirt, das Wasser verdampft und Platinchlorid mit Alkohol hinzugefügt; es entstand ein Niederschlag von 0,25 Chlorplatin-kalium, worin 0,040136 *Kalium* enthalten sind.

Eine gleich grosse Menge Wasser, mit Salpetersäure sauer gemacht, gab mit salpetersaurem Silberoxyd 15,497 Chlorsilber, worin 3,82271 *Chlor* sind.

Zu einer gleichen Quantität Wasser wurde Salmiak und darauf oxalsaures Ammoniak zugesetzt, der oxalsaure Kalk gesammelt, der nach dem Glühen 0,228 kohlen-sauren Kalk oder 0,092046 *Calcium* lieferte.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak, nach der Digestion in der Wärme, einen Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak, der geglüht 0,217 phosphorsaure Magnesia lieferte, worin also 0,04777 *Magnesium* waren, eine Quantität, die sich theilte in 0,02296, welche mit Chlor, und in 0,02481, welche mit Jod verbunden war.

Eine gleiche Quantität Wasser wurde mit wenig salpetersaurem Palladiumoxyd versetzt und an einen warmen Ort hingestellt. Es wurden 0,037 Jodpalladium gesammelt, worin 0,02475 *Jod* enthalten waren.

Nach diesen Versuchen enthalten 347,528 Grm. Wasser bei 17,5°:

|             |         |
|-------------|---------|
| Chlor       | 3,82271 |
| Jod         | 0,02475 |
| Calcium     | 0,09205 |
| Magnesium   | 0,04777 |
| Kalium      | 0,04014 |
| Natrium     | 2,33162 |
| Kieselsäure | 0,01200 |

---

6,37104.

Das Chlor ist folgendermaassen an die Metalle vertheilt:

|                      |                |
|----------------------|----------------|
| Im Chlorcalcium sind | 0,15920 Chlor, |
| im Chlormagnesium    | 0,06417 -      |
| im Chlorkalium       | 0,06264 -      |
| im Chlornatrium      | 3,54798 -      |

zusammen 3,83399 Chlor.

Das gefundene Chlorsilber

enthieft 3,82271 -

Die 0,02475 Jod erfordern 0,02481 Magnesium.

In 100 Th. des Mineralwassers sind also gefunden worden:

|                |        |
|----------------|--------|
| Chlorcalcium   | 0,0723 |
| Chlormagnesium | 0,0251 |
| Jodmagnesium   | 0,0143 |
| • Chlorkalium  | 0,0220 |
| Chlornatrium   | 1,6919 |
| Kieselsäure    | 0,0035 |

in 100 Th. Wasser 1,8291.

Die unmittelbare Bestimmung der

ganzen Menge der Salze hatte

gegeben 1,8140.

Die Resultate der von Fresenius ausgeführten Analyse weichen beträchtlich von den meinigen ab; er fand nämlich in 100 Th. Wasser:

|                |         |
|----------------|---------|
| Chlorcalcium   | 0,06150 |
| Chlormagnesium | 0,05253 |
| Jodmagnesium   | 0,00538 |
| Chlorkalium    | 0,06310 |
| Chlornatrium   | 1,22600 |
| Kieselsäure    | 0,00240 |

1,41091,

ferner in unbestimmbarer Menge:

|                       |   |         |
|-----------------------|---|---------|
| Chlorlithium          | } | 0,05509 |
| Brommagnesium         |   |         |
| Gips                  |   |         |
| organische Substanzen |   |         |

im Ganzen also 1,46600.

Ausser einer Spur von organischer Substanz habe ich diese letztern Stoffe nicht auffinden können. Aber hierdurch wird der Unterschied zwischen der Analyse von Fresenius und der meinigen noch nicht ausgeglichen.

Dass nicht Ungenauigkeit der Analyse der Grund dieser Abweichung ist, lässt sich leicht beweisen. Es ist ein einfacherer analytischer Versuch kaum denkbar, als eine bestimmte Menge Wasser abzuwägen, einzudampfen und den Rückstand zu wiegen (I).

Diese Salzmasse, mit der Quantität der einzelnen Bestandtheile verglichen, welche die Analyse selbst ergeben hat (II) und das gefundene spec. Gewicht (III) beweist, dass die Abweichungen ihren Grund in der Zusammensetzung des Wassers selbst und nicht in der Analyse haben.

|                                   | Fresenius. | Mulder.           |
|-----------------------------------|------------|-------------------|
| I. Salze nach dem Eindampfen      | 1,46600    | 1,8140            |
| II. Salze, gef. durch die Analyse | 1,41091    | 1,8281            |
| III. Spec. Gewicht bei 22,5°      | 1,0105     | bei 17,5° 1,0130. |

Das Wasser ist also verschieden zusammengesetzt gewesen nach der verschiedenen Zeit, zu welcher es gesammelt worden ist; das von Fresenius analysirte war vom Jahre 1841, das von mir untersuchte von 1843.

Die einzelnen Bestandtheile sind in der Analyse des Hrn. Fresenius nicht immer in geringerer Menge gefunden worden als in der meinigen. An Chlormagnesium fand er die doppelte, an Chlorkalium die dreifache Quantität in Vergleich mit der, welche ich gefunden habe, während doch die Summe aller Bestandtheile in seiner Analyse geringer ist als in der meinigen.

Die Ursache der Verschiedenheit dieses Wassers lässt sich aus einem Berichte von Dr. Mandt entnehmen. Die Wassermenge nämlich in dem Brunnen ist sehr gering und es findet nur ein unbedeutender Zufluss statt. Eine oftmalige Vermischung dieses Wassers mit andern Bestandtheilen in Folge der Auswaschung der angrenzenden Erdarten durch Regenwasser ist deshalb kaum zu vermeiden. Die Veränderlichkeit des Salzgehaltes und der Art der Bestandtheile in kleinen offenen Brunnen ist auch eine bekannte Sache, während dagegen abgeschlossene grosse und tiefe Brunnen gewöhnlich eine auffallend beständige Zusammensetzung haben.

Der grösste Salzgehalt, der gefunden wurde, scheint mir der wahren Zusammensetzung des Wassers am nächsten zu kommen, weil man bei der grössten Salzmenge eine geringere Verunreinigung mit Regenwasser oder dem Wasser eines in der Nähe befindlichen Baches vermuthen kann. Ich glaube deswegen, dass meine Analyse der Wahrheit näher kommt als die des Hrn. Fresenius; aber es wird noch näher zu untersuchen sein, ob — wenn der Brunnen abgeschlossen und überdeckt gewesen ist — der Gehalt an Salzen nicht noch grösser werde als aus meiner Analyse hervorgeht, ein Punct, der erst später aufgeklärt werden kann und worauf ich später zurückzukommen hoffe.

## LIX.

## Krystallisirtes Zinnoxyd.

Vom

Artillerie - Hauptmann *J. Törmer.*

In einem Flammenofen der Königl. Geschützgiesserei zu Dresden wurde nach einem Glockengusse an einer schadhafte Stelle der Sohle des Ofens eine poröse Metallmasse gefunden, in deren Höhlungen Gruppen von nadelförmigen starkglänzenden Krystallen sassen, die nachstehenden Eigenschaften zufolge krystallisirtes Zinnoxyd sein dürften. Dem bewaffneten Auge erscheinen nämlich die Krystalle als quadratische Prismen, mit vierflächiger, auf den Seiten des Prisma's aufgesetzter Zuspitzung; die Seitenflächen sind in der Richtung der Axe gestreift. Die reinsten Krystalle sind farblos und völlig durchsichtig, während andere röthlich-grau erscheinen und in ihrer klaren Grundmasse schwarze Körner erkennen lassen. Salpetersäure, so wie Chlorwasserstoffsäure bleiben ohne Einwirkung auf die Krystalle; vor dem Löthrohre werden sie von Borax und von Phosphorsalz nur träge zu klaren Gläsern aufgelöst, die sowohl in der innern als in der äussern Flamme eine schwache Kupferreaction zeigen; mit Soda auf Kohle werden die Krystalle schnell zu einem weissen geschmeidigen Metallkorn reducirt, welches durch Salpetersäure in ein weisses Oxyd verwandelt wird.

Zu der Bestimmung des specifischen Gewichts und der quantitativen Zusammensetzung bot die Beschränktheit des Vorkommens und die Kleinheit der Krystalle nicht hinlängliches Material; indessen dürften die vorstehend aufgeführten Reactionen, so wie die Krystallform die Eingangs ausgesprochene Ansicht rechtfertigen, indem die erhaltene schwache Kupferreaction von den eingemengten dunklen Körnchen herzurühren scheint, die sonach als eine mechanische Verunreinigung von Kupferoxyd zu betrachten sein dürften; ein Schluss, der durch das Auftreten der Krystalle in einer aus Kupfer und Zinn bestehenden Bronze auch noch an Wahrscheinlichkeit gewinnen dürfte, indem der mangelhafte Zustand des benutzten Flammenofens der atmosphärischen Luft hinlänglichen Zutritt gewährte, um oxydirend auf die erstarrende Metallmasse einwirken zu können, wobei das Zinnoxid sich krystallinisch von dem als schwarzgraue Rinde auf dem Metall zurückbleibenden Kupferoxyd trennte.

---

## LX.

### Ueber die Bildung einer kautschukartigen Substanz als Rückstand der abgebrannten siccativen fetten Oele.

Von

**L. E. Jonas**, Apotheker zu Eilenburg.

Die siccativen fetten Oele besitzen die Fähigkeit, Sauerstoff mit grosser Begierde aus der Luft anzuziehen und sich damit zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen, welche keine ölige Beschaffenheit mehr besitzen. Sie stellen feste harzige, durchscheinende, in dünnen Lagen durchsichtige Massen der „Firnisse“, welche zum grossen Theil in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind, dar. Ihre Untersuchung beschränkt sich bis auf Folgendes: Durch salpetrige Säure, oder mit salpetersaurem Quecksilber in Berührung, werden sie nicht zu einer erstarrenden Masse gebracht, d. h. nicht in Elaidin verwandelt. Da sie sich übrigens gegen Alkalien und concentrirte Säuren wie die übrigen Fettarten im Allgemeinen verhalten, so ist es wahrscheinlich, dass



ihre Säure, die Oelsäure, anders zusammengesetzt ist als die der fetten, nicht trocknenden Oel-, Talg- und Fettarten. Sie zerfallen durch Verseifung, welche bei den Fetten weniger schwierig von Statten geht, in Glycerin und jene Oelsäure. Diese Säure, isolirt und mittelst Salpetersäure zersetzt, giebt ausser Korksäure keine Pimelin-, Adipin- und Lipinsäure, wie die nicht siccativen Oele (Bromeis). Es bleibt eine Oelsäure, die durch Destillation Fettsäure liefert.

(Sacc, Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig, Bd. LI. S. 213, hat jedoch Pimelinsäure bei Behandlung des Leinöls mit Salpetersäure erhalten.)

Die siccativen Oele, der Temperatur des Siedens ausgesetzt, verändern sich, mit ihnen die Löslichkeit in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen; sie werden terpentinähnlich, dick und trocken, der Luft ausgesetzt, bei weitem schneller, um Oelfirnisse abzugeben. Die trockne Destillation lässt aus ihnen Fettsäure entstehen, während ihre völlige Zersetzung in glühenden Metallröhren nach Art der fetten Körper überhaupt erfolgt.

Wir sehen also, dass die Producte ihrer Zersetzungen unter verschiedenen Verhältnissen abweichend sind; wir wissen längst, dass die siccativen fetten Oele beim Kochen schäumen, dick werden, leicht überkochen, und ein kochendes Oel sehr leicht in Brand geräth. Die Producte der Zersetzung sind anfangs Wasserdämpfe, hierauf ein flüchtiges, leicht entzündliches Oel u. s. w., während die rückständigen Producte der abbrennenden Oelmasse progressiv variiren.

Die bekannte Methode, abgebranntes Leinöl als Vogelleim zu benutzen, führte mich auf die Beobachtung des Abbrennungsprocesses selbst.

Der Process des Abbrennens fetter Körper überhaupt verdient jedenfalls die Achtsamkeit der Chemiker in eben dem Maasse, wie Reichenbach auf das Rösten amylohaltiger Körper aufmerksam gemacht hat. Ich verstehe darunter den oben bemerkten Zeitabschnitt eines erhitzten Oels oder brennbaren fetten Körpers, wo derselbe sich unter Zutritt der atmosphärischen Luft von selbst entzündet und ungestört, ohne Temperaturunterstützung von Aussen, die begonnene Oxydation seiner entwickelten gasförmigen Körper hervorruft. Unter Temperaturerhöhung der brennenden, sich oxydirenden Elemente sind zwei Zeitabschnitte

für die rückständige Masse vorhanden. Das eine Mal die flüchtige Fettsäurebildung, das andere Mal bei den siccativen Oelen die Theer-Kautschukbildung — endlich noch ein Rückstand von Kohle, der mehr oder weniger Wasserstoff enthält. Diese zweite Periode ist es, der ich hier meine Aufmerksamkeit schenken will. Sie tritt ein, wenn das Aufschäumen der brennenden Masse beginnt. Wird in diesem Zeitabschnitte die Abbrennung durch Verschluss des Gefässes, in welchem die Operation vor sich geht, unterbrochen, so erhält man Producte, die überhaupt eigenthümliche Charaktere zeigen. Das Abbrennen der Oele liefert ferner der Quantität nach abweichende Verhältnisse. Kleine Mengen, einer solchen Zersetzung unterworfen, gewähren uns genauere Ausbeute, so dass man sie, nach dem, was hier gesagt ist, durch einen ganz einfachen schicklichen Apparat genau reguliren kann, in jedem Zeitabschnitt also den Rückstand zu untersuchen vermag.

Den Abbrennungsprocess habe ich auf Lein-, Nuss-, Mohn- und Ricinusöl angewandt. Das Product jener drei zuerst genannten Oele war in oben bemerktem Zeitabschnitt ein dicker, mehr oder weniger brauner terpentinartiger Rückstand — sogenannter Vogelleim, der in ätherischen Oelen so wie in dem heissen Oele seines Ursprungs löslich ist, sich mit verschiedenen Harzen zusammenschmelzen lässt und, an der Luft dünn ausgestrichen, einen schönen Firniss - Lack bildet. Die quantitative Ausbeute dieses Körpers steht genau mit der Eigenschaft des Oels, woraus er hervorgeht, ob es als ein schnell trocknendes, Firniss lieferndes im gewöhnlichen Leben bekannt ist, in Verbindung, so dass Lein- und Nussöl acht bis zehn Mal mehr dieser Körper hinterlassen als eine gleiche Quantität Mohnöl.

Wird dieser terpentinartige Rückstand in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser unter Ergänzung des letzteren lange und anhaltend gekocht, und zwar immer maassnehmend, dass die vorhandene Salpetersäure stets in einem solchen verdünnten Zustande sich befindet, um eine unbedingte energische Zersetzung ihrerseits zu behindern, so wird die Masse immer steifer, fester, bis zur Consistenz einer Pflastermasse gestehend. Während des Kochens entwickelt sich fortwährend der eigenthümliche Geruch des Acroleins (Redtenbacher), bekanntes Zersetzungsproduct der trocknen Destillation des Glyceryloxyd-

hydrats. Die erhärtete Masse wird durch vieles Wasser mühsam von der ihr anhängenden Salpetersäure befreit.

Dieser beschriebene Körper ist für sich nicht schmelzbar und zeigt eine grosse Aehnlichkeit, sowohl in seiner chemischen Reaction als physischen Eigenschaften, mit dem Kautschuk aus dem Milchsaft der Kautschuk führenden Pflanzen. Er unterscheidet sich von diesem durch die Eigenschaft, mittelst kaustischer Lauge verseift zu werden; wird jedoch durch Säure diese seifenartige Auflösung zersetzt, so erhält man einen terpentinartigen Körper, der seinem Ursprunge sehr ähnlich ist und durch Behandlung mit Salpetersäure, wie angegeben, wieder eine feste Masse bildet.

Ich stehe nicht an, diesen Körper *Nuss-, Mohn-, Leinölkautschuk* zu nennen.

Ricinusöl zeigt beim Abbrennen ein abweichendes Verhältniss. Im Moment, wo es schäumt, bildet sich an den Wänden des Apparats die Kiste eines harzähnlichen Körpers. Bis zu diesem Zeitpunkte muss das Oel brennen, sodann der Apparat geschlossen und schnell abgekühlt werden, indem sonst der Rückstand braun erscheint. Wird der richtige Zeitpunkt getroffen, so erhält man eine gelblich-weiße, lockere, harzig-federnde Masse, auf welche die Kochung mit Salpetersäure weiter keinen Einfluss ausübt. Sie ist unschmackhaft und wie Bassorin aussehend, weder in Wasser noch Oelen löslich, wohl aber und leicht in alkalischer Lauge — gegen Jod zeigte der Körper keine Reaction, da ich anfangs glaubte, es wäre mir geglückt, dieses Oel in einen amyloartigen (Kohlenhydrat-) Körper übergeführt zu haben. Während des Abbrennens entbinden sich erstickende Dämpfe, welche, von mir eingeathmet, Laxiren erregten.

## LXI.

### Ueber die Euxanthinsäure.

Von

**Otto Linné Erdmann.**

Zweite Abhandlung \*).

Seit der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über das *Jaune indien* oder *Purree* und die darin enthaltene organische Säure, welcher ich den Namen *Euxanthinsäure* beilegte, habe ich eine Partie des rohen *Purree* von London erhalten, welche mich in den Stand setzte, die Untersuchung der Säure und ihrer Zersetzungsproducte wieder aufzunehmen. Leider ist indessen das Material nur schwer zu erhalten und die mir zu Gebote stehenden Mengen reichten nicht aus, die Untersuchung so weit durchzuführen, als es mein Wunsch war. Ich muss deshalb für mehrere Unvollkommenheiten der nachfolgenden Arbeit um Nachsicht bitten.

#### *Purree.*

Ueber den Ursprung des *Purree* habe ich bis jetzt durchaus keine sicheren Nachrichten erhalten können. So viel man weiss, kommt es aus dem Innern von Ostindien und man glaubt, zufolge einer mir aus England gemachten Mittheilung, dass es aus dem Harne von Büffeln erhalten werde.

Das *Purree*, welches ich zu den nachfolgenden Versuchen verwandt habe, unterschied sich von dem früher bearbeiteten dadurch, dass es bei der Zersetzung mit Salzsäure ein starkes Aufbrausen zeigte. Uebrigens hatten die Stücke ganz das äussere Ansehen, die Farbe und die krystallinische Beschaffenheit der früheren. Deutlich nimmt man an jeder der Kugeln, welche bis zu 5 Zoll im Durchmesser haben, eine abgebrochene Spitze wahr, von welcher vertiefte Linien strahlenförmig nach dem Umfange der Kugeln auslaufen; hier und da sind Spuren der Eindrücke eines gewebten Zeuges an der Oberfläche der Kugeln sichtbar; kurz, man sieht deutlich, dass die Masse durch Auspressen in einem Tucho, dessen Falten sich in jenen oben erwähnten Linien abgedrückt haben, ihre Form erhalten hat.

\*) Vergl. dies. Journ. XXXIII. 190.

Das rohe Purree wurde zuerst, wie früher, mit Wasser ausgekocht. Die Untersuchung des wässerigen Auszuges gab ein Resultat, welches in Bezug auf die Frage wegen des Ursprunges des Purree von Interesse ist. Es fand sich nämlich in demselben eine beträchtliche Menge von benzoësaurem Kali, wogegen ich die früher angegebene braune pechartige Substanz diessmal nicht wahrnahm. Wurde der wässrige Auszug eingedampft und dann mit Salzsäure gefällt, so lieferte er eine unreine Euxanthinsäure, gemengt mit einer beträchtlichen Menge von Benzoësäure, die sich durch Auskochen mit Wasser und nachherige Sublimation leicht rein darstellen liess. In der sauren Flüssigkeit, woraus das Gemenge der beiden Säuren sich abgesetzt hatte, fand sich, wie früher, Chlorkalium.

Das mit Wasser ausgekochte Purree wurde durch verdünnte Salzsäure im Sieden zersetzt, wobei die Säure sich ausscheidet. Beim Abdampfen der von der niedergefallenen Säure abfiltrirten sauren Lösung erhielt ich eine neue, jedoch nur geringe Quantität. Als diese letzte Portion aber mit kohlensaurem Ammoniak behandelt wurde, um sie nach der früher beschriebenen Weise zu reinigen, blieb eine ziemliche Menge einer in Wasser und verdünntem Ammoniak unlöslichen gelben Substanz zurück, welche alle Eigenschaften des Euxanthons besass. Eine Probe davon, welche allerdings nur einmal aus Alkohol krystallisirt war und nicht wohl ganz rein sein konnte, gab bei der Analyse 67,4 Proc. Kohlenstoff und 4,2 Proc. Wasserstoff, ein Resultat, das sich der Zusammensetzung des Euxanthons ziemlich nähert und hinreicht, die Identität des erhaltenen Körpers mit dem Euxanthon zu bestätigen.

#### *Euxanthinsäure und ihre Salze.*

In meiner ersten Abhandlung habe ich für die Euxanthinsäure die Formel  $C_{40}H_{22}O_{21}$  aufgestellt, welche mit den Resultaten der Verbrennung einiger Salze genauer übereinstimmt als die Formel  $C_{40}H_{24}O_{21}$ , auf welche die Verbrennung der freien Säure führte. Die Entscheidung, welche von beiden Formeln den Vorzug verdiene, ist bei dem hohen Atomgewichte der Säure sehr schwer. Meine Versuche über die Producte, welche die Euxanthinsäure unter dem Einflusse des Chlors und Broms liefert, haben Resultate gegeben, welche besser mit der Formel  $C_{40}H_{24}O_{21}$  übereinstimmen. Letztere Formel stimmt mit der von Hrn. Stenhouse

gegebenen,  $C_{40}H_{36}O_{22}$ , bis auf 1 At. Wasser, das die von Hrn. Stenhouse analysirte Säure noch enthielt, vollkommen überein. Ich würde ihr deshalb den Vortzug geben, wenn nicht die Versuche über das Verhalten der Euxanthinsäure gegen concentrirte Schwefelsäure und die Zusammensetzung der dabei auftretenden Producte sehr entschieden für meine frühere Formel sprächen. Ich werde sie deshalb im Folgenden beibehalten.

Was die Salze der Euxanthinsäure anbetrifft, so will ich zunächst einige Beobachtungen über die interessanten Krystallisationserscheinungen mittheilen, welche die euxanthinsäure Magnesia darbietet.

Ich habe früher angeführt, dass sich bald zwei, bald drei verschiedene Zustände dieses Salzes unterscheiden lassen. Diess hängt, wie ich später gefunden habe, durchaus von der Concentration der Flüssigkeiten ab, innerhalb welcher sich der Niederschlag erzeugt.

Mischt man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, die mit so viel Salmiak versetzt worden ist, dass sie durch Ammoniak nicht getrübt wird, mit einer Auflösung von euxanthinsäurem Ammoniak, der nur wenige Tropfen freies Ammoniak zugesetzt sind, so erhält man bei angemessener Concentration, welche durch einige Versuche bald gefunden werden kann, zuerst eine hellgelbe Trübung; nach einigen Augenblicken erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer rothgelben durchscheinenden Gallerte und später erzeugen sich in dieser Gallerte einzelne Krystallkerne, die sich zuerst als undurchsichtige hellere Punkte zeigen und nach und nach sich zu Kugeln, aus nadelförmigen, in einem Punkte vereinigten Krystallen bestehend, ganz den Wawellitkugeln ähnlich, vergrößern. In dem Maasse als diese Krystallisation vor sich geht, wird die Gallerte dünnflüssiger, bis sie zuletzt die Krystallkugeln nicht mehr schwebend erhalten kann und diese zu Boden sinken. Beim Abfiltriren der wieder klar und dünnflüssig gewordenen Flüssigkeit erhält man das Salz in flachen glänzenden Nadeln krystallisirt, die jedoch gewöhnlich so klein sind, dass sie auf dem Filter nur als ein glänzendes krystallinisches Pulver erscheinen.

Ist die Flüssigkeit, worin das Salz entsteht, zu concentrirt, so sieht man den ersten Niederschlag, ohne dass er zuvor zu einer Gallerte wird, allmählig in den zuletzt erwähnten krystallinischen

Zustand übergehen. Aus einer zu verdünnten Lösung dagegen fällt anfangs gar kein Niederschlag, da das Salz in den amorphen Zuständen in Wasser leichter löslich ist als im krystallisirten. Nach einiger Zeit fällt das Salz krystallinisch aus.

Von den Salzen der Euxanthinsäure habe ich ferner das *euxanthinsäure Kali* untersucht und dabei ein interessantes Verhalten des Kali's gegen die Euxanthinsäure beobachtet, das wohl Erwähnung verdient.

Wird reine Euxanthinsäure mit starker Kalilauge erhitzt, so löst sie sich sehr leicht auf, ohne von einem grossen Ueberschusse des Kali's zersetzt zu werden. Sie erleidet aber hierbei eine auffallende Veränderung. Fällt man nämlich die siedende alkalische Lösung mittelst Salzsäure, so scheidet sich ein durchaus amorpher halbflüssiger Niederschlag daraus ab, der zum Theil in vollkommen geschmolzenem Zustande, wie Oeltropfen, auf der Flüssigkeit schwimmt. Bringt man diesen Niederschlag auf ein Filter, so verwandelt er sich allmählig, während des Waschens, oder auch ohne dieses, in krystallinische Euxanthinsäure. Diese Umänderung der Euxanthinsäure in den amorphen Zustand erfolgt nicht bei einer schwächern Kalilauge oder bei Anwendung einer stärkern in der Kälte.

*Euxanthinsäures Kali.* Um dieses Salz rein zu erhalten, löste ich die Säure bei gelinder Wärme in einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali auf und wusch die nach dem Erkalten sich abscheidenden hellgelben Krystallschuppen, zur Entfernung des anhängenden kohlensauren Kali's, mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak aus, das nachher durch Abpressen der Flüssigkeit und Trocknen über Schwefelsäure wieder entfernt wurde.

0,499 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes, mit chromsaurem Bleioxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

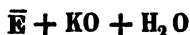
0,9115 Kohlensäure = 49,81 Proc. C,

0,167 Wasser = 3,71 - H.

1,750 Grm. gaben 0,312 schwefelsaures Kali

= 9,63 Proc. Kali.

Das Salz ist demnach, entsprechend dem euxanthinsäuren Ammoniak, nach der Formel



zusammengesetzt und scheint sein Wasser nicht ohne Zersetzung abgeben zu können.

|                          | In 100 Theilen: |                   |
|--------------------------|-----------------|-------------------|
|                          | Ber.            | Gef.              |
| C <sub>40</sub> = 3000,0 | 49,96           | 49,81             |
| H <sub>34</sub> = 212,5  | 3,54            | 3,72              |
| O <sub>22</sub> = 2200,0 | 36,67           | 36,84             |
| K = 589,9                | 9,83            | 9,63              |
|                          | <hr/>           | <hr/>             |
|                          | 6002,4          | 100,00    100,00. |

### Zersetzung der Euxanthinsäure durch Schwefelsäure.

#### Hamathionsäure.

In meiner ersten Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Euxanthinsäure bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Euxanthon verwandelt wird, während sich zugleich eine andere Substanz bildet, die sich mit Baryt zu einer gummiartig eintrocknenden Masse vereinigt, deren Natur ich aber damals nicht näher bestimmen konnte.

Dieses zweite Product der Einwirkung der Schwefelsäure ist eine schwefelsäurehaltige gepaarte Säure, welcher ich den Namen *Hamathionsäure* geben will.

Um sie zu erhalten, löst man Euxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf und verdünnt die Lösung mit vielem Wasser, wobei das Euxanthon als gelber Niederschlag sich ausscheidet. Wird die saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt gesättigt und sodann vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, so erhält man eine blassgelbe, völlig neutrale barythaltige Flüssigkeit, die beim Abdampfen oder Stehen an der Luft fortwährend ein braunes barythaltiges Pulver absetzt, dessen Entstehung selbst beim Abdampfen im Vacuum nicht vollkommen vermieden werden kann. In dem Maasse als dieser Absatz sich bildet, wird die Flüssigkeit sauer. Die möglichst vorsichtig bei abgehaltener Luft abgedampfte Flüssigkeit hinterlässt einen bräunlich-gelben gummiartigen, spröden Rückstand, ohne alle Spuren von Krystallisation, der beim Verbrennen schwefelsauren Baryt hinterlässt.

1,310 dieses Barytsalzes gaben in einem Versuche bei Zersetzung mit Schwefelsäure 1,048 schwefelsauren Baryt = 31,426 Proc. Baryt. Es ist jedoch nicht möglich, hieraus ein Atomgewicht zu berechnen, da die Masse sauer reagirte und offenbar theilweise zersetzt war.

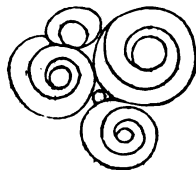


Die Lösung des Barytsalzes gab nur mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag. Dieser, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab die freie Hamathionsäure als stark saure Flüssigkeit, die bei vorsichtigem Abdampfen zu einer sirupartigen Masse wurde, in welcher sich keine Spuren von Krystallisation wahrnehmen liessen. Wird die Lösung gekocht, so enthält sie nach einiger Zeit freie Schwefelsäure, weshalb sich die mit Chlorbaryum vermischte klare Lösung beim Sieden trübt.

Auch die Alkalisalze der Säure trockneten, ohne zu krystallisiren, zu gummiartigen Massen ein. Sie gaben nur mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag.

Statt des kohleensauren Baryts kann man eben so gut kohlen-saures Bleioxyd zur Sättigung der schwefelsauren Lösung anwenden. Die mit Bleioxyd gesättigte Flüssigkeit verhält sich ganz so wie die Lösung des Barytsalzes; auch sie setzt beim Abdampfen, selbst im Vacuum, einen bleihaltigen Bodensatz ab und wird sauer. 1,018 eines eingetrockneten Bleisalzes gaben 0,422 schwefelsaures Bleioxyd  $\equiv$  30,5 Bleioxyd, ein Verhältniss, welches mit dem aus dem Barytsalze erhaltenen durchaus nicht übereinstimmt. Das Präparat war sauer, wurde an der Luft feucht und war also jedenfalls theilweise zersetzt.

Um die Zusammensetzung der Säure kennen zu lernen, blieb nur die Untersuchung des basischen Bleisalzes übrig, das beim Vermischen des neutralen Bleisalzes mit dreifach-basischem essigsaurem Bleioxyde als gelber Niederschlag sich bildet. Derselbe wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen und zeigte sich nach dem Trocknen im Vacuum frei von Kohlen-säure. Dieser Niederschlag zeigte einigemal beim Trocknen zwischen Papier Risse, welche in sehr regelmässigen Spirallinien die Masse durchzogen, wie sie in beistehender Figur angedeutet sind.



Mehrere Bereitungen gaben Niederschläge von abweichenden Bleioxydgehalten, so dass ich nicht im Stande war, ein Atomgewicht mit Sicherheit zu bestimmen. Der Bleioxydgehalt schwankte zwischen 61,6—62,4 Proc.

Ich wählte ein Bleisalz von letzterm Gehalte zur Analyse.

- 1) 0,812 Grm. gaben 0,6885 schwefelsaures Bleioxyd =  
62,37 Proc. Oxyd.  
1,204 Grm. gaben 1,021 schwefelsaures Bleioxyd =  
62,38 Proc. Oxyd.
- 2) 1,924 Grm. = 723 Säure, mit kohlensaurem Natron und  
Salpeter geglüht, mit Wasser ausgezogen u. s. w.,  
lieferten 0,383 Grm. schwefelsauren Baryt = 18,1  
Proc. Schwefelsäure in der Säure.
- 3) 1,7825 Grm. gaben 0,9055 Kohlensäure = 13,85 Proc. C,  
0,1905 Wasser = 1,18 - H.  
1,8755 Grm. gaben 0,9555 Kohlensäure = 13,89 Proc. C,  
0,197 Wasser = 1,16 - H.

Diese 1,8755 Grm. entsprechen 0,705 Säure, welche demnach  
gaben:

|             |      |
|-------------|------|
| Kohlenstoff | 37,0 |
| Wasserstoff | 3,1. |

Nimmt man die Schwefelsäure in der Verbindung zu 1 At. an,  
was mit den Erscheinungen bei der Verbrennung der Salze über-  
einstimmt, so erhält man für die Hamathionsäure die Formel:

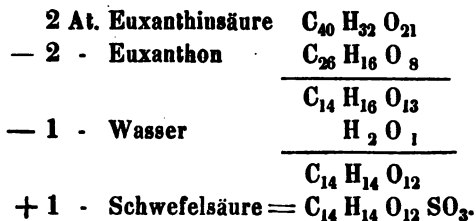


welche in 100 Theilen fordert:

|                   | Ber.  | Gef.  |
|-------------------|-------|-------|
| $C_{14} = 1050,0$ | 37,00 | 37,0  |
| $H_{14} = 87,5$   | 3,07  | 3,1   |
| $O_{12} = 1200,0$ |       |       |
| $SO_3 = 500,0$    | 17,6  | 18,1. |

Das untersuchte Bleisalz scheint wesentlich ein dreifach-basi-  
sches mit Ueberschuss von Basis zu sein. Das neutrale Salz  
würde, obiger Formel zufolge, 32,8 Proc. Bleioxyd enthalten  
müssen; gefunden wurden in dem neutralen Salze, das zum Theil  
zersetzt war und Bleioxyd verloren hatte, wie oben angeführt,  
30,5 Proc.

Nimmt man, den angeführten Thatsachen zufolge, die Formel  
der Hamathionsäure zu  $C_{14} H_{14} O_{12} SO_3$  an, so erklärt sich die Zer-  
setzung der Euxanthinsäure in Euxanthon und Hamathionsäure  
sehr einfach.



### *Chloreuxanthinsäure.*

Leitet man durch in Wasser zertheilte Euxanthinsäure einen Chlorstrom, so verändert sich bald das Ansehen der Säure; sie wird dunkler gelb und nimmt eine flockige Beschaffenheit an. Sobald das krystallinische Ansehen der Säure verschwunden ist, unterbricht man die Operation und filtrirt das Product ab, welches die *Chloreuxanthinsäure* ist. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Alkohols erhält man sie rein in glänzenden goldgelben Krystalschuppen. Alle etwa unverändert gebliebene Euxanthinsäure bleibt in der Mutterlauge, neben einem durch die zersetzende Einwirkung des Chlors auf die Chloreuxanthinsäure gebildeten Nebenproducte, das sich in reinem so wie in kohlen-saurem Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe löst.

Die Menge dieses letztern Productes nimmt immer mehr zu, je länger das Chlor einwirkt, und durch zu lange fortgesetzte Einwirkung wird endlich alle Chloreuxanthinsäure in diesen Körper umgeändert. Ich habe denselben nicht näher untersucht und kann nur angeben, dass er in Gestalt eines gelben Pulvers erscheint, aus dessen brauner Lösung in kohlen-saurem Ammoniak sich kein krystallinisches Product erhalten lässt.

Die Chloreuxanthinsäure ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, reichlicher in siedendem als in kaltem.

Alle ihre Salze mit den Erden und schweren Metalloxyden bilden gallertartige Niederschläge, selbst die Salze der Alkalien fallen als Gallerten nieder, wenn ihre Lösungen in Wasser mit Ueberschuss von kohlen-sauren Alkalien zusammenkommen.

In verdünntem Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe auf. Wird die Lösung mit überschüssigem kohlen-saurem Ammoniak vermischt, so entsteht eine durchscheinende Gallerte, in welcher sich jedoch nach einigen Tagen undurchsichtige Punkte zeigen, als die Anfänge einer unter dem Mikroskope wahrnehmbaren

**Krystallbildung.** Nach längerem Stehen bilden sich von diesen Puncten aus mit blossem Auge wahrnehmbare Gruppen von Krystallnadeln, bis zuletzt der ganze Niederschlag krystallinisch wird. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Aetzammoniak entsteht gleichfalls eine gallertartige Gerinnung.

*Kohlensaures Natron* erzeugt eine gelbe Gallerte, die nicht krystallinisch wird.

*Kohlensaures Kali* bildet einen Niederschlag von käsigen, aufgequollenen Flocken, die schwer zu Boden sinken. Diese Flocken erscheinen unter dem Mikroskope durchaus amorph. Nach einigen Tagen haben sie sich aber wesentlich verändert und erscheinen jetzt als mehr oder weniger kugelförmige Aggregate von sehr feinen verworrenen Haaren, die kaum als Krystalle zu erkennen sind.

Reines *Kali* erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes sogleich eine aufgequollene klare Gallerte.

*Essigsäures Bleioxyd*, *Chlorbaryum*, *schwefelsäures Kupferoxyd*, *salpetersäures Nickeloxyd* geben gallertartige, mehr oder weniger tief orangegelbe Fällungen.

*Salpetersäures Silberoxyd*, *schwefelsäures Zinkoxyd* geben gelbe gallertartige Niederschläge, *schwefelsäures Eisenoxyd* eine braune Gallerte u. s. w. Keiner dieser Niederschläge wird später krystallinisch. In vielem Wasser sind diese Fällungen löslich, daher sie sich nicht auswaschen lassen.

Ich musste mich deshalb begnügen, da keins der Salze sich zur Analyse zu eignen schien, die freie Säure zu analysiren.

- 1) 0,720 Grm. der bei 130° getrockneten Säure, wobei sie Wasser verlor, dessen Bestimmung aber durch einen Zufall ungenau wurde, gaben:

$$\begin{array}{r} 1,298 \text{ Kohlensäure} = 49,16 \text{ Proc. C,} \\ 0,200 \text{ Wasser} = 3,068 \text{ - H.} \end{array}$$

0,947 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,570 Chlorsilber = 14,85 Proc. Chlor.

- 2) Dieselbe Substanz wurde noch zweimal umkrystallisirt.

0,613 Grm. gaben 1,094 Kohlensäure = 48,64 Proc. Kohlenstoff, 0,140 Grm. Wasser = 3,08 Proc. Wasserstoff.

0,996 Grm. gaben 0,582 Chlorsilber = 14,41 Proc. Chlor.

Die zweite Analyse stimmt mit der Formel  $C_{40}H_{28}Cl_4O_{21}$  überein, von welcher auch die erste, mit einer weniger reinen Substanz ausgeführte nur unbedeutend abweicht.

|                   | Ber.   | Gef.    |
|-------------------|--------|---------|
| $C_{40} = 3000,0$ | 48,70  | 48,64   |
| $H_{28} = 175,0$  | 2,84   | 3,08    |
| $Cl_4 = 885,2$    | 14,37  | 14,41   |
| $O_{21} = 2100,0$ | 34,09  | 33,87   |
|                   | <hr/>  | <hr/>   |
| 6160,2            | 100,00 | 100,00. |

### *Bromeuxanthinsäure.*

Diese Säure wird erhalten durch Schütteln der in Wasser suspendirten Euxanthinsäure mit überschüssigem Brom und Auswaschen des abfiltrirten gelben pulverförmigen Productes mit Wasser und kaltem Alkohol, in welchem die Bromeuxanthinsäure fast unlöslich ist. Zur weitem Reinigung wird sie mit siedendem Alkohol umkrystallisirt, worin sie jedoch nur in geringer Menge löslich ist; der grösste Theil des aufgelösten fällt beim Erkalten krystallinisch, in sehr feinen, oft nur mikroskopischen, nadelförmigen goldgelben Krystallen nieder.

In der Lösung bleibt nach dem Erkalten ein Theil aufgelöst, welcher durch Abdampfen des Alkohols erhalten wird. Dieser ist jedoch von dem zuerst auskrystallisirten Antheile dadurch verschieden, dass er nicht krystallinisch, sondern amorph erscheint und unter dem Mikroskope die Form kleiner und grösserer Kügelchen zeigt, wie man solche auch zwischen den Nadeln der krystallisirten Säure, wenn sie nicht mehrmals umkrystallisirt worden ist, bei der mikroskopischen Untersuchung eingemengt sieht.

Diese beiden Zustände der Säure zeigen sich auch bei der aus den Salzen ausgefallten; ich bin jedoch nicht im Stande, die Umstände anzugeben, unter welchen sie die eine oder die andere Form annimmt. In Ammoniak löst sich die Säure sehr leicht auf. Wird sie daraus durch eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, gefällt, so erhält man dieselbe gewöhnlich krystallinisch. Einmal aber zerfloss die auf diese Weise ausgefallte, noch feuchte Säure beim Trocknen auf Papier an einer kaum  $50^\circ$  warmen Stelle zu einer klebrigen, sirupartigen Masse, die später zu glasigen, durchaus amorphen Stückchen trocknete, welche sich nur langsam in Am-

Ammoniak auflösten und beim nochmaligen Ausfällen aus der ammoniakalischen Flüssigkeit amorphe Säure gaben. Die Löslichkeit der amorphen Säure in Alkohol ist bedeutend grösser als die der krystallisirten; im Uebrigen habe ich zwischen beiden keinen wesentlichen Unterschied im Verhalten gegen andere Körper wahrnehmen können.

Im Allgemeinen ähnelt die Bromeuxanthinsäure der Chloreuxanthinsäure in ihrem Verhalten und liefert wie diese grösstentheils gallertartige Salze.

Die ammoniakalische Lösung der Säure, mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, giebt sogleich eine gallertartige Gerinnung, in welcher unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation zu sehen ist. Nach einiger Zeit bilden sich in der Gallerte mikroskopische nadelförmige Krystalle, bis endlich der ganze Niederschlag deutlich krystallinisch wird. Das abfiltrirte, über Schwefelsäure getrocknete Ammoniaksalz löst sich in Wasser und giebt folgende Reactionen.

Mit *kohlensaurem Natron* bildet sich sogleich eine steife Gallerte, die unter dem Mikroskope aus schlauchartigen Theilen zusammengesetzt erscheint. Beim Erhitzen löst sich die Gallerte, scheidet sich aber nach dem Erkalten wieder in der vorherigen Form ab, ohne später krystallinisch zu werden.

*Doppelt-kohlensaures Kali* giebt eine gelbe käsige, aus zähen Fäden bestehende Fällung. Beim Erwärmen der Säure mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali löst sie sich auf, nach dem Erkalten scheidet sich das Kalisalz breiartig aus; nach kurzem Stehen erscheinen in der Masse mikroskopische Nadelbüschel, bis endlich die Masse durchaus krystallinisch wird.

*Essigsaures Bleioxyd* giebt eine orange gallertartige Fällung; *schwefelsaures Kupferoxyd* eine gelbe Gallerte; *Chlor-magnesium*, mit Salmiak und Ammoniak gemischt, giebt eine gelbe Gallerte; *Chlorbaryum* einen gelben gallertartigen Niederschlag, der nach einigen Wochen unter dem Mikroskope aus Kügelchen zusammengesetzt erschien.

Die Analysen der Säure gaben keine durchaus befriedigenden Resultate, da die Substanz vielleicht nicht vollkommen von anhängenden Nebenproducten befreit war. Indessen gnügen sie jedenfalls, die Uebereinstimmung der krystallisirten mit der amorphen Säure hinsichtlich der Zusammensetzung zu beweisen, und

lassen ausserdem keinen Zweifel, dass die Säure, entsprechend der Chloreuxanthinsäure, durch Austauschung von 4 Atomen Wasserstoff gegen 4 At. Brom aus der Euxanthinsäure entsteht.

- 1) 1,336 Grm. krystallisirte Säure verloren, bei 130° getrocknet, 0,042 Grm. = 3,1 Proc. Wasser.  
 0,869 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt,  
 1,291 Kohlensäure = 40,51 Proc. C,  
 0,201 Wasser = 2,57 - H.  
 0,416 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,286 Bromsilber = 28,7 Proc. Brom.
- 2) Dieselbe Säure, mehrmals umkrystallisirt:  
 1,694 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,070 Wasser = 4 Proc.  
 0,595 Grm. gaben:  
 0,886 Kohlensäure = 40,60 Proc. C,  
 0,134 Wasser = 2,50 - H.  
 0,521 Grm. gaben 0,345 Bromsilber = 27,80 Proc. Brom.
- 3) Säure von derselben Bereitung wie die vorherige wurde mit Alkohol ausgekocht, der Rückstand analysirt.  
 0,4185 Grm. gaben:  
 0,6225 Kohlensäure = 40,56 Proc. Kohlenstoff,  
 0,100 Wasser = 2,65 - Wasserstoff.  
 0,601 Grm. gaben 0,406 Bromsilber = 28,36 Proc. Brom.
- 4) Bei einer nochmaligen Kohlenstoffbestimmung mit Kupferoxyd, ohne Berücksichtigung des Wasserstoffes, gaben 0,504 Grm. 0,7545 Kohlensäure = 40,8 Proc. Kohlenstoff.

|                   | Ber.   | Gefunden. |        |        |         |
|-------------------|--------|-----------|--------|--------|---------|
|                   |        | 1.        | 2.     | 3.     | 4.      |
| $C_{40} = 3000,0$ | 41,41  | 40,51     | 40,60  | 40,56  | 40,8    |
| $H_{28} = 175,0$  | 2,42   | 2,57      | 2,50   | 2,65   |         |
| $Br_4 = 1956,6$   | 27,01  | 28,70     | 27,80  | 28,36  |         |
| $O_{21} = 2100,0$ | 29,16  | 28,22     | 29,10  | 28,43  |         |
|                   | 7231,6 | 100,00    | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Die Analyse der amorphen Säure gab ein der Formel eben so nahe kommendes Resultat.

1,522 Grm. gaben:

2,278 Kohlensäure = 40,82 Proc. Kohlenstoff,

0,365 Wasser = 2,66 - Wasserstoff.

0,5755 Grm. gaben 0,377 Bromsilber = 27,48 Brom.

|    | Ber.   | Gef.    |
|----|--------|---------|
| C  | 41,41  | 40,82   |
| H  | 2,42   | 2,66    |
| Br | 27,01  | 27,48   |
| O  | 29,16  | 29,04   |
|    | <hr/>  | <hr/>   |
|    | 100,00 | 100,00. |

### *Chloreuxanthon und Bromeuxanthon.*

Chloreuxanthinsäure und Bromeuxanthinsäure verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz wie Euxanthinsäure. Die Säure löst sich und beim Vermischen der Lösung mit Wasser fallen die dem Euxanthon entsprechenden chlor- oder bromhaltigen Verbindungen, *Chloreuxanthon* und *Bromeuxanthon*, mit gelber Farbe pulvrig nieder. Die von dem Chloreuxanthon abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält keine Salzsäure. Wird sie mit Baryt gesättigt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, so erhält man das Barytsalz einer chlor- und schwefelsäurehaltigen Säure.

Ich habe nur das Chloreuxanthon analysirt. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren mit Alkohol in kleinen gelben federartigen Krystallen erhalten.

0,637 Grm. gaben:

1,2225 Kohlensäure = 52,28 Proc. Kohlenstoff,

0,1235 Wasser = 2,14 - Wasserstoff.

0,290 Grm. gaben 0,274 Chlorsilber = 23,30 Proc. Chlor.

Diess giebt die Formel  $C_{13} H_6 Cl_2 O_4$ , d. h. Euxanthon, worin 2 Atome Wasserstoff durch 2 At. Chlor ersetzt sind.

|          |         |        |         |
|----------|---------|--------|---------|
| $C_{13}$ | = 975,0 | 52,55  | 52,28   |
| $H_6$    | = 37,5  | 2,02   | 2,14    |
| $Cl_2$   | = 442,6 | 23,85  | 23,30   |
| $O_4$    | = 400,0 | 21,58  | 22,28   |
|          | <hr/>   | <hr/>  | <hr/>   |
|          | 1855,1  | 100,00 | 100,00. |



*Einwirkung der Salpetersäure auf die Euxanthinsäure und das Euxanthon.*

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Euxanthinsäure und das Euxanthon liefert zahlreiche Producte, deren vollständige Untersuchung mir leider wegen Mangel an Material nicht möglich gewesen ist. Ich habe mich bei meinen Versuchen immer einer Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. bedient und damit, je nach der Temperatur und Dauer der Einwirkung, aus der Euxanthinsäure mindestens drei und aus dem Euxanthon eben so viel verschiedene Producte erhalten. Uebrigens zweifle ich nicht, dass auch, je nach dem Concentrationsgrade der Säure, die Producte verschieden sein werden.

Ich werde diese Producte, so weit es mir möglich gewesen ist, sie zu unterscheiden und zu trennen, beschreiben, nachdem ich zuvor die Reihenfolge und die Bedingungen ihres Entstehens im Allgemeinen angegeben habe.

*Euxanthinsäure*, kalt in Salpetersäure eingetragen, wird anfangs davon nicht angegriffen. Lässt man das Gemenge aber stehen, so verändert die Säure ihr Ansehen und nach Verlauf von 24 Stunden hat sich, ohne dass eine stürmische Reaction eingetreten ist, ein gelbes, körnig krystallinisches Pulver zu Boden gesetzt, dessen Körner unter dem Mikroskope als Aggregate feiner plattgedrückter Nadeln oder Blättchen erscheinen. Dieses erste Product, welches ich *Nitroeuxanthinsäure* nennen will, bildet gelbe Salze mit den Alkalien. Die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb gefärbt und entwickelt beim Bewegen nur einzelne Gasblasen. Sie enthält nur Spuren von Kleesäure.

Erwärmt man Euxanthinsäure mit Salpetersäure, so löst sie sich mit dunkelrothgelber Farbe auf, und bei einer gewissen Temperatur tritt eine stürmische Entwicklung rother Dämpfe ein, die auch nach dem Entfernen vom Feuer noch längere Zeit fortdauert. Nach dem Erkalten setzt sich eine Nitrosäure in gelben krystallinischen Körnern ab, die sich von der ersten sogleich dadurch unterscheidet, dass sie mit den Alkalien *scharlachrothe* Salze bildet, von welchen das Ammoniaksalz in kohlen-saurem Ammoniak löslich ist. Ich schlage dafür den Namen *Kokkinonsäure* vor. In der salpetersauren Flüssigkeit, woraus sich die Säure abgesetzt hat, findet sich Kleesäure. Hat die Einwirkung aber nicht lange

genug gedauert, so erhält man nur wenig von dieser Säure, gemengt mit viel Nitroeuxanthinsäure.

Ist dagegen das Kochen zu lange fortgesetzt worden, so scheidet sich beim Erkalten nichts ab, die Säure ist zerstört und an ihrer Stelle findet man eine dritte Säure, die einige Aehnlichkeit mit Pikrinsalpetersäure hat und die ich mit Beziehung auf ihre Zusammensetzung *Oxypikrinsäure* nennen will. Sie ist in Wasser löslich, während die ersten beiden Säuren darin fast unlöslich sind, und kann leicht krystallisirt erhalten werden.

*Euxanthon*, mit kalter Salpetersäure behandelt, zeigt anfangs keine Veränderung. Nach einiger Zeit aber tritt eine Reaction ein, es entwickeln sich rothe Dämpfe und nach dem Erkalten scheidet sich eine Nitrosäure als gelbes krystallinisches Pulver ab, das mit kohlensaurem Ammoniak ein blutrothes, in Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak unlösliches, auch in Wasser nur schwerlösliches Salz bildet. Ich will diese Säure *Porphyrinsäure* nennen. Dieselbe Säure wird auch im Gemenge mit der folgenden erhalten, wenn man Euxanthon nur kurze Zeit mit Salpetersäure erwärmt und die Einwirkung nach einiger Zeit durch Zusatz von kaltem Wasser unterbricht.

Erhitzt man dagegen Salpetersäure mit Euxanthon, bis die stürmische Einwirkung begonnen hat, nimmt dann das Gefäss vom Feuer und lässt die Einwirkung, welche längere Zeit ohne äussere Wärme fort dauert, zu Ende gehen, ohne Wasser zuzusetzen; so scheidet sich nach dem Erkalten eine Nitrosäure in Form eines gelben krystallinischen Pulvers aus, die mit der vorhergehenden Säure im Aeussern die grösste Aehnlichkeit zeigt, aber sich sogleich von derselben dadurch unterscheidet, dass sie ein im Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak *leichtlösliches* Salz bildet. Ich nenne sie in Beziehung auf ihre Zusammensetzung *Oxyporphyrinsäure*.

Das dritte und letzte Product der Einwirkung ist dasselbe wie bei der Euxanthinsäure, nämlich Oxypikrinsäure, welche man schon in der Flüssigkeit findet, woraus sich die Oxyporphyrinsäure gebildet hat.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure werden sowohl Porphyrinsäure als Oxyporphyrinsäure in Oxypikrinsäure und Kleesäure, und endlich durchaus in Kleesäure verwandelt.

*Nitroeuxanthinsäure.*

Wird trockne Euxanthinsäure in kalte Salpetersäure von 1,31 eingetragen, so schwillt sie zuerst wie in Wasser auf. Im Verlaufe von 24 Stunden trennt sich der Brei, welchen die Krystalle mit der Salpetersäure bildeten, in eine überstehende gelbrothe Flüssigkeit und einen hellgelben, körnig krystallinischen Bodensatz, von welchem beim Umrühren einzelne Blasen von Stickstoffoxyd aufsteigen. Dieser Absatz, welcher unter dem Mikroskope blättrig krystallinisch erscheint, ist die Nitroeuxanthinsäure. Sie wird in siedendem Alkohol gelöst, worin sie jedoch nicht sehr reichlich löslich ist; beim Erkalten fällt der grösste Theil mit blassstrohgelber Farbe daraus nieder, ohne jedoch deutliche Krystalle zu bilden. In Wasser ist die Säure nur sehr wenig löslich.

In *kohlensaurem Ammoniak* löst sich die Säure mit gelber Farbe. Beim Erkalten erstarrt die concentrirte Lösung zu einer klaren Gallerte, die allmählig sich zusammenzieht, aus der Flüssigkeit sich ausscheidet und beim Schütteln zu häutigen, faserigen Massen gerinnt. Später wird das Gerinsel undurchsichtig, heller gelb und wenigstens theilweise krystallinisch, so dass man unter dem Mikroskope deutliche Nadelbüschel erkennt.

*Kohlensaures Kali* verhält sich ähnlich.

*Ammoniak* giebt mit der Säure eine durchsichtige Gallerte, in welcher sich später Spuren von Krystallisation zeigen.

Das neutrale Ammoniaksalz giebt mit *essigsäurem Bleioxyd* eine citronengelbe Fällung, die in Wasser wenig löslich ist; *schwefelsaures Kupferoxyd*, *salpetersaures Nickeloxyd*, *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* geben gelbe, gelatinöse Niederschläge, die sich beim Auswaschen wieder lösen; *salzsaures Silber* eine orange Gallerte, die sich beim Auswaschen auflöst; *schwefelsaures Eisenoxydul* giebt eine rothbraune, *schwefelsaures Eisenoxyd* eine hellbraune Fällung. Die Salze der Säure brennen beim Erhitzen mit leichter Verpuffung ab.

Zur Analyse wurde sowohl die freie Säure als das Bleisalz angewandt.

0,9715 Grm. bei 120° getrocknete Säure gaben:

1,8065 Kohlensäure = 50,75 Proc. C,

0,294 Wasser = 3,36 - H.

0,9415 Grm. gaben 26 Cb.C. Stickstoff bei 744 Mm. B. und 9° C. = 3,23 Proc. N.

Hieraus ergibt sich, unter der Voraussetzung, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome in der neuen Säure dieselbe geblieben ist wie in der Euxanthinsäure, die Formel  $C_{40} H_{30} N_2 O_{25}$ , d. h. die Nitroeuxanthinsäure entsteht aus der Euxanthinsäure durch Austauschung eines Wasserstoffäquivalents gegen 1 Aeq.  $N_2 O_4$ .

|                   | In 100 Theilen. |         |
|-------------------|-----------------|---------|
|                   | Ber.            | Gef.    |
| $C_{40} = 3000,0$ | 51,00           | 50,75   |
| $H_{30} = 187,5$  | 3,20            | 3,36    |
| $N_2 = 175,0$     | 2,98            | 3,23    |
| $O_{25} = 2500,0$ | 42,82           | 42,66   |
|                   | <hr/>           | <hr/>   |
|                   | 5862,5          | 100,00  |
|                   | 100,00          | 100,00. |

Diese Zusammensetzung wird durch die Analyse des Bleisalzes bestätigt. Dasselbe wurde erhalten durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit neutralem essigsäurem Bleioxyd und Auswaschen mit siedendem Wasser. Es trocknete zu rothgelben glasigen Massen von muscheligem Bruche ein, die beim Zerreiben ein glänzend gelbes Pulver lieferten.

1,1355 Grm., bei  $120^\circ$  getrocknet, gaben, mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzt, 0,496 schwefelsaures Bleioxyd = 32,13 Proc. Oxyd.

0,832 Grm. gaben ferner:

1,063 Kohlensäure = 34,84 Proc. C,  
0,156 Wasser = 2,08 - H.

Hieraus erhält man:

|                   | In 100 Theilen. |       |
|-------------------|-----------------|-------|
|                   | Ber.            | Gef.  |
| $C_{40} = 3000,0$ | 34,67           | 34,84 |
| $H_{30} = 187,5$  | 2,16            | 2,08  |
| $N_2 = 175,0$     |                 |       |
| $O_{25} = 2500,0$ |                 |       |
| $2 PbO = 2789,0$  | 32,19           | 32,13 |
|                   | <hr/>           | <hr/> |
|                   | 8651,5.         |       |

Die Säure ist demnach zweibasisch, da die Formel in keinem Falle halbirt werden kann.

*Kokkinonsäure.*

Von diesem Producte kann ich wenig mehr als die Existenz angeben und muss es sogar unentschieden lassen, ob das zweite Product, welches durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die freie Euxanthinsäure entsteht, nicht vielleicht verschieden ist von dem, welches das Ammoniaksalz der Säure mit der Salpetersäure giebt. Ich habe bereits oben angegeben, dass durch Behandlung der Euxanthinsäure mit Salpetersäure in der Wärme eine gelbe krystallinische Säure entsteht, die mit den Alkalien scharlachrothe Salze bildet. Diese Säure scheidet sich bei nicht lange genug fortgesetzter Wirkung der Salpetersäure gemischt mit Nitroeuxanthinsäure aus. In diesem Falle liefert die Flüssigkeit, aus welcher die Säure niedergefallen ist, beim nochmaligen Erhitzen eine neue Portion, woraus man, da die Nitroeuxanthinsäure, so wie die Kokkinonsäure, in Salpetersäure sehr wenig löslich sind, schliessen möchte, dass zwischen dieser und der Kokkinonsäure eine lösliche Verbindung in der Mitte stehe. Beim Verdünnen mit Wasser fällt in der That aus der salpetersauren Lösung von Euxanthinsäure, die nicht lange genug erhitzt worden ist, ein gelbröthlicher Niederschlag, was nicht der Fall ist, wenn das Kochen länger fortgesetzt worden ist.

Der ausgezeichnetste Charakter der Säure besteht darin, dass sie mit kohlen saurem Kali ein scharlachrothes, im Ueberschusse des kohlen sauren Alkali's unlösliches, in Wasser schwerlösliches Salz bildet, während das Ammoniaksalz im Ueberschusse von kohlen saurem Ammoniak löslich ist. Beim Reiben wird sie in ausgezeichnetem Grade elektrisch.

Ueber die Zusammensetzung kann ich nichts Bestimmtes angeben, da die Analysen von zwei verschiedenen Bereitungen sehr differirten und die Darstellung der Säure überhaupt nur schwierig gelingt, sobald man nicht mit grossen Mengen von Euxanthinsäure arbeiten kann.

Eine Säure, welche ich durch Behandlung von euxanthinsäurem Ammoniak mit Salpetersäure erhalten hatte und welche unter dem Mikroskope ganz gleichförmig krystallisirt erschien, gab folgende Resultate.

0,5655 Grm. gaben:

0,922 Kohlensäure = 44,46 Proc. C,

0,1055 Wasser = 2,07 H.

0,549 Grm. gaben 44 Cb.C. Stickstoff bei 749 Mm. Bar. und 20,5° C. = 9,07 Proc. N.

0,388 Grm. gaben 0,636 C = 44,5 Proc. C. Das Wasser ging verloren.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel:

|                         | Ber.    | Gef.       |
|-------------------------|---------|------------|
| C <sub>12</sub> = 900,0 | 44,7    | 44,46—44,5 |
| H <sub>6</sub> = 37,4   | 1,85    | 2,07       |
| N <sub>2</sub> = 175,0  | 8,7     | 9,07       |
| O <sub>9</sub> = 900,0  |         |            |
|                         | <hr/>   |            |
|                         | 2012,4. |            |

Eine spätere Darstellung gab indessen eine Säure von abweichender Zusammensetzung, so dass vielleicht auch die hier analysirte nur ein Gemenge war.

Es wurde nämlich freie Euxanthinsäure mit Salpetersäure erhitzt. Die sich ausscheidende Säure erschien wie die frühere schön krystallinisch.

0,449 Grm. derselben gaben:

0,659 Kohlensäure = 40,02 Proc. C,

0,0495 Wasser = 1,22 - H.

Die Säure wurde in Kalisalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und dann durch Salzsäure zerlegt.

1,140 Grm. des Salzes gaben 1,148 Kaliumplatinchlorid = 19,49 Kali, woraus sich das Atomgewicht der Säure zu 2437 berechnet.

0,421 der aus dem Kalisalze abgeschiedenen Säure gaben:

0,596 Kohlensäure = 38,60 Proc. C,

0,0415 Wasser = 1,09 - H.

Diese Versuche zeigen deutlich, dass das zuerst analysirte Product, seines gleichförmigen Ansehens ungeachtet, ein Gemenge war, und dass die richtige Zusammensetzung der Säure, oder der Säuren, welche vielleicht gemengt sich bilden, noch zu ermitteln ist.

#### *Porphyriansäure.*

Mit diesem Namen habe ich das erste Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Euxanthon bezeichnet. Die Porphyriansäure bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, das in säurehalti-

gem Wasser ganz unlöslich, in reinem wenig mit rother Farbe löslich ist. In Alkohol ist sie in der Kälte ebenfalls fast unlöslich, löslicher beim Sieden; nach dem Erkalten krystallisirt sie daraus in röthlich-gelben, sehr kleinen Krystallen.

Mit kohlen-saurem Ammoniak giebt sie ein selbst in geringem Ueberschusse des kohlen-sauren Ammoniaks unlösliches blutrothes Ammoniaksalz, das auch in reinem Wasser nicht sehr löslich ist, so dass die erkaltete Lösung nur gelbroth gefärbt erscheint.

Das Ammoniaksalz giebt mit *salpetersaurem Silberoxyd*, *Chlorbaryum*, *essigsäurem Bleioxyd*, *Chlorcalcium* rothe Niederschläge, die in vielem Wasser löslich sind und zum Theil krystallinisch erhalten werden können, z. B. das Silberoxyd- und Kupferoxydsalz.

Alle diese Salze verpuffen beim Erhitzen.

Das Kupferoxydsalz fällt beim Vermischen der heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd als ein schwarzrother flockiger Niederschlag zu Boden, der beim Stehen, oder sofort bei weiterm Erhitzen, körnig wird. Unter dem Mikroskope erkennt man spitze Octaëder. Von siedender Kalilauge wird es zersetzt, es entsteht ein schwarzer Niederschlag, der schwer auszuwaschen ist, und die Flüssigkeit erscheint braun. Wird der Niederschlag erhitzt, so detonirt er ziemlich heftig.

Zur Analyse wurde die Säure von verschiedenen Bereitungen verwandt. Um sie möglichst rein von der folgenden zu erhalten, wurde die Säure zuerst in Ammoniaksalz verwandelt, dieses mit kohlen-saurem Ammoniak gewaschen, mit Wasser umkrystallisirt und durch Salzsäure zersetzt, wobei man die Säure als glänzend-gelben krystallinischen Niederschlag erhält, der beim Trocknen zwischen Papier mehrmals im ausgezeichnetsten Grade eine Zerklüftung durch Spirallinien zeigte, wie ich sie in gleicher Vollkommenheit nur bei dem basischen hamathionsauren Bleioxyde gesehen habe. Beim Zerreiben wird sie, wie fast alle hier beschriebenen Nitrosäuren, stark elektrisch.

1) 0,709 Grm. Säure, bei 120° getrocknet, wobei sie kein Wasser verliert, gaben:

1,139 Kohlensäure = 43,81 Proc. C,

0,092 Wasser = 1,44 - H.

2) 0,653 Grm. einer andern Bereitung gaben:

1,039 Kohlensäure = 43,56 Proc. C,  
0,085 Wasser = 1,44 - H.

3) 0,319 Grm. einer dritten Bereitung gaben:

0,509 Kohlensäure = 43,51 Proc. C,  
0,043 Wasser = 1,49 - H.

0,375 Grm. gaben 38 Cb.C. Stickstoff bei 756 Mm. B. und  
19° C. = 11,65 Proc. N.

0,5605 Grm. von einer andern Bereitung gaben 57 Cb.C.  
Stickstoff bei 743 Mm. B. und 10,5° C. = 11,98.

Zur Ermittlung des Atomgewichtes diente die Analyse des Ammoniaksalzes.

1) 0,6175 Grm. Ammoniaksalz gaben:

0,923 Kohlensäure = 40,79 Proc. C,  
0,132 Wasser = 2,37 - H.

0,4815 Grm. gaben 66 Cb.C. N bei 750 Mm. B. und 21° C.  
= 15,3 Proc.

2) 0,249 Grm. desselben Ammoniaksalzes, nach nochmaligem  
Umkrystallisiren, gaben:

0,372 Kohlensäure = 40,73 Proc. C,  
0,056 Wasser = 2,45 - H.

0,5505 Grm. gaben 73 Cb.C. Stickstoff bei 762 Mm. B. und  
13° C. = 15,6 Proc. N.

Aus diesen Analysen ergibt sich für die Säure die Formel:

|                   | Ber.   | Gefunden. |        |                |
|-------------------|--------|-----------|--------|----------------|
| $C_{26} = 1950,0$ | 43,96  | 43,81     | 43,56  | 43,51          |
| $H_{10} = 62,5$   | 1,40   | 1,44      | 1,44   | 1,49           |
| $N_6 = 525,0$     | 11,83  | 11,65     | 11,98  | 11,81 (Mittel) |
| $O_{19} = 1900,0$ | 42,81  | 43,10     | 43,02  | 43,19          |
|                   | 4437,5 | 100,00    | 100,00 | 100,00         |

Die Formel des Ammoniaksalzes ist:

|                   | Ber.   | Gefunden. |        |
|-------------------|--------|-----------|--------|
| $C_{26} = 1950,0$ | 40,94  | 40,79     | 40,73  |
| $H_{18} = 112,5$  | 2,36   | 2,37      | 2,45   |
| $N_8 = 700,0$     | 14,70  | 15,30     | 15,60  |
| $O_{20} = 2000,0$ | 42,00  | 41,54     | 41,22  |
|                   | 4762,5 | 100,00    | 100,00 |



Zur Bestätigung dieser Formeln habe ich noch eine directe Bestimmung des Ammoniaks im Ammoniaksalze und des Silbers im Silbersalze versucht.

Das Ammoniaksalz muss der Formel zufolge 6,82 Proc. Ammoniumoxyd enthalten.

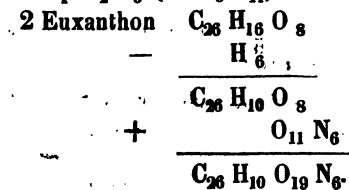
0,7525 Grm., bei 100° getrocknet, wurden mit Salzsäure zersetzt, der Niederschlag der Säure mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, die Flüssigkeit mit Platinchlorid gefällt, abgedampft und der Platinsalmiak mit Alkohol gewaschen. Er wog 0,426 Grm. = 6,65 Ammoniumoxyd.

Aus dem Silbersalze ergab sich bei einem nicht ganz genauen Versuche, der nur mit geringer Menge angestellt werden konnte, ein um die Hälfte kleineres Atomgewicht.

0,540 Grm. lieferten nämlich 0,252 Chlorsilber, das ein wenig reducirtes Silber enthielt, also das Atomgewicht zu gross ergeben musste.

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht =  $2392 \times 2 = 4784$ .

Die Entstehung der Säure lässt sich erklären durch die Annahme, dass 2 Atome Euxanthon 3 Aeq. Wasserstoff verlieren, welche durch 2 Aeq.  $N_2 O_4$  und 1 Aeq.  $N_2 O_3$ , oder durch 2 Aeq.  $N_2 O_3$  und 1 Aeq.  $N_2 O_5$  (=  $N_6 O_{11}$ ) ersetzt werden.



Aussér dem neutralen Ammoniaksalze habe ich noch ein zweites saures Salz untersucht, welches durch Erhitzen des neutralen Salzes erhalten wird.

Das neutrale Salz nimmt zuerst beim Trocknen eine dunklere braunrothe Farbe an, wobei es Wasser verliert; etwas über 130° entwickelt es Ammoniak und wird hellroth. Es ist nun schwerlöslicher in Wasser geworden, krystallisirt leichter als das neutrale aus der siedend bereiteten Lösung in federartigen hellrothen Krystallen. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und Chlorbaryum hellere Niederschläge als das neutrale Salz, von welchen der mit Silberlösung erhaltene in hellbronzefarbenen Krystallschuppen sich ausschied.

2,377 Grm. krystallisirtes lufttrocknes neutrales Ammoniak-  
salz verloren in einem Versuche beim Erhitzen auf  
130°, bis kein Ammoniakgeruch und kein Gewichts-  
verlust mehr wahrnehmbar war, 0,481 Grm. = 20,19  
Proc. Aus einem Theile wurde die Säure durch Salz-  
säure ausgeschieden, die Analyse lieferte das oben un-  
ter 1) bei der Analyse der Porphyrinsäure angeführte  
Resultat.

0,671 Grm. des erhitzten Salzes selbst lieferten:

1,0205 Kohlensäure = 41,475 Proc. Kohlenstoff,

0,1315 Wasser = 2,16 - Wasserstoff.

0,3925 Grm. gaben:

0,595 Kohlensäure = 41,34 Proc. C,

0,0765 Wasser = 2,16 - H.

Hieraus ergibt sich die Formel:  $2\bar{P} + N_2 H_8 O + H_2 O$ .

|                   | Ber.           | Gefunden. |       |
|-------------------|----------------|-----------|-------|
| $C_{32} = 3900,0$ | 41,87          | 41,47     | 41,34 |
| $H_{32} = 187,5$  | 2,0            | 2,16      | 2,16  |
| $N_{14} = 1225,0$ |                |           |       |
| $O_{40} = 4000,0$ |                |           |       |
|                   | <u>9312,5.</u> |           |       |

Die Formel  $2\bar{P} + N_2 H_8 O$  würde fordern:

C 42,28

H 1,9.

Eine ungefähre Bestimmung des Silberoxydgelhaltes in dem  
mit dem sauren Salze erhaltenen Silbersalze gab das Atomgewicht  
wie beim neutralen Silbersalze ungefähr halb so hoch als das  
Ammoniaksalz.

0,4315 Grm. Silbersalz gaben 0,120 Chlorsilber, das ein  
wenig metallisches Silber enthielt und deshalb mit Zink reducirt  
wurde, wobei es 0,096 Silber = 0,103 Oxyd = 23,9 Proc. gab.  
Hieraus ergibt sich das Atomgewicht der Säure =  $4620 \times 2 =$   
9240.

#### *Oxyporphyrinsäure.*

Diese Säure entsteht, wie ich oben angeführt habe, wenn  
man die durch Wärme eingeleitete Einwirkung der Salpetersäure  
auf Euxanthon, nach Entfernung des Gefäßes vom Feuer, zu

Ende gehen lässt. Nach dem Aufhören des Brausens und dem Erkalten scheidet sich die Säure in gelben mikroskopischen Krystallen aus. Um sie von etwa anhängender Porphyrinsäure zu trennen, wird sie in concentrirter Lösung von kohlenstoffsaurem Ammoniak aufgelöst und das nach dem Erkalten etwa sich abscheidende porphyrinsäure Ammoniak entfernt. In der Regel ist indessen die Säure frei davon und giebt mit kohlenstoffsaurem Ammoniak ein durchaus im Ueberschusse von kohlenstoffsaurem Ammoniak lösliches dunkelrothes Salz, das beim Abdampfen in Form einer schwarzrothen, körnig krystallinischen Masse zurückbleibt. Dieses Salz wird beim Erhitzen nicht hellroth wie das der Porphyrinsäure. Auch mit doppelt-kohlenstoffsaurem Kali giebt die Porphyrinsäure eine im Ueberschusse des Lösungsmittels lösliche Verbindung.

Die Niederschläge, welche das neutrale Ammoniaksalz mit den Erden und Metalloxyden giebt, sind denen, welche mit der vorhergehenden Säure erhalten werden, ähnlich, doch von minder schöner, mehr in's Braune geneigter Farbe und viel auflöslicher in Wasser als jene. Sie verpuffen beim Erhitzen. Ich habe nur die freie Säure analysirt und bei Anwendung der Producte von zwei Darstellungen folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,306 Grm., bei 130° getrocknet, wobei die Säure kein Wasser verliert, gaben:
 

|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| 0,482 Kohlensäure | = 42,95 Proc. C, |
| 0,037 Wasser      | = 1,34 - H.      |

 0,3975 Grm. gaben 42 Cb.C. Stickstoff bei 743 Mm. B. und 18° C. = 11,8 Proc. N.
- 2) 0,4165 Grm. von einer andern Bereitung gaben:
 

|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| 0,650 Kohlensäure | = 42,55 Proc. C, |
| 0,054 Wasser      | = 1,44 - H.      |
- 3) 0,285 Grm. derselben Säure gaben:
 

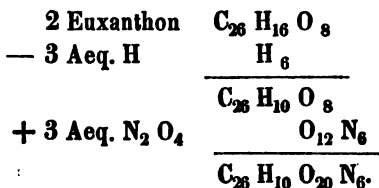
|                   |                  |
|-------------------|------------------|
| 0,447 Kohlensäure | = 42,77 Proc. C, |
| 0,0345 Wasser     | = 1,34 - H.      |

 0,3375 Grm. gaben 35 Cb.C. Stickstoff bei 751 Mm. B. und 11° C. = 12,10 Proc. N.

Aus diesen Daten ergibt sich, so weit die Bestimmung ohne Feststellung des Atomgewichtes geschehen kann, die folgende Formel:

|                   | Ber.         | Gefunden.    |              |              |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $C_{26} = 1950,0$ | 42,97        | 42,95        | 42,55        | 42,77        |
| $H_{10} = 62,5$   | 1,38         | 1,34         | 1,44         | 1,34         |
| $N_6 = 525,0$     | 11,54        | 11,80        |              | 12,10        |
| $O_{20} = 2000,0$ | 44,11        | 43,91        |              | 43,79        |
|                   | <hr/> 4537,5 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

Hiernach würde die Säure sich nur durch ein Atom Sauerstoff, welches sie mehr enthält als die Porphyrinsäure, von dieser unterscheiden und aus dem Euxanthon entstehen, indem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq.  $N_2 O_4$  ersetzt werden:



### *Oxypikrinsäure.*

Das letzte eigenthümliche Product, welches durch die anhaltende Einwirkung siedender Salpetersäure auf Euxanthinsäure sowohl als Euxanthon entsteht, ist die Oxypikrinsäure. Man erhält sie durch vorsichtiges Abdampfen der sauren Lösung im Wasserbade, wobei man die Temperatur des Bades zuletzt unter  $100^\circ$  erhalten muss, da die Säure bei einer höhern Temperatur von concentrirter Salpetersäure zerstört wird und man dann nur Oxalsäure erhält. Von der zugleich sich bildenden Oxalsäure befreit man die Oxypikrinsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren, indem sie schwerlöslicher ist als jene. Man erhält sie gewöhnlich in Form gelber Nadeln; in diesem Zustande ist sie indessen noch nicht vollkommen rein. Um sie zu reinigen, löst man sie in verdünntem kohlen-saurem Ammoniak auf, sättigt sodann die Lösung in der Wärme mit kohlen-saurem Ammoniak und lässt erkalten, worauf das Ammoniak-salz, das im Ueberschuss von kohlen-saurem Ammoniak unlöslich ist, beim Erkalten in vierseitigen gelben Prismen krystallisirt, die man mit Salzsäure zersetzt, worauf die Oxypikrinsäure in fast farblosen oder blassgelben Nadeln oder Blättchen erhalten wird. Nur selten erhielt ich sie in vierseitigen, etwas grössern Tafeln.

War das Ammoniaksalz dunkel gefärbt, so kann man es durch Behandlung mit Thierkohle reinigen. Aus dem unreinen Salze erhält man eine Säure, welche der dunkelgefärbten unreinen Pikrinsäure, wie man sie aus Indig und Aloë erhält, sehr ähnlich ist und wie diese in pomeranzengelben glänzenden, etwas blauschillernden Blättern krystallisirt.

Die Oxypikrinsäure löst sich in reinem Wasser ziemlich leicht, reichlicher in heissem als in kaltem, mit gelber Farbe; in verdünnten Mineralsäuren, z. B. in sehr verdünnter Salzsäure, ist sie selbst im Sieden nur wenig löslich, sie ist ferner auflöslich in Alkohol. Die Lösungen besitzen einen intensiv bitteren Geschmack.

Beim Erhitzen schmilzt sie und lässt sich theilweise sublimiren, auch verflüchtigt sie sich beim Sieden ihrer wässerigen Lösung theilweise mit den Wasserdämpfen. Beim Erhitzen an der Luft brennt sie mit stark leuchtender Flamme ab und hinterlässt Kohle.

Da sie in den meisten ihrer Eigenschaften mit der Pikrinsäure sehr nahe übereinstimmt, so will ich vorzüglich einige Unterschiede zwischen beiden angeben, durch welche man die beiden Säuren sogleich unterscheiden kann. Solche Unterschiede sind, ausser der verschiedenen Zusammensetzung, der verschiedenen Löslichkeit in Wasser und den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Salze, besonders folgende. Durch concentrirte Kalilauge wird die Oxypikrinsäure selbst in der Siedehitze nicht zersetzt, während Pikrinsäure, mit Kalilauge erhitzt, sich bräunt und Ammoniak entwickelt. Mit Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul giebt die Oxypikrinsäure nicht wie die Pikrinsäure eine rothe Lösung (Hämatinsalpetersäure), sondern eine farblose.

Die Salze der Oxypikrinsäure mit den fixen Basen, besonders mit den Metalloxyden und dem Baryt, detoniren heftig beim Erhitzen. Sie scheinen in dieser Hinsicht die entsprechenden Verbindungen der Pikrinsäure zu übertreffen; durch Stoss aber habe ich keins derselben zum Detoniren bringen können.

Ausser dem oben erwähnten Ammoniaksalze habe ich noch einige derselben dargestellt, deren Eigenschaften ich kurz angeben will.

Das Kalisalz fällt beim Vermischen einer Auflösung von Oxypikrinsäure mit überschüssigem Kali in Gestalt eines in's Orangefarbene ziehenden gelben krystallinischen Pulvers nieder. Beim

Umkrystallisiren erhält man es in kleinen, meist gekrümmten, moosartig verästelten Nadeln von dunkelgelber Farbe; niemals habe ich es von dem bekannten Ansehen des pikrinsauren Kali's erhalten können. Beim Erhitzen detonirt es stark. In reinem Wasser ist es viel löslicher als in einer Lösung, die kohlen-saures oder ätzendes Kali enthält. Seine Löslichkeit in Wasser ist viel grösser als die des pikrinsauren Kali's. 25,719 Grm. einer bei 23° C. gesättigten Lösung des Salzes gaben 0,445 Grm. bei 110° getrocknetes Salz = 1,7 Proc., während die concentrirte Lösung des pikrinsauren Kali's nach Marchand's Versuchen nur 0,6 Proc. enthält.

Das Silbersalz erhält man durch Vermischung einer heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in braungelben, blättrigen, glänzenden Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren gewöhnlich nur sehr klein und nadelförmig ausfallen. Das Bleisalz, auf entsprechende Weise dargestellt, bildet kleine gelbe Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind, so dass beim Vermischen concentrirter Lösungen eines Bleisalzes und des oxypikrinsauren Salzes ein gelber Niederschlag zu Boden fällt, der sich aber beim Erhitzen leicht löst.

Das Barytsalz bildet ebenfalls hellgelbe blättrige Krystalle; nach dem Umkrystallisiren sieht man bisweilen zweierlei Krystalle, die sich auch durch ihre Farbe unterscheiden; sie scheinen einen verschiedenen Wassergehalt zu besitzen, denn beim Erhitzen werden die dunkleren hell. Das Kupfersalz bildet grüngelbe Blättchen; grössere Krystalle erscheinen, wenn die Säure nicht ganz rein war, meist dunkelbraun gefärbt mit starkem, blauem Lichtreflex. Das Eisenoxydsalz, durch Vermischung von Eisenalaun mit oxypikrinsaurem Ammoniak erhalten, bildet gelbe Nadeln.

Zur Feststellung der Zusammensetzung und des Atomgewichts diene ausser der Analyse der freien Säure besonders das Ammoniaksalz und das Silbersalz.

0,4825 Grm. aus Ammoniaksalz gefällte Säure, bei 130° getrocknet, gaben:

0,5235 C = 29,58 Proc. C,

0,055 Wasser = 1,266 H.

0,6975 Grm. gaben 108 Cb.C. Stickstoff bei 749 Mm. B. und 23,5° C. = 17,3 Proc. N.

1,167 Grm., in gelben Nadeln krystallisirt, durch blosses Umkrystallisiren gereinigt, gaben:

$$\begin{aligned} 1,269 \text{ C} &= 29,65 \text{ Proc. C,} \\ 0,141 \text{ Wasser} &= 1,34 \text{ - H.} \end{aligned}$$

Das Ammoniaksalz lieferte folgende Resultate:

1) 0,448 Grm. lieferten:

$$\begin{aligned} 0,4261 \text{ C} &= 25,93 \text{ Proc. C,} \\ 0,1315 \text{ Wasser} &= 3,25 \text{ - H.} \end{aligned}$$

0,506 Grm. gaben 108 Cb.C. Stickstoff bei 744 Mm. B. und 9° C. = 25,09 Proc. N.

2) 0,7005 Grm. gaben:

$$\begin{aligned} 0,6645 \text{ C} &= 25,85 \text{ Proc. C,} \\ 0,2015 \text{ H} &= 3,19 \text{ - H.} \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich für die freie Säure folgende Formel:

In 100 Theilen.

|                   | Ber.   | Gefunden. |         |
|-------------------|--------|-----------|---------|
| $C_{12} = 900,0$  | 29,38  | 29,58     | 29,65   |
| $H_6 = 37,5$      | 1,22   | 1,26      | 1,34    |
| $N_6 = 525,0$     | 17,14  | 17,30     |         |
| $O_{16} = 1600,0$ | 52,26  | 51,86     |         |
|                   | <hr/>  | <hr/>     | <hr/>   |
|                   | 3062,5 | 100,00    | 100,00. |

Das Ammoniaksalz giebt die Formel:

|                   | Ber.   | Gefunden. |                |
|-------------------|--------|-----------|----------------|
| $C_{12} = 900,0$  | 25,83  | 25,93     | 25,85          |
| $H_{18} = 112,5$  | 3,22   | 3,25      | 3,19           |
| $N_{10} = 875,0$  | 25,08  | 25,09     | 25,09          |
| $O_{16} = 1600,0$ | 45,87  | 45,73     | 45,87          |
|                   | <hr/>  | <hr/>     | <hr/>          |
|                   | 3487,5 | 100,00    | 100,00 100,00. |

Hiernach ist die Säure zweibasisch und die freie Säure muss durch die Formel  $C_{12} H_2 N_6 O_{14} + 2 H_2 O$  ausgedrückt werden. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure  $C_{12} H_2 N_6 O_{14}$  ist dann = 2837,5. Zur Bestätigung dieses Atomgewichts habe ich das Silbersalz zerlegt.

1,909 Grm. Silbersalz gaben 1,909 Chlorsilber = 50,555 Proc. Oxyd.

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht = 1419,7. Diess zweimal genommen ist = 2839,4.

1,836 Grm. gaben 1,145 Chlorsilber = 50,45 Proc. Oxyd.  
Atomgewicht =  $1425 \times 2 = 2850$ .

Das Barytsalz scheint, dem Gehalte an Basis zufolge, 2 At. Wasser zu enthalten.

2,1995 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 1,293 Grm. schwefelsauren Baryt = 38,59 Proc.

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht  $1522,7 \times 2 = 3045,4$   
hiervon abgezogen 2 At. Wasser = 225,0

bleibt 2820,4,

was dem Atomgewichte der wasserfreien Säure sehr nahe kommt.

Ein Bleisalz, durch Fällung von oxypikrinsaurem Ammoniak mit essigsäurem Bleioxyd erhalten, stimmte hiermit nicht überein; 1,5235 Grm. gaben 1,318 schwefelsaures Bleioxyd = 63,62 Proc. Bleioxyd. Hieraus würde sich das Atomgewicht 797,4 ergeben, welches erst 4mal genommen =  $3189,6 - 3 \text{ Aq} = 337,5$ , eine dem Atomgewichte der Säure nahe kommende Zahl = 2852 geben würde. Hiernach müsste das Salz 1 At. Säure + 4 PbO + 3 Aq sein, wenn es nicht vielleicht eine Verbindung von oxypikrinsaurem und essigsäurem Bleioxyde ist. Leider habe ich versäumt, das Salz auf einen Gehalt an Essigsäure zu prüfen.

Jedenfalls lassen die oben angeführten Analysen keinen Zweifel über die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Säure. Sie zeigen, dass die krystallisirte Säure sich von der krystallisirten Pikrinsäure nur durch 2 At. Sauerstoff unterscheidet, welche die Oxypikrinsäure mehr enthält, worauf sich der von mir gewählte Name der Säure bezieht.

Ich habe auch versucht, den Aether der Säure darzustellen, doch ohne bestimmten Erfolg.

Als ein Gemisch von Oxypikrinsäure mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt wurde, entwickelte dasselbe, nach dem Verdunsten des grössten Theiles des Alkohols, einen Geruch nach Oxaläther. Als ich das Gemisch aus einer Retorte destillirte, ging eine ölartige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit über, welche den Geruch des Oxaläthers besass. In Ammoniakflüssigkeit löste sie sich aber mit gelber Farbe; die Lösung lieferte beim Abdampfen nadelförmige gelbe Krystalle, die ich wegen Mangel an Material nicht näher untersuchen konnte. Die im Rückstande gebliebene Säure schien unveränderte Oxypikrinsäure zu sein. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt übrigens auch die Pikrinsäure.



## LXII.

## Untersuchung über die Chloräther.

Von

**Malaguti.***(Ann. de Chim. et de Phys. III. Série, Tom. XVI. Janv. 1846.)*

Auszug.

Die vorliegende, sehr bedeutende Arbeit Malaguti's über die Chloräther behandelt vorzugsweise folgende vier Punkte:

- 1) Das Verhältniss der Constitution des Perchloräthers ( $C_4Cl_5O$  Regnault) zu der des Weingeistäthers.
- 2) Das Verhältniss der zusammengesetzten Chloräther zum Perchloräther.
- 3) Das Verhältniss der zusammengesetzten Chloräther zu den Aethern, von welchen sie abgeleitet sind.
- 4) Betrachtungen über die Constitution der zusammengesetzten Aether überhaupt, in Bezug auf die dualistische Theorie.

## I. Abschnitt.

*Constitution des Perchloräthers Regnault's.*

Die Behandlung dieses Gegenstandes knüpft sich an die früher, in d. Journ. Bd. XVIII. S. 27 und Bd. XXII. S. 199 bekannt gemachten Arbeiten des Verfassers und lehrt zunächst die Entstehungsweise des Perchloräthers und die damit verbundenen Erscheinungen kennen. Bekanntlich entsteht dieser Aether, nach Regnault's Versuchen, wenn man wasserfreien Weingeistäther nach einander im zerstreuten und directen Lichte mit trockenem Chlor behandelt. Der Verfasser hatte lange die Meinung gehabt, dass das Sonnenlicht im Sommer die Wirkung des Chlors so weit steigern, dass auch der Sauerstoff des Aethers verdrängt und der Aether in Sesquichlorkohlenstoff umgewandelt würde, und dass man deshalb den Perchloräther nur im Winter darstellen könne, zu welcher Ansicht derselbe durch die Resultate im Sommer und im Winter angestellter Versuche veranlasst wurde.

Allein es ergab sich bei einer genauen und, um diesen Umstand zu erledigen, angestellten Prüfung, dass die Bildung des Perchloräthers oder des Sesquichlorkohlenstoffes keineswegs von

der Jahreszeit abhängig sei; nur gelang es nicht, die Bedingungen, unter welchen man im Sommer bald vorzugsweise Chlorkohlenstoff, bald vorzugsweise Perchloräther erhält, auszumitteln; eine Versuchsreihe mit einem Chlor, welches nicht völlig getrocknet sein konnte, hatte im Sommer mit einer einzigen Ausnahme stets Sesquichlorkohlenstoff gegeben, während bei einem besonderen, zu gleicher Zeit mit nicht vollkommen und durch eine 3 Meter lange Schicht von Chlorcalcium vollkommen getrocknetem Chlor angestellten Versuche, umgekehrt wie vorhin, durch das unvollständig getrocknete Chlor vorzugsweise Perchloräther, mit wenig Chlorkohlenstoff gemengt, erhalten wurde, während das vollständig getrocknete Chlor vorzugsweise Chlorkohlenstoff, mit wenig Perchloräther gemengt, erzeugte.

Wenn schon es dem Verfasser nun nicht gelang, die Umstände zu ermitteln, von welchen diese zufälligen Resultate abhängen, so konnte er dagegen den Verlauf der Erscheinungen verfolgen, welche bei der Ersetzung des Sauerstoffes durch Chlor stattfinden.

In Ansehung der Thatsache, dass der Weingeistäther durch Chlor in Chlorkohlenstoff umgewandelt wird, handelte es sich zunächst um die Frage, in welcher Form der Sauerstoff dabei austrete. Bei Vergleichung der Formeln für den Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_5$  und der für den Perchloräther  $C_4 Cl_5 O$  könnte man eine einfache Verdrängung des Sauerstoffes voraussetzen; allein die Quantitäten, in welchen man den Chlorkohlenstoff erhält, führen darauf, dass die Reaction nicht so einfach vor sich geht.

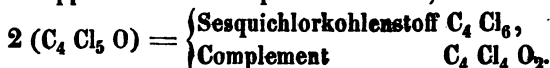
Es fand sich in der That, dass bei der Einwirkung des Chlors auf den Aether neben dem Chlorkohlenstoffe sich eine Flüssigkeit bildet, welche bei vorsichtiger Destillation ein an der Luft rauchendes Product liefert. Die zuerst übergegangenen Mengen enthalten noch viel Chlorkohlenstoff; man muss die Destillationen daher wiederholen, bis das Destillat farblos übergeht. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, raucht an der Luft, röthet feuchtes Lakmuspapier nach einigen Augenblicken, trocknes röthet sie kaum. Auf die Zunge gebracht, verursacht sie ein Gefühl von Trockenheit, dann starkes Brennen und die benetzte Stelle wird darauf weiss. Der Siedepunct dieser Flüssigkeit ist bei  $+ 118^\circ$ , und die bei  $+ 18^\circ$  genommene Dichtigkeit = 1,603. Die Analysen dieser Substanz sind folgende:

|  |  |
|--|--|
| I. 0,207 Substanz,<br>0,654 Chlorsilber.                   | III. 0,331 Substanz,<br>1,046 Chlorsilber.                 |
| II. 0,602 Substanz,<br>0,278 Kohlensäure,<br>0,004 Wasser. | IV. 0,512 Substanz,<br>0,244 Kohlensäure,<br>0,005 Wasser. |

Hieraus erhält man folgende procentische Zusammensetzung und Formel:

|                 | I. u. II.    | III. u. IV.  | Berechnet.    |
|-----------------|--------------|--------------|---------------|
| C <sub>2</sub>  | 12,59        | 12,98        | 13,21         |
| Cl <sub>2</sub> | 77,93        | 77,91        | 77,97         |
| O               | 9,48         | 9,11         | 8,82          |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Verdoppelt man diese empirische Formel, so erhält man :



Die letztere Formel erinnert an die des Aldehyds = C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, und in der That hat das gewonnene Product eine ähnliche Constitution. Die Bestimmung der Dichtigkeit desselben gab nämlich folgende Resultate :

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| Ueberschuss des Ballons | 1,341 Grm. |
| Thermometer             | 18,5°      |
| Barometer               | 745 Mm.    |
| Temperatur des Bades    | 185°       |
| Inhalt des Ballons      | 370 Cb.C.  |
| rückständige Luft       | —          |

Die hieraus gefundene Dichtigkeit ist = 6,32, die berechnete ist 6,274.

Man sieht daraus, dass diese Substanz dieselbe Art der Verdichtung hat als das gewöhnliche Aldehyd. Wasser zersetzt dieses Chloraldehyd in Salzsäure und in Chloressigsäure. Weingeist erhitzt sich mit dem Chloraldehyd so heftig, dass die ganze Masse in's Kochen geräth und sich, wenn man sie nicht rasch abkühlt, ganz und gar in Dampf verwandelt; giesst man aber umgekehrt das Chloraldehyd allmählig in Weingeist, so tritt jene Erhitzung nur in geringem Maasse ein, und wenn man nun Wasser zu dieser Weingeistlösung hinzufügt, so setzt sich ein ölartiger Körper von angenehmem Geruch daraus ab, welcher nach dem

Waschen und Trocknen über Chlorcalcium vollkommen neutral reagirt. Beim Kochen mit Kalilauge bildete sich Chlorkalium und im Rückstand fand sich Ameisensäure. Folgende Analyse dieses Körpers zeigt, dass er nichts Anderes ist als Chloressigäther, dessen Formel nach den Analysen von Dumas



ist. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

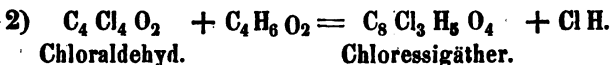
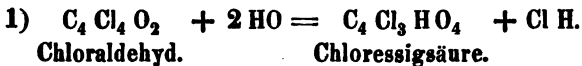
0,211 Grm. Substanz gaben 0,474 Chlorsilber.

0,412 Grm. Substanz gaben 0,372 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

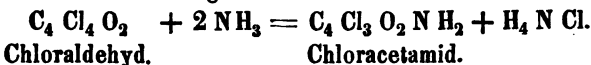
In Procenten und mit der Formel der Chloressigsäure verglichen, erhält man:

|                 | Berechnet.   | Gefunden.     |
|-----------------|--------------|---------------|
| C <sub>8</sub>  | 25,11        | 24,62         |
| H <sub>5</sub>  | 2,61         | 2,64          |
| Cl <sub>3</sub> | 55,56        | 55,41         |
| O <sub>4</sub>  | 16,72        | 17,33         |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Wasser und Weingeist wirken daher in sofern auf gleiche Weise auf das Chloraldehyd, als sie beide Chlor daraus hinwegnehmen und Sauerstoff daran abgeben. Man sieht die Art und Weise der Reaction leicht aus folgenden Gleichungen ein:



Mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak behandelt, verwandelt sich das Chloraldehyd unter Wärmeentwicklung in eine feste Masse, ein Gemenge von Salmiak und Chloracetamid, welches man mit Aether daraus ausziehen kann; es liefert, wenn man es nachher noch aus Wasser krystallisiren lässt, rechteckige Krystallschuppen. Man kann die Entstehung dieses Körpers ebenfalls leicht auf folgende Weise erklären:



Die in Vorigem enthaltenen Thatsachen zeigen nun, dass die Entstehung des Sesquichlorkohlenstoffes bei der Behandlung des

Weingeistäthers mit trockenem Chlor das Product einer Spaltung des Perchloräthers ist, und dass man ihn statt dessen erhält, wenn diese Spaltung gleich im Entstehungsmomente desselben eintritt. Man überzeugt sich davon durch Berücksichtigung folgender That-sachen um so leichter:

Der Chloräther, mit welchem überhaupt operirt wurde, war in der That der von Regnault dargestellte, er hatte denselben Schmelzpunkt =  $69^{\circ}$  und dieselbe Zusammensetzung  $C_4 Cl_5 O$ . Seine Dichtigkeit war bei  $+ 14,5^{\circ} = 1,90$  und seine Krystallform das reguläre Octaëder. Bei  $300^{\circ}$  kocht er und spaltet sich hierbei auf eine einfache Weise in Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd. Man erhält dabei während des ganzen Verlaufs der Operation kein Nebenproduct, welches die Beobachtung stört, und die Flüssigkeit in der Retorte bleibt bis zum letzten Momente klar und farblos. Der dabei gebildete krystallinische und in der Flüssigkeit unlösliche Chlorkohlenstoff kann leicht durch Waschen mit Weingeist und Krystallisation aus demselben rein erhalten werden; man erhält davon mehr als die Hälfte des Gewichtes des angewandten Perchloräthers. Der auf diesem Wege erhaltene Chlorkohlenstoff wurde analysirt, er hatte in der That die Zusammensetzung  $C_4 Cl_6$  und alle Eigenschaften des Sesquichlorkohlenstoffes. Auf gleiche Weise erwies sich, dass jene gleichzeitig mit demselben als Destillat erhaltene Flüssigkeit Chloraldehyd sei; dieses konnte sogleich an seinem erstickenden Geruche erkannt werden, verhielt sich auch im Uebrigen wie dasselbe; es zersetzte sich mit Wasser, wodurch sogleich sein Geruch verschwand, in Salzsäure und Chloressigsäure, wie dieses beim Chloraldehyd oben angegeben ist.

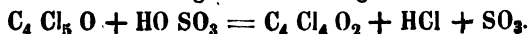
Diese Zersetzungsweise des Perchloräthers bei einer Temperatur von  $300^{\circ}$  ist mithin dieselbe als diejenige, welche im Sommer das Sonnenlicht unter gewissen Umständen bewirkt. In beiden Fällen erhält man zwei Körper, deren Summe das Molecül, aus welchem sie entstanden sind, wieder darstellt. Denn wenn man aus 2 Molecülen Perchloräther =  $2 C_4 Cl_5 O$  ein Mol. Sesquichlorkohlenstoff =  $C_4 Cl_6$  und ein Mol. Chloraldehyd =  $C_4 Cl_4 O_2$  erhält, so müssen 100 Theile Perchloräther 56,54 Sesquichlorkohlenstoff liefern.

Der Versuch gab ein sehr gut damit übereinstimmendes Resultat, nämlich 56,75; er wurde auf folgende Weise ausgeführt.

In eine kleine Retorte wurden 3,011 Grm. geschmolzener Perchloräther gebracht und nun sehr vorsichtig erhitzt, um ein Mitübergehen des Aethers zu verhüten. Die Destillationsproducte wurden in einem mit Wasser gefüllten Recipienten aufgesammelt. Nach Beendigung der Destillation wurde neues Wasser vorgelegt und der Retortenhals hineingetaucht, um zugleich durch den in der Retorte endlich entstehenden leeren Raum dieselbe mit Wasser zu füllen und die im Retortenhalse angesetzten Destillationsproducte aufzunehmen. Der Rest aus dem Retortenhalse wurde schliesslich mit Weingeist aufgelöst und der wässrigen Flüssigkeit hinzugefügt. Der Chlorkohlenstoff wurde nur abfiltrirt, so lange mit Wasser gewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirte, und dann zwischen Fliesspapier stark gepresst. Die erhaltene Quantität betrug 1,709 Grm. oder 56,75 Proc.

Trocknes Chlor wirkt auf den Perchloräther selbst bei einer Temperatur von 100° nicht mehr ein, wenigstens nicht im Verlaufe mehrerer Stunden. Kalium wirkt erst bei der Temperatur auf den Perchloräther ein, bei welcher er sich selbst zersetzt; erst in der Nähe von 300° greift es denselben an, es entsteht eine heftige Detonation, selbst bei sehr geringen Mengen, welche man dieser Reaction unterwirft.

Salzsäure und Salpetersäure wirken eben so wenig auf den Perchloräther; aber conc. Schwefelsäure reagirt darauf langsam und auf eine interessante Weise. Erhitzt man das Gemenge von Schwefelsäure und Perchloräther bis auf 240°, so kommt die Flüssigkeit in's Kochen, es entwickelt sich anfangs Chloraldehyd, und später erheben sich saure und rauchende Dämpfe, welche, wenn man sie in Wasser auffängt, Schwefelsäure, Salzsäure und Chloraussigsäure darin erkennen lassen. Beim Erkalten bleibt der grösste Theil des Aethers selbst unangegriffen und in fester Form zurück. Es scheint, dass hierbei das Hydratwasser der Schwefelsäure die Bildung von Chloraldehyd veranlasst, während wasserfreie Schwefelsäure und Salzsäure sich entwickeln. Man kann dieses Verhalten durch folgende Gleichung darstellen:



Ammoniak wirkt weder in Gasgestalt, noch in weingeistiger Lösung auf den Perchloräther ein. Es ist indessen vorauszu-  
sehen, dass, wenn man die Einwirkung bei so hoch erhöhter Tem-

peratur vor sich gehen lässt, dass der Perchloräther selbst sich zersetzt, man Chloracetamid erhalten muss.

In Weingeist gelöstes Kali übt eine sehr langsame Reaction auf den Perchloräther aus, die Producte sind aber verwickelt, es treten die Zersetzungsproducte des Weingeistes durch Kali an und für sich dazu. Bei längerem Kochen in einer Retorte wurde als Destillationsproduct nur Weingeist erhalten, es schied sich nur eine geringe Menge Chlorkalium aus, beim Erkalten krystallisirte fast die ganze Menge des Aethers unverändert aus; in der Mutterlauge fand sich etwas Ameisensaures Kali. Es ist, wie man sieht, unmöglich, zu entscheiden, ob die Ameisensäure durch Zersetzung entstandener Chloressigsäure in Chloroform und dann in Ameisensäure, oder durch Einwirkung des Kali's auf den Weingeist selbst entstanden ist. Einfach-Schwefelkalium dagegen wirkt leicht und einfach auf den Perchloräther, Zweifach-Schwefelkalium complexer, die Producte enthalten zugleich die durch Einfach-Schwefelkalium erzeugten.

Mit Einfach-Schwefelkalium behandelt, verliert der Perchloräther 2 Aeq. Chlor, welche sich mit dem Kalium verbinden, und das Aeq. Schwefel vom Schwefelkalium wird frei; es bildet sich dadurch ein neues Product  $C_4 Cl_3 O$ , welches das Molecül des Perchloräthers — 2 Aeq. Chlor darstellt.

Man lässt ein Gemenge von 50 Theilen Einfach-Schwefelkalium, 16 Theilen Perchloräther, 200 Theilen Weingeist von 95 Proc. auf einander einwirken. Nach Beendigung der Reaction giesst man die Flüssigkeit ab und verdünnt mit Wasser. Es setzt sich dann eine ölartige Flüssigkeit ab, welche noch Perchloräther, Schwefel und eine Materie von knoblauchartigem Geruche enthält. Um sie hiervon zu befreien, behandelt man sie noch ein Mal mit demselben Gewichte obiger Reagentien, um den Perchloräther vollständig zu zersetzen, darauf kocht man sie mit Kali und zuletzt mit Salpetersäure. Man destillirt sie dann noch 2—3 Mal, wäscht und trocknet sie im leeren Raume.

Auf diese Weise dargestellt, ist diese Flüssigkeit klar, farblos; sie hat den angenehmen Geruch der *Spiraea ukmaria*, süßen Geschmack und eine Dichtigkeit von 1,654 bei + 21°. Sie kocht bei 210°, färbt sich dabei allmählig und hinterlässt einen geringen Rückstand von Kohle. Die überdestillirte Flüssigkeit ist aber nach dem Waschen mit Wasser rein, sie kann unter Wasser

unverändert aufbewahrt werden, in Weingeist und in Aether ist sie auflöslich. An der Luft dagegen verändert sie sich allmählig. Alkalien und gewöhnliche Salpetersäure greifen sie nicht an; eine Salpetersäure von 1,5 dagegen zerstört sie beim Erwärmen; denn unter den Producten findet man Kohlensäure. Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Körpers:

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| I. 0,795 Substanz,  | II. 0,688 Substanz, |
| 0,498 Kohlensäure.  | 0,436 Kohlensäure.  |
| II. 0,354 Substanz, | IV. 0,401 Substanz, |
| 1,096 Chlorsilber.  | 1,252 Chlorsilber.  |

Und hieraus:

|                 | I. u. II.    | III. u. IV.  | Berechnet.     |
|-----------------|--------------|--------------|----------------|
| C <sub>4</sub>  | 17,08        | 17,28        | 17,180         |
| Cl <sub>3</sub> | 76,35        | 76,90        | 76,625         |
| O               | 6,57         | 5,82         | 6,195          |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,000. |

Die ganze Reaction, unter welcher dieser Körper entsteht, kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



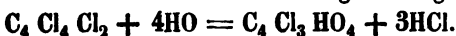
Perchlor- Schwefel- Der neue Chlor- Schwefel.  
äther. kalium. Stoff. kalium.

Es erinnert dieses Verhalten an den Sesquichlorkohlenstoff; Regnault nahm daraus durch Schwefelkalium 2 Aeq. Chlor hinweg und erhielt den einfachen Chlorkohlenstoff C<sub>4</sub> Cl<sub>4</sub>.

Malaguti nennt dieses Product *Chloroxéthose*.

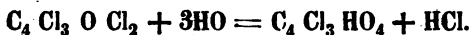
Setzt man diesen Körper in Chlorgas dem Sonnenlichte aus, so nimmt er eben so wie der einfache Chlorkohlenstoff zwei Aeq. Chlor auf; er verwandelt sich dadurch wiederum in Perchloräther, welcher sich anfangs krystallisch in der Flüssigkeit ausscheidet; später erstarrt, wenn man das Chlor ausgetrieben hat, die ganze Masse.

Aus Kolbe's Versuchen geht hervor, dass der einfache Chlorkohlenstoff C<sub>4</sub> Cl<sub>4</sub>, wenn man ihn, mit einer Schicht Wasser bedeckt, in einer Atmosphäre von Chlor dem Sonnenlichte aussetzt, sich in Sesquichlorkohlenstoff, Chloressigsäure und Salzsäure zersetzt. Kolbe erklärt diese Umsetzung auf folgende Weise:





Auf gleiche Weise erhält man aus der Chloroxéthose, wenn man sie unter einer Schicht Wasser in Chlorgas dem Sonnenlichte aussetzt, Salzsäure, Chloressigsäure und Perchloräther; die Reaction ist nur dadurch verschieden, dass hierbei 3 Aeq. Wasser statt 4 reagiren, denn man hat:



Der hierbei gebildete Perchloräther enthielt eine geringe Menge Sesquichlorkohlenstoff beigemischt, was nicht weiter wundern darf, da der Versuch im Sommer angestellt wurde. Bei einem quantitativ angestellten Versuche, der so genau als möglich ausgeführt war, wurden von 9 Grm. Perchloräther 8 Decigrm. krystallisirte Chloressigsäure und 22 Grm. Sesquichlorkohlenstoff erhalten. Es beweisen diese Gewichtsverhältnisse, dass die Bildung der Chloressigsäure durch die Einwirkung des Wassers auf den Perchloräther im Entstehungszustand hervorgerufen wird, und nicht erst durch Chloraldehyd, welches nothwendig mit dem Sesquichlorkohlenstoff in diesem Falle entstehen müsste, denn man müsste alsdann für je 56,54 Sesquichlorkohlenstoff 39,0 Chloressigsäure erhalten. Es scheint daher ausser Zweifel zu sein, dass die eigentliche Ursache der Erzeugung der Chloressigsäure unter diesen Umständen in der Wirkung des Wassers auf den Perchloräther im Entstehungsmoment ihren Grund hat.

Wenn man den einfachen Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_4$  mit Brom dem Sonnenlichte aussetzt, so wird die ganze Masse nach einigen Augenblicken fest und krystallinisch. Durch Krystallisation aus Weingeist gereinigt, erhält man kleine Krystalle von der Gestalt des Chlorkohlenstoffes. Ihre Dichtigkeit ist = 2,3 bei 21°. Sie fangen bei 100° an sich zu verflüchtigen und bei etwa 200° zersetzen sie sich in Brom und den einfachen Chlorkohlenstoff. Mit Schwefelkalium behandelt, bildet sich ebenfalls einfacher Chlorkohlenstoff und Chlorkalium. Ueberhaupt hat dieser Körper alle Eigenschaften des Sesquichlorkohlenstoffes und unterscheidet sich von demselben nur durch Auswechselung von 2 Aeq. Brom gegen 2 Aeq. Chlor. Bei einer Analyse dieses Körpers wurden von 0,541 Substanz 1,580 Chlor und Bromsilber erhalten, der Rechnung zufolge muss man 1,589 finden. Man kann diesen Körper mithin als dem Sesquichlorkohlenstoff analog constituirt betrachten.

Wenn man den vorhin mit dem Namen Chloroxéthose bezeichneten Körper  $C_4 Cl_3 O$  ebenfalls mit Brom dem Sonnenlichte aussetzt, so erstarrt nach einigen Tagen die ganze Masse zu Krystallen; diese haben nach gehöriger Reinigung durch Behandeln mit Weingeist dieselbe Gestalt als die des Perchloräthers.

Die Dichtigkeit dieser farblosen und geruchlosen Krystalle ist bei  $18^\circ = 2,5$ , sie schmelzen bei  $96^\circ$  und zersetzen sich bei  $180^\circ$  in Brom und Chloroxéthose. Bei Behandlung mit Einfachschwefelkalium liefern sie wieder freie Chloroxéthose und Bromkalium.

Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Körpers:

- I. 0,401 Substanz,  
0,086 Brom und Chlorsilber = 270 für 100 Substanz.
- II. 1,0 Substanz,  
0,293 Kohlensäure.

Durch Vergleichung mit folgender Rechnung erhält man:

|          | Berechnet.    | Gefunden. |
|----------|---------------|-----------|
| $C_4$    | 8,14          | 7,99      |
| $Cl_3$ } | 89,13         | 89,1      |
| $Br_2$ } |               |           |
| O        | 2,73          |           |
|          | <hr/> 100,00. |           |

Es geht hieraus hervor, dass dieses Chloroxéthose-Bromür dem Perchloräther äquivalent ist; man kann diese Verbindung als Perchloräther betrachten, in welchem zwei Aeq. Chlor durch Brom vertreten sind. Sie verhält sich dem Perchloräther in den meisten Eigenschaften ganz analog, nur bei der Zersetzung durch erhöhte Temperatur zeigt sich eine sehr bestimmte Verschiedenheit; indem das Bromür sich in Chloroxéthose und Brom zersetzt, entsteht aus dem Perchloräther Sesquichlorkohlenstoff und Chloraldehyd. Auf dieses und überhaupt auf das ganze Verhalten dieser beiden Körper zu einander gestützt, nimmt der Verfasser an, dass die Zersetzungsproducte des Perchloräthers bei erhöhter Temperatur schon secundäre Producte seien, da an und für sich ein auf gleiche Weise constituirtes Molecül nicht so grosse Verschiedenheit in seinen Zersetzungsproducten zeigen kann. Betrachtet man aber die Umstände, welche hier stattfinden, näher, so sieht man, dass sie in der That verschieden sind. Denn das Chloroxé-

those-Bromür zersetzt sich bei  $180^{\circ}$ , während der Siedepunct der Chloroxéthose  $210^{\circ}$  ist; der Perchloräther zersetzt sich dagegen erst in der Nähe von  $300^{\circ}$ . In beiden Fällen muss man die Chloroxéthose zum Brom und zum Chlor im Ausscheidungszustande oder Entstehungsmomente zu jenen Körpern betrachten, und man findet dann dieselbe im ersteren Falle auf Brom bei einer Temperatur ( $180^{\circ}$ ), welche unterhalb des Siedepunctes der Chloroxéthose liegt, reagirend, während, wenn man für den letzteren Fall die Chloroxéthose in Gegenwart des im Entstehungsmomente frei gedachten Chlors betrachtet, sie hier demselben bei einer Temperatur ( $300^{\circ}$ ), welche über ihrem Siedepunct liegt, ausgesetzt erscheint. Es ist nun vorhin gezeigt, dass die Chloroxéthose unter gewissen Umständen bei Behandlung mit Chlor Chlorkohlenstoff ( $C_4 Cl_6$ ) und Chloraldehyd liefert, und es erscheint hiernach nicht unnatürlich, wenn der Perchloräther, indem man ihn als freies Chlor und Chloroxéthose, beide im Entstehungsmomente, betrachtet, dieselben Producte giebt, als diese beiden Körper an und für sich hervorbringen können, und dass diese zugleich aus dem Grunde andere sind, als die Zersetzungsproducte des Chloroxéthose-Bromürs, weil die bei der Zersetzung stattfindenden Bedingungen durchaus verschieden sind.

Man sieht aus den in Vorigem enthaltenen Thatsachen, dass die Chloroxéthose in ihrem Verhalten zu Brom und unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sich wie der einfache Chlorkohlenstoff  $C_4 Cl_4$  verhält. Es folgt hieraus zugleich, dass die Constitution des Perchloräthers der des Sesquichlorkohlenstoffes analog ist und nichts mehr mit der des Aethers, aus welchem sie entstanden, gemeint hat, und da in beiden Körpern eine bestimmte Anzahl von Aequivalenten vom ganzen Chlorgehalt durch andere Körper vertretbar ist und sich dadurch von dem Reste des Chloräquivalentes unterscheidet, so kann man diesen Rest mit den übrigen Elementen zu einem Radical vereinigen, welches, wenn man den Sesquichlorkohlenstoff  $C_4 Cl_4$ ,  $Cl_2$  schreibt, für den Perchloräther die Formel  $C_4 Cl_3 O$ ,  $Cl_2$  mit sich bringt.

Der Weingeistäther ist einer von den am genauesten untersuchten Körpern. Alle bisherigen Ansichten über seine Constitution lassen sich durch folgende drei Formeln ausdrücken:



Keine dieser Formeln hat die für den Perchloräther gefundene Gruppierung:  $C_4 Cl_3 O$ ,  $Cl_2$ , und man muss daraus für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft schliessen, dass der Perchloräther nichts mehr mit dem Aether, aus dem er entstanden ist, gemein habe. Die im Verlaufe seiner früheren Untersuchungen für den Weingeistäther angenommene Formel  $C_4 H_3 O$ ,  $H_2$  hält der Verfasser, seit *Rognault* zeigte, dass die Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor sich nicht auf die Anzahl von 2 Aeq. desselben beschränke, nicht mehr für zulässig.

## II. Abschnitt.

### *Constitution der zusammengesetzten Chloräther.*

Die Zahl der Chloräther ist nicht gross und manche davon sind noch wenig bekannt. Nur der Chloroxaläther, Perchloressigäther und der Chlorameisenäther sind ausführlicher untersucht. Es ist aus den Untersuchungen von *Cloez* bereits bekannt, dass der Chlorameisenäther Reactionen kennen lehrte, welche nicht unmittelbar einer dem Ameisenäther analogen Constitution entsprechen. Man weiss ferner, dass der Chloroxaläther dieselben chemischen Eigenschaften hat als der Oxaläther, und aus den Untersuchungen von *Leblanc* ist bekannt, dass es sich eben so mit dem Perchloressigäther verhält. Während aber dieser sich durch Alkalien in Chloressigsäure verwandelt, entsteht aus dem Chlorameisenäther Chloressigsäure und Kohlensäure, der Chloroxaläther dagegen verwandelt sich in Oxalsäure und eine neue chlorhaltige Säure.

Es scheint ferner, dass der Chlorbernsteinäther und der Chlorkohlensäureäther nicht Chloressigsäure, sondern eigenthümliche Säuren liefern, wenn sie mit Alkalien behandelt werden, so dass man vermuthen muss, dass alle zusammengesetzten Chloräther nicht untereinander in derselben Beziehung mehr stehen als die Aether, aus welchen sie abgeleitet sind, und dass sie sämmtlich auch nicht den Perchloräther enthalten. Denn dieser widersteht, wie wir vorhin gesehen haben, der Einwirkung von Kali, während alle chlorhaltigen Aether bei Einwirkung von Kali Chlor gegen Sauerstoff vertauschen, und nach den bei der Chloroxalsäure und Chloressigsäure gemachten Erfahrungen überträgt sich diese Oxydation nur auf die Gruppe  $C_4 Cl_3 O$  und nicht auf

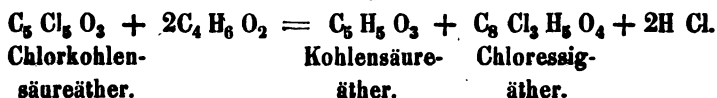
die Elemente der Säure. Die hiermit angedeuteten Fragen sollen durch die in Folgendem mitgetheilten Thatsachen erledigt werden.

### *Chlorkohlensäureäther.*

Der Aether, welcher zu den Versuchen diente, war nach der von Cahours angegebenen Methode dargestellt.

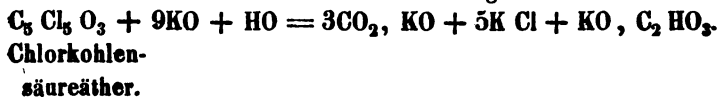
Dieser Aether schmilzt zwischen 86 und 88° und erstarrt zwischen 65 und 63°. Er ist dem Chloroxaläther sehr ähnlich.

Schon Cahours hat angegeben, dass der Chlorkohlensäureäther in der Lösung in Weingeist sich verändert und sich in einen öligen Körper verwandelt. Giesst man Wasser zu dieser Auflösung in Weingeist, so scheidet er sich aus. Er ist ein Gemenge mehrerer Körper; durch die Producte, welche durch trocknes und flüssiges Ammoniak daraus erhalten werden, scheint er aus Kohlensäureäther und Chloressigäther zu bestehen, welche noch Chlorkohlensäureäther aufgelöst enthalten. Man kann diese Zersetzung durch folgende Gleichung darstellen:



Cahours hat bei dem Verhalten des Chlorkohlensäureäthers angegeben, dass bei dieser Zersetzung ein Kalisalz entstehe, welches der Verfasser nicht erhalten konnte. Bei mehrfach wiederholter und modificirter Behandlung wurde als Endresultat nur Chlorkalium, ameisensaures Kali und kohlen-saures Kali erhalten.

Der Verfasser stellt die Reaction auf folgende Weise dar:

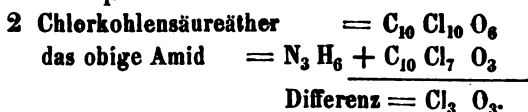


Trocknes Ammoniak wirkt auf den Chlorkohlensäureäther so langsam ein, dass man glauben muss, es finde gar keine Reaction statt. Erhitzt man dann aber vorsichtig, so tritt eine sehr lebhaft Reaction ein, es entweicht kein Wasser und man erkennt in dem Producte nadelförmige und schuppenförmige Krystalle. Aether hinterlässt aus diesem Producte Salmiak und, wie es scheint, eine geringe Menge Paracyan, und löst ein krystallisirbares Amid auf, welches, durch Krystallisation von anhängenden Nebenproducten befreit, vollkommen weiss, von süssem Geschmack, aber

stets nur in sehr geringer Menge erhalten wird. Dieses Amid schmilzt bei 138 bis 140°, bei 220° fängt es an braun zu werden und es kocht ungefähr bei 260°. Plötzlich erhitzt, verdampft es und setzt sich in schillernden und spiegelnden Schuppen wieder ab. In der Kälte mit Kalk gerieben, entwickelt es kein Ammoniak, viel dagegen beim Kochen mit Kali. Lässt man es einige Zeit in flüssigem Ammoniak liegen, so verwandelt es sich in ein krystallisirbares Ammoniaksalz. Es ist sehr leicht in Aether und in Weingeist auflöslich, aber nur wenig in Wasser. Das Mittel aus mehreren Analysen gab, mit der daraus berechneten Formel verglichen, folgende Procentzahlen:

|                 | Berechnet.   | Im Mittel gefunden. |
|-----------------|--------------|---------------------|
| C <sub>10</sub> | 15,79        | 15,41               |
| H <sub>6</sub>  | 1,57         | 1,65                |
| Cl <sub>7</sub> | 65,24        | 64,97               |
| N <sub>3</sub>  | 11,05        | 10,82               |
| O <sub>3</sub>  | 6,35         | 7,15                |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00.       |

Man erhält diese Formel aus dem Chlorkohlensäureäther durch Subtraction von 3 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff und Addition von 3 Aeq. Amid.



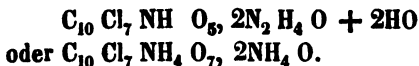
Das Salz, welches entsteht, wenn man das vorige Amid, welches der Verfasser *Chlorocarbethamid* nennt, mit Ammoniak in Berührung bringt, ist ein Amid-Ammoniaksalz. Man erhält es, wenn man nach der Digestion des Chlorocarbethamids in Ammoniak die Flüssigkeit im leeren Raum über Schwefelsäure abdampft, in fettig anzufühlenden Schuppen. Diese Substanz ist sehr bitter, sehr löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Sie schmilzt bei 35 bis 37°. Sie entwickelt, mit Kalk gerieben, Ammoniak.

Die Analyse dieses Ammoniaksalzes führte zu folgender Formel:



welche sich von der des Chlorocarbethamids nur durch 6 Aeq. Wasser mehr unterscheidet.

Diese Aufnahme von 6 Aeq. Wasser in der ammoniakalischen Flüssigkeit scheint darzuthun, dass das Chlorocarbethamid  $C_{10}H_6Cl_7N_3O_3$  unter dem Einflusse von flüssigem Ammoniak sich in chlorocarbethamsaures Ammoniumoxyd  $= C_{10}Cl_7O_6, 3NH_4O$  verwandelt, indem jedes Aeq. Amid in Ammoniumoxyd übergeht. In diesem Falle aber mussten 100 Theile chlorocarbethamsaures Ammoniak 11,75 Ammoniak enthalten. Der Versuch gab aber nur 8,5 Procent, wonach es scheint, dass dieses Salz nur zwei Aeq. Ammonium enthält, so dass man seine Formel auf folgende Weise schreiben muss:



Dass in der That nicht aller Stickstoff als Ammoniak in diesem Salze enthalten ist, zeigte sich noch ausserdem leicht durch folgende Reactionen. Beim Erwärmen mit Barytwasser bei 85 bis 90° entweicht Ammoniak, und wenn man nach Beendigen der Entwicklung das Barytwasser bis zum Sieden bringt, fängt die Flüssigkeit von Neuem an Ammoniak zu entwickeln und reagirt zugleich auf Chlor.

Eben so erhält man, wenn man das Salz mit Platinchlorid eintrocknet und den Rückstand dann in Weingeist auflöst und hierin einen Strom Salzsäure leitet, von Neuem eine nicht unbedeutende Menge Platinsalmiak, sobald man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt hat.

Es scheint indessen, dass bei dieser Reaction die Säure selbst zersetzt ist, und dass sie überhaupt entweder gar nicht existirt, oder nur sehr geringe Beständigkeit hat.

Die Bildung des Chlorocarbethamids muss in der Weise vor sich gehen, dass sich nur ein Theil des Chlorkohlensäureäthers in Amid, während ein anderer Theil den ausgetretenen Sauerstoff und das ausgetretene Chlor aufnimmt und sich in Säure verwandelt, welche in Form eines Ammoniaksalzes dem Producte der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf den Chlorkohlensäureäther beigemischt ist. Man kann demnach schliesslich sagen, dass der Chlorkohlensäureäther sich unter dem Einflusse des trocknen Ammoniaks zum Theil in Säure, zum Theil in eine Amidverbindung verwandelt.

Lässt man flüssiges Ammoniak auf den Chlorkohlensäureäther einwirken, so sind die Producte noch complicirter, denn das flüs-

sige Ammoniak vereinigt in sich zugleich die Wirkung des amid-erzeugenden Körpers und des Alkali's.

Es ist indessen nicht schwer, diese Producte zu übersehen und deren Erklärung zu vereinfachen. Giesst man auf einmal Chlorkohlensäureäther auf Ammoniak, so hört man ein Geräusch, als wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht, und es steigt die Temperatur so hoch, dass man bei Anwendung einer hinreichend grossen Menge alle Substanz auf einmal verlieren kann. Wenn man diese Reaction vorsichtig leitet, so erhält man eine krystallinische Masse, welche alle Eigenschaften des Chlorcarbethamids hat. In dem Rückstande sind noch Ammoniaksalze enthalten, unter welchen folgende nachgewiesen wurden: chlorcarbethamsaures Ammoniak, Salmiak, kohlensaures Ammoniak, ameisensaures Ammoniak und eine riechende braune Materie.

Bei dem Gesamtverhalten dieser Reactionen könnte man vielleicht unschlüssig sein, den Chlorkohlensäureäther als dem Kohlensäureäther analog zu betrachten; allein wenn auch Alkohol und Ammoniak den Kohlensäureäther nicht zersetzen, während sie dieses beim Chlorkohlensäureäther thun, so giebt das Verhalten zu Kali unter beiden eine bestimmte Relation, die man nicht läugnen kann.

Denn die Alkalien verwandeln den Kohlensäureäther in Kohlensäure und Aether und letztern dann weiter in Alkohol, und den Chlorkohlensäureäther in Kohlensäure und Ameisensäure, allein es können beide Säuren auf das Molecül  $C_4 Cl_5 O$  und  $C_4 H_5 O$  zurückgeführt werden, und aus ersterem kann man dann weiter unter dem fortgesetzten Einflusse der Alkalien die Bildung von Chloressigsäure, Kohlensäure und Chloroform und endlich von Ameisensäure ableiten.

Eben so wenig ist die Einwirkung des Weingeistes auf den Chlorkohlensäureäther hinderlich, um den Chlorkohlensäureäther als dem Kohlensäureäther analog zu betrachten, denn man kann die Chloressigsäure, welche sich bildet, an den Ausdruck  $C_4 Cl_5 O$  anknüpfen. Es scheint daher, dass man für den Chlorkohlensäureäther annehmen kann, dass der Wasserstoff darin durch Chlor ersetzt sei, ohne dass der Typus des ursprünglichen Kohlensäureäthers darin verändert sei, dass aber die Constitution dieser Chloräther selbst sehr schwach sei. Wenigstens existirt keine



einzigste Thatsache, welche die Existenz des Regnault'schen Perchloräthers in dem Chlorkohlensäureäther erweist.

Setzt man den Chlorkohlensäureäther einer höheren Temperatur aus und erhält man ihn in einer Retorte längere Zeit siedend, so zersetzt er sich in Kohlensäure, Chloraldehyd und Sesquichlorkohlenstoff und destillirt zugleich zum Theil unverändert über. Diese Reaction spricht wieder für die Annahme der Existenz von Perchloräther in dem Chlorkohlensäureäther, allein man kann diese Annahme der übrigen Reaction mit Ammoniak, Kali und Weingeist halber nicht zulassen; es scheint nur so viel gewiss zu sein, dass der Chlorkohlensäureäther an und für sich von sehr geringer Beständigkeit ist.

#### *Chloroxaläther.*

Als der Verfasser früher über diesen Aether arbeitete, war die Chloressigsäure noch unbekannt. Der Weg, welcher zur Ausmittlung der Zusammensetzung dieses Körpers eingeschlagen war, musste, seit die Chloressigsäure bekannt ist, fehlerhaft erscheinen, weil auf die Zusammensetzung aus dem durch diese Reaction frei gemachten Chlor geschlossen wurde. Eine wiederholte Behandlung dieses Aethers mit Kali zeigte nun, dass sich bei längerem Kochen desselben mit Kali in der That Chloressigsäure bildet; man findet ausserdem deren Zersetzungsproducte, Ameisensäure und Chloroform. Aus diesem Grunde erhielt der Verfasser bei seiner früheren Chlorbestimmung 3 Aeq. Chlor statt 2, denn er bekam nicht allein das Chlor aus dem Aether, sondern auch das aus dem Chloroform. Der Chloroxaläther verhält sich mithin wie der Perchloroessigäther, wenn man ihn mit Kali behandelt, indem das Molecül  $C_4 Cl_5 O$  zwei Aeq. Sauerstoff gegen zwei Aeq. Chlor aufnimmt.

Behandelt man den Chloroxaläther mit trockenem Ammoniak und das Product darauf mit Aether, so bleibt ein Rückstand von Salmiak; die Auflösung enthält Chloroxamethan, welches man daraus rein erhalten kann. Die Mutterlaugen, aus welchen das Chloroxamethan krystallisirt ist, enthalten, wie schon in des Verfassers früherer Arbeit erwähnt ist, noch ein Amid. Ausser diesen beiden Amiden enthält die Lösung noch ein oder mehrere Ammoniaksalze, denn wenn man den Rückstand der Mutterlaugen mit Kalk reibt, so entwickelt sich stark Ammoniak. Aus der Gegen-

wart dieser Ammoniaksalze kann man schliessen, dass sich das Chloroxamethan ohne Auftreten von Wasser bildet; das Aeq. Wasser, welches der Chloroxaläther neben einem Aeq. Perchloräther verlieren muss, erzeugt jene Ammoniaksalze.

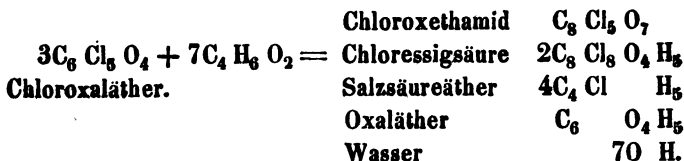
Der Chloroxaläther giebt mithin, mit Ammoniak behandelt, zwei Amide, Ammoniumoxydsalze und Salmiak.

Das Chloroxamethan wird von vielen Chemikern als dem Oxaminäther analog betrachtet. Der Verfasser bezweifelt die Zulässigkeit dieser Annahme, denn das Chloroxamethan hat die Beständigkeit eines wirklichen Amides, während der Chlorkohlensäureäther und der Chloroxaläther nur geringe Stabilität haben. Ausserdem fand der Verfasser die merkwürdige Thatsache, dass ganz reines Chloroxamethan bei Behandlung mit Kali kaum eine wahrnehmbare Menge Oxalsäure liefert, während es, wenn es die Constitution des Oxamethans hätte, 24 Proc. Oxalsäure liefern müsste. Da das Chloroxamethan nun aber nicht wesentlich Oxalsäure an Kali abgiebt, so kann man es auch nicht als Oxamethan, in welchem Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, betrachten.

Der Verfasser trennt daher das Chloroxamethan vom Oxamethan und nennt ersteres *Chloroxethamid*.

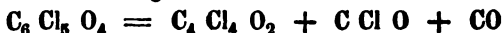
Flüssiges Ammoniak wirkt eben so als das trockne, es scheint sich viel weniger Chloroxethamid zu bilden; vielleicht ist dieses in der fortgesetzten Einwirkung des Ammoniaks auf das Amid begründet. In Betreff der Einwirkung von Weingeist auf den Chloroxaläther bestätigte sich Alles, was der Verfasser früher angegeben hat; es ist nur noch hinzuzufügen, dass sich diejenige chlorhaltige Säure, von welcher angegeben war, dass sie nicht Chloroxalweinsäure sei, als Chloressigsäure erwies.

Die Nachweisung der Chloressigsäure unter den Zersetzungsproducten des Weingeistes mit Chloroxaläther macht es möglich, alle Producte in Form einer Gleichung zusammenzustellen. Man hat:



Bei höherer Temperatur zersetzt sich der Chloroxaläther in Phosgengas, Kohlenoxyd und Chloraldehyd.

Folgende Gleichung lehrt die Reaction kennen :



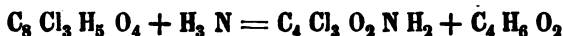
Chloroxaläther. Chloraldehyd. Phosgen. Kohlenoxyd.

Es scheint, dass der Chloroxaläther sich mit der Zeit auf dieselbe Weise bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

#### *Perchloroessigsäureäther.*

Der Verfasser stellte, bevor er zur Untersuchung dieses von Leblanc entdeckten Aethers überging, noch einige Versuche mit dem Chloroessigsäureäther an, welcher als Grundlage der Vergleichung dienen sollte. Wenn man das zusammenstellt, was man über den Chloroessigsäureäther und den Essigäther weiss, so findet man, dass man sie in Bezug auf ihr Verhalten zu Alkalien und Weingeist als gleichartig betrachten kann. Das Ammoniak aber übt eine andere Wirkung auf die Chloroessigsäure aus, es verwandelt dieselbe nach Verlauf von 20—30 Minuten in Chloracetamid.

Man kann diese Reaction durch folgende Gleichung darstellen:



Chloroessigäther.

Chloracetamid.

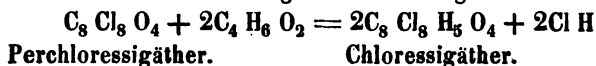
Gasförmiges trocknes Ammoniak verändert den Chloroessigsäureäther bei blossem Zusammenbringen nicht; wenn man aber denselben in einer Ammoniakatmosphäre destillirt, so erhält man dieselben Producte als mit flüssigem Ammoniak.

Ausser dem oben angegebenen Verfahren, das Chloracetamid zu erhalten, sind noch andere Darstellungsmethoden dafür bekannt. Hr. Cloez hat dasselbe durch Behandlung des Chlorameisensäureäthers mit Ammoniak dargestellt. Wir werden sogleich sehen, dass die beste Quelle für diesen Körper die Perchloroessigsäure ist.

Das Chloracetamid verwandelt sich durch flüssiges Ammoniak sehr leicht in chloroessigsäures Ammoniak. Dieses Salz hat sehr charakteristische Eigenschaften, es zersetzt sich beim Erhitzen in einer Retorte zuerst in Chloroform und kohlen-säures Ammoniak und darauf das wasserfrei gewordene Salz in Salmiak, Kohlenoxyd und Phosgen. Diese Eigenschaften des chloroessigsäuren Ammoniaks und die leichte Umsetzung des Chloracetamids in dieses Salz konnten nun bei der Untersuchung des Perchloroessigäthers als vortreffliche Hilfsmittel benutzt werden.

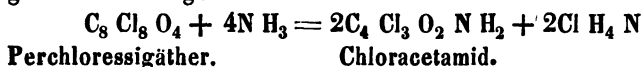
Von den Zersetzungsproducten des Perchloroessigäthers wurden die durch Weingeist, Kali und Ammoniak genauer studirt.

Weingeist lieferte mit dem Perchloroessigäther Chloressigäther und Salzsäure nach folgender Gleichung:

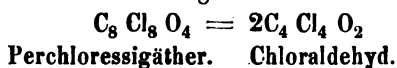


Kali zersetzt den Perchloroessigäther nach Leblanc in chloroessigsäures Salz neben Chlorkalium. Es versteht sich von selbst, dass sich zugleich die Zersetzungsproducte der Chloressigsäure, nämlich Chloroform, kohlenaures Kali und noch später ameisen-säures Kali finden müssen.

Lässt man Ammoniak in den Perchloroessigsäureäther fallen, so bringt ein jeder Tropfen ein Geräusch hervor, als wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht, und es scheiden sich weisse Flocken aus, welche sich nach dem Reinigen und Krystallisiren als Chloracetamid erweisen. In der übrigen Flüssigkeit findet man nur noch Salmiak. Auch das gasförmige Ammoniak erzeugt unter starkem Erwärmen mit der Perchloroessigsäure nur Chloracetamid und Salmiak. Man sieht diese Reaction leicht aus folgender Gleichung:



Treibt man den Dampf des Perchloroessigsäureäthers durch ein mit Glasstücken gefülltes glühendes Rohr, so erhält man eine Flüssigkeit, welche aus unverändertem Perchloräther und Chloraldehyd besteht. Durch Hitze wird der Perchloräther mithin nur in eine isomere Substanz übergeführt.



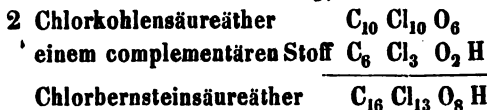
#### *Chlorbernsteinsäureäther.*

Von allen Aethern, die bis jetzt bekannt sind, ist dieser der einzige, welcher ein durch Chlor nicht ersetzbares Aeq. Wasserstoff enthält. Cahours schloss daraus, dass die Bernsteinsäure dreibasisch sei. Wenn es sich so damit verhielte, so müsste diess Wasserstoffaeq., welches der Einwirkung von Chlor widersteht, durch Metalle bei ihrer Verbindung mit denselben ersetzbar sein.

Wie es sich hiermit auch verhalten mag, so theilt der Chlorbernsteinsäureäther mit den übrigen Chloräthern den Familiencharak-

ter. Er wird durch Weingeist in einen öligen Körper, durch Ammoniak in eine Amidverbindung verwandelt und zersetzt sich durch Alkalien oder durch Wärme in ähnlicher Weise.

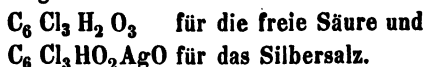
Um die Reactionen des Bernsteinsäureäthers leichter zu verstehen, mache man sich die Vorstellung, dass er aus:



zusammengesetzt sei, man findet dann bei allen Reactionen die des Chlorkohlensäureäthers und daneben bald einen Körper, dessen Molecül nicht von jener complementären Materie verschieden ist, oder sich doch nur durch Aufnahme von einem Aeq. Wasser oder Stickstoff davon unterscheidet.

Behandelt man den Chlorbersteinsäureäther mit Weingeist, so wird er, eben so wie der Kohlensäureäther, in ein Oel verwandelt, welches dieselben Producte hier wie bei jenem enthält. Man findet auch hierunter Kohlensäureäther und Chloressigäther, aber man findet auch zugleich noch den Aether einer dritten neuen Säure, welche man daraus gewinnen kann.

Der Verfasser nennt diese Säure *Chlorosuccinsäure*. Die Analyse dieser Säure und des Silbersalzes derselben zeigte folgende Zusammensetzung:



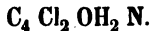
Man sieht, dass die Reactionen des Chlorbersteinsäureäthers dieselben sind, als hätte man eine Verbindung von Chlorkohlensäureäther mit einem Anhydrid =  $C_6 Cl_3 HO_2$ , welches der Verfasser *Chlorosuccid* nennt.

Dasselbe zeigen die durch Kali mit dem Bernsteinsäureäther erhaltenen Zersetzungsproducte, es sind auch diese einerseits dieselben als diejenigen, welche der Chlorkohlensäureäther an und für sich liefert, nämlich kohlen-saures Kali, ameisensaures Kali und Chlorkalium, nur bildet sich ausserdem noch chlorosuccinsaureres Kali.

Auch zu Ammoniak verhält sich der Chlorbersteinsäureäther auf solche Weise, dass sich die Zersetzungsproducte als von jener complementären Materie  $C_6 Cl_3 O_2 H$  und Chlorkohlensäureäther abgeleitet betrachten lassen. Man erhält durch Behandlung mit

Ammoniak einerseits die Zersetzungsproducte des Chlorkohlensäureäthers, nämlich Chlorocarbethamid und Salmiak, und ausserdem das Ammoniaksalz einer neuen, aus jener complementären Materie abgeleiteten Säure, deren Zusammensetzung  $C_6 Cl_3 NHO_2$  ist und welche der Verfasser *Chlorazosuccinsäure* nennt.

Das Ammoniaksalz dieser neuen Säure zersetzt sich bei  $100^\circ$  und lässt ein neues Amid entstehen, während Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen und Salmiak gebildet wird. Die Zusammensetzung dieses Amids ist folgende:



Die Wirkung von flüssigem Ammoniak auf den Chlorbernsteinsäureäther ist der des gasförmigen Ammoniaks gleich.

Setzt man endlich den Bernsteinsäureäther einer höheren Temperatur aus, so erhält man auch hierbei wiederum die Zersetzungsproducte des Chlorkohlensäureäthers, nämlich Kohlensäure, Chloraldehyd und Sesquichlorkohlenstoff, und ausserdem, von jener complementär angenommenen Materie herrührend, Chlorosuccinsäure, deren Silbersalz der Verfasser analysirte, woraus sich folgende Zusammensetzung für dieses Salz ergab:



Es steht mithin keine einzige Thatsache der Hypothese entgegen, dass man den Chlorbernsteinsäureäther als Chlorkohlensäureäther + Chlorosuccid betrachten könne. Es wiederholten sich beim Chlorbernsteinsäureäther alle Erscheinungen, welche beim Chlorkohlensäureäther auftraten, nur kamen noch die des Chlorosuccids dazu.

Uebersehen wir nochmals alle in diesem zweiten Abschnitt enthaltenen Thatsachen, so ist es klar, dass man in den zusammengesetzten Aethern nicht den Perchloräther  $C_4 Cl_3 O, Cl_2$  annehmen kann.

Denn es ist unter allen untersuchten Chloräthern kein einziger, der sich durch Weingeist oder Kali nicht in zwei Säuren spalten liesse, deren eine die Säure des Aethers ist und deren andere sich als die sauerstoffreichere und chlorärmere Basis des Aethers betrachten liesse.

Wäre nun diese Base Perchloräther, so kann man nicht einsehen, wie derselbe sich im freien und gebundenen Zustande so verschieden verhalten sollte.

Man kann ferner nicht läugnen, dass sämtliche Chloräther durch einen allgemeinen Familiencharakter mit einander verbunden sind. Denn alle gaben mit Weingeist und Alkalien Chloressigsäure oder deren Zersetzungsproducte. Mit Ammoniak verwandelten sich alle in Amidverbindungen, bald ohne alle Nebenproducte, bald unter gleichzeitigem Erscheinen eines oder mehrerer. Endlich findet sich unter den Zersetzungsproducten durch erhöhte Temperatur constant Chloraldehyd.

Man kann ferner nicht bezweifeln, dass die zusammengesetzten Aether unter dem Einflusse des Chlors ihren Wasserstoff gegen Chlor vertauschen, wobei ihre Stabilität allerdings vermindert wird; sie behalten aber denselben Typus bei.

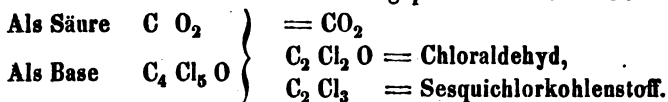
Was endlich die Erledigung des letzten der Punkte betrifft, welche dieser Abhandlung vorangestellt waren, nämlich die Constitution der Aether an und für sich, so entscheidet sich der Verfasser dahin, dass man sie nicht als binäre zu betrachten habe. Es ist namentlich das Verhalten zu Ammoniak und das bei höherer Temperatur, welches dafür spricht.

Die Chloräther verwandeln sich in Amidverbindungen, während die entsprechenden zusammengesetzten Aether dieses nicht thun. Man sieht leicht ein, dass, indem Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, die Verbindung selbst nicht mehr ihre vorige Stabilität behalten kann. Sie zersetzt sich jetzt mit Ammoniak und es ist eben diese Amidbildung, welche die binäre Constitution der Chloräther und somit auch die der entsprechenden zusammengesetzten Aether zweifelhaft macht. Die Summe der einzeln, in Bezug auf die daraus entstehenden Amide, angestellten Betrachtungen führt nämlich dahin, dass, wenn man für den Chloressigäther eine binäre Constitution annimmt, man schon schwieriger die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorameisenäther und die auf die übrigen Chloräther nicht mehr auf dieselbe Weise erklären kann.

Wenn alle Chloräther bei Einwirkung von Wärme nicht blos Chloraldehyd, sondern auch Sesquichlorkohlenstoff gegeben hätten, so hätte man die Existenz der Gruppe  $C_4 Cl_5 O$  zulassen können, welche die Elemente des Perchloräthers  $C_4 Cl_3 O, Cl_2$  enthält, denn dass erstere Gruppe bei ihrer Zersetzung durch Wärme dieselben Producte lieferte als die zweite, wäre keine ungewöhnliche Erscheinung.

Aber mit Ausnahme des Chlorocarbonsäureäthers liefert kein anderer die geringste Menge Sesquichlorkohlenstoff. Dieser Aether zersetzt sich auf eine solche Weise, dass Säure und Base darin, wenn man ihn als binäre Verbindung betrachtet, beiderseits von einander unabhängige Producte liefern. Denn man hat:

Zersetzungsproducte durch Hitze.



Aber ganz anders verhält es sich mit den anderen Chloräthern; bei jenen muss man einen Austausch der Elemente in den beiden widerstreitenden Moleculen voraussetzen, die Base giebt Chlor an die Säure ab und die Säure giebt Sauerstoff an die Base, und man sieht beide Molecüle nicht mehr in der Unabhängigkeit, wie es die dualistische Theorie erfordert.

Die endlichen Resultate, die der Verfasser aus der ganzen Bearbeitung zieht, sind folgende:

1) Der Perchloräther Regnault's hat nicht mehr dieselbe Constitution als der Weingeistäther.

2) Die zusammengesetzten Chloräther enthalten nicht den Perchloräther mit den Eigenschaften, die er im freien Zustande hat.

3) Die zusammengesetzten Chloräther haben dieselbe Constitution als die zusammengesetzten Aether, aus welchen sie abgeleitet sind.

4) Die Constitution der zusammengesetzten Aether ist wahrscheinlich nicht eine binäre.

### LXIII.

## Ueber den citronensauren Methyläther.

Von

**St. Èvre.**

(Compt. rend. Tom. XXI. p. 1441.)

Die Untersuchungen Malaguti's über die zusammengesetzten Aetherarten, und namentlich über den citronensauren Aethyläther, machten die Existenz einer entsprechenden Verbindung der



Methylreihe wahrscheinlich. Einige deshalb angestellte Versuche führten mich zu seiner Darstellung.

Man löst in der Wärme Citronensäure in Holzgeist, leitet hierauf bis zum Ueberschuss einen Strom trocknes Chlorwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, erwärmt darauf gelinde, um den Methylalkohol und seinen Chlorwasserstoffäther wegzuschaffen. Man sieht bei einer Temperatur von 90° eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit erscheinen. Vierundzwanzig Stunden sich selbst überlassen, setzt dieselbe prismatische Krystalle ab, deren einige die Länge von 3 bis 4 Centimetern erreichen und sich oft in der Form von Nadeln zeigen. Diese Krystalle, zwischen Fliesspapier gepresst und im luftleeren Raume getrocknet, gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,166 Grm. des Stoffes gaben 0,0855 Wasser und 0,279 Kohlensäure.

II. 0,2565 Grm. des Stoffes gaben 0,140 Wasser und 0,433 Kohlensäure.

Diess beträgt in 100 Theilen:

|   | I.     | II.     |
|---|--------|---------|
| C | 45,83  | 46,03   |
| H | 5,72   | 6,02    |
| O | 48,45  | 47,95   |
|   | <hr/>  | <hr/>   |
|   | 100,00 | 100,00. |

Die Formel  $C_4 H_3 O$ , oder  $C_{12} H_9 O_{11}$ , 3 ( $C_4 H_3 O$ ) giebt:

|            |       |         |
|------------|-------|---------|
| $C_{12} =$ | 108   | 46,15   |
| $H_9 =$    | 14    | 5,98    |
| $O_{11} =$ | 112   | 47,87   |
|            | <hr/> | <hr/>   |
|            | 234   | 100,00. |

Die Analyse der rückständigen Mutterlauge gab abweichende Resultate. Diese können einiges Interesse gewähren, da nach ihnen die Lauge einem dreibasischen Aether zu entsprechen scheint, dessen drittes Atom Methyloxyd durch ein Atom Wasser ersetzt ist. Diess zeigen folgende Analysen:

I. 0,228 Grm. des Stoffes gaben 0,126 Wasser und 0,3605 Kohlensäure.

II. 0,229 Grm. des Stoffes gaben 0,1285 Wasser und 0,3525 Kohlensäure.

Diess beträgt in 100 Theilen:

|   | I.     | II.     |
|---|--------|---------|
| C | 43,12  | 42,00   |
| H | 6,13   | 6,23    |
| O | 50,75  | 51,77   |
|   | <hr/>  | <hr/>   |
|   | 100,00 | 100,00. |

Die Formel  $C_i, 2 MeO, Aq$  würde geben:

|            |       |         |
|------------|-------|---------|
| $C_{16} =$ | 96    | 43,63   |
| $H_{12} =$ | 12    | 5,45    |
| $O_{14} =$ | 112   | 50,92   |
|            | <hr/> | <hr/>   |
|            | 220   | 100,00. |

#### LXIV.

Ueber die Existenz einer ternären, mit der Cellulose identischen Substanz in einer ganzen Classe wirbelloser Thiere, der Tunicaten.

Von

**C. Loewig** und **A. Koelliker.**

(Compt. rend. T. XXII. p. 38.)

Schmidt hatte im vergangenen Jahre das Vorhandensein einer der Cellulose verwandten ternären Substanz in der *Phallusia mammillaris* und der *Frustulia salina* Ehr. angezeigt; wir wurden hierdurch zur Anstellung chemischer und mikroskopischer Untersuchungen veranlasst, um die Wahrheit der Angabe auf eine bestimmte Weise festzustellen, dass im Thierreiche eine stickstofffreie, der Cellulose ( $C_{12} H_{10} O_{10}$ ) verwandte Substanz vorkomme, und, im Falle eine solche Substanz sich fände, zu ermitteln, wie die elementare Structur der durch sie gebildeten Theile beschaffen sei.

1) Bei allen Thieren der Classe der Tunicaten, welche wir zu unserer Verfügung hatten, nämlich:

*Phallusia mammillaris,*  
*Phallusia intestinalis,*  
*Phallusia monachus,*  
*Cynthia papillata,*

*Clavellina lepadiformis*,  
*Diazona violacea*,  
*Botryllus polycychus*,  
*Pyrosoma giganteum*,  
*Salpa maxima*,

besteht ein sehr grosser Theil des Körpers aus einer Substanz, welche in einer concentrirten Kalilauge völlig unlöslich ist. Diese Substanz bildet bei den einfachen und zusammengesetzten Seescheiden die äussere Lage des Knorpels (*Clavellina*, *Phallusia*) oder des lederartigen Mantels (*Cynthia*); bei den zusammengesetzten Ascidien die gallertartige Masse, in welcher die Gruppen der Individuen zusammenwohnen, und bei den Salpinen die ganze äussere Hülle, in welcher die Muskeln, Eingeweide, Nerven u. s. w. enthalten sind. Es geht hieraus hervor, dass, wenn eins dieser Thiere mit Kalilauge behandelt wird, es seine äussere Form genau behält, wenngleich sämtliche Muskeln, Eingeweide, Nerven u. s. w. sich auflösen, so dass *Salpa*, *Pyrosoma*, *Botryllus*, *Phallusia*, selbst nach fünftägiger Digestion mit dem Alkali; alle ihre Rauheiten, Runzeln und Ecken zeigen und denselben Anblick gewähren, welchen sie ursprünglich hatten. Es ist allein zu bemerken, dass bei den Cynthien die fragliche Substanz, wenn sie vorher von den zahlreichen kalkigen Ablagerungen befreit worden ist, sich biegsamer und von weisser Farbe zeigt, während dieselbe bei den sämtlichen übrigen genannter Tunicaten, weil gewisse Theile durch die alkalische Solution ausgezogen werden, eine fast vollständige Durchsichtigkeit annimmt.

2) Diese in Kali unlösliche Substanz entbehrt vollständig des Stickstoffes. Wir überzeugten uns davon, indem wir die getrocknete Substanz in einer Röhre mit Natronkalk (*Phallusia*, *Cynthia*) oder mit Kalihydrat (*Phallusia*, *Cynthia*, *Salpa*, *Clavellina*, *Diazona*, *Botryllus*, *Pyrosoma*) erhitzen. Wir bemerken, wenn Jemand diese Thatsachen wiederholten Versuchen unterzöge, dass, um das Experiment glücklich auszuführen, es nöthig ist, die fraglichen Umhüllungen in sehr kleine Stücke zu zerschneiden, ehe man sie mit der Kalilösung behandelt, weil sonst gewisse stickstoffhaltige Theile, welche mit der stickstofffreien Substanz gemengt sind, nicht ausgezogen werden würden und den Beobachter unausbleiblich irre führen müssten. Zwei Elementaranalysen, von denen die eine mit 0,391 Grm. der äussern Hülle der *Phallusia*

*mammillaris* angestellt wurde, welche, wie oben angegeben ist, ausgezogen, deren Kalkgehalt durch Salzsäure beseitigt und welche sorgfältig getrocknet war, die andere mit 0,130 Grammen des Mantels der *Cynthia papillata*, gaben folgende Zahlen:

a) 100 Theile der ternären Substanz, welche in der Hülle der *Phallusia* enthalten ist, gaben:

$$C = 43,40$$

$$H = 5,68$$

$$O = 51,32.$$

b) 100 Theile der ternären Substanz der Hülle der *Cynthia papillata* enthielten:

$$C = 43,20$$

$$H = 6,16$$

$$O = 50,64.$$

Da die Zahlen genau mit den für die Cellulose gefundenen übereinstimmen, welche gleichfalls unlöslich in Kalilauge ist, so stehen wir nicht an, zu behaupten, dass ein grosser Theil des Körpers bei den Tunicaten aus einer stickstofffreien, mit der Cellulose der Pflanzen identischen Substanz zusammengesetzt ist.

3) Bei keinem der übrigen unteren Thiere, ein einziges ausgenommen, haben wir die geringste Spur einer der Cellulose verwandten Substanz gefunden; selbst die gallert-, horn-, knorpel-, leder- und holzartigen Theile, welche sich bei den Polypen, Medusen und gewissen Mollusken finden, haben uns nichts Aehnliches gezeigt; diess beweist die schnelle Lösung in Kalilauge (in 5 bis 24 Stunden), welche fast alle erlitten, und die ammoniakalischen Dämpfe, welche sich ohne Ausnahme entwickelten, wenn man sie mit Kalihydrat verbrannte.

---

## LXV.

### Beobachtungen über das Verhalten regulinischer Metalle in einer wässrigen Lösung von Cyankalium.

Von

Dr. **L. Elsner.**

Es ist eine schon seit einigen Jahren bekannte Erfahrung, dass metallisches Gold, Silber, Kupfer, Eisen, in wässrigen Lö-

sungen von Cyankalium, auch *ohne* Mitwirkung des galvanischen Stromes, sich bei gewöhnlicher Luft-Temperatur (etwa 12—15° C.) auflösen. So z. B. theilte schon vor mehreren Jahren Elkington mit, dass sich fein zertheiltes metallisches Gold in Auflösungen von Cyankalium auflöse. Vgl. *Dingler's Journ.* Bd. LXVI. S. 126. Aehnliche Beobachtungen machte später der Fürst Bagration. Vgl. *Bulletin de St. Pétersbourg, Cl. phys. math.* Tom. II. p. 136. Nur für die Auflösung des Eisens in wässriger Cyankalium-Lösung ist, so viel ich weiss von Liebig, die Erklärung des hierbei stattfindenden chemischen Processes gegeben worden. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, auch das Verhalten anderer Metalle gegen Cyankaliumauflösungen zu prüfen, um aus den erhaltenen Resultaten vielleicht zu einem im Allgemeinen gültigen Erklärungsgrunde des hierbei stattfindenden chemischen Herganges gelangen zu können. Aus den durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in 3 Haupt-Gruppen zerfallenden Metallen habe ich, aus den einzelnen Abtheilungen, das Verhalten folgender Metalle gegen Cyankaliumlösungen untersucht.

Aus der 1. Abtheilung: Zink, Eisen, Nickel.

- - 2. — Kupfer, Silber, Cadmium, Quecksilber.

- - 3. — Gold, Platin, Zinn.

Die Metalle wurden, entweder als feine Lamellen, als sehr dünne Spänchen, oder als sehr feine Feilspäne angewandt; — Quecksilber, wie sich von selbst versteht, in seinem flüssigen Zustande. Das Cyankalium wurde in vorher ausgekochtem und dann wieder erkaltetem Wasser aufgelöst, etwa in einem Verhältniss wie 1 : 10. Die einzelnen Metalle wurden in Reagenzröhren gebracht und auf dieselben so viel der erwähnten Cyankaliumlösung gegossen, dass etwa noch der vierte Theil des Inhaltes jeder Röhre mit atmosphärischer Luft erfüllt blieb; das offene Ende der Röhren wurde mit Korken verschlossen und letztere noch mit geschmolzenem Siegellack überzogen; hierauf wurden die Röhren, die Korke nach unten gekehrt, ruhig bei Seite hingestellt; in dieser Lage blieben sie mehrere Tage lang, während welcher Zeit der Inhalt derselben bisweilen umgeschüttelt wurde; die Temperatur der umgebenden Luft war 15° C.

Bei *Gold, Silber, Zinn, Cadmium, Quecksilber* war durchaus in der Flüssigkeit keine äussere Veränderung wahrnehmbar, die

Metalle blieben metallisch glänzend liegen in der Cyankaliumlösung; eine Entwicklung von Gasblasen war durchaus nicht bemerkbar. Nur bei Gold und Silber, welche Metalle in Form von Blattgold und Blattsilber angewandt worden waren, wurde sehr deutlich die Verminderung der angewandten Quantitäten bemerkt, ein Beweis für die stattgefundene Auflösung der genannten Metalle in der schon mehr erwähnten Cyanverbindung. Bei *Kupfer*, *Eisen*, *Zink* und *Nickel* wurde dagegen eine sehr deutliche *Gasentwicklung* wahrgenommen, die besonders stark war bei Kupfer, Eisen und Zink, minder bedeutend bei Nickel; die kleinen Gasbläschen entwickelten sich fortwährend, ausgehend von den glänzenden Metallpartikelchen, besonders stark beim Drehen und Wenden der Glasröhren. Bei den 3 zuerst genannten Metallen war die Gasentwicklung so kräftig, dass die gut mit Siegelack überzogenen Korke bei einigen Röhren, welche *völlig* mit Cyankaliumlösung angefüllt worden waren, mit einem kleinen Knall herausgeworfen wurden.

Das Verhalten des *Platins*, in seiner Anwendung als Anode bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung von so grosser Wichtigkeit, wurde ganz besonders untersucht. Es wurde ein Platinblech genau gewogen und sein Gewicht notirt; es diente hierauf 24 Stunden lang als Anode bei der Versilberung eines vorher verkupferten, eisernen Schlüssels. Die erhaltene Versilberung war so stark, dass das Silber theilweise als zartes Häutchen abgelöst werden konnte; hierbei hatte, nach genauer Wägung, das Platinblech *nichts* an seinem zuerst gefundenen Gewicht verloren; es hatte sich demnach, selbst bei Anwendung der galvanischen Mitwirkung, das Platin *nicht* aufgelöst, eine zwar schon bekannte Thatsache, die jedoch ihrer speciellen Bedeutung halber wohl verdient hier der Vollständigkeit wegen erwähnt zu werden.

Nach mehreren Tagen wurde die Cyankaliumlösung von dem metallischen Kupfer, Eisen, Nickel und Zink abfiltrirt und das Filtrat mit reiner Salzsäure bis zur Röthung des blauen Lakmuspapiers versetzt; hierdurch entstand in der Cyankaliumlösung bei jedem der genannten Metalle ein weisslicher Niederschlag, eine Cyanverbindung; die respectiven Niederschläge wurden abfiltrirt und ausgesüsst. Mit Phosphorsalz, in der Löthrohrflamme auf Kohle behandelt, gaben die Niederschläge aus der Cyankaliumlösung, welche mit Eisenfeile, mit Nickelfeile und mit

Kupferblech in Berührung gewesen war, unverkennbar die bekannten Reactionen der genannten Metalle; die Niederschläge aus der Cyankaliumlösung, welche mit Zink in Contact gewesen war, gaben mit Soda in der Löthrohrflamme auf der Kohle den charakteristischen Zinkbeschlag. Die genannten Metalle hatten sich demnach in der wässerigen Cyankaliumlösung aufgelöst, und zwar *unter Wasserzersetzung*, denn das sich entwickelnde Gas wurde als *Wasserstoffgas* erkannt; es brannte nämlich mit schwach leuchtender Flamme und einer kleinen Detonation, als die Röhren geöffnet und in den über der Flüssigkeits-Säule befindlichen Raum ein brennendes Holzspänchen hineingesenkt wurde. Der Sauerstoff des zersetzten Wassers war hierbei offenbar verwandt worden zur Oxydation eines Antheils von Cyankalium zu Kali, und das hierdurch frei gewordene Cyan hatte sich mit einem Antheile des regulinischen Metalles zu Cyanmetall verbunden, welches sich in dem überschüssigen Cyankalium auflöste.

Die Untersuchungen der Cyankaliumlösungen, welche mit Gold, Silber, Zinn, Cadmium und Quecksilber in Berührung gewesen waren, gaben folgende Resultate:

Die von den respectiven Metallen abfiltrirten Cyankaliumlösungen wurden, wie bei den oben erwähnten Metallen, mit reiner Salzsäure übersättigt; nur bei *Gold* unterblieb diese Operation, weil das angewandte Blattgold fast gänzlich verschwunden war, es sich demnach nothwendigerweise in der Cyankaliumlösung aufgelöst haben musste; auch ist mir schon seit längerer Zeit bekannt, dass mittelst einer solchen, mit Gold digerirten Cyankaliumlösung ganz vortrefflich auf nassem Wege, *mit* und *ohne* Zinkcontact, Gegenstände aus Silber, Bronze, Messing sich vergolden lassen. (Vgl. Berliner Gewerbe-, Industrie- und Handelsblatt, Bd. X. S. 67 u. 68.) Weder in der mit *Quecksilber*, noch in der mit *Zinn* in Berührung gewesenenen Cyankaliumlösung entstand beim Uebersättigen mit Salzsäure ein Niederschlag, auch gab Schwefelwasserstoff weder in der einen, noch in der andern salzsauren Lösung irgend eine Trübung oder Niederschlag.

Auch auf Kupferblech konnte, wie sich erwarten liess, keine Spur von aufgelöstem Quecksilber nachgewiesen werden. Es hatten sich demnach weder Zinn noch Quecksilber in der Cyankaliumlösung aufgelöst. — Dagegen entstand in der Cyankaliumlösung, welche mit *Cadmium* in Berührung gewesen war, beim

Uebersättigen mit Salzsäure ein deutlicher weisser Niederschlag; derselbe gab, abfiltrirt und ausgesüsst, mit Soda in der Löthrohrflamme auf der Kohle geglüht, den charakteristischen braunen, bunt angelaufenen Beschlag von Cadmiumoxyd. Es hatte sich demnach Cadmium aufgelöst in der Cyankaliumlösung. — Beim Uebersättigen mit Salzsäure, der mit metallischem Silber in Contact gewesenen Cyankaliumlösung, entstand ein starker weisser Niederschlag; er gab sich bei der weitem Untersuchung als Chlor-silber zu erkennen. Es löst sich demnach auch Silber in einer Cyankaliumlösung auf.

Es war sehr wahrscheinlich, dass die Auflösung der letztgenannten Metalle, eben so wie bei Kupfer, Eisen, Zink und Nickel, eigentlich nur unter Vermittelung von Sauerstoff stattgefunden hatte; da nun bei den zuletzt aufgeführten Metallen keine Wasserzersetzung stattgefunden hatte, so musste, war die Voraussetzung richtig, Sauerstoff aus der über der Flüssigkeits-Säule noch vorhandenen atmosphärischen Luftschicht entnommen worden sein. Die deshalb angestellten Versuche gaben folgende Resultate:

Bei Gold und Silber, welche in dünnen Lamellen zu den Versuchen verwandt wurden, hatte auch sichtbarlich die bedeutendste Auflösung der genaunten Metalle in der Cyankaliumlösung stattgefunden; folglich musste auch gerade bei diesen Metallen am deutlichsten ein Verschwinden von Sauerstoff aus der in dem Glasrohre noch vorhandenen Luftschicht wahrzunehmen sein. — Als nach Oeffnung der Kork ein brennendes Holzspänchen langsam in die Luftschicht eingesenkt wurde, erlosch die Flamme desselben sofort, bei Silber sowohl als bei Gold. — Als der Kork einer Röhre, in welcher länger als 8 Tage Cyankaliumlösung mit metallischem Silber in Berührung gewesen war, unter Wasser geöffnet wurde, so drang ein Theil des letztern in die Röhre hinein. — Als eine Röhre, welche Cyankaliumlösung und Silber enthielt und ausserdem noch einen mit Luft erfüllten Raum, mit Quecksilber abgesperrt, hingestellt wurde, so war nach mehreren Tagen ein *Aufsteigen* des Quecksilbers in dem Glasrohre deutlich wahrnehmbar. — Die Resultate der angeführten Versuche weisen demnach eine Absorption von Sauerstoff aus der Luft unverkennbar nach. Ferner wurde durch Zink aus salpetersaurer Silberlösung niedergeschlagenes, völlig ausgesüsstes poröses Silberpulver in ein Glas gethan, welches mittelst eines eingeriebenen gläsernen Stöp-



sels völlig verschlossen werden konnte; hierauf wurde das Glas *völlig* mit Cyankaliumlösung angefüllt und unter öfter wiederholtem Umschütteln bei Seite gestellt. Nach mehreren Tagen wurde der Stöpsel geöffnet und von dem Inhalte des Fläschchens etwas in reine Salzsäure gegossen; hierdurch entstand kein bemerkbarer Niederschlag; als aber der Inhalt des Fläschchens durch ein Filter filtrirt worden war, gab das Filtrat mit Salzsäure einen deutlich wahrnehmbaren weissen Niederschlag.

Die Berührung der Cyankaliumflüssigkeit mit der atmosphärischen Luft und gleichzeitig mit dem auf dem Filter zurückbleibenden Silberpulver während der Zeitdauer des Filtrirens war demnach ausreichend gewesen, die Bildung von Cyansilber zu veranlassen, welches sich sofort in dem Ueberschuss von Cyankalium aufgelöst hatte.

Darf aus den so eben mitgetheilten Versuchen und deren Resultaten ein allgemeiner inductiver Schluss gezogen werden, so würde anzunehmen sein, dass die Metalle rücksichtlich ihres Verhaltens zu einer Auflösung von Cyankalium, bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung eines galvanischen Stromes, in 2 Abtheilungen zu bringen sein dürften; nämlich in solche, die sich in Cyankaliumlösungen *nicht* auflösen, und in solche, die sich darin lösen. Zu der ersten Abtheilung gehören, obigen Versuchen zufolge, *Platin, Quecksilber* und *Zinn*. Die Metalle der 2. Abtheilung würden wiederum zerfallen in 2 Unterabtheilungen, und zwar erstens in solche, die sich unter Wasserzersetzung auflösen, und zweitens solche, deren Auflösung ohne Wasserzersetzung stattfindet. Zu der ersten Unterabtheilung gehören z. B. *Eisen, Kupfer, Zink, Nickel*, zu der andern gehören z. B. *Gold, Silber, Cadmium*. In beiden zuletzt genannten Fällen ist jedoch die Auflösung der Metalle durch die Mitwirkung von Sauerstoff vermittelt, welcher in dem einen Falle durch Zersetzung des Wassers, im andern Falle durch Absorption aus der Luft einen Antheil des Cyankaliums auf die Weise zersetzt, wie oben schon angegeben worden ist.

## LXVI.

## Einige auf die galvanische Vergoldung und Versilberung Bezug habende Notizen.

Von

Dr. *L. Elsner.*

Bei der immer mehr und mehr allgemeiner werdenden Anwendung der galvanischen Vergoldung und Versilberung ist es in der That auch von Wichtigkeit, ein Verfahren zu kennen, nach welchem aus längere Zeit im Gebrauch gewesenen Vergoldungs- und Versilberungsflüssigkeiten das in denselben vielleicht noch vorhandene edle Metall sich wieder gewinnen lasse.

Ich habe meine in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen vor Kurzem in dem Berliner Gewerbe-, Industrie- und Handelsblatt, Bd. XVIII. No. 2, No. 10 und No. 11 mitgetheilt; sie beziehen sich auf die Wiedergewinnung des Goldes, nicht allein aus Cyankaliumlösungen, sondern auch aus Auflösungen von *gelbem blausaurem Eisenkali*, und ferner auf die Wiedergewinnung des Silbers aus ähnlichen Flüssigkeiten, auf trockenem sowohl wie auf nassem Wege. — In dies. Journ. Bd. XXXVI. S. 317 hat auch Hr. Prof. Böttger ein Verfahren mitgetheilt, aus zur galvanischen Vergoldung gebrauchten Cyankaliumlösungen das in ihnen noch enthaltene Gold wieder zu gewinnen. Nach diesem Verfahren wird bekanntlich die zur Trockniss eingedampfte Cyankalium-Goldflüssigkeit mit einem gleichen Volumen des trocknen Rückstandes Bleiglätte roth geglüht und der erhaltene Regulus mit Salpetersäure von 1,2 in der Wärme behandelt, wobei das Blei sich auflöst und das Gold als poröse Masse zurückbleibt. — Ist jedoch eine Cyankaliumlösung längere Zeit hindurch zur Vergoldung von silbernen, bronzenen u. s. w. Gegenständen angewandt worden, so wird, den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen zufolge, die Cyankaliumlösung ausser Gold auch noch Silber und Kupfer enthalten, eine Erfahrung, die auch Praktiker in grösserem Maassstabe oft zu bemerken Gelegenheit haben; der erhaltene Regulus wird daher möglicherweise aus Gold, Silber, Kupfer und Blei bestehen können. Bei der Behandlung mit Salpetersäure werden sich daher Silber, Kupfer und Blei lösen, und es wird dann durch Salzsäure aus der *verdünnten* sauren Lösung das Silber als

Hornsilber vom Blei und Kupfer zu trennen sein. Es ist aber auch möglich, dass ein Theil Silber noch beim Golde zurückbleibt, welches beim Auflösen des Goldes in Königswasser als weisses Chlorsilber sich zu erkennen geben wird. Ueber diesen Gegenstand sind auch zu vergleichen die Mittheilungen von D. Philipp, Berl. Gew.-Blatt, Bd. XVIII. S. 66.

Von eben so grosser Bedeutung ist es, zu wissen, wie stark die Gegenstände sich vergoldet oder versilbert haben. Hierüber ist von Maximilian, Herzog von Leuchtenberg, in dies. Journ. Bd. XXXVI. S. 363 eine Mittheilung veröffentlicht; es soll nämlich aus der Differenz des Gold- und Silbergehaltes der angewandten Lösungen *vor* und *nach* der Operation des Vergoldens oder Versilberns die Menge des auf die Gegenstände niedergeschlagenen edlen Metalles bestimmt werden. — Hierbei ist jedoch zu beachten, dass in einem solchen Falle nur mit *Platin-Anoden* gearbeitet werden darf, die sich bekanntlich in Cyankaliumlösungen *nicht* auflösen; dieser für das a. a. O. mitgetheilte Verfahren *wesentliche* Umstand ist aber in der besagten Mittheilung nicht besonders hervorgehoben worden. Das einfachste und von den Praktikern in grösserem Maassstabe auch gewöhnlich angewandte Verfahren ist, mit *Gold-* oder *Silber-Anoden* zu arbeiten, die respectiven Gold- oder Silberbleche *vor* und *nach* der Operation des Vergoldens oder Versilberns genau zu wägen, und so aus der Gewichts-differenz der Bleche die Quantität des edlen Metalles zu bestimmen, welche sich auf den zu vergoldenden oder zu versilbernden Gegenstand niedergeschlagen hat. Dasselbe Verfahren kann natürlich auch bei der galvanischen Verkupferung angewandt werden, um die Quantität Kupfer zu bestimmen, welche sich auf den zu verkupfernden Gegenstand niedergeschlagen hat.

## LXVII.

# Ueber eine neue Methode der Bestimmung des Kupfers.

Von

**J. Pelouse.**

(*Compt. rend. Tom. XXII. p. 185.*)

Das Gold und Silber sind bis jetzt die einzigen Metalle, deren Bestimmung zugleich schnell und genau gemacht werden kann. Die andern, sehr verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung der andern Metalle angewendet werden, sind in der Mehrzahl der Fälle gewiss sehr gut, aber sie sind mit mehreren Schwierigkeiten verbunden, deren hauptsächlichste in der Länge der Operationen und der schwer zu erreichenden Genauigkeit der Methoden besteht, auf welche ihre Bestimmung gegründet ist. Dieser Umstand hat eine Lücke in der Geschichte der wichtigsten Metall-Legirungen veranlasst.

Die Arbeiten, deren Gegenstand die Metalle sind, fordern von der Analyse Resultate, welche mit grosser Schnelligkeit erhalten werden können. Diess ist für den Handel und die Industrie eine unerlässliche Bedingung. Die Frage der Zeit beherrscht oft alle andern, und eine Analyse, welche sehr brauchbar sein würde, wenn sie schnell ausgeführt werden könnte, verliert ihren Werth, wenn die Resultate nur langsam erfolgen. Alle Anstalten, in welchen man oft wiederholte Schmelzungen beträchtlicher Metallmassen ausführt, bedürfen gleichfalls schnell ausführbarer analytischer Methoden. Beispiele hierfür sind die Münzstätten und Kanonengießereien; die ersteren besonders gegenwärtig, wo über die Einschmelzung der Sous und über die Prägung von Decimalmünzen in Kupfer oder Bronze verhandelt wird.

Die Denkmünzen von Bronze sollen gesetzlich einen Gehalt von 950 Kupfer haben, wobei eine Nachsicht von 20 Tausendtheilen stattfindet; sie enthalten Zinn und eine kleine Quantität Zink. Man analysirt sie nicht, sondern beschränkt sich darauf, nachzuweisen, dass sie Kupfer und Zinn enthalten; darauf versucht man sie auf einem Probirsteine, indem man zum Vergleich mathematisch genaue Legirungen, wie die gesetzliche Vorschrift sie fordert, anwendet. Aus dem Vergleich der Striche des zu probenden

Metalles mit dem normalen beurtheilt man den Gehalt. Diese Methode zu verfahren ist jedoch weit davon entfernt, genau zu sein; denn schon eine Differenz in den andern, dem Kupfer beigemengten Metallen ist hinreichend, um alle Vergleichbarkeit des Probenmetalles und der normalen Legirung nach dem Striche aufzuheben.

Gleiche Uebelstände treten beim Kanouenguss auf. Wie bei den Münzen und Medaillen ist es, wenn nicht unmöglich, doch sehr schwer, die Analysen zu vervielfältigen, deren Resultate doch vom grössten Interesse sein müssten. Auch die Ausscheidungen, welche während des Erkaltes der Kanonen entstehen und welche, besonders bei Stücken von grossem Caliber, sehr beträchtlich sind, da deren Abkühlung langsamer ist, sind noch nicht mit der Sorgfalt untersucht, welche der Gegenstand fordert.

Das Kupfer, welches zu den Legirungen dient, ist häufig unrein, und es gehen daraus häufige Variationen in der Zusammensetzung der Bronze hervor.

Aus diesen Bemerkungen geht wohl hinreichend hervor, wie nützlich ein analytisches Verfahren sein muss, welches Genauigkeit und Schnelligkeit vereinigt. Durch ein solches würde man den Gehalt der Kupfer- und Bronzemünzen mit gleicher Schärfe wie den der Gold- und Silbermünzen bestimmen, ja das geschmolzene Kanonengut auf der Stelle untersuchen können, und sie durch angemessenen Zusatz der fehlenden Metalle zum normalen Verhältniss bringen.

In meiner Stellung als Münzprobirer hatte ich jeden Tag Gelegenheit, die Genauigkeit, Schnelligkeit und Wichtigkeit der Gay-Lussac'schen Probirmethode zu würdigen; ich kannte ferner die Vortheile, welche die in dem Laboratorium dieses berühmten Chemikers so häufig eingeführten Normal-Reagentien gewähren, und versuchte deshalb, ob sich nicht für das Kupfer, dessen Bestimmung, da es in die Mehrzahl der Legirungen eingeht, so wichtig ist, eine ähnliche Methode der Analyse auf nassem Wege auffinden lassen möchte, wie sie für das Gold und Silber Gay-Lussac gefunden hat. Ich bin zu diesem Ziel durch verschiedene Verfahren gefangt, welche auf die gleichzeitige Erscheinung der Präcipitation und Entfärbung gegründet sind.

Die Methode Barreswill's, durch eine Lösung von Kupfer in Weinsteinensäure und Kali den Zuckergehalt zu bestimmen, ist bekannt. Ich hoffte anfangs, dass der durch Säuren geänderte Rohr-

zucker eine Normalflüssigkeit geben würde, mittelst welcher sich der Kupfergehalt einer Legirung bestimmen liesse, indem man dieselbe nach und nach mit Salpetersäure, Weinsäure und Kali behandelt. Nach langen Versuchen musste ich diess Verfahren aufgeben. Die Angaben, obgleich manchmal sehr zufriedenstellend, schwankten oft um 3, 4, ja 5 Procent vom wirklichen Gehalt an Kupfer, ohne dass ich den Grund ermitteln konnte. Als ich jedoch statt des durch Säuren modificirten Zuckers Zinnchlorür anwendete, kam ich zu viel genaueren Resultaten. Diese zweite Methode besteht in Folgendem:

Man löst ein gegebenes Gewicht Kupfer, 1 Gramm z. B., in Salpetersäure; nach und nach werden der Flüssigkeit Lösungen von Weinsteinssäure und Kali zugesetzt; man erhält auf diese Weise eine tiefblaue Lösung, in welche man, während sie siedet, eine verdünnte Lösung von Zinnchlorür giesst. Das durch das Kali ausgeschiedene Zinnoxidul nimmt die Hälfte des Sauerstoffes des Kupferoxyds auf und schlägt diess Metall als unlösliches Oxydul nieder. Die Entfärbung zeigt das Ende des Versuchs an.

Zinn, Zink, Blei, Arsenik, Antimon, welche sich in den Legirungen des Kupfers finden können, ändern die vorstehende Reaction nicht. Sie bilden Oxyde oder Säuren, welche in dem Kali gelöst bleiben, so dass, wenn man für ein Gramm reines Kupfer 30 Cb.C. der normalen Zinnlösung verbraucht hat, eine gleiche Zahl der Maasstheile auch ein gleiches Gewicht Kupfer in verschiedenen Legirungen anzeigt \*).

Das andere Verfahren ist auf dasselbe Princip gegründet, die Auflösung des Kupfers wird aber mit Hülfe des Ammonfaks bewirkt, welches die Farbe desselben viel höher steigert als Weinsteinssäure und Kali. Statt des Zinnchlorürs wendet man Einfach-Schwefel-Alkalien an, besonders das Einfach-Schwefel-Natrium (krystallisirtes und farbloses Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium), wie es im Handel vorkommt. Man verfährt folgendermaassen:

Man löst ein Gramm reines Kupfer in 7 bis 8 Cb. C. käuflicher Salpetersäure, verdünnt die Lösung wenig mit Wasser, fügt ein Uebermaass von Aetzammoniak zu (20 bis 25 Cb. C.) und erhält auf diese Weise eine tiefblaue Lösung.

\*) Später werde ich specieller auf diess Verfahren zurückkommen, um zu erfahren, ob dasselbe auch anwendbar ist, wenn Nickel oder Kobalt mit dem Kupfer verbunden sind.

Andererseits löst man Schwefelnatrium in Wasser (diese Lösung kann ihrem Gehalt nach ohne irgend einen Nachtheil schwanken; man nimmt vielleicht 110 Grm. auf 1 Litre destillirtes Wasser) und bringt diese Lösung in eine nach Zehntel Cb. C. getheilte Burette. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, und man fügt dann nach und nach die Schwefelalkalilösung hinzu. Nehmen wir an, dass 31 Cb. C. zur Entfärbung der Lösung von 1 Gramm Kupfer nöthig waren, so hat man auf diese Weise eine Normalflüssigkeit von bekanntem Gehalte. Man löst nun in Salpetersäure oder Salpeter-Salzsäure ein bekanntes Gewicht (1,1 Grm.) einer zu untersuchenden Legirung, übersättigt die Solution mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden und fügt bis zur Entfärbung von obiger Probelösung zu, indem man zugleich von Zeit zu Zeit das verdampfende Ammoniak ersetzt. Das Blasswerden der Flüssigkeit zeigt dem Operirenden leicht, dass das Ende der Operation mehr oder weniger nahe ist; man setzt dann die Probelösung tropfenweise zu.

Wenn die Operation beendigt ist, liest man an der Proberöhre die Zahl der Theile ab. Hat man 31 Theile gebraucht, so enthielten 1,100 Grm. der Legirung 1 Grm. Kupfer; hat man 24,8 verwendet, so dividirt man diese Zahl durch 31 und den Quotienten durch 1,100; so erhält man als den Gehalt der Legirung  $\frac{727}{1000}$  \*).

Diese Operationsmethode genügt in den meisten Fällen, der dabei vorkommende Irrthum beträgt nicht mehr als 5 bis 6 Tausendtheile; aber man erlangt noch eine viel grössere Genauigkeit, wenn man die Entfärbung der blauen Flüssigkeit mit einer sehr verdünnten Auflösung des Schwefelnatriums beendet, welche vielleicht im Cb. C. so viel SNa enthält, um 2 Milligramme Kupfer zu fällen. Ich bin in dieser Beziehung den Anweisungen gefolgt, welche Gay-Lussac für die Analyse der Gold- und Silberlegirungen auf nassem Wege gegeben hat.

Es war noch festzustellen, dass die Gegenwart der Metalle, welche man gewöhnlich mit dem Kupfer verbunden findet, nicht störend auf die Kupferbestimmung einwirke. Ich habe deshalb

---

\*) Die Ammoniakflüssigkeit, aus welcher man das Kupfer gefällt hat, bleibt nur kurze Zeit farblos und wird nach und nach wieder blau, da das Kupfersulphuret nach und nach Sauerstoff absorbirt und sich in Kupfersulphat umwandelt.

zahlreiche Versuche gemacht, welche mich zu völlig befriedigenden Resultaten geführt haben.

Ich fügte zu bekannten Gewichtsmengen reinen Kupfers verschiedene Proportionen von Zinn, Zink, Cadmium, Blei, Antimon, Eisen, Arsenik und Wismuth, und ich habe stets die gewogenen Quantitäten des Kupfers bis auf 2 oder 3 Tausendtheile wiedergefunden. Ich habe eine grosse Zahl von Chemikern gebeten, diese Versuche mit sehr verschiedenen Mengen Kupfer, welches mit den vorstehenden Metallen gemischt war und wovon sie die Gewichtsmengen nicht kannten, zu wiederholen, und stets gaben dieselben bis auf wenige Tausendtheile die Menge des Kupfers richtig an. Selbst Eleven, welche sich kaum einige Monate in den chemischen Manipulationen geübt hatten, machten diese Analysen gleich genau. Ich führe diesen Umstand an, weil er beweist, dass das neue Verfahren leicht in die Praxis eingeführt werden kann.

Obige Versuche könnten schon zur Genüge die Genauigkeit meines Verfahrens zeigen, aber ich habe noch ein zweites Mittel gefunden, welches beweist, dass die oben genannten Metalle nicht gefällt werden, so lange noch eine Spur Kupfer ungefällt ist. Setzt man eine salpetersaure, Ammoniak haltende Kupferlösung in Berührung mit den Schwefelverbindungen von Zink, Cadmium, Blei, Wismuth und Antimon, so entfärben die letztern die Lösung, die einen in der Kälte, die andern beim Erwärmen; diess thut auf evidente Weise dar, dass diese Sulphurete sich nicht bilden und bestehen können, es sei denn höchstens einen Augenblick, so lange Kupfer in der Lösung sich befindet. Ihre spätere Bildung, nachdem die Entfärbung stattgefunden hat, ist ohne Einfluss auf das Resultat der Analyse, weil man nur nach der Färbung die Beendigung der Analyse beurtheilt, ohne die später erscheinenden Präcipitate zu beachten. Will man auf letztere seine Aufmerksamkeit richten, so geschieht diess nur, um über die Metalle, welche das Kupfer begleiten, Aufklärung zu erhalten. Ist z. B. die Legirung aus Kupfer, Blei, Zinn und Zink gebildet, so erkennt man die Gegenwart des Zinks leicht an der weissen Fällung, welche nach der schwarzen des Schwefelkupfers folgt; denn Zinn und Blei sind schon anfangs durch das freie Ammoniak gefällt worden. Ich hoffe, selbst das Zink durch das Volumen des fallenden Schwefelalkali's bestimmen zu können, indem man von dem Moment der völligen Entfärbung der Flüssigkeit rechnet.



Das Cadmium wie das Zink schlagen sich auf das Vollständigste nieder, sobald das Kupfer abgeschieden ist. In dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit farblos geworden ist, sieht man einen schön gelben Niederschlag von Schwefelcadmium entstehen.

Die oben angeführten Metalle, welche auf die Ausführung des neuen Verfahrens nicht nachtheilig einwirken, sind glücklicher Weise die, welche am häufigsten in dem unreinen Kupfer des Handels, in den Legirungen oder in den Kupfererzen vorkommen. Es ist bekannt, dass Kobalt und Nickel in Ammoniak lösliche, gefärbte Lösungen gebende Oxyde bilden, und diese würden daher die Anwendung des neuen Verfahrens hindern. Das Silber wirkt nicht nachtheilig; man scheidet es zuvor als Chlorsilber ab, wäscht das letztere sorgfältig und bestimmt das Kupfer in den vereinigten Lösungen. Bestimmt man beide Metalle nach einander auf nassem Wege, so findet man ihre Verhältnisse leicht bis auf 2 oder 3 Tausendtheile.

Das Zinn, welches so oft in den Legirungen des Kupfers vorkommt, findet sich im ammoniakalischen Kupferoxydnitrat als Zinnsäure. Diese erhält sich sehr lange in Suspension, und es kommt oft vor, dass sie eine geringe Menge Kupfersulphuret zurückhält, welche es färbt. In allen Fällen tritt es der Durchsichtigkeit der Flüssigkeit hindernd entgegen; die Gegenwart des Bleies beseitigt diesen Uebelstand, indem das letztere Metall, wenn es als Oxyd von dem Ammoniak niedergeschlagen wird, die Zinnsäure mit sich niederreißt, indem es sich damit ohne Zweifel verbindet, und die Flüssigkeiten klären sich hiernach mit grösster Regelmässigkeit. Zweckmässig fügt man deshalb allen Lösungen der Legirungen von Kupfer, Antimon und Zinn etwas von einer schon vorrätigen Bleioxydnitratlösung zu. Zur Klärung aller Lösungen genügt eine Quantität, welche 1 Decigramm. Blei enthält. Ohne Anwendung dieser Vorsicht würden die 2 oder 3 letzten Hunderththeile des Kupfers schwer zu bestimmen sein.

Eine andere von mir gemachte Beobachtung berichtigt einen Irrthum, welcher in allen Lehrbüchern der Chemie verbreitet ist. Man glaubte, dass der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man ein lösliches Schwefelalkali in eine warme Auflösung eines Kupfersalzes bringt, ein Bisulphuret sei. Er ist aber eine Verbindung von Kupfersulphuret mit Kupferoxyd, gebildet aus 5 Aequivalenten

Sulphuret und 1 Aequivalent Oxyd. Ich wurde zu dieser Untersuchung durch die Beobachtung geführt, dass zur Ausfällung derselben Menge ammoniakalischen Kupferoxydnitrats eine bei weitem grössere Menge Schwefelnatrium bei gewöhnlicher Temperatur als beim Siedepuncte nöthig war, und dass eine Kupfersolution sich entfärbt, wenn man sie mit darin vertheiltem Kupferbisulphuret kocht, was sich aus der Vereinigung des Sulphurets mit dem Oxyde des Kupfers erklärt.

Unabhängig von der Analyse, welche ich mit dieser neuen Verbindung unternahm, habe ich beobachtet, dass gut gewaschenes Kupferbisulphuret, mit Kupfersulphat gekocht, diesem Salze das Oxyd entzieht und die Schwefelsäure frei und rein im Wasser zurücklässt. Die Eigenthümlichkeit des Ammoniaks, die blaue Farbe des Kupfersalzes so sehr zu erhöhen, begründet das letztere analytische Verfahren; ich habe aber gefunden, dass noch eine andere, viel wichtigere Eigenschaft desselben hier mitwirken muss, ohne welche die Bestimmung des Kupfers mittelst normaler Schwefelalkalilösungen vielleicht gar nicht möglich wäre. Das Ammoniak verhindert nämlich die Fällung der Kupfersalze durch unterschwefligsaure Alkalien. Diese finden sich bekanntlich fast immer in den Schwefelalkalien und erzeugen sich überdiess bei der Berührung derselben mit der Luft. Sie sind nur in ungekantten Mengen vorhanden, oder bilden und verändern sich überdiess jeden Augenblick; die neutralen oder sauren Kupfersalze aber werden ebenfalls davon zersetzt, indem sie Kupfersulphuret erzeugen. Ammoniak verhindert nun diese Zersetzung, und nicht blos bei den Hyposulphiten, sondern auch bei den Sulphiten und Hyposulphaten. In gleicher Weise verhindert das in genügender Menge vorhandene Ammoniak die Fällung der Kupfersalze durch kohlen saure oder ätzende Alkalien. Diese Umstände sind um so wichtiger, als alle diese Körper sich in den löslichen Schwefelalkalien finden oder finden können.

Der Gehalt einer Schwefelnatriumsolution verringert sich durch die Berührung mit der Luft; aber diese Veränderung ist sehr langsam, und es ist unnöthig, dieselbe umzutauschen, wenn man einen Vorrath davon besitzt. Die einzige Vorsicht (und diese erstreckt sich auf alle Normalflüssigkeiten), welche man anzuwenden hat, besteht darin, dass man, so oft man Versuche zu machen hat, den gegenwärtigen Gehalt mittelst eines bekannten Gewichtes aufge-

lösten reinen Kupfers bestimmt. Man findet leicht im Handel Platten eines solchen Kupfers, welche auf galvanoplastischem Wege erzeugt und zu Daguerre'schen Versuchen bestimmt sind.

## LXVIII.

### Ueber die Darstellung von künstlichem Aventurin.

Von

**Frémy u. Clémandot.**

(*Comptes rendus*, Tom. XXII. p. 339.)

Obgleich die Fabrication gefärbter Gläser in Frankreich neu ist, so ist sie doch in der letzten Zeit zu einer solchen Vollkommenheit gediehen, dass die Krystallgläser unserer Glashütten in vielen Fällen glücklich mit den böhmischen Fabricaten concurriren können.

Die Fabrication des Aventuringlases konnte man jedoch bis jetzt in Frankreich nicht ausführen; diese geschieht bis jetzt nur in Venedig und wird äusserst geheim gehalten. Gute Stücke venetianischen Aventurins sind sehr selten und kosten bis zu 200 Franken das Kilogramm.

Wir haben uns bemüht, das Geheimniss dieser Fabrication aufzufinden und unsern geschickten Künstlern zur Darstellung eines Productes Gelegenheit zu geben, welches in ihren Händen zur Anfertigung von Kunstgegenständen sehr werthvoll werden kann.

Nach zahlreichen Versuchen, welche in der Krystallglasfabrik zu Clichy ausgeführt wurden, sind wir zu Resultaten gelangt, welche uns hoffen lassen, die Fabrication des Aventurins werde von nun an in Frankreich heimisch werden, obgleich wir noch nicht zu dem höchsten Grade der Vollkommenheit mit den erzeugten Producten gekommen sind.

Um der Industrie unseres Vaterlandes so früh als möglich Gelegenheit zu dieser Fabrication zu geben, beeilen wir uns, unser Verfahren bekannt zu machen.

Die vorzüglich von Wöhler\*) und Barreswill ausgeführten Analysen hatten gezeigt, dass der venetianische Aventurin aus

\*) Liebig's Annal. XXXV. 134.

einem weichen Glase bestehe, welches metallisches krystallisirtes Kupfer in gleichmässiger Vertheilung enthält. Man musste demnach, um Aventurin zu erhalten, Kupfer in der geschmolzenen Glasmasse krystallisiren lassen, und zwar so, dass die metallischen Krystalle in der Masse gleichmässig zerstreut blieben.

Bedenkt man aber die Oxydationsfähigkeit des Kupfers, seine Schmelzbarkeit und alle die Umstände, welche sich einer Krystallisation des Metalles und der gleichmässigen Vertheilung desselben im schmelzenden Glase entgegenstellen, so wird man die Schwierigkeiten ermessen können, welche hier zu übersteigen waren.

Die Wahl einer Mischung, welche durch Einwirkung der Wärme metallisches Kupfer ausgeben konnte, war nicht weniger schwierig. Wir mussten hierbei alle Stoffe übergehen, welche, um metallisches Kupfer zu geben, eine zu niedrige oder zu hohe Temperatur erfordert haben würden. Denn im ersten Falle vereinigte sich das Metall vor dem Schmelzen des Glases; im zweiten Falle gerieth es in Fluss, schied sich vom Glase und sammelte sich am Boden des Schmelztiiegels. Eben so wenig konnten wir Mittel anwenden, welche, indem sie metallisches Kupfer erzeugten, eine reichliche Gasentwicklung veranlassten, oder gar den Absatz eines gefärbten oder im Glase unlöslichen Körpers.

Nachdem wir ohne Erfolg die Einwirkung verschiedener Metalle auf Kupferoxyd haltendes Glas versucht hatten, ermittelten wir, in wieweit die Oxyde der niedrigsten Oxydationsstufe das Kupferoxydul reduciren würden, und wir richteten unsere Aufmerksamkeit zuerst auf die Einwirkung des Eisenhammerschlags auf das Kupferoxydul. Der Versuch entsprach unsern Erwartungen.

Schmilzt man zwölf Stunden hindurch ein Gemisch von 300 Theilen gestossenen Glases, 40 Theilen Kupferoxydul und 80 Theilen Eisenhammerschlag und unterwirft hierauf die Masse einer langsamen Abkühlung, so erhält man eine Masse, welche reichlich Krystalle von metallischem Kupfer enthält.

Der schwierigste Punct der Fabrication des Aventurins, welcher nach unserer Erfahrung in der Erzeugung eines Glases, das in seiner Masse glänzende Kupferkrystalle gleichmässig vertheilt enthält, besteht, scheint uns hiernach völlig gelöst.

Die hierbei der Academie vorgelegten Probestücke zeigen noch eine gewisse Mattheit, welche dem Glanze der Metallkrystalle schadet, auch scheinen uns die Krystalle noch nicht gross genug; Ver-

suche, welche wir in diesem Augenblicke unternommen haben, lassen uns aber hoffen, dass wir in Kurzem vollkommen schöne Producte werden vorlegen können.

Um uns von der Identität unseres Aventurins mit dem der venetianischen Fabriken zu überzeugen, haben wir beide durch ein ausgezeichnetes Oberhäuser'sches Mikroskop beobachtet, und wir erkannten, dass in dem einen wie in dem andern Glase das Kupfer in regelmässigen Octaëdern krystallisirt war.

Wir wollten in dieser Abhandlung nicht die verschiedenen theoretischen Fragen behandeln, welche bei der Fabrication des Aventurins entstehen, und nicht untersuchen, ob die Reduction des Kupfers der directen Einwirkung des Eisenoxyduloxys im Hammerschlag, oder vielleicht dem metallischen Eisen, welches er häufig enthält, auf das Kupferoxydul zugeschrieben werden muss; oder ob vielleicht ein Eisenoxydulsilicat entsteht, welches durch seine Einwirkung auf das Kupferoxydulsilicat metallisches Kupfer erzeugen würde.

---

## LXIX.

### Neue Verbindung von Brom und Bor, Bromborsäure und Ammoniakbromborat.

Von .

**Poggiale.**

(Compt. rend. T. XXII. p. 124.)

Ich habe die Bromborsäure bereitet, indem ich Bromdämpfe über ein Gemenge von verglaster Borsäure und rothglühender Kohle leitete. Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist demjenigen sehr ähnlich, welchen Oerstedt und Dumas zur Bereitung der Chlorkieselsäure und Chlorborsäure angewendet haben. Derselbe besteht aus einem Porcellanrohr, an dessen einer Seite man eine kleine Retorte, welche das Brom enthält, anpasst, an dessen andere Seite eine Vorlage mit einem zum Auffangen des Gases zweckmässig gebogenen Rohr angefügt ist. Wenn die Mischung von Kohle und Borsäure in die Röhre eingetragen ist, erhitzt man wenigstens eine halbe Stunde, um den Wasserdampf auszutreiben, welcher im Gemisch enthalten ist; man verflüchtigt nun nach

und nach das Brom und sammelt das Gas über Quecksilber, welches den Ueberschuss des Broms absorbiert.

Bei der Bereitung dieses Gases habe ich alle Vorsichtsmaassregeln angewandt, welche Dumas für die Chlorborsäure angegeben hat, um die Bildung einer zu grossen Menge Bromwasserstoffsäure zu vermeiden. Eben so ist es nöthig, die gekrümmte Röhre zu wechseln, weil dieselbe leicht durch das Quecksilberbromür und die Borsäure verstopft wird, welche letztere nach kurzer Zeit die Wände der Vorlage bedeckt und wohl auch in das Rohr tritt.

Wenn man den Versuch sehr sorgfältig macht, so enthalten die Gase wesentlich 3 Volumen Kohlenoxyd und 2 Volumen Bromborsäure; aber man findet darin sehr häufig Bromwasserstoffsäure, welche durch das Wasser der Stöpsel erzeugt ist.

Ich habe es versucht, die Bromborsäure dadurch zu erhalten, dass ich über Bor, welches in einem Glasrohr mit Hilfe einer Lampe erhitzt wurde, Brom hinwegleitete. Ich konnte dabei stets nur schwache Spuren des Gases erhalten. Diess beruht vielleicht darauf, dass ich mit stark erhitztem Bor arbeitete. Ich glaubte, dass reine Bromborsäure sich erzeugen würde, wenn ich Brom über Boreisen hinwegleitete. Das Boreisen wurde erhalten durch Fällen von neutralem schwefelsaurem Oxyduloxyd durch borsaures Natron und Behandeln des borsauen Eisenoxyduloxyds in heller Rothglühhitze mit Wasserstoff; die erhaltene Substanz aber, welche von silberweisser Farbe war, gab nur Eisenbromür. Dieser Versuch hat mich veranlasst, das Product der Einwirkung des Wasserstoffgases auf das borsaure Eisenoxyd genau zu untersuchen. Zu diesem Ende liess ich es in Wasser sieden; nach Abdampfen der Solution erhielt ich Borsäure, reines Eisen blieb zurück. Mit Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt war, behandelt, entwickelte sich Wasserstoff, und in der Flüssigkeit zeigte sich eine weisse Substanz, welche Borsäure war. Diese Versuche scheinen darzuthun, dass das Eisenborat sich durch Einwirkung von Wasserstoff in Eisen und Borsäure zerlege.

Die Bromborsäure ist gasförmig und farblos, sie hat einen sehr stechenden Geruch und einen sehr sauren Geschmack, ähnlich denen der Chlorwasserstoffsäure. Sie röthet das Lakmuspapier stark. Brennende Körper verlöschen darin; bei Berührung mit der Luft giebt sie weisse Dämpfe. Wärme zerlegt sie nicht.

Das Gas hat zum Wasser dieselbe Verwandtschaft wie die Chlor-

borsäure. Wenn man die Lösung abdampft, so erhält man einen Rückstand von Borsäure und es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure. Die Bromborsäure zersetzt demnach, wie die Chlorborsäure und Fluorborsäure, das Wasser.

Wenn man ein mit Bromborsäuregas gefülltes Proberöhrchen einige Augenblicke mit Wasser schüttelt, so brennt die Portion, welche nicht verschluckt worden ist, mit blauer Flamme; entzündet man aber unmittelbar, ohne abzuwarten, dass die weissen Dämpfe sich absetzen oder im Wasser lösen, so brennt das Gas mit einer grünen, in Blau nüancirenden Flamme. Die grüne Farbe rührt sicher von der Gegenwart der Borsäure in den weissen Dämpfen her. Diess Verhalten kann mit Vortheil zur Unterscheidung der Bromborsäure und Fluorborsäure von andern Gasen, welche an der Luft weisse Dämpfe bilden, angewendet werden.

Wenn man einige Blasen trocknes Chlor in ein Proberöhrchen, welches Bromborsäure enthält, bringt, so entstehen sofort rothbraune Dämpfe von Brom.

Die Dichtigkeit dieses Gases, durch Rechnung bestimmt, ist = 8,4643.

Die Bromborsäure, welche mit Wasser Borsäure und Bromwasserstoffsäure giebt, muss aus einem Volumen Bor und drei Volumen Bromdampf gebildet sein.

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| 3 Volumina Brom         | 16,1799 |
| 1 Volumen Bor           | 0,7487  |
| 2 Volumina Bromborsäure | 16,9286 |
| 1 Volumen Borsäure      | 8,4643. |

Hiernach ist die Formel:



Man kann die Zusammensetzung der Bromborsäure auch bestimmen, indem man die Verhältnisse des durch die Kohle gebildeten Kohlenoxyds und der Bromborsäure, die Borsäure und das Brom vergleicht, wie diess bei der Chlorborsäure Dumas gethan hat.

*Ammoniakbromborat.* Wenn man ein Volumen Bromborsäure mit anderthalb Volumen Ammoniakgas mengt, so erhält man ein weisses pulverförmiges, flüchtiges, stechend schmeckendes Salz. Es ist in Wasser löslich und wird davon in Bromhydrat und Ammoniakborat zersetzt.

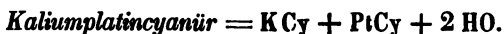
## LXX.

## Ueber die Cyanverbindungen des Platins.

Von

Dr. *W. Knop* und Dr. *G. Schmedermann*.

Einige bei der Untersuchung des in den *Annal. d. Chem. und Pharm.* von *Wöhler u. Liebig*, Bd. XLIII. S. 113 von uns beschriebenen Kaliumplatinsesquicyanürs bei diesem und dem Kaliumplatincyanür aufgefundenen, noch nicht befriedigend erklärte Reactionen veranlassten uns, das Verhalten dieser Körper nochmals einer Untersuchung zu unterwerfen. Wir wurden dabei zu einer Anzahl neuer Verbindungen geführt, deren Reihe auch jetzt noch nicht geschlossen erscheint. Die folgenden Mittheilungen enthalten die in Bezug auf dieselben bis jetzt erhaltenen Resultate, denen wir noch einige Bemerkungen über die Darstellung des Kaliumplatincyanürs und -Sesquicyanürs hinzufügen.



L. Gmelin erhielt dieses Salz durch Glühen von Blutlaugensalz mit Platinschwamm, später wurde es durch Schmelzen von Cyankalium über Platinschwamm, und nach *Meillet* durch Fällen des Platinchlorids mit Cyankalium und Erhitzen bis zum Sieden dargestellt. Bei Befolgung dieser Methoden bleibt immer ein Theil des Salzes, welcher bei der Leichtlöslichkeit desselben nicht unbedeutend ist, in der Mutterlauge zurück und kann daraus nicht mehr rein erhalten werden. Wir empfehlen daher zur Darstellung dieses Salzes das folgende Verfahren, welches auch die in der Mutterlauge gelöst bleibenden Antheile vollständig und rein zu gewinnen gestattet.

Man stellt durch Erhitzen von Platinchlorid das Chlorür dar, das man sehr leicht in einer offenen Porcellanschale über der Lampe erhält, übergießt dieses mit heissem Wasser und fügt so lange nach *Liebig's* Methode dargestelltes Cyankalium hinzu, bis Alles zu einer wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit gelöst ist. Dieselbe wird filtrirt und zur Krystallisation abgedampft.

Man gewinnt aus der Lauge, die jetzt die geringste Menge von Chlorkalium enthält, welche man erreichen kann, so viel Salz durch wiederholte Krystallisation, als man erhalten kann; alle Mutterlauge aber dampft man ab und versetzt sie mit concentrir-

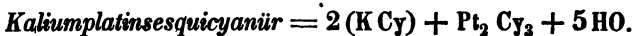


ter Schwefelsäure. Die dadurch aus dem Chlorkalium entwickelte Salzsäure wirkt nur wenig auf das Gmelin'sche Salz ein; auch die Schwefelsäure, indem sie durch das Wasser der Auflösung verdünnt wird, zersetzt dasselbe nur in geringem Maasse und scheidet nur wenig gelbes Platincyanür aus der Flüssigkeit ab. Letztere wird nun mit überschüssig zugesetzter Schwefelsäure eingekocht, bis sich die letztere concentrirt hat; das Salz wird dadurch fast vollständig zersetzt und das Platincyanür bis auf einen sehr geringen Rückhalt abgeschieden. Nachdem man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt hat, filtrirt man dasselbe ab und wäscht es aus.

Das so erhaltene ausgewaschene Platincyanür bildet eine schleimige, gelbe Masse, welche einige Procente Kali beim Glühen hinterlässt, welches man nicht durch Auswaschen entfernen kann.

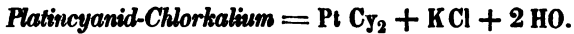
Man bringt es in siedendes Wasser, setzt von Neuem so viel Cyankalium hinzu, dass Alles gelöst wird, und kocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Aus der Flüssigkeit wird durch Krystallisiren das Salz gewonnen.

Man sieht, dass die so erhaltene Lösung des Gmelin'schen Salzes dasselbe um vieles leichter rein liefert, weil alles Chlorkalium entfernt ist und die Mutterlauge nur solche Zersetzungsproducte des Cyankaliums und des beigemengten cyansauren Kali's enthält, welche, wie das Ammoniak, entweder beim Kochen entweichen, oder wenigstens, wie das kohlen saure Kali, nicht zugleich mit dem Salze krystallisiren.



Die Darstellung des Kaliumplatin sesquicyanürs durch Chlor ist in der oben citirten Abhandlung angegeben. Man kann auch dieses Salz auf verschiedene Weisen erhalten, die indessen fast auf ein und dasselbe hinauslaufen. Es ist in derselben Abhandlung bemerkt, dass dieses Salz zu gleicher Zeit von Hrn. Prof. Erdmann entdeckt wurde, welcher es durch Behandlung des Gmelin'schen Salzes mit Salzsäure erhielt. Man kann es ausserdem noch erhalten, wenn man statt des Chlors Brom oder vorsichtig Königswasser anwendet. Zu weiterer Ausführung des früher über dieses Salz Gesagten führen wir noch an, dass man, wenn das Gmelin'sche Salz einen nicht grossen Gehalt an kohlen saurem Kali beigemengt enthält, indem man nicht zu viel Cyankalium angewandt oder dasselbe durch wiederholte Krystallisation gerei-

nigt hat, man das Chlor durch die kalte, aber gesättigte Lösung im Uebermaass hindurchgehen lassen kann, ohne dass das Salz leidet; nur wenn sich durch Anwesenheit von kohlelsaurem Kali unterchlorigsures Kali bildet, scheint das Salz weiter verändert zu werden.



Man erhält diese neue Verbindung, wenn man das Kaliumplatinessquicyanür in bis fast zum Sieden erhitztem verdünntem Königswasser auflöst und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Krystallisation befördert. Die Salzlauge enthält Chlorkalium, welches sich ebenfalls abscheidet; indess ist das neue Salz sehr leicht davon zu trennen, indem es durch die Neigung, grosse Krystalle zu bilden, sich ganz besonders auszeichnet, so dass man die Krystalle ohne Mühe auslesen kann.

Nach einer ein- bis zweimal wiederholten Krystallisation erhält man dieselben farblos.

Die Krystalle sind sehr ausgezeichnet; man erhält sie im Winter leicht von der Grösse eines Cubikzolls. Sie enthalten Krystallwasser, welches sie aber äusserst leicht verlieren. Sie sind sehr leicht in Wasser und in erwärmtem Weingeist löslich. Die in der That auffallende Neigung dieses Salzes, grosse und vollständige Krystalle zu bilden, machte es uns sehr wünschenswerth, die Form derselben genauer bestimmt zu sehen. Hr. Prof. Naumann war so gütig, die Krystallformen zu bestimmen und die Messungen der Winkel zu diesem Zwecke so weit auszuführen, als es die Flächen, welche äusserst schnell durch Verwittern matt werden, ihm erlaubten, und wir verdanken ihm darüber die folgenden Mittheilungen, welche wir hier wörtlich nachfolgen lassen:

Das mir übergebene Salz krystallisirt triklinoëdrisch, und zwar sind die Krystalle von zweifachem Habitus.

1) In den gelblich-weissen Krystallen (einmal umkrystallisiertes Salz) sind die vorwaltenden Formen:

|                       |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| Die schiefe Basis     | $o P = \underline{P}$ (Fig. I), |
| das rechte Hemiprisma | $\infty P = \underline{T}$ ,    |
| das linke Hemiprisma  | $\infty P = \underline{M}$ .    |

Dazu gesellt sich das Brachypinakoid  $\infty \bar{P} = \underline{c}$  und die untere rechte Viertelpyramide  $P_I$  der Grundform  $= 0$ , selten erscheint auch das Makropinakoid  $\infty \bar{P} \infty = \underline{n}$ .

Diese Krystalle erscheinen also als mehr oder weniger dicke rhomboïdische Tafeln mit schief angesetzten Randflächen, oder als niedrige rhomboïdische Säulen mit schief angesetzter Endfläche.

2) In den fast schwefelgelben Krystallen (nicht umkrystallisiertes Salz) sind die vorwaltenden Formen:

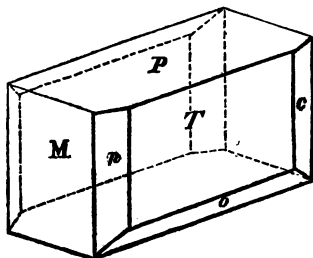
|                          |   |
|--------------------------|---|
| Die schiefe Basis        | $o P = \underline{P}$ (Fig. II),          |
| das Makropinakoid        | $\infty \bar{P} \infty = \underline{n}$ , |
| das rechte Hemiprisma    | $\infty P' = \underline{T}$ ,             |
| dazu gesellt sich in der |   |
| Regel das rechte He-     |   |
| midoma                   | $\bar{P}' \infty = \underline{i}$ ,       |
| und oft auch das Brachy- |   |
| pinakoid.                |   |

Da die Krystalle durch Verwittern bereits zu matte Flächen erhalten hatten, als dass eine genaue Messung möglich gewesen wäre, so habe ich die Correlation derselben zu den Krystallen der 1. Varietät nur approximativ ermitteln können, doch glaube ich, dass sie im Allgemeinen richtig gedeutet sind.

Die zweite Varietät bildet häufig Zwillingkrystalle, nach dem Gesetze: Zwillinge-Ebene der Brachydiagonale, Hauptschnitt; die beiden Individuen sind in der Zwillinge-Ebene an einander gewachsen und die Zwillinge erscheinen daher ungefähr so wie Fig. III.

Die Winkelangaben sind aus den angegebenen Gründen nur als ungefähre Bestimmungen anzusehen, daher nur bis auf  $\pm 30'$ , ja zum Theil wohl nur bis auf  $\pm 1^\circ$  richtig.

Fig. I.



- $P : c = 80^{\circ} 30'$
- $M : T = 103^{\circ}$
- $T : c = 123^{\circ}$
- $M : c' = 134^{\circ}$
- $P : T = 102\frac{3}{4}^{\circ}$
- $P : M = 112\frac{1}{2}^{\circ}$
- $n : T = 137^{\circ}$
- $n : M = 144\frac{1}{2}^{\circ}$
- $P : o' = 134^{\circ}$
- $o : c = 123^{\circ}$

Fig. II.

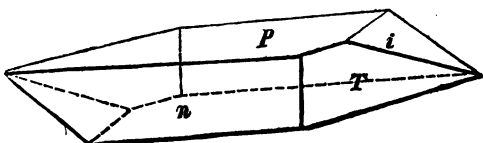
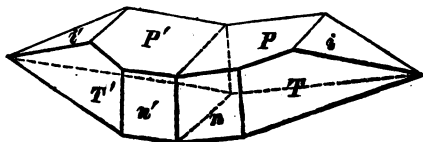


Fig. III.



- $P : T = 102\frac{3}{4}^{\circ}$
  - $T : n = 137^{\circ}$
  - $P : i = 134^{\circ}$
  - $P : P' = 199^{\circ}$
  - $n : n' = 198^{\circ}$
- } Zwillinge.

Naumann.

Beim Erhitzen entwickelt dieses Salz Cyan, hinterlässt bei schwächerem Glühen ein Gemenge von Platincyanür und Chlorkalium, bei stärkerem Glühen Chlorkalium und metallisches Platin.

I. 0,5298 Grm. des entwässerten Salzes gaben durch Verbrennen mit Salpeter und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,327 Grm. Chlorsilber:

II. 0,4705 Grm. entwässertes Salz gaben durch Glühen mit Salmiak 0,158 Grm. Chlorkalium und 0,203 Grm. Platin.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

|                 | Berechnet. | Gefunden. |                      |
|-----------------|------------|-----------|----------------------|
|                 |            | I.        | II.                  |
| Pt              | 43,78      | —         | 43,15                |
| K               | 17,37      | —         | 33,58                |
| Cl              | 15,75      | 15,26     |                      |
| Cy <sub>2</sub> | 23,10      | —         | 23,28 (Glühverlust). |

Das krystallisirte Salz verwittert, wie angeführt, sehr rasch. Das Wasser wird daraus schon in gelinder Wärme vollständig ausgetrieben.

1,486 Grm. lufttrocknes Salz verloren 0,1115 Grm. Wasser, entsprechend 7,50 Proc.

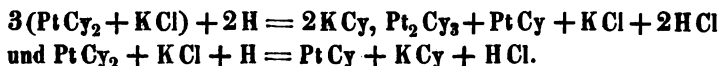
1,2575 Grm. des Salzes verloren 0,1035 Grm. Wasser = 8,23 Proc.

Nach der Formel  $\text{Pt Cy}_2 + \text{K Cl} + 2\text{HO}$  berechnet, beträgt der Wassergehalt 7,40 Proc.

Indem wir dieses Salz den beiden vorigen bereits bekannten Salzen hinzufügen, schliesst sich die Reihe der Platincyanüre auf eine nicht uninteressante Weise. Die Reihe ist die Oxydationsreihe des Iridiums, in welcher für das Platin ein Sesquioxyd noch fehlt.

Bei der Bildung dieses Salzes und des Kaliumsescuicyanürs wirkt das Chlor dadurch, dass es mit dem Kalium sich verbindet, worauf das von diesem getrennte Cyan an das Platincyanür tritt und eine höhere Stufe der Cyanverbindung hervorruft; umgekehrt kann man das Cyanid zuerst in Sesquicyanür und dann in Cyanür der Reihe nach zurückführen. Reducirende Mittel, z. B. Zink, bewirken dieses. Reiner erhält man diese Reaction, wenn man schweflige Säure in das Cyanid leitet. Lässt man nach dem Einleiten die Flüssigkeit auf

einem Uhrglase frei verdampfen, so erscheinen sogleich die kupferglänzenden Krystalle des Sesquicyanürs und man bemerkt unter jenen alsbald die stahlblau schillernden des Gmelin'schen Salzes. Ammoniak, dem Cyanidsalz hinzugefügt, führt dasselbe ebenfalls in's Sesquicyanürsalz und dieses bei hinreichender Menge in Cyanürsalz zurück. Man sieht den Vorgang leicht aus folgenden Gleichungen:



Das Cyanürsalz und Sesquicyanürsalz sind sehr constante Verbindungen, weniger das Cyanidsalz. Dasselbe wird leichter durch reducirende Mittel zurückgeführt als das Sesquicyanür. Es widersteht indess auch so weit der Einwirkung der Salzsäure und des Chlors, dass man es, wie seine Darstellung lehrt, aus der sauren Flüssigkeit durch Abdampfen derselben gewinnen kann, indem dabei nur im geringen Maasse eine Zersetzung eintritt.

#### *Doppelcyanüre von Platin und Ammonium.*

Die in der Chemie so häufig vorkommenden Vertretungen des Kaliums durch Ammonium veranlassten uns zur Untersuchung, ob eine ähnliche Reihe von Verbindungen, wie die drei vorigen, auch hier für das Ammonium existire. Nach unseren Versuchen ist diess allerdings der Fall, indess können die folgenden Mittheilungen nur dazu dienen, die Existenz derselben vorläufig nachzuweisen. Die Versuche nämlich, welche wir mit den erhaltenen Körpern anstellten, lehrten uns, dass diese Reihe von Verbindungen eine besondere ausführliche Untersuchung erfordert, womit wir noch beschäftigt sind. Wir erhielten bei geringen Modificationen der Darstellungen variirende Producte; durch blosses Umkrystallisiren spalteten sich einige in cyanfreie chlorhaltige Platin- und Ammoniakverbindungen, welche zum Theil mit den von Reiset und Gros entdeckten Verbindungen Zusammenhang zu haben scheinen. Das Folgende enthält die Darstellungsweise dreier, den vorigen Kaliumverbindungen isomorpher Ammoniumverbindungen.

#### *Cyanammonium-Platincyanür.*

Um diese Verbindung darzustellen, brachten wir Platincyanür in mit Blausäure gesättigtes Ammoniak.

Das Platincyanür erhielt Döbereiner zuerst durch Erhitzen des Doppelsalzes von Cyanquecksilber mit Platincyanür, wobei letzteres, wenn man die Operation in einer Retorte vornimmt, so dass es vor dem Zutritt der Luft geschützt ist, bis zum schwachen Glühen erhitzt werden kann. Wir stellten Platincyanür auf eine ähnliche Weise dar, indem wir das Kaliumplatincyanür, welches über Schwefelsäure getrocknet war, mit Quecksilberchlorid destillirten, bis keine Reaction weiter bemerkt wurde. Aus dem Rückstande, welcher aus Platincyanür, Chlorkalium und Quecksilberchlorür bestand, wurde das Chlorkalium durch Waschen mit heissem Wasser entfernt, der Rückstand getrocknet und das Quecksilberchlorür durch Sublimation davon getrennt. Wir erhielten auf diesem Wege allerdings ein Platincyanür von gelbgrüner Farbe, allein es war in Ammoniak und Cyanammonium unlöslich und konnte nicht zu unserm Zwecke benutzt werden.

Das Platincyanür wurde daher durch Zersetzung des Kaliumplatincyanürs mit Schwefelsäure dargestellt.

Das über Schwefelsäure längere Zeit getrocknete Salz löst sich in concentrirter reiner Schwefelsäure ohne Blausäureentwicklung auf. Wenn zu dieser Lösung wenig Wasser gefügt wird, so dass dadurch eine merkliche Erhitzung eintritt, scheidet sich gelbes Platincyanür aus; wird dagegen so viel Wasser dazu gesetzt, dass die Flüssigkeit sich nicht merklich erwärmen kann, so bleibt die Flüssigkeit unverändert. Wird die Lösung des Salzes in concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Platincyanür in dicken gelben Massen aus; es entwickelt sich dabei keine Blausäure, sondern ein mit blauer Flamme brennendes Gas, mithin wahrscheinlich Kohlenoxydgas.

Das auf diesem Wege abgeschiedene Platincyanür enthält stets noch einen Rückhalt Kali; nach dem Glühen an der Luft und Verbrennen des Cyans reagirte der Rückstand stets alkalisch.

Indessen ist die Menge desselben sehr gering. Wir erhielten nach vollständiger Entfernung des Cyans durch Glühen des Platincyanürs mit Salmiak und Auswaschen des Chlorkaliums 76,0 Platin, während reines Cyanür 79,1 Platin hinterlassen müsste.

Das auf diesem Wege dargestellte Platincyanür ist in frisch gefälltem Zustande schwefelgelb, beim Trocknen zieht es sich zu einer dunkelrostbraunen Masse von glasigem Bruche zusammen, deren Splitter mit rothbrauner Farbe durchsichtig sind. Beim

Zerreiben zu einem sehr feinen Pulver geht die Farbe durch Rostgelb in die schwefelgelbe über. Es ist frisch gefällt in Ammoniak löslich.

Löst man dieses Platincyanür im frisch gefällten Zustande in Cyanammonium, so erhält man das Ammoniumplatincyanür. Diese Darstellungsweise bringt indessen den Uebelstand mit sich, dass man einen geringen, einige Procente des Salzes betragenden Gehalt von Kaliumplatincyanür nicht davon trennen kann, welches bei der Behandlung dieses letzteren zur Darstellung des Platincyanürs nicht zersetzt wurde. Die neue Verbindung ist fast von derselben Auflöslichkeit als das Kaliumplatincyanür, und beide sind sehr leicht löslich, so dass man eine Trennung durch Krystallisation nicht wohl bewerkstelligen kann.

Dieses Salz hat dieselben äusseren Eigenschaften wie die entsprechende Kaliumverbindung. Es ist farblos mit einem sehr ausgezeichneten stahlblauen Schiller. Die Krystalle erscheinen stets in sehr langen nadelförmigen Säulen. An der Luft verlieren sie augenblicklich Wasser und nehmen eine orangegelbe Farbe an, während die Hauptmasse noch mit Mutterlauge durchdrungen ist. Eine Wasserbestimmung, welche mit Wahrscheinlichkeit zuverlässig wäre, war deshalb unmöglich; das Salz verlor indessen das Wasser nach längerer Zeit über Schwefelsäure fast vollständig, so dass es bei nachherigem Trocknen bei 100—120° nur noch ein Proc. an Gewicht verlor.

Unter diesen Umständen haben wir, um uns vor der Hand von der Existenz dieser Salze zu überzeugen, dieses Salz in der Weise analysirt, dass wir den Kaliumgehalt in dem Salze bestimmten und aus diesem die beigemengte Quantität von Kaliumplatincyanür berechneten, um nach Abzug desselben die Zusammensetzung der Ammoniumverbindung aus der Analyse abzuleiten.

In Bezug auf die Analyse ist zu bemerken, dass das Kaliumplatincyanür bei einer Temperatur von 400—600° nicht zersetzt wird, und dass das Platincyanür, wenn man es vor dem Verbrennen schützt, schwache Glühhitze erträgt, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

0,778 Grm. dieses Salzes wurden bei 100—120° getrocknet und hierauf, bis das Gewicht constant wurde, einer Temperatur von 400—600° ausgesetzt. Es hinterblieben 0,594 Grm. Rückstand, bestehend aus Platincyanür und dem beigemengten Kalium-



platincyanür. Derselbe wurde zum Verbrennen des Cyans an der Luft erhitzt, mit Salpetersäure wiederholt geglüht, dann mit Salzsäure befeuchtet, eingetrocknet und ausgeglüht. Dieser Rückstand, welcher nun das Kalium als Chlorkalium enthielt, wog 0,470 Grm. und hinterliess nach dem Auswaschen des Chlorkaliums 0,454 Platin.

Diese Resultate unmittelbar in Procenten ausgedrückt, geben:

76,3 Rückstand beim Erhitzen auf  $400 - 600^{\circ}$  = Platincyanür + Kaliumplatincyanür,

58,3 Platin,

2,0 Chlorkalium.

2,0 Chlorkalium sind aber einer Quantität von 5,09 Kaliumplatincyanür äquivalent, es bestand mithin das analysirte Salz in 100 Theilen aus 5,09 Kalium- und aus 94,91 Ammoniumplatincyanür.

Nimmt man nun für letzteres die Formel  $\text{NH}_4 \text{Cy} + \text{Pt Cy}$  an, so muss dasselbe, mit dem Kaliumplatincyanür in dem gefundenen Verhältnisse gemengt, beim Erhitzen auf  $400 - 600^{\circ}$  einen aus  $\text{Pt Cy}$  und  $(\text{K Cy} + \text{Pt Cy})$  bestehenden Rückstand geben, welcher nach der Rechnung 75,23 Proc. beträgt. Der Platingehalt des Salzgemenges, in der nämlichen Voraussetzung berechnet, macht 58,14 Proc. aus.

Die nahe Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den gefundenen lässt keinen Zweifel übrig, dass das wasserfreie Ammoniumplatincyanür, der Kaliumverbindung analog, die Formel  $\text{NH}_4 \text{Cy} + \text{Pt Cy}$  habe.

Auf gleiche Weise, wie man aus dem Kaliumplatincyanür durch Chlor das in schönen kupferglänzenden Nadeln krystallisirende Sesquicyanürsalz erhält, erhält man auch aus der Ammoniumverbindung bei Behandlung mit Chlor ein Salz von fast gleichen Eigenschaften, welches ohne Zweifel das Ammoniumplatinsesquicyanür ist. Es hat einen Stich in's Olivenfarbene neben dem metallischen Kupferglanze, im Uebrigen verhält es sich der entsprechenden Kaliumverbindung durchaus ähnlich.

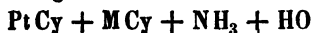
Löst man dieses Salz in verdünntem heissen Königswasser, so erhält man ein dem Platincyanid-Chlorkalium isomorphes Salz, welches beim Erhitzen Salmiak und Cyan entwickelt und gelbes Platincyanür hinterlässt. Auch dieses Salz wird durch Ammoniak

stufenweise in die beiden vorigen zurückgeführt. Es existirt mithin auch das Platincyanid-Chlorammonium.

Die Reactionen dieses letzteren Körpers sind besonders merkwürdig. Aus diesem Grunde, indem wir uns dadurch zu einer neuen Untersuchung dieser Körper veranlasst sehen, haben wir die Bearbeitung derselben hiermit nicht abschliessen können und die Analysen dieser beiden letzteren Salze auf die folgende Arbeit verschoben. Als wir nämlich, um den Uebelstand der steten Beimengung von Kaliumverbindungen zu umgehen, das Ammoniumcyanürsalz durch Anwendung von Platinchlorür und Cyanammonium darzustellen versuchten, erhielten wir dasselbe unter gewissen Umständen nicht, statt seiner aber andere Cyanverbindungen und cyanfreie Producte, welche, wie die Umstände vermuthen lassen, in die Reihe der von Gros und Reiset entdeckten Verbindungen gehören mögen, mit deren Untersuchung wir uns noch beschäftigen.

#### *Verbindungen von Platindoppelcyanüren mit Ammoniak.*

Diese neue Reihe von Verbindungen besteht aus Körpern, deren Zusammensetzung durch die Formel:



ausgedrückt wird, worin M eins von den Metallen bezeichnet, deren Oxydhydrate in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak löslich sind. Diese Verbindungen entstehen, wenn man die Lösung des Gmelin'schen Salzes mit einer Lösung der Metalloxydhydrate in Ammoniak versetzt.

Was den Wassergehalt derselben betrifft, so existiren sie wahrscheinlich mit und ohne Krystallwasser. Wir wollen das Verhalten des Nickelsalzes zuerst beschreiben, welches hierüber Aufschluss zu geben scheint. Es ist nämlich hierbei der Umstand zu berücksichtigen, dass hier, wie in allen solchen Fällen, wo Salze sehr fein krystallinisch sind und mithin beim Trocknen das mechanisch eingeschlossene Wasser langsam verlieren, während sie andererseits zugleich Krystallwasser abgeben, die Analyse allein nicht als vollkommen entscheidend angesehen werden kann. Als wir das unten beschriebene Nickelsalz No. I darstellten, wurde ein grosser Ueberschuss von Kaliumplatincyanür angewandt, und das Salz hatte sich erst nach Verlauf von 12 Stunden ausgeschie-

den. Es erschien in nadelförmigen Krystallgruppen und die Analyse derselben ergab einen Wassergehalt. Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Salz ausgeschieden war, war durch das Ankrystallisiren desselben wieder farblos geworden. Bei fernerm und grösserem Zusatze von Nickeloxydammoniak zeigte sich nun sogleich ein in der violettblauen Flüssigkeit als weisses Pulver erscheinender Niederschlag, welcher aber nach dem Trocknen eine blass violette Farbe besass.

Für das Nickelsalz No. I und für die übrigen der folgenden Salze, welche wir in nadelförmigen Krystallen erhielten, ergaben die Analysen einen Wassergehalt, welcher einem Aeq. entspricht. Für das zweite, pulverförmige Nickelsalz und die übrigen der folgenden Salze von gleicher Beschaffenheit wurde das Gewicht beim Trocknen über Schwefelsäure erst dann constant, wenn die Analysen die Salze als wasserfrei erwiesen. Es lässt sich mithin in Bezug auf diese letzteren die Frage, ob sie Krystallwasser enthalten, nicht entscheiden. Allein die verschiedene äussere Gestalt des Nickelsalzes scheint hierüber Aufschluss zu geben; das erste, langsam ausgeschiedene Salz enthielt, wie bemerkt, ein Aeq. Krystallwasser, und wenn man voraussetzt, dass das pulverförmig gefällte Salz No. II wasserfrei war, so würde man einen genügenden Grund für die verschiedene Krystallisationserscheinung bei demselben Salze finden.

Es ist über die folgenden Salze noch im Allgemeinen zu bemerken, dass die in nadelförmigen Krystallen erhaltenen mit so verdünnten Lösungen dargestellt waren, dass sie sich erst nach Verlauf von 8 bis 12 Stunden ausschieden, die pulverförmig erhaltenen waren dagegen mit concentrirteren Lösungen unmittelbar gefällt.

#### *Platincyanür - Silbercyanür - Ammoniak.*

Man löst kohlen-saures Silberoxyd in Ammoniak und setzt eine Lösung von Kaliumplatincyanür oder Kaliumplatin-sesquicyanür hinzu. Das zu der folgenden Analyse verwendete war durch Fällen mit dem Sesquicyanür unmittelbar in sehr feinen flimmernden Schuppen erhalten. Beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit Ammoniak und Hinzufügen von Kaliumplatincyanür erhielten wir nach Verlauf mehrerer Stunden grössere, nadelförmige Krystalle. Es verhält sich das Silbersalz mithin wie das Nickelsalz.

Dieses Salz ist farblos oder sehr blass gelblich - fleischfarben. In Wasser ist es unlöslich, beim Kochen mit viel Ammoniak und Wasser löst es sich langsam, durch Kochen mit concentrirten Säuren wird es nicht merklich verändert und bleibt ungelöst. Beim Erhitzen entwickelt sich Ammoniak und Cyangeruch, es färbt sich bei steigender Hitze gelb durch frei werdendes Platincyanür und hinterlässt metallisches Silber und Platin. Bei Behandlung in einem Strome von Chlor ging die Farbe ohne Veränderung der äusseren Form durch Grün und Blau in Schwarz über. Die Einwirkung erstreckt sich aber nur auf eine äusserst dünne Schicht der Oberfläche der Krystalle.

- I. 0,5713 Grm. des Salzes gaben durch Verbrennung mit Sauerstoffgas 0,1814 Grm. Kohlensäure, entsprechend 18,76 Proc. Cyan, und 0,0635 Grm. Wasser, entsprechend 7,10 Proc. Ammoniak.
- II. 0,8738 Grm. gaben beim Glühen 0,6503 Rückstand von Platin und Silber = 74,42 Proc., worin durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit Salmiak 35,40 Proc. Platin gefunden wurden.

Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach folgende:

|                 | Ber.  | Gef.  |       |
|-----------------|-------|-------|-------|
|                 |       | I.    | II.   |
| Ag              | 39,19 | —     | 39,02 |
| Pt              | 35,77 | —     | 35,40 |
| Cy <sub>2</sub> | 18,87 | 18,76 | —     |
| NH <sub>3</sub> | 6,17  | 7,10  | —     |

*Platincyanür-Kupfercyanür-Ammoniak.*

Salpetersaures Kupferoxyd wurde in Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von Kaliumplatinsesquicyanür versetzt. Das Salz schied sich nach Verlauf einiger Stunden in dunkelblauen Nadeln aus. Es enthält in dieser Gestalt Krystallwasser. Es verhält sich ähnlich wie das Silbersalz; beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es sehr schnell seine dunkelblaue Farbe und wird hellblau. Bei 140° verliert es das Ammoniak und nimmt nach dem Verluste desselben eine grüne Farbe an.

0,6405 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0765 Grm. an Wasser und Ammoniak; nach dem Glühen und Behandlung mit Salpetersäure blieben 0,420

Rückstand von Platin und Kupferoxyd = 65,57 Proc., worin 46,6 Proc. Platin gefunden wurden.

Hieraus folgt nachstehende Zusammensetzung:

|                          | Ber.  | Gef.   |
|--------------------------|-------|--------|
| Cu                       | 15,20 | 15,14  |
| Pt                       | 47,34 | 46,60  |
| Cy <sub>2</sub>          | 24,97 | —      |
| NH <sub>3</sub> }<br>H } | 12,49 | 11,94. |

#### *Platincyanür-Zinkcyanür-Ammoniak.*

Erhalten durch Versetzen des Kaliumplatincyanürs mit einer Lösung von Chlorzink in Ammoniak. Es bildete unter allen die grössten Krystalle, war farblos mit einem Stich in's Gelblichgrüne. Das Salz über Schwefelsäure getrocknet, war ein wenig verwittert, der Glühverlust in Folge dessen zu gering.

Das Salz im Platintiegel vorsichtig erhitzt, zersetzte sich noch weit unter der Glühhitze und verglimmte dann schwach ohne Rauch, so dass die Analyse auf diesem Wege ausgeführt werden konnte.

0,5835 Grm. Salz gaben 0,3945 Grm. Rückstand von Platin und Zinkoxyd = 67,6 Proc.

Die Rechnung nach der Formel  $\text{Pt Cy} + \text{Zn Cy} + \text{NH}_3 + \text{H}$  verlangt 66,52 Proc.

#### *Platincyanür-Nickelcyanür-Ammoniak.*

I. Erhalten durch Fällen des Gmelin'schen Salzes mit einer nicht zur Ausfällung genügenden Menge von in Ammoniak gelöstem Nickeloxydhydrat. Violette, nadelförmige Krystalle.

0,258 Grm. Salz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,170 stark ausgeglühten Rückstand von Platin und Nickeloxyd = 65,9 Proc.

Die Rechnung nach der Formel  $\text{Pt Cy} + \text{Ni Cy} + \text{NH} + \text{HO}$  erfordert 66,04 Proc.

II. Erhalten durch Fällen der Mutterlauge des vorigen Salzes mit überschüssigem Nickeloxydammoniak. Krystallinisch-körniges, blass violette Pulver. Beim Erhitzen nimmt es eine lebhaft rothbraune Farbe an und verglimmt dann. Nach gehörigem Verbrennen des metallischen Nickels und heftigem Glühen gaben:

0,831 Grm. dieses über Schwefelsäure getrockneten Salzes  
0,568 Grm. Rückstand von Nickeloxyd und Platin = 68,35 Proc.

Die Rechnung nach der Formel  $Pt\ Cy + Ni\ Cy + NH_3$  verlangt  
69,05 Proc.

#### *Platincyanür-Kobaltcyanür-Ammoniak.*

Durch Fällen des Kaliumplatincyanürs mit in einem Gemenge  
von kohlensaurem und ätzendem Ammoniak gelöstem Chlorkobalt  
als fleischfarbenes Krystallpulver erhalten.

Dieses Salz hält nebst dem Nickelsalz das Ammoniak und  
Cyan länger zurück wie die übrigen. Es wird bei stärkerem Erhitzen  
schön blau, verliert während dieser Zeit Ammoniak und verglimmt  
bei eintretender Glühhitze langsam. Es verlor zwar bei  $120^\circ$  schon  
ein wenig Ammoniak, allein selbst bei  $160^\circ$  betrug der Verlust nur  
einige Procente.

0,8735 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben nach  
dem Glühen 0,604 Grm. Rückstand von Platin und oxydirtem Ko-  
balt. 0,574 Grm. dieses Rückstandes gaben durch Reduction mit  
Wasserstoff 0,533 Grm. metallisches Kobalt und Platin, welches,  
auf die ganze Menge berechnet, 64,22 Proc. giebt.

Die nach der Formel  $Co\ Cy + Pt\ Cy + NH_3$  berechnete Menge  
der beiden Metalle beträgt 64,98 Proc.

---

## LXXI.

### Ueber Chromchlorüre.

Von

**Péligot.**

(*Annal. de Chim. et de Phys. III. Série, Mars 1846.*)

Auszug.

In seiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand hatte  
Péligot angegeben, dass das Chromchlorid in seiner Lösung in  
kaltem Wasser bei Hinzufügung von salpetersaurem Silber nicht  
den ganzen Chlorgehalt fallen lasse. Er war dadurch zu der An-  
sicht gekommen, dass in der Lösung ein Theil des Chlors in Form  
von Salzsäure, ein anderer Theil in Form von Oxychlorür existire,  
und dass letzteres dem Silbersalze Widerstand leiste. In Folge

dieses Verhaltens stellte er die grünen Krystalle, welche man erhält, wenn man die durch ein wenig Chromchlorür vermittelte Lösung des violetten Chlorids, oder die durch Behandlung von chromsaurem Bleioxyd mit Salzsäure und Weingeist erhaltene Flüssigkeit in trockner Luft verdampfen lässt, durch die Formel:

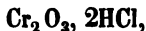


Wenn man diese Krystalle in einem Oelbade auf 150 — 200° erhitzt, so verwandeln sie sich in eine schwammige Masse, welche ein vielfach grösseres Volumen annimmt, als die Masse vorher hatte. Diese Masse ist von lilas-grauer Farbe, sie zieht sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Diese Lösung ist grün und hat die gewöhnlichen Eigenschaften einer Chromoxydlösung.

Dieses lilas-graue Product ist durch Moberg und kürzlich von Loewel untersucht, welcher interessante Beobachtungen über das Chromchlorid mitgetheilt hat. Diese Chemiker stellten jenen Körper durch Verdampfen der Lösung von Chromoxydhydrat in Salzsäure und Erhitzen des erhaltenen Rückstandes bis auf 150° dar. Moberg giebt für die Zusammensetzung die Formel:

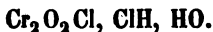


Loewel dagegen die Formel:



welche einfacher ist und in besserem Einklange mit den Eigenschaften dieses Salzes steht. Ausserdem sieht man, dass diese Formeln sich bis auf eine geringe Differenz im Wassergehalte von denselben analytischen Resultaten ableiten lassen.

Péligot behandelte, um dieses Product in einem reineren Zustande zu bekommen, die grünen Krystalle bei 200°, löste den Rückstand in Wasser, verdampfte die erhaltene Lösung zur Trockne und erhielt den Rückstand von Neuem längere Zeit bei einer Temperatur von 200°. Die Analyse ergab 47,4 Chlor und 53,1 Chromoxyd. Diese Resultate stimmen mit den von Moberg und Loewel erhaltenen überein. Péligot stellt aber die Zusammensetzung dieses Salzes durch folgende Formel dar, um daraus die Eigenschaften dieses Körpers besser erklären zu können:

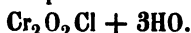


Bei Rothglühhitze lässt dieser Körper, unter der Einwirkung von Wasserstoff, Salzsäure entweichen und hinterlässt Chromoxyd. In einem Kohlensäurestrom erhitzt, hinterlässt er ebenfalls Oxyd,

während anfangs Wasser und Salzsäure entweichen; die Salzsäure erzeugt indessen eine Quantität violettes Chlorid, indem sie auf einen Theil des noch nicht zersetzten Körpers einwirkt.

Die Lösung des grünen Chromchlorids wird erst dann durch Alkalien gefällt, wenn man eine grössere Quantität als 2 Aeq. hinzugefügt hat. Wendet man Baryt zur Fällung an, bis der entstehende Niederschlag constant bleibt, und dampft man die vom Niederschlag getrennte grüne Flüssigkeit zur Trockne ein., so erhält man einen Rückstand, aus welchem man durch Weingeist ein Chromoxychlorür, welches sich darin leicht löst, vom zurückbleibenden Chlorbaryum trennen kann. Dieses erhält man durch Eintrocknen im leeren Raume als eine grüne, zerfliessliche Masse; hat man sie bei 120° getrocknet, so schwillt sie, mit Wasser zusammengebracht, auf und löst sich langsam.

Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel:



Dieselbe Verbindung erhielt Péligot durch Kochen der grünen Chromchloridlösung mit Chromoxydhydrat, oder durch länger fortgesetztes Kochen von verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Chromoxydhydrat. Er stellt diese Verbindung, in Form einer Reihe von Chromoxychloriden, mit den folgenden zusammen:

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Oxyd,

$\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl} + \text{Aq}$ , I. Oxychlorid,

$\text{Cr}_2\text{OCl}_2 + \text{Aq}$ , II. Oxychlorid,

$\text{Cr}_2\text{Cl}_3$ , Chlorid,

$\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}$ ,  $2\text{HCl}$ ,  $10\text{HO}$ , die grünen Krystalle von der Lösung des Chlorids,

$\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HO}$ , das vorige lilas-graue Product.

Alle diese Verbindungen sind von Moberg und Loewel unter der viel einfacheren Form salzsaurer Chromoxyde betrachtet; Péligot nimmt in der Existenz der Chlorchromsäure Veranlassung, diese Körper durch obige Formeln auszudrücken, und stützt sich dabei zugleich auf die nur partielle Fällung des Chromchlorids mittelst salpetersauren Silberoxyds. Der Schluss der Abhandlung enthält einige Erwägungen der Einwürfe, welche Pelouze in Bezug auf die frühere Arbeit Péligot's machte. Der Verfasser giebt dabei die Löslichkeit des Chromchlorids in höchst geringem Grade zu, hält sie aber nicht für so wesentlich, als dieses nach den Bemerkungen



kungen von Pelouze der Fall zu sein scheint, und glaubt, in der Hauptsache der Erklärung jener Phänomene bei seinen Ansichten verharren zu müssen.

## LXXII.

## Ueber einige neue Verbindungen des Zinnchlorids.

Von

**B. Lewy.**

(Ann. de Chim. et de Phys. III. Série, Mars 1846.)

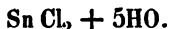
Auszug.

Das Zinnchlorid ist durch seine physischen Eigenschaften und durch seine Reactionen in gleichem Maasse interessant und schon in vielfacher Hinsicht untersucht. Es haben indessen manche Verbindungen desselben mit basischen Chloriden, mit Wasser und organischen Materien, noch nicht die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen.

Folgendes sind die Hauptresultate einer noch nicht vollendeten Arbeit über diesen Gegenstand.

*Verbindungen mit Wasser.*

Es ist bekannt, dass, wenn man zu Zinnchlorid ein wenig Wasser giesst, sich Alles in eine feste Masse verwandelt; giesst man mehr Wasser dazu, so löst sich Alles wieder auf, und beim Abdampfen erhält man aus dieser Flüssigkeit Krystalle, welche folgende Zusammensetzung haben:



Diese Formel wurde aus folgenden Daten berechnet:

- I. 1,869 Substanz gaben 0,802 Zinnoxid und 2,980 Chlorsilber.  
 II. 1,355 Substanz gaben 2,187 Chlorsilber.

|                 | Ber.   | Gef.    |
|-----------------|--------|---------|
| Sn              | 33,68  | 33,72   |
| Cl <sub>2</sub> | 40,55  | 39,33   |
| Aq <sub>5</sub> | 25,77  | 26,95   |
|                 | <hr/>  | <hr/>   |
|                 | 100,00 | 100,00. |

Beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren diese Krystalle 3 Aeq. Wasser.

1,470 Substanz gaben 0,745 Zinnoxyd und 2,826 Chlorsilber,  
oder:

|                 | Ber.   | Gef.   |
|-----------------|--------|--------|
| Sn              | 39,33  | 39,83  |
| Cl <sub>2</sub> | 47,96  | 47,49  |
| Aq              | 12,68  | 12,21  |
|                 | <hr/>  | <hr/>  |
|                 | 100,00 | 100,00 |

*Verbindungen mit anderen Chlormetallen.*

Das Zinnchlorid verhält sich, wie bekannt, zu den basischen Chlormetallen als eine Säure; es bildet damit Doppelsalze, welche sämmtlich 1 Aeq. des Zinnchlorids auf 1 Aeq. Metallchlorür enthalten.

Die Verbindungen des Zinnchlorids mit Chlorkalium und Chlorammonium sind wasserfrei; sie krystallisiren in Octaëdern, das letztere vorzugsweise in Cubooctaëdern.

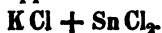
Die Analysen dieser beiden Körper sind folgende:

*Kaliumverbindung.*

- I. 1,214 Grm. Substanz gaben 0,452 Zinnoxyd und 2,540 Chlorsilber.
- II. 1,359 Grm. Substanz gaben 0,569 schwefelsaures Kali.
- III. 1,332 Grm. Substanz gaben 0,483 Zinnoxyd und 2,810 Chlorsilber.

|                 | Ber.   | Gef.            |
|-----------------|--------|-----------------|
| Sn              | 28,79  | 29,54 und 28,50 |
| Cl <sub>2</sub> | 52,02  | 51,60 und 52,04 |
| K               | 19,19  | 18,76           |
|                 | <hr/>  | <hr/>           |
|                 | 100,00 | 100,00.         |

Die Formel dieses Doppelsalzes ist mithin:



*Ammoniumverbindung.*

- I. 1,908 Substanz gaben 0,787 Zinnoxyd und 4,422 Chlorsilber.
- II. 2,906 Substanz gaben 193 Cb.C. Stickstoff bei 17° und 0,756 M.
- III. 1,084 Substanz gaben 0,425 Zinnoxyd und 2,403 Chlorsilber.

|                 | Ber.  | Gef.  |
|-----------------|-------|-------|
| Sn              | 32,13 | 32,42 |
| Cl <sub>2</sub> | 58,03 | 57,17 |
| N               | 7,65  | 7,70  |
| H <sub>4</sub>  | 2,19  |       |

100,00,

und hieraus die Formel:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl}_2$ .

Alle ähnlichen Verbindungen, welche das Zinnchlorid mit den alkalischen Erden eingeht, enthalten Krystallwasser und, wie es scheint, 5 Aeq. Die sehr gut übereinstimmenden Analysen gaben für dieselben folgende Formeln:

$\text{NaCl}, \text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$ , kleine, säulenförmige Krystalle, welche nicht weiter bestimmt werden konnten.

$\text{StrCl}, \text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$ , verlängerte, nicht weiter bestimmte Prismen.

$\text{MgCl}, \text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$ , krystallisirt in Rhomboëdern.

$\text{CaCl}, \text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$ , die Krystallform ist wahrscheinlich ein sehr stumpfes, wenig vom Würfel abweichendes Rhomboëder.

$\text{BaCl}, \text{SnCl}_2 + 5\text{HO}$ , kann ebenfalls krystallisirt erhalten werden; die Krystallform wurde nicht bestimmt.

#### *Verbindungen des Zinnchlorids mit organischen Materien.*

Der Verfasser hat mit organischen Körpern, ausser den von Kuhlmann bereits beschriebenen Verbindungen des Zinnchlorids mit Aether, Weingeist und Holzgeist, noch andere entdeckt und die vorigen analysirt. In Bezug auf die Darstellung bestätigten sich Kuhlmann's Angaben.

Mit den meisten der nachfolgenden Substanzen, nämlich: Oxaläther, Benzoäther, benzoësaurem Methyloxyd, Essigsäure, Essigäther, Benzoësäure, Bittermandelöl, Harnstoff, Camphor, Aethyl etc. geht das Zinnchlorid krystallisirbare Verbindungen ein, aber viele derselben sind so leicht veränderlich und schwer zu reinigen, dass im Folgenden bis jetzt nur die Analysen einiger mitgetheilt werden konnten.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit Aether stellt sehr wohl gebildete Krystalle dar; man erhält sie, so wie es Kuhlmann an-

gegeben hat, durch Zusammenbringen der beiden Körper in flüssiger oder gasförmiger Gestalt. Die Krystalle stellen glänzende, rhombische Tafeln dar. Sie sind ohne Zersetzung flüchtig, lösen sich leicht in einem Ueberschuss von Aether und zersetzen sich bei Zusatz von Wasser. Die Analyse dieses Körpers gab die folgenden Resultate:

- I. 1,164 Substanz gaben 0,527 Wasser und 0,992 Kohlensäure.
- II. 1,010 derselben Substanz gaben 0,373 Zinnoxid und 1,397 Chlorsilber.
- III. 0,914 Substanz einer zweiten Darstellung gaben 0,403 Wasser und 0,772 Kohlensäure.
- IV. 1,891 derselben Substanz gaben 0,706 Zinnoxid.

Man hat hiernach folgendes Resultat:

|                 | Ber.   | Gef.            |
|-----------------|--------|-----------------|
| C <sub>8</sub>  | 23,57  | 23,24 und 23,03 |
| H <sub>10</sub> | 4,91   | 5,02 und 4,88   |
| O <sub>2</sub>  | 7,86   | 8,60            |
| Sn              | 28,88  | 29,02 und 29,34 |
| Cl <sub>2</sub> | 34,77  | 34,12           |
|                 | 100,00 | 100,00.         |

Formel: 2 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O, Sn Cl<sub>2</sub>.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit Weingeist erhält man durch unmittelbares Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten, wobei man dieselben kalt erhält.

Die Flüssigkeit wird über Schwefelsäure und Aetzkali im leeren Raume abgedampft, man erhält prismatische, kleine Krystalle, welche sich in einem Ueberschuss von Weingeist leicht lösen und daraus umkrystallisirt werden können. Indessen darf man sie nicht zu lange im leeren Raume stehen lassen, indem sie allmählig verändert werden.

- I. 0,733 Substanz gaben 0,239 Wasser und 0,382 Kohlensäure.
- II. 0,861 Substanz gaben 0,402 Zinnoxid und 1,148 Chlorsilber.
- III. 1,114 Substanz gaben 0,392 Wasser und 0,584 Kohlensäure.
- IV. 0,972 Substanz gaben 0,456 Zinnoxid.

Aus diesen Resultaten erhält man folgende Formel:

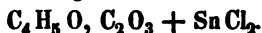


|                 | Ber.         | Gef.            |
|-----------------|--------------|-----------------|
| C <sub>8</sub>  | 14,82        | 14,29 und 14,21 |
| H               | 3,71         | 3,62 und 3,90   |
| O               | 12,39        | 12,59           |
| Zn              | 36,32        | 36,69 und 36,87 |
| Cl <sub>3</sub> | 32,74        | 32,89           |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00.   |

Wenn man Zinnchlorid zu Oxaläther fügt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind sehr leicht veränderlich, und es ist am besten, sie unmittelbar zu analysiren. Bei Berührung mit Wasser erzeugt sich wieder Oxaläther. Die Analyse dieses Körpers gab die folgenden Resultate:

- I. 0,981 Substanz gaben 0,232 Wasser und 0,629 Kohlen- säure.
- II. 1,776 Substanz gaben 0,660 Zinnoxid und 2,472 Chlor- silber.
- III. 1,216 Substanz gaben 0,274 Wasser und 0,789 Kohlen- säure.
- IV. 1,422 Substanz gaben 0,530 Zinnoxid.

Man erhält hiernach folgende Formel:



|                 | Ber.         | Gef.                 |
|-----------------|--------------|----------------------|
| C <sub>8</sub>  | 17,77        | 17,48 und 17,69      |
| H <sub>5</sub>  | 2,47         | 2,62 und 2,50        |
| O <sub>4</sub>  | 15,80        | 16,27 und 16,09      |
| Sn              | 29,02        | 29,20 und 29,29      |
| Cl <sub>2</sub> | 34,94        | 34,33 und 34,43      |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 100,00. |

Der Verfasser hat die Absicht, diese Arbeit in der Folge weiter fortzusetzen.

## LXXIII.

## Ueber eine vortheilhafte Methode der Aufschliessung des Osmium-Iridiums.

Von

**J. Fritzsche.**

(Vom Verf. mitgetheilt aus d. *Bulletin de St. Pétersbourg.*)

Der bedeutende Gehalt von Ruthenium, welchen Hr. Professor Claus in Kasan in dem Osmium-Iridium nachgewiesen hat, bewog mich, eine beträchtliche Quantität dieses Körpers, welche ich noch der alle wissenschaftlichen Zwecke fördernden Freigebigkeit des ehemaligen Finanzministers Herrn Grafen Cancrin verdanke, zur Darstellung des neuen Metalles zu verwenden. Schon beim Beginne der Bearbeitung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Heinrich Struve nach der Methode des Glühens mit Kochsalz in einem Strome von Chlor unternahm, mussten aber auch wir die Erfahrung machen, wie schwierig und umständlich diese Methode namentlich für das Osmium-Iridium sei und wie willkommen daher den Chemikern eine einfachere und leichtere Methode zur Aufschliessung dieses durch seinen Rutheniumgehalt jetzt ein erhöhteres Interesse darbietenden Körpers sein würde. Eine solche Methode nun, welche das Behandeln des Osmium-Iridiums mit einem schmelzenden Gemenge von Aetzkali und chlorsaurem Kali darbietet, will ich hier kurz beschreiben.

Man schmilzt in einem sehr geräumigen Porcellantiegel über einer Weingeistlampe gleiche Theile Aetzkali und chlorsaures Kali zusammen und trägt in die geschmolzene Masse ungefähr das Dreifache ihres Gewichtes an Osmium-Iridium in seinem natürlichen Zustande ein, d. h. ohne es vorher zu verkleinern. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem Punkte, bei welchem die Sauerstoffentwicklung aus dem chlorsauren Kali anfängt, und mit dieser beginnt auch sogleich die Einwirkung der geschmolzenen Masse auf das Osmium-Iridium, welche sich durch eine gelbbraune Färbung derselben zu erkennen giebt. Die Masse fängt nun, bei einer verhältnissmässig nur wenig erhöhteren Temperatur so stark an zu schäumen und zu steigen, dass man das Feuer mässigen muss, und wird dabei, während sie anfangs so dünnflüssig war, dass alles Osmium-Iridium auf dem

Boden lag, immer dickflüssiger, so dass sehr bald, wie man sich durch Umrühren mit einem Platinspatel überzeugen kann, alles Osmium-Iridium in der durch die Sauerstoffentwicklung grosse Blasen werfenden Masse schwebend erhalten und dadurch der Einwirkung um vieles zugänglicher wird. Hat man diesen Punkt erreicht, so bedarf man, bei beträchtlichen Mengen wenigstens, der weiteren Erhitzung fast gar nicht mehr; die Einwirkung geht energisch weiter fort, die Masse nimmt eine fast schwarze Farbe an und die Operation nähert sich bald ihrem Ende, welches eingetreten ist, sobald das Schäumen aufhört und die Masse fest wird. Bis zu diesem Zeitpunkte hat sich während der ganzen Operation keine Spur von Osmiumsäuredämpfen gebildet, allein mit dem Festwerden der Masse beginnt eine geringe Entwicklung derselben, welche sich beim weiteren Erhitzen der Masse noch vermehrt; dieses weitere Erhitzen jedoch, welches die Masse in einen leichter in Wasser löslichen Zustand versetzt, bedarf man nicht nothwendig, und man hat daher bei dieser Aufschliessung von der unangenehmen und schädlichen Osmiumsäure so gut als nichts zu leiden.

Man kann mit Bequemlichkeit in einem Porcellantiegel von 2 Pfund Inhalt über der Weingeistlampe 100 Grm. Aetzkali mit 100 Grm. chlorsaurem Kali und 600 Grm. Osmium-Iridium zusammenschmelzen, und in höchstens einer halben Stunde ist die ganze Operation vollendet, bei welcher, selbst bei Anwendung grobkörniger Substanz, wenigstens 50 Grm. aufgeschlossen werden, ein Resultat, welches man durch Glühen mit Kochsalz und Chlor nur mit einem ungleich grösseren Aufwande von Mühe und Zeit und wohl schwerlich mit geringeren Kosten erlangen kann.

Bei der Behandlung der nach der neuen Methode erhaltenen geschmolzenen Masse mit Wasser bekommt man eine orange-gelbe, Osmium und Ruthenium enthaltende Lösung und einen schwarzblauen Niederschlag, welcher sich von dem überschüssigen Osmium-Iridium sehr leicht durch Schlämmen trennen lässt; über die weitere zweckmässige Bearbeitung beider bin ich gegenwärtig mit Herrn Struve zu arbeiten beschäftigt und wir behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

Die Verhältnisse des chlorsauren Kali's zum Aetzkali habe ich vielfach abgeändert und auch versucht, in das schmelzende Gemenge von Aetzkali mit Osmium-Iridium allmählig chlorsaures

Kali einzutragen; allein die eben angeführten Verhältnisse und das beschriebene Verfahren habe ich am vortheilhaftesten gefunden. Aetzkali allein greift das Osmium-Iridium zwar an, aber verhältnissmässig sehr unbedeutend. Chlorsaures Kali allein wirkt ebenfalls nur wenig, aber auf andere Weise ein, indem sich dabei Dämpfe von Osmiumsäure in nicht unbedeutender Menge bilden, übrigens aber in die Auflösung nichts übergeht.

Die in die Augen fallenden Vortheile der neuen Methode sind in der Kürze folgende:

1) Man bedarf nicht mehr der nach den früheren Methoden nöthigen und so überaus schwierigen Verkleinerung des Osmium-Iridiums.

2) Man bedarf nur einer sehr geringen Hitze zur Aufschliessung einer verhältnissmässig grossen Menge des in Rede stehenden Körpers.

3) Die Operation ist in kurzer Zeit vollendet und man kann von keinerlei Dämpfen dabei belästigt werden.

## LXXIV.

### Ueber ein neues krystallisirtes Kupferammoniakarseniat.

Von

**Damour.**

(Compt. rend. T. XXI. p. 1422.)

Vor einem Jahre ungefähr hat D a m o u r der königl. Academie zu Paris eine Abhandlung über die Kupferarseniate vorgelegt; jetzt legt er derselben ein neues Kupferarseniat vor, welches künstlich auf nassem Wege erzeugt worden und sehr gut krystallisirt ist. Diess Salz ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung nach folgender Formel:



|          |                            |        |
|----------|----------------------------|--------|
| nämlich: | 1 Aequivalent Arseniksäure | 0,3897 |
|          | 3 Aequivalente Kupferoxyd  | 0,4032 |
|          | 3 Aequivalente Ammoniak    | 0,0851 |
|          | 4 Aequivalente Wasser      | 0,1220 |

---

1,000.



Seine Farbe ist himmelblau.

Die Grundform ist ein doppelt schiefes Prisma, in welchem  $M$  gegen  $T = 119^\circ 0'$ ;  $P$  gegen  $M = 120^\circ 45'$ ;  $P$  gegen  $T = 126^\circ 17'$ .

Seine specifische Schwere ist 3,05.

Es ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser; der Luft und dem Lichte ausgesetzt, erleidet es keine Veränderung.

Bei einer Temperatur von  $300^\circ$  lässt es viel Wasser und Ammoniak entweichen. In einer Glasröhre zum anfangenden Rothglühen erhitzt, wird es vollständig zerlegt. Seine constituirenden Elemente wirken auf einander; ein Theil der Arseniksäure wird durch den Wasserstoff des Ammoniaks zu arseniger Säure reducirt, welche sich verflüchtigt und an den Wänden der Röhre anlegt. Nach der Zerlegung zeigt der Rückstand eine ziegelrothe Farbe. Wenn man die Hitze vermehrt, schmilzt es und haftet an den Wänden der Röhre.

## LXXV.

### Ueber einige von den Oxyden der Magnesiagruppe gebildete Doppelsalze.

Von

**J. J. Pierre.**

(*Compt. rend. Tom. XXI. p. 1424.*)

Man weiss seit langer Zeit, dass diese Classe von Doppelsalzen eine wichtige Rolle in der chemischen Analyse spielt, da sie so oft die gewöhnliche Wirkung der Reagentien stört; aber einige von ihnen sind noch sehr wenig bekannt. Die Zahl derselben vermehrt sich täglich, und fast alle Chemiker haben, direct oder indirect, darauf bezügliche Arbeiten gegeben.

Die Darstellung dieser Verbindungen ist im Ganzen leicht, man hat nur die Lösungen der Aequivalente der beiden Salze zu mischen, welche man verbinden will. Fast alle zeichnen sich durch ihre schönen Krystallformen aus.

Ich habe vorzugsweise als ersten Gegenstand meiner Studien die Doppelsulphate und Doppelchlorüre gewählt, weil ihre Ana-

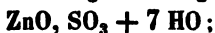
lyse am leichtesten ist und sie dem zufolge am geeignetsten sind, die Beziehungen der Analogie, die charakteristischen Verhältnisse der Zusammensetzung mit Evidenz zu zeigen, welche unter den verschiedenen Gruppen der von diesen verschiedenen Oxyden gebildeten analogen Zusammensetzungen bestehen können.

Das Studium der Sulphate bot ausserdem noch ein besonderes Interesse dar, da mich dasselbe zur Bestätigung oder Entkräftung der Schlüsse Graham's, Hinsichts dessen, was er salinisches Wasser nennt, führen musste.

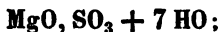
Dieser Chemiker hat bekanntlich bemerkt, 1) dass in den Sulphaten des Zinks, der Magnesia, des Eisens, des Mangans, des Kupfers, des Nickels und des Kobalts das eine der Wasseräquivalente nur durch eine viel höhere Temperatur ausgeschieden werden kann, als zur Entfernung der übrigen nöthig ist. 2) Dass diess Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent eines andern Salzes vertreten werden kann, so dass das gebildete Doppelsalz ein Aequivalent Wasser weniger enthält, als wenn jedes der beiden einfachen Sulphate sein gesamtes Krystallwasser in das aus ihrer Verbindung hervorgegangene Aequivalent des Doppelsalzes eingeführt hätte.

Da die von mir erhaltenen Resultate die Ansichten des berühmten englischen Chemikers nicht bestätigen, so glaube ich die Resultate der von mir gemachten Analysen sämmtlich mittheilen zu müssen.

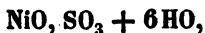
Die Analyse führte mich für das Zinksulphat, welches unter 15° krystallisirt war, zu der allgemein angenommenen Formel:



für das Magnesiasulphat zu der Formel:

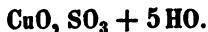


für das Nickelsulphat fand ich:



eine Formel, welche um ein Aequivalent Wasser von der von Mitscherlich gegebenen abweicht;

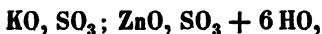
für das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Kupfersulphat:



Graham hatte angegeben, dass das eine Wasseräquivalent nur durch eine Temperatur über 204 Centigrade aus diesen Ver-

bindungen abgeschieden werden könne, indessen konnte ich ihnen ihr gesamtes Wasser bei  $110^{\circ}$  ungefähr in einem trocknen, hinlänglich lange erhaltenen Luftstrome entziehen; dieser Luftstrom dauerte öfter 15 bis 18 Stunden, ohne Unterbrechung.

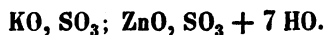
Graham hatte als Zusammensetzung des Doppelsulphats von Zink und Kali gefunden:



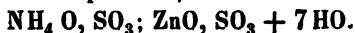
und als Zusammensetzung des Doppelsulphats von Kupfer und Kali:



Ich im Gegentheil habe gefunden, dass die Sulphate von Zink, Nickel und Kupfer, indem sie sich unter sich oder mit alkalischen Sulphaten vereinigen, ihr ganzes Wasser behalten. So gab mir die Analyse als Zusammensetzung des Doppelsalzes von Zink und Kali:



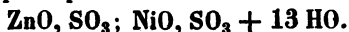
Die Analyse des Sulphats von Zink und Ammoniak:



Die des Doppelsulphats von Zink und Magnesia, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt:



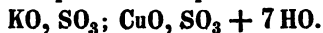
Die des Doppelsulphats von Nickel und Zink:



Die des Doppelsulphats von Nickel und Kali:



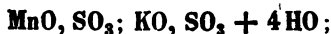
Die des Doppelsulphats von Kupfer und Kali:



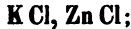
Es ist wahrscheinlich, dass diese Eigenschaft auch bei den Salzen noch bestehe, welche mit verschiedenen Mengen Wasser krystallisiren können, je nach der Temperatur, bei welcher ihre Krystallisation stattfindet; wenigstens habe ich gefunden, dass die Sulphate des Zinks und der Magnesia, welche, wie bekannt, bei einer Temperatur von  $30 - 40^{\circ}$  mit 5 Aequivalenten Wasser krystallisiren, sich bei dieser Temperatur mit diesen 5 Aequivalenten Wasser unter einander vereinigen und das Salz geben:



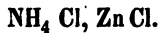
Endlich habe ich als Formel des Doppelsulphats des Mangans und Kali's gefunden:



als die Formel des Doppelchlorürs von Kalium und Zink:



als Formel des Doppelchlorürs von Ammonium und Zink:



Es können demnach die Chlorüre des Kaliums und Ammoniums bei ihrer Vereinigung mit Zinkchlorür wasserfreie Doppelsalze bilden.

Diese Analysen sind noch nicht zahlreich genug, um mit Sicherheit das Verbindungsgesetz der Doppelsalze aus ihnen abzuleiten, wenn schon sie dasselbe schlagend nachzuweisen scheinen; es scheint mir jedoch, dass hier ein neuer Weg für die Forschung geöffnet sei, welche einiges Licht auf die Theorien werfen könnte, welche die Chemiker jetzt als geltend annehmen; aus diesem Grunde veröffentlichte ich meine Arbeit.

---

## LXXVI.

### Entdeckung einer natürlichen, nicht vulcanischen Puzzolane im Departement der Ardennen.

Von

**Vicat.**

(*Compt. rend. T. XXII. p. 256.*)

Sauvage, Bergwerks-Ingenieur, hat im 5. Hefte des XVIII. Bandes der *Annales des mines* das Vorkommen, die Lagerung und die Zusammensetzung eines Gesteines bekannt gemacht, welches im Departement der Ardennen unter dem Namen *Gaize* oder *totdes Gestein* bekannt ist.

Dieses Gestein findet sich am Grunde der Kreideformation und bedeckt die Thone des Gault; seine Mächtigkeit beträgt ungefähr 100 Metres im Süden des Departements. Es ist von blassgrauer, etwas grünlicher Farbe, sehr zerklüftet und kann deshalb zu Bauwerken, welche dem Wechsel der Witterung ausgesetzt sind, nicht angewandt werden; überdiess ist es sehr weich. Nach Sauvage ist es folgendermaassen zusammengesetzt:

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| Feiner Quarzsand                      | 17,00 |
| grüner, sehr feiner Sand<br>(Chlorit) | 12,00 |
| Thon                                  | 7,00  |
| gallertartige Kieselsäure             | 56,00 |
| Wasser                                | 8,00  |

---

Summa 100,00.

Die grosse Menge gallertartige Kieselsäure, welche diess Gestein enthält, liess mich annehmen, dass es, in ein feines Pulver verwandelt, mit fettem Kalk als eine Puzzolane sich vereinigen würde. Ich konnte diese Annahme an einigen beträchtlichen Stücken bestätigen, welche der Ober-Ingenieur der Ardennen, Lemoyné, mir mittheilte, und in der That verhält sich das Pulver der *Gaize* wie eine wahre natürliche Puzzolane, welche an manchen Orten um so wichtigere Dienste leisten kann, als man sie zu einem sehr niedrigen Preise erhalten kann. Noch mehr, wenn die Sandlager, welche aus der Verwitterung dieser *Gaize* entstehen und sich an der ganzen Länge des steilen Abhanges hinziehen, welchen diess Gestein im Arrondissement *de Vouziers* bildet, nicht durch Regenwässer einen Theil der gallertartigen Kieselsäure verloren haben, so müssen dieselben unmittelbar als Puzzolane angewandt werden können.

In einem sehr entscheidenden Versuche mengte ich 100 Gewichtstheile Gaizepulver mit 20 Gewichtstheilen gebranntem, zuvor gelöschtem Kalk und der entsprechenden Wassermenge zur Consistenz eines guten Mörtels; die Anwendung des Gemenges, welches unmittelbar unter Wasser gebracht wurde, erfolgte während 7 Tagen, und die Vereinigung der Mischung war nach 50 Tagen, der gewöhnlichen Zeit, welche alle gebräuchlichen Puzzolane erfordern, erfolgt.

Die *Gaize* giebt demnach das erste Beispiel einer natürlichen Puzzolane von nicht vulcanischem Ursprunge, denn der thonige Sand, welcher unter dem Namen *Arenes* bekannt ist, und das zersetzte Gestein in der niederen Bretagne, welches uneigentlich *Grauwacke* genannt wird, zeigen im natürlichen, ungebrannten Zustande nicht die Eigenschaft der Puzzolane, welche ihre erfolgreiche Anwendung ohne Vermittelung eines hydraulischen Kalkes zuliesse.

---

## LXXVII.

### Notiz über den Diaspor.

Von

**A. Damour.**

(*Ann. de Chimie et de Physique*, III. Série; Mars 1846.)

Damour hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass der Diaspor, welcher nach den Versuchen von Dufresnoy, Hess u. A. in Schwefelsäure unlöslich ist, sich nach dem Austreiben des Wassers durch Glühen in Schwefelsäure auflöst. Er versuchte dieses Verhalten zur Analyse dieses Minerals zu benutzen. Der geglühte Rückstand des Diaspors hinterliess bei einem 5mal wiederholten Kochen eine geringe Menge eines unlöslichen, thonerdehaltigen Rückstandes. Es gaben nämlich:

0,493 Diaspor:  
 0,0735 Wasser und  
 0,3940 Thonerde,  
 0,0290 Rückstand.

Wenn man annimmt, dass der grössere Theil des Rückstandes Thonerde war, so ist das Verhältniss des Sauerstoffes genau = 1:3, so wie dieses von Dufresnoy und Hess durch die Formel  $Al_2 O_3, HO$  ausgedrückt ist.

## LXXVIII.

### Notiz über ein krystallisirtes Blei-Sulpharseniat, ein neues Mineral.

Von

**Damour.**

(*Comptes rendus*, Tom. XX. p. 1121.)

Diese neue Species kommt vom St. Gotthard; dieselbe ist in trapezoëdrischen, sehr deutlichen Krystallen durch den Dolomit vertheilt und mit Realgar und Fahlerz begleitet. Seine Form und sein metallischer Glanz sind Ursache gewesen, dass es bis jetzt beständig mit dem letztern Mineral verwechselt wurde. Es unterscheidet sich indessen von dem letztern durch einen sehr leb-

haften Harzglanz und durch sein Pulver, welches von Rothbraun in Rothübergelt. Es ist spröde und sehr zerreiblich, kann daher leicht in Pulver verwandelt werden. Seine specifische Schwere ist gleich 5,549.

Auf der Kohle erhitzt, schmilzt das Mineral sehr schnell und entwickelt zuerst einen schwefligen, darauf einen arsenikalischen Geruch; zu Ende bleibt ein ausplattbares Bleikügelchen, welches von einem gelben Anfluge umgeben ist, zurück.

In einer verschlossenen Röhre erwärmt, giebt es ein Sublimat von Realgar, welches unmittelbar in Form kleiner durchsichtiger Tröpfchen erscheint.

Als Zusammensetzung des Minerals fand Damour:

|          | Verhältniss. |      |    |
|----------|--------------|------|----|
| Schwefel | 22,18        | 1100 | 5  |
| Arsenik  | 20,73        | 440  | 2  |
| Blei     | 57,09        | 440  | 2. |

Diese Elemente führen zu der Formel:  $2 \text{Pb} + \text{As}$ .

## LXXIX.

### Notiz über das Verfahren Levol's, Zinn von Antimon zu trennen.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série, Tom. IX. Févr. 1846.*)

Elsner hatte das Bd. XXXV. S. 179 dieses Journals angegebene Verfahren Levol's geprüft und darüber Bd. XXXV. S. 313 bemerkt, dass die Trennung nicht genau sei. In Bezug auf diese Versuche glaubt Hr. Levol, dass es wesentlich dabei sei, das Zinkchlorid, welches durch Fällen des Antimons und des Zinns mittelst Zink entstanden ist, nicht auszuwaschen. Er erinnert an das Verfahren Chaudet's, in welchem eine nicht zu geringe Beimengung von Zinnchlorid die Einwirkung der Salzsäure auf das Antimon verhütet; die Rolle des Zinnchlorids spielt bei seinem Verfahren das beigemengte Zinkchlorid, und er macht darauf aufmerksam, dass diese Chloride vielleicht mit der Salzsäure salzsaure Chloride bilden und dass dadurch die Einwirkung der in gewissem

Maasse gebundenen Säure auf das Antimon verhütet werde. Wenn man das Zinkchlorid nicht auswäscht, so hält er seine Trennungsmethode dieser beiden Metalle für vortheilhaft.

## LXXX.

## Ueber die Anwendung des Thonerdeoxalats bei der Fabrication des Rohr- und Rübenzuckers.

Von

**Mialhe.**

(Compt. rend. Tom. XXII. p. 301.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Verdauung und Assimilation der Kohlen-Wasserstoff-Substanzen aus der Familie des Holzfaserstoffes (*matières lignoides*) konnte ich oft die energische Einwirkung bemerken, welche die freien oder kohlen-sauren Alkalien auf den Traubenzucker, so wie auf den Rohr- und Rübenzucker ausüben, wenn derselbe durch Säuren, ja selbst durch einfache Einwirkung der Wärme verändert ist; eine Reaction, auf welche Péligot speciell die Aufmerksamkeit der Chemiker und Fabricanten geleitet hat. Meine Bemerkungen haben mich zu einer nähern Betrachtung der bedeutenden Nachtheile geführt, welche nothwendig aus der Anwendung von Kalkmilch bei der Läuterung des Rohr- und Rübenzuckers entstehen müssen.

Alle Anstrengungen der Fabricanten müssen (Dumas, *traité de chimie appliquée aux arts*, Tom. VI. p. 176) darauf gerichtet sein, die Läuterung zu verbessern; indem man, so weit irgend möglich, die Anwendung der Schwefelsäure vermeidet, welche den krystallisirbaren Zucker zerstört, so wie selbst die Anwendung des Kalkes, welcher den secundären Producten stets einen urinösen Geschmack ertheilt und ihnen einen Theil ihres Werthes entzieht.

Wie soll man aber die Anwendung des Kalkes beim Läutern umgehen? Kann man ihn entbehrlich machen? Ich glaube nicht. Wie kann man demnach verfahren? Die erste Bedingung ist, dass man den Kalk nach der Läuterung mit Hülfe irgend eines chemischen Agens wegschaffe, wenn dasselbe nur selbst ohne Einwirkung auf den Zucker ist. Die thierische Kohle erfüllt



diese Bedingung, aber unvollständig. Die Anwendung des Thonerdeoxalats, welches ich zu diesem Zwecke vorschlage, sei es zu theilweisem oder gänzlichem Ersatz der Kohle, löst diese Aufgabe auf zufriedenstellende Weise.

Es wird, zum richtigen Verständniss der Theorie der Reaction des Thonerdeoxalats nicht überflüssig sein, wenn ich daran erinere, dass 1) der Rohr- und Rübenzucker, in Kalkwasser gelöst und bis zur Trockne abgedampft, sich während der Verdampfung nicht färben; 2) dass der Trauben- und Rohrzucker, wenn sie die Einwirkung der Säuren oder einer höheren Temperatur erfahren haben, beide unter denselben Verhältnissen eine sehr merkliche bräunlich-rothe Färbung annehmen.

Es folgt aus diesen Thatsachen, dass, so oft der Rohr- oder Rübenzucker bei Gegenwart des Kalkes Traubenzucker oder modificirten Rohrzucker enthält, das Product der Abdampfung nothwendig gefärbt sein muss, gerade wie es die tägliche Erfahrung der Praxis bestätigt.

Setzt man aber der kalkhaltigen Zuckerlösung eine angemessene Menge gewässertes Thonerdeoxalat zu, so wird der Kalk sofort als Oxalat gefällt, die freigewordene Thonerde präcipitirt sich ebenfalls, und in Verbindung mit ihr fällt aller Farbstoff nieder, welchen die Lösung enthielt; ein doppelter Vortheil, nach welchem man den Werth des Verfahrens für die Praxis beurtheilen kann.

---

## LXXXI.

### Neues Verfahren in der Lohgerberei.

Von

**Turnbull.**

(*Compt. rend. T. XXII. p. 75.*)

Mit Recht darf man sich wundern, dass die Kunst des Lohgerbers nicht, wie die andern Branchen der Industrie, die Wirkung der neuern Fortschritte der chemischen Wissenschaften erfahren hat. In der That ist bei den gegenwärtigen Verfahrensarten die Lohgerberei eine langsame und kostbare Arbeit. Zwar sind mehrere Mittel vorgeschlagen, um eine Zeitersparniss zu errei-

chen, aber diess Resultat konnte nur auf Kosten der Güte des Leders erreicht werden.

Die Lohgerberei bezweckt die Umwandlung der Haut in Leimtannat. Der chemischen Verbindung der Gerbsäure und der Haut, so gross auch die Verwandtschaft beider ist, tritt nun aber ein chemisches Hinderniss entgegen; diess ist der Kalk, welcher zum Enthaaren der Felle angewandt wird. Der Kalk verändert durch seine ätzenden Eigenschaften das Gewebe der Haut; er verbindet sich mit derselben und vermindert durch sein Bestreben, sich mit Gerbsäure zu verbinden, die Einwirkung der letztern auf die Haut während des Gerbeprocesses sehr bedeutend.

Der Zucker besitzt die Eigenschaft, Kalk aufzulösen, eben so wie der Holzgeist. Ich benutze denselben zu Entfernung des von den Häuten aufgenommenen Kalkes, indem ich dieselben, ehe ich sie dem Gerbeprocess unterwerfe, in einer concentrirten Zuckerlösung einweiche. Diese vom Kalk befreiten Häute kommen in die Gerbsäurelösung, welche ich durch Endosmose und Exosmose durch das Gewebe der Haut hindurch wirken lasse. Um die Erzeugung der Gallussäure zu verhindern, welche Leim auflöst und die Qualität des Leders ändert, genügt es, den Zutritt der atmosphärischen Luft von dem Lohbade abzuhalten.

Die durch dieses Verfahren erhaltenen Ersparnisse sind ausserordentlich, wie diess folgende Angaben darthun werden.

Bei dem gegenwärtigen Zustande der Lohgerberei geben 100 Pfund frische Haut nur 45 bis 50 Pfund gegerbtes Leder und erfordern dazu 300 Pfund Eichenrinde und eine Zeitdauer von 18 Monaten. Nach meiner Methode genügen 14 Tage. Ich wende für dasselbe Gewicht an Häuten nur 100 Pfund Eichenrinde an und erhalte nach der Operation 60 Pfund gegerbtes Leder. Während daher der Gerber nach der alten Methode eine Haut zubereitet, lassen sich nach der meinen neun und dreissig fertig machen.

Die Gerberei der Kalbfelle erfordert nach der bisherigen Methode fünf bis sechs Monate, mir sind zwei bis vier Tage für dieselbe Operation genug.

Selbst wenn man sich nur des ersten Theils meines Verfahrens bedienen will, also nur die concentrirte Zuckerlösung zum Entfernen des Kalkes anwendet, ohne zum Gerben die Endosmose anzuwenden, so wird doch für Kalbfelle die Zeit von sechs Monaten auf zehn Tage zurückgebracht.

Die Vortheile des von mir vorgelegten Gerbeverfahrens sind folgende:

I. Das Gewicht des fertigen Leders wird um ein Fünftheil vermehrt; die Qualität des Leders verbessert sich, da die nachtheilige Einwirkung des Kalkes auf die Faser aufgehoben wird.

II. Ausserordentliche Ersparniss an Zeit und beträchtliche Verminderung der Kosten.

## LXXXII.

### Analyse der grauen Feldschnecke (*Limax agrestis*).

Von

**Henri Braconnot.**

(*Ann. de Chim. et de Phys.* III. Série, Mars 1846.)

(Auszug.)

Der Verfasser stellte eine Untersuchung über die gemeine graue Feldschnecke an, um einerseits damit eine Lücke in unserer Kenntniss des Thierreichs auszufüllen, indem die chemischen Untersuchungen sich bisher noch nicht auf die Klasse der Mollusken erstreckt haben, und hoffte andererseits durch Prüfung der Eigenthümlichkeiten dieser Geschöpfe Mittel zu finden, um ihre grosse und schädliche Vermehrung verhindern zu können. Folgendes enthält die Ergebnisse dieser Untersuchung.

#### 1. Die schleimige Materie der Schnecken.

Die Absonderung des Schleimes der Schnecken kann durch sehr vielfache und verschiedene Irritationen des Thieres beschleunigt werden. Die zur Untersuchung dienenden Quantitäten wurden durch Schütteln der Thiere mit Wasser von 40 — 50°, bis dieselben getödtet waren, gewonnen.

Noch bequemer kann man sich diese Materie verschaffen, wenn man die Thiere mit Kalkwasser oder einem durch eine geringe Menge eines Alkali's schwach alkalisch gemachten Wasser schüttelt.

Ist diese Materie in nicht zu viel Wasser aufgelöst, so hat sie das Ansehen einer farblosen zitternden Gallerte. In mehr Wasser gelöst, lässt sie sich zwischen den Fingern zu Fäden ausziehen.

Die durch reines warmes Wasser ausgezogene Materie bläut das geröthete Lakmuspapier in Folge eines Gehaltes an Kali, welches stets auf der Oberfläche des Thieres ausgesondert wird und eine nothwendige Bedingung der Schleimabsonderung zu sein scheint. Diese schleimige Materie geht, wenn man verdünntere Lösungen anwendet, mit durch ein Filter und liefert eine schleimige, durch Gerbsäure und Säuren fällbare Flüssigkeit. Auch Metallsalze fällen diese Flüssigkeit. Hat man diesen Schleim bei einer gelinden Temperatur getrocknet, so schwillt er in Wasser auf, lässt sich zwischen den Fingern zu Fäden ziehen und nimmt seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an. Durch Trocknen beim Siedepuncte des Wassers wird diese Substanz verändert, wiewohl der Schleim, wenn man ihn im Wasser zum Sieden bringt, nichts an seiner Durchsichtigkeit verliert. Die trockne Substanz verbrennt mit Flamme und hinterlässt eine bedeutende Quantität Asche, welche aus kohlen-saurem Kalk, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und phosphorsaurem Kalk besteht. Bei der trocknen Destillation erhält man kohlen-saures Ammoniak und empyreumatische Producte. In dem Zustande, in welchem die Substanz von den Thieren ausgesondert wird, ist sie in schwach alkalischem Wasser leicht löslich und wird daraus durch Säuren gefällt. Lässt man die Flüssigkeit aber mehrere Tage stehen, so verliert sie ihre schleimige Natur und Säuren fallen daraus nur geringe Flocken. Dieselbe Veränderung erleidet die Materie ohne Behandlung mit Alkali, wird dann wie Eiweiss durch siedendes Wasser coagulirt, was die frische Substanz nicht thut.

Kalkwasser löst den Schleim der Thiere zu einer consistenten, eiweissartigen Flüssigkeit auf, in welcher derselbe scheinbar nicht verändert ist; allein es lässt sich diese Flüssigkeit nicht mehr filtriren. Metallsalze werden durch diese Lösung gefällt, Kupfersalze und Quecksilbersublimat z. B. ganz vollständig, so dass dieser Schleim als Gegengift dienen kann.

Die Schnecken selbst, welche in dem alkalischen Wasser gelegen haben, werden, wenn man sie nachher in reines Wasser legt, zuerst durchsichtig, indem sie beträchtlich an Volumen zunehmen, und nach längerer Zeit lösen sie sich zu einer durchsichtigen Gallerte auf, so dass es scheint, als bedürfe es nur Spuren eines Alkali's, um den ganzen Körper in einen Schleim aufzulösen.

Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man die Schnecken, nachdem man sie zuvor in ein alkalisches Wasser getaucht hat, mit

Wasser kocht. Sie lösen sich ebenfalls zu einer klaren, farblosen Gallerte auf, während das Thier beim Kochen in reinem Wasser zusammenschrumpft und der Einwirkung des siedenden Wassers widersteht.

Der Verfasser hält den Schleim für ein dem Mucus ähnliches und den Mollusken eigenthümliches Gebilde.

## 2. *Limacin.*

Wenn man die Schnecke mit Wasser kocht und abdampft, so erhält man eine extractförmige Masse, welche aus dem vorhin abgehandelten Mucus und aus Limacin besteht. Um diese beiden Körper zu trennen, bringt man den Rückstand in heisses Wasser und filtrirt mittelst eines bei 100° erhaltenen Filters. Die durchlaufende Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und lässt eine weisse, undurchsichtige Materie fallen, welche nach dem Trocknen wenig Cohärenz hat und sich wie eine Erde zu Pulver reiben lässt. Im wasserhaltenden Zustande ist dieser Körper bis zu einem gewissen Grade auch in kaltem Wasser löslich. Das Limacin wird von Gerbsäure, Metallsalzen, Quecksilbersublimat, essigsauerm Bleioxyd u. s. w. gefällt. Es ist neutral, löst sich äusserst leicht in einem alkalischen Wasser. Eine geringe Menge einer Säure bewirkt darin einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure löst.

Durch conc. Salzsäure wird diese Substanz nicht wie das Eiweiss blau gefärbt. Dampft man die Salzsäure ab, so erscheint das Limacin wieder mit seinen früheren Eigenschaften. Das Limacin ist in Weingeist löslich; bei der trocknen Destillation liefert es Ammoniak.

Bei Behandlung der Schnecken mit kochendem Weingeist wurde Limacin erhalten, es erscheint nach der ersten Behandlung noch mit einer geringen Menge des Schleims gemengt. Ausserdem enthielt der Auszug das Kalisalz einer organischen Säure, es war aber zu wenig, um näher untersucht werden zu können.

Der Rückstand, welchen der Weingeist nicht löste, scheidet mit demjenigen Stoffe, welcher sich freiwillig aus dem Schleime oder aus der Lösung dieses letzteren in Alkalien mit der Zeit bildet, Aehnlichkeit zu haben.

Durch Aether wurde aus dieser Schnecke ein grünes, flüssiges Fett erhalten, welches durch Abkühlung erstarrte und sich vorseifen liess.

Die Knöchelchen, welche in den vordern, am meisten hervorspringenden Körpertheilen der Schnecken sich finden, bestehen wie die Muschelschalen aus kohlensaurem Kalk. Man kann sie durch Behandeln der Schnecken mit alkalischem Wasser gewinnen, sie bleiben nach Auflösung der Thiere zurück.

Ausserdem untersuchte der Verfasser noch die Asche dieses Thieres; die Bestandtheile sind in nachfolgender Zusammenstellung mit aufgenommen. 100 Theile des Thieres enthalten:

|   |                |
|---|----------------|
| Wasser  | 84,60          |
| eigenthümlichen Mucus                               | 8,33           |
| in Wasser lösliche, in Weingeist unlösliche Materie | 1,18           |
| Limacin   | nicht bestimmt |
| in Wasser und Weingeist lösliche Materie            | 0,77           |
| grünes, flüssiges Oel                               | 0,15           |
| Kalisalz einer organischen Säure                    | nicht bestimmt |
| kohlensaures Kali                                   | 0,02           |
| Chlorkalium und Chlornatrium                        | 0,18           |
| schwefelsaures Kali                                 | 0,11           |
| kohlensauren Kalk                                   | 2,64           |
| phosphorsauren Kalk                                 | 0,67           |
| Magnesia  | 0,23           |
| phosphorsaures Eisen                                | 0,05           |
| Manganoxyd  | 0,01           |
| Kieselerde  | 0,01           |
|   | <hr/>          |
|   | 98,95.         |

Aus der merkwürdigen Auflöslichkeit der Thiere in alkalischem Wasser und dem grossen Reiz, welchen Alkalien auf dieselben ausüben, erklärt sich die äusserst tödtliche Wirkung der verdünntesten Lösungen von Alkalien. Setzt man zu einem Litre Regenwasser einen Tropfen Ammoniak, so sterben die Thiere darin, während sie aus einem Gefässe mit reinem Regenwasser herauskriechen. Der Verfasser empfiehlt daher, wohlfeile Laugenabfälle mit gelöschtem Kalk zu mengen und als Vertilgungsmittel dieser Thiere anzuwenden.

## LXXXIII.

## Einwirkung der Salpetersäure auf Choloïdinsäure und Cholesterin.

Ueber diesen Gegenstand ist von J. Redtenbacher eine ausführliche Untersuchung angestellt worden (Ann. d. Chemie und Pharm. 1846. 2.).

### *Choloïdinsäure.*

Die Choloïdinsäure, welche der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen wurde, war nach der Methode von Demarcay dargestellt und mithin, wie die Versuche von Theyer und Schlosser gelehrt haben, mit Dyslysin gemengt. Da sich dieses nur durch 4 At. Wasser von der Choloïdinsäure unterscheidet, so wurde unter Voraussetzung, dass dieses dieselben Producte liefern würde, das Gemenge beider Körper angewandt. Vorläufige Versuche zeigten, dass verdünnte Salpetersäure nur langsamer einwirkte als concentrirte, im Uebrigen aber dieselben Producte lieferte. Aus diesem Grunde wurde stets conc. Salpetersäure angewandt und die Operation so geleitet, dass sogleich die Endresultate einer vollständigen Einwirkung der Salpetersäure erreicht werden sollten.

Eine Quantität Choloïdinsäure wurde mit dem 4- bis 5fachen Volumen Salpetersäure übergossen, und sobald die erste stürmische Entwicklung von salpetriger Säure vorüber war und die Masse nicht mehr aufstieg, wurde die ganze Masse, welche die Choloïdinsäure in ein gelbes Harz verwandelt enthielt, welches zum Theil in der Flüssigkeit gelöst war, in eine Retorte gebracht und die Salpetersäure bis auf ein Fünftel abdestillirt. Entwickelten sich gegen das Ende hin noch viele braune Dämpfe, so wurde das Destillat nochmals zurückgegossen und auch wohl noch einmal Salpetersäure hinzugefügt, und wenn sich keine Einwirkung mehr zeigte, wurde das Destillat mit seinem doppelten Volumen Wasser vermischt und nochmals über den Rückstand abgezogen; es bleibt in der Retorte eine weissegelbliche, weiche, dickliche, in Wasser zum Theil lösliche Masse, welche krystallinisch und stark sauer ist. Auf diese Weise hat man alle flüchtigen Producte von diesem Rückstande getrennt.

Das Destillat, die Summe aller flüchtigen Producte, sondert sich in drei Schichten ab. Es schwimmt eine ölähnliche Schicht auf derselben und eine schwerere sinkt zu Boden, die mittlere, sal-

petersaure Schicht enthält die auflösbaren Producte und zum Theil die Bestandtheile der beiden vorigen Schichten. Dieses ganze Product enthält 1) Essigsäure, 2) fette Säuren aus der Reihe der Buttersäuren ( $C : H = 1$ ), 3) eine neue Nitrosäure: Nitrocholsäure, und 4) ein indifferentes Oel: Cholacrol.

Der Rückstand in der Retorte enthält Oxalsäure, Cholesterinsäure, Choloidansäure, einen Rückhalt von Salpetersäure und eine harzige Masse, welche noch nicht vollständig verwandelte Choloidinsäure ist, vielleicht noch einen Körper.

Um diese Körper zu trennen, wurde die Flüssigkeit von dem schweren Oele abgossen; sie enthält aber einen Theil desselben in Auflösung, welcher bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyd davon abdestillirt werden kann.

Die abgessene Flüssigkeit sättigt man nicht ganz vollständig mit Kali oder Natron und destillirt die flüchtigen Producte ab. Dieses Destillat enthält eine grössere Menge des flüchtigen Körpers, es riecht nach Essig und nach Käse. Man hebt die fette Schicht mit einer Pipette ab und gewinnt noch aus der Flüssigkeit einen Theil derselben durch Schütteln mit Aether.

Der Aetherauszug enthält Essigsäure. Zu ihrer Bestimmung wurde Silbersalz dargestellt und analysirt. In unreinem Zustande war das erhaltene Silbersalz von einem andern Ansehen als das reine essigsäure Silberoxyd; durch Reinigung wurden letzterem ganz gleiche Krystalle erhalten; die Analyse lässt endlich keinen Zweifel übrig.

Die abgehobene Schicht des aufschwimmenden fetten Körpers hatte alle Eigenschaften der fetten, flüchtigen Buttersäuren. Da aber noch keine Trennung derselben weiter bekannt ist, so musste die der Barytsalze vorgenommen werden, welche bei den geringen Mengen von Material die vorliegenden Fragen nicht vollständig entscheiden liess.

Eine Analyse der fetten Säuren gab indessen das Verhältniss  $C : H = 1$ , welches allen jenen Säuren und mithin auch einem Gemenge derselben gemein ist. Durch Darstellung der Barytsalze konnte ein Salz von den Eigenschaften und dem Atomgewicht des caprinsauren Baryts, ein zweites mit den Eigenschaften und dem Atomgewicht des caprylsauren Baryts erhalten werden; bei einem dritten Salze konnte nicht mit völliger Sicherheit entschieden werden, ob die Säure Buttersäure oder Valeriansäure war.



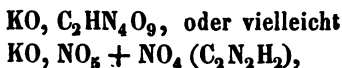
Das *schwere Oel* wurde mit Wasser abgewaschen, worin es sehr schwer löslich ist. Es erscheint dann wasserhell, riecht äusserst stechend und betäubend, reizt zu Thränen und erregt Kopfschmerz. Es löst sich in Weingeist und löst Fette auf.

Alkalien zerlegen dieses Oel in zwei Körper, ein indifferentes Oel und eine Säure, welche damit krystallisirbare Salze bildet. Diese Säure nennt der Verfasser *Nitrocholsäure*. Es wurde, um dieselbe näher zu untersuchen, das Kalisalz derselben dargestellt. Die gelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Kali entsteht und, wenn sie concentrirt ist, sogleich citronengelbes Salz fallen lässt, giesst man von dem Oele (Cholacrol) ab und verdampft sie am besten über Schwefelsäure in der Leere, weil sie selbst bei gelindem Erwärmen zersetzt wird. Die Mutterlauge enthält Salpeter, riecht nach Butter, entwickelt bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure braune Dämpfe von salpetriger Säure und Blausäuregeruch.

Das nitrocholsaure Kali riecht eigenthümlich schwach betäubend, die Krystalle zerspringen beim Trocknen in kleine Theile, bei 100° C. verpuffen sie; auch unter der Glocke der Luftpumpe zerspringen sie. Das nitrocholsaure Kali zersetzt sich äusserst leicht; beim Kochen seiner Auflösung erhält man Salpeter; zerlegt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die oben genannten Producte der Mutterlauge: Salpetersäure, salpetrige Säure, Blausäure und ein fettes Oel. Metall-Lösungen geben mit der Lösung des Salzes keine Niederschläge.

Die Darstellung des Salzes misslingt zuweilen, und es traten mitunter ganz andere Erscheinungen ein.

Das nitrocholsaure Kali liess sich auf keine Weise unverändert trocknen, es wurden die Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet und mit Kupferoxyd und phosphorsaurem Kupferoxyd verbrannt. Die Analysen hatten besondere Schwierigkeiten; folgende Formel erscheint unter den berücksichtigten Umständen bei Vergleichung mit dem gefundenen Resultate wahrscheinlich:



welche letztere Salpetersäure, Blausäure und salpetrige Säure sichtbar macht. Die Resultate sind:

|                | Ber.         | Gef.          |
|----------------|--------------|---------------|
| C <sub>2</sub> | 6,42         | 7,91          |
| H              | 0,53         | 0,59          |
| N <sub>4</sub> | 29,98        | 29,98         |
| O <sub>9</sub> | 38,19        | —             |
| KO             | 24,17        | 24,78         |
|                | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Das bei dieser Behandlungsweise erhaltene und von der Lösung des nitrocholsauren Kali's getrennte Oel ist nach gehörigem Auswaschen indifferent, riecht stechend, betäubend, zimmtartig, es zerlegt sich bei 100° und entwickelt dabei salpetrige Säure, manchmal verbrennt es dabei in seinen eigenen Elementen.

Zur Analyse wurde es über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und mit der Pipette abgehoben.

Die Vergleichung der berechneten Formel mit den gefundenen Resultaten ist folgende:

|                 | Ber.         | Gef.          |
|-----------------|--------------|---------------|
| C <sub>8</sub>  | 26,12        | 26,15         |
| H <sub>6</sub>  | 2,69         | 2,81          |
| N <sub>2</sub>  | 15,24        | 15,28         |
| O <sub>13</sub> | 55,95        | 55,76         |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Der Rückstand, welcher in der Retorte bleibt, auf welchen Salpetersäure nicht weiter einwirkt, trennt sich beim Erkalten der Flüssigkeit in zwei Schichten. Oben schwimmt ein Schaum von weichen Krystallen, welche der Verfasser *Choloïdinsäure* nennt; die untere Schicht ist gelbbraun, sehr sauer und schmeckt bitter.

Die Choloïdinsäure trennt man mechanisch und reinigt sie durch Krystallisation aus heissem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist. Sie ist in reinem Zustande blendend weiss. Sie ist das Endresultat der Einwirkung der Salpetersäure auf Choloïdinsäure, es bildet sich zuerst eine weichharzige Masse und diese geht dann bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure in Choloïdinsäure über.

Die Choloïdinsäure krystallisirt aus kochendem Wasser in haarfeinen, atlasglänzenden Prismen, in Weingeist ist sie leicht löslich, die aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle sind körnig und unan-

sehnlich. Sie löst sich in warmer Salzsäure und Salpetersäure ohne Veränderung auf. Bei 100° verliert sie nichts an Gewicht, sie schmilzt bei höherer Temperatur und entwickelt einen kratzenden Dampf; sie hinterlässt dabei Kohle und verbrennt mit russender Flamme. Alle ihre Salze sind schwer löslich oder unlöslich. Sie ist eine so schwache Säure, dass ihre Salze sich schon durch blosses Waschen mit Wasser zersetzen; die Säure bleibt im Salze unverändert, sie kann daraus durch andere Säuren mit allen ihren Eigenschaften wieder abgeschieden werden. Versuche, das Atomgewicht zu bestimmen, blieben daher ohne befriedigende Resultate. Die Analyse gab folgendes Resultat:

|                 | Ber.         | Gef. in No. IV der mitgetheilten Analysen. |
|-----------------|--------------|--|
| C <sub>16</sub> | 58,82        | 58,57                                      |
| H <sub>12</sub> | 7,26         | 7,58                                       |
| O <sub>7</sub>  | 33,92        | 33,85                                      |
|                 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00.                              |

Die Mutterlauge von dieser Säure enthält nun noch 2 — 3 Körper, es findet sich darin Oxalsäure, zum Theil noch in einem intermediären Zustande der Umwandlung durch Salpetersäure begriffene Choloïdinsäure; das Hauptproduct ist Cholesterinsäure.

Um diese letztere zu erhalten, fällt man die Mutterlauge mit salpetersaurem Silberoxyd, aus dem reichlichen Niederschlag löst man durch Kochen cholesterinsaures Silberoxyd auf, welches aus der filtrirten Flüssigkeit sich in krystallinischen Krusten ausscheidet. Diese löst man von Neuem, zerlegt sie mit Schwefelwasserstoff und dampft ab.

Die Säure krystallisirt auf diesem Wege nicht, sie erscheint als eine lichtgelbe, dem Kirschgummi ähnliche Masse, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Säuren. Sie schmeckt sauer und bitter. Beim Erhitzen verhält sie sich fast wie die Choloïdinsäure, eben so in ihren Reactionen. Das Silbersalz dieser Säure hatte folgende Zusammensetzung:

|                | Ber.         | Gef.          |
|----------------|--------------|---------------|
| C <sub>8</sub> | 24,19        | 23,70         |
| H <sub>4</sub> | 2,00         | 2,23          |
| O <sub>4</sub> | 15,94        | 15,82         |
| AgO            | 57,87        | 58,25         |
|                | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Diese Formel stimmt mit der der Pyrogallussäure (Campbell) überein, aber diese Säure hat ganz andere Eigenschaften. Die Cholesterinsäure ist das Endresultat der Einwirkung von Salpetersäure auf Choloïdinsäure; sie ist zugleich das Hauptproduct in Bezug auf die Menge, dann folgt Essigsäure, dann Choloïdinsäure; in geringster Menge sind die Nitrokörper in dem Producte enthalten.

### *Cholesterin.*

Das zur Untersuchung angewandte Cholesterin war aus Gallensteinen dargestellt und vielfach gereinigt. Die Reactionen dieses Körpers mit Salpetersäure weichen von denjenigen ab, welche Pelletier und Cavenou für ihr *Acide cholestérique* angegeben haben. Redtenbacher erhielt bei verschiedenen und modificirten Versuchen bei Anwendung mehr oder weniger verdünnter Säure stets dieselben Erscheinungen. Niemals bildete sich ein krystallisirbares Product. Die Reaction fand auf ganz ähnliche Weise wie bei der Choloïdinsäure statt, es entwickelte sich beim Erwärmen mit Salpetersäure salpetrige Säure und das Hauptproduct war wie bei jener Cholesterinsäure. Nebenbei entstehen Essigsäure und geringe Mengen fetter Säuren vom Geruche der Buttersäuren. Die Analyse neben den übrigen Eigenschaften lässt keinen Zweifel, dass diese Säure mit der aus der Choloïdinsäure erhaltenen identisch ist; hierauf bezieht sich der bereits oben dafür angenommene Name.

Redtenbacher macht in seiner Abhandlung darauf aufmerksam, dass die Entstehung der fetten Säuren aus den stickstofffreien Bestandtheilen eine neue Quelle der Fettbildung im Thierorganismus liefert, welche zugleich im Einklange mit Liebig's Theorie der Fettbildung steht. Ferner zeigt er für das Cholesterin, dass dasselbe nicht den Fetten beizuordnen sei, sondern sich vielmehr durch seine Eigenschaften, Reactionen und Zusammensetzung dem Naphtalin oder dem Paraffin nähere.

---

## LXXXIV.

## Schwefelgehalt des Taurins.

Demarçay giebt für die Zusammensetzung des Taurins die Formel  $C_4NH_7O_{10}$ , welche der des sauren oxalsauren Ammoniaks gleich ist. Pelouze und Dumas haben sie bestätigt. Redtenbacher hat indessen einen Schwefelgehalt des Taurins entdeckt, der sich sogleich erkennen lässt, wenn man Taurin auf Platinblech erhitzt, wobei eine Kohle entsteht, aus der sich beim Glühen schweflige Säure entwickelt. Die quantitative Bestimmung gelang mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Natron, in einer Röhre, nach Art der organischen Analyse, Auflösung der geglühten Masse in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, um die Kieselsäure aus dem Glase abzuscheiden, Wiederauflösung in Wasser und Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalz. Im Mittel aus vier Versuchen gab das Taurin 25,7 Proc. Schwefel. Den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff fand Redtenbacher übereinstimmend mit Demarçay's, Pelouze's und Dumas's Bestimmungen. Er berechnet für das Taurin demgemäss die Formel  $C_4NH_7O_6S_2$ . Die Galle selbst muss also ein schwefelhaltiger Körper sein, und die Vorstellungen über die Function der Galle müssen eben dadurch modificirt werden. (Annalen der Chemie und Pharmacie, 1846. 1.)

## LXXXV.

## Kupfergehalt der Galle.

Von mehreren Chemikern ist angegeben worden, dass sich Kupfer sowohl in Gallenconcrementen als in der Galle selbst finde. Freih. v. Gorup-Besanez, Med. Dr., hat diese Angaben geprüft und das Resultat erhalten, dass Kupfer in deutlich nachweisbaren Spuren in der menschlichen Galle, höchst wahrscheinlich auch in der Ochsen- und Hirschgalle enthalten sei. Dunkelbraune, zerreibliche, menschliche Gallenconcretionen gaben beim Verbrennen eine Asche, die zu einer hell-

blauen Masse schmolz; in der Auflösung brachte Schwefelwassertoff einen braunen Niederschlag hervor. In der salzsauren Lösung beschlug sich ein Eisendraht mit Kupfer u. s. w. Als beste Methode zur Auffindung des Kupfers in der Galle ergab sich folgende. Die Asche wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einen Platintiegel gebracht und ein Eisendraht hineingestellt. Durch die Bildung einer einfachen Kette wird hier das Kupfer auf die Fläche des Platintiegels niedergeschlagen, die sich sichtbar überkuppert. (Buchn. Rep. f. d. Pharm. 2. Reihe, XLII. 145.)

---

## LXXXVI.

### Hefe.

Zur Entscheidung der Frage über die Natur der Hefe ist von Lüdersdorff ein sehr interessanter Versuch angestellt worden. Während man einerseits die Hefe als eine in Zersetzung begriffene Substanz betrachtet, welche in Folge ihrer eignen Zersetzung eine Zersetzung des Zuckers veranlasst, wird dieselbe bekanntlich andererseits als ein organisirter Körper angesehen, durch dessen Eingriffe in die Zusammensetzung des Zuckers der letztere in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Das Mikroskop lässt die Hefe in einer Form erscheinen, welche die Meisten bestimmt, dieselbe für organisirt zu halten. Der Verfasser scheint indessen nicht dieser Meinung. „Betrachtet man nun,“ sagt er, „die Hefe als einen organisirten Körper und betrachtet man in Folge dessen, wie man nicht anders kann, die Wirkung derselben auf den Zucker als einen von Organen ausgehenden Eingriff in die Zusammensetzung des letztern, so muss diese Wirkung aufhören, sobald die vorausgesetzten Organe unfähig gemacht werden, ihre Functionen auszuüben, d. h. sobald sie zerstört werden. Dasselbe muss der Fall sein, wenn die Wirkung vom Contact und zwar, so unklar ein solcher Begriff auch ist, von einem lebendigen Contact ausgehen soll.“ Ist dagegen die Hefe nur ein in Zersetzung begriffener Körper, der entweder durch seine eigene Zersetzung oder bloß durch todten Contact die neue

Gruppierung der Elemente des Zuckers bewirkt, so kann die Zertrümmerung eines solchen Körpers auch seine Wirkung auf den Zucker nicht beeinträchtigen.

Hiervon ausgehend, versuchte der Verf. die Hefekügelchen mechanisch zu zerstören, um hierauf ihre Wirkung auf den Zucker zu prüfen. Er zerrieb eine kleine Menge nasse Hefe (höchstens 1 Grm.) auf einer matten Glasplatte mit einem gläsernen Läufer, bis unter dem Mikroskop kein unzerstörtes Hefekügelchen mehr zu entdecken war. Als Gegenversuch wurde eine gleiche Menge Hefe auf einer Glasplatte dünn ausgebreitet und, wie die dem Zerreiben unterworfenene Hefe, von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet, um das Austrocknen zu verhindern. Die zerriebene wie die unzerriebene Hefe, letztere, um die Umstände möglichst gleich zu erhalten, mit etwas fein zerriebenem Glas gemengt, wurden mit zwei Quantitäten in 10 Th. Wasser gelösten Traubenzuckers bei 35° zusammengebracht.

Die mit unzerriebener Hefe gemischte Flüssigkeit fing nach Verlauf einer halben Stunde an zu gähren, die Gährung schritt regelmässig fort, bis nach zwei Tagen der Zucker zersetzt war.

Die zerriebene Hefe entwickelte in ihrer Flüssigkeit während dieser Zeit auch nicht ein einziges Gasbläschen. (Pogg. Ann. d. Phys. 1846. No. 3.)

---

## LXXXVII.

### Reduction der Chromsäure durch Alkoholdunst, Ammoniak u. s. w.

Böttger theilt im 3. Hefte seiner Beiträge zur Physik und Chemie mit, dass wasserfreie krystallisirte Chromsäure durch plötzlich darauf geleitetes wasserfreies Ammoniakgas augenblicklich unter Erglühen reducirt wird, so dass Stickgas und Wasserdampf und als Rückstand schön grünes Chromoxyd entstehen.

Früher hat der Vf. schon angegeben, dass trockene Chromsäure in einer Atmosphäre von Alkoholdunst, so wie von mit Schwefelkohlenstoff gemischtem Alkohol sich unter heftigem Erglühen desoxydirt. Das hierbei entstehende Chromoxyd glüht im Alkoholdampfe fort, so dass man mittelst des dabei gebildeten Oxyds eine Da-

vy'sche Glühlampe construiren kann, indem man auf den Asbestdocht einer Spirituslampe, welcher mit etwas absolutem Alkohol benetzt wurde, wasserfreie Chromsäure bringt. Der Alkohol entzündet sich und das Chromoxyd wird weissglühend. Bläst man jetzt die Lampe aus, so fährt das Oxyd fort zu glühen. Mit Bezug auf die Angabe von Reinsch (Buchn. Rep. f. Pharm. LXXXIX. 353) über das Erglühen des Eisens, Kupfers etc. in Alkoholdunst, bemerkt der Verf., dass nicht sowohl den Metallen als ihren Oxyden die Fähigkeit zugeschrieben werden müsse, im Alkoholdunste fortzuglühen. So glüht z. B. ein Eisendraht nur dann erst auf der Glühlampe fort, wenn er oberflächlich oxydirt worden ist, während ein reiner Eisendraht nicht fortglüht.

## LXXXVIII.

## Atomgewicht des Chroms.

Zufolge der Analyse des essigsäuren Chromoxyduls und des Chromchlorürs, glaubt Pélilot, dass das bisher angenommene Atomgewicht des Chroms = 351,8 auf 325 — 335 erniedrigt werden müsse. Berlin hat demzufolge eine neue Bestimmung des Atomgewichts vorgenommen. Chromsaurer Silberoxyd wurde durch ein Gemenge von Salzsäure und Alkohol reducirt, das Chlorsilber im Kolben ausgewaschen, getrocknet, mit Königswasser behandelt, bis es schneeweiss geworden, und im Kolben geschmolzen und gewogen. Die Lösung des Chromchlorürs wurde nach dem Abdampfen mit überschüssigem Ammoniak eingetrocknet, der Rückstand mit siedendem Wasser übergossen und das gefällte Chromoxydulhydrat geglüht und gewogen. Fünf Versuche gaben,  $Ag = 1349,66$  und  $Cl = 443,28$  gesetzt, die Atomgewichte:

328,80 328,45 328,83 327,83 328,04.

Wenn man hiernach das Atomgewicht des Chroms zu 328,39 annimmt, so ergibt sich für

|            | Chromoxyd: | Chromsäure: |
|------------|------------|-------------|
| Chrom      | 68,645     | 52,259      |
| Sauerstoff | 31,355     | 47,741      |

(Oversigt of K. Vetensk. Acad. Förhandl. 1845. Nr. 4.)



## LXXXIX.

## Chemische Apparate.

Herr F. H u g e r s h o f f, Mechanikus in Leipzig, hat seit einigen Jahren Wagen, Verbrennungsapparate, Luftpumpen und andere chemische Apparate für das hiesige Universitätslaboratorium, so wie für einige auswärtige Laboratorien geliefert, deren vorzügliche Ausführung, bei verhältnissmässig billigen Preisen, mich veranlasst, das chemische Publicum auf den Verfertiger aufmerksam zu machen. Insbesondere kann ich die chemischen Wagen des Hrn. H u g e r s h o f f als sehr ausgezeichnet und preiswürdig empfehlen.

Die Preise, zu welchen Hr. H u g e r s h o f f einige der gewöhnlichsten Apparate, nach den bewährtesten Constructionen ausgeführt, liefert, sind folgende:

Eine chemische Wage in Mahagoni-Glaskasten, mit Arretirung von aussen, getheiltem Balken und von aussen zu bewegendem Auflegehaken für die kleinen Gewichte, nach O e r t l i n g's Construction ausgeführt; bei 100,0 Grm. Belastung  $\frac{1}{2}$  Milligrm. angehend: 45 Thlr.

Eine chemische Wage in Glaskasten. Arretirung von aussen; bei 50,0 Grm. Belastung 1 Milligrm. angehend: 32 Thlr.

Eine Tarir-Wage, bei 1 Kilogrm. Belastung  $\frac{1}{4}$  Gran angehend: 10 Thlr.

Ein System Gramme-Gewichte 100,0 Grm. — 1,0 Grm. von Argentan, 0,5 — 0,001 Grm. von Platin, mit Pincette in Etui: 12 Thlr.

Ein System Gramme-Gewichte in verschiedener Ausführung, die grösseren Gewichte von Messing, kleinere von Silber, herab bis 4 Thlr.

Eine Luftpumpe mit 11 Zoll langem Stiefel; Teller, Trieb- und Zahnstange mit besonderer Vorrichtung, auf dem Teller zu trocken und zu gleicher Zeit die Pumpe zur organischen Analyse zu gebrauchen: 32 Thlr.

Eine Handluftpumpe zur organischen Analyse: 10 Thlr.

Apparat zur Stickstoffbestimmung nach E r d m a n n und M a r c h a n d: 3 Thlr.

Ein Verbrennungs-Apparat nach Erdmann und Marchand, ganz vollständig mit 2 Gasometern von Kupfer, Hahn mit Mikrometer-Schraube, der Einrichtung beide Gasometer zu verbinden, Lampe, Spiritus-Behälter, allen nöthigen Verbindungsrohren, Dochthaltern, Essen, messingenen Schraubzwingen mit Trägern u. s. w. 68 Thlr.

Derselbe Apparat vollständig, doch beide Gasometer von Zink: 56 Thlr.

Der Apparat ohne Gasometer 24 Thl.

Die Vorrichtung an die Gasometer, Hahn mit Mikrometer-Schraube und Einrichtung beide zu verbinden: 12 Thlr.

Ein Gasometer von Kupfer 18 Thlr.

Ein Gasometer von Zink 12 Thlr.

Berzelius'sche Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge: 4—5 Th.

Plattner's Lampengebläse 3 Thlr.

Korkbohrer  $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$  Thlr.

Löthrohre  $1\frac{1}{3}$ — $2\frac{1}{2}$  Thlr.

Ausserdem liefert der Verfertiger alle Arten von chemischen Apparaten, welche in das mechanische Fach einschlagen, als Luft- und Wasserbäder, Pincetten, Lampen u. s. w. nach den im hiesigen Laboratorium üblichen Einrichtungen. E.

### Literatur.

Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Für Anfänger und Geübtere, bearbeitet von Dr. C. Remigius Fresenius, Prof. der Chemie u. Phys. zu Wiesbaden etc. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite Lieferung. Schluss des Werkes. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1846.

Lehrbuch der Chemie zum Gebrauch bei Vorlesungen etc., von Dr. Willibald Artus, ausserordentlichem Professor an der Universität Jena. Leipzig 1846. Baumgärtner's Buchhandl.

Archiv für physiologische und pathologische Chemie und Mikroskopie in ihrer Anwendung auf die praktische Medicin. Unter Mitwirkung mehrerer Gelehrten des In- und Auslandes herausgegeben und redigirt von Dr. Joh. Florian Heller. 1846. 1. Heft. Wien, Mörschner's Wwe. und W. Bianchi.

*Mémoire sur les différentes fonctions que l'eau remplit dans les composés à radical simple et sur la constitution de ceux-ci, par Maximilien Dugniolle. Bruxelles, imprimerie de Th. Lesigne. 1845.*

Jahres-Bericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie, von Jacob Berzelius. Fünf und zwanzigster Jahrgang. Zweites Heft: Mineralogie. Organische Chemie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1846.

### Verbesserungen.

In der Abhandlung von G. Forchhammer: „Ueber den Einfluss der Fucus-artigen Pflanzen u. s. w.“ Bd. XXXVI. S. 385, sind einige Unrichtigkeiten, welche in Folge eines Druckfehlers aus dem englischen Original in die Uebersetzung übergegangen sind, nach einem Schreiben des Verfassers folgendermaassen zu verbessern:

S. 404, Z. 12 v. u. lies anstatt: Thon — Schlacke,  
- 405, - 10 - - - - - thonähnlich — schlackig.

Im Englischen steht *clay* anstatt *slag* (Schlacke). Ferner ist zu berichtigen:

S. 388, Z. 14 v. o. lies anstatt: schwefelsaurem Ammoniak — Schwefel-Ammonium.

In der Abhandl. v. Marchand (Heft 6) sind folgende Druckfehler zu verbessern:

S. 321 Z. 15 v. o. lies Na statt N.  
- - - 18 - - - - -  
- - - 24 - - - - -  
- - - 32 - - - und NaO CO<sub>2</sub> statt und NaO PO<sub>5</sub>.  
- 326 - 14 - - - dreifach-basisch statt zweifach-basisch.