

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

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

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

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

JAHRGANG 1847.

ZWEITER BAND.

NEBST ZWEI LITHOGRAPHISCHEN TAFELN.

LEIPZIG 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

J O U R N A L

FÜR

PRAKTISCHE

C H E M I E

HERAUSGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

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

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

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

EIN UND VIERZIGSTER BAND.

NEBST ZWEI LITHOGRAPHISCHEN TAFELN.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

**BÖHME, DELBRÜCK, HEINTZ, KERNDT, KNOP, v. KOBELL,
KRAHMER, NENDTVICH, RAMMELSBERG, SCHÖNBEIN.**

LEIPZIG 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTE.



Inhalt des ein und vierzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

	Seite
I. Die physiologische Bedeutung der Harnbereitung und die Wirkung der Diuretica. Durch Beobachtungen erläutert vom Prof. Kraemer in Halle	1
II. Ungarns Steinkohlen in chemisch-technischer Beziehung. Von Dr. C. M. Nendtvich in Pesth	8
III. Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala. Von J. Fritzsche	31
IV. Ammoniakbildung	56
V. Ueber die Einwirkung des Broms auf die citronensauren Salze und die alkalischen Salze der Brenzsäuren, welche aus der Citronensäure entstehen. Von A. Cahours	59
VI. Ueber die Krystallbildung. Von Dr. W. Knop	81
VII. Ueber die Vertheilung der unorganischen Stoffe in den einzelnen Theilen der Pflanzen. Von C. Rammelsberg	84
VIII. Aschenanalysen. Von O. L. Erdmann	89
IX. Wallnussasche	91
X. Theobromin	92
XI. Ueber ein neues Verfahren, aufgelösten doppelt-kohlensauren Kalk qualitativ und selbst annähernd quantitativ in dem Trinkwasser nachzuweisen. Von Adolph Dupasquier	94
Literatur	96

Drittes Heft.

XII. Ueber die Osman-Osmiumsäure. Von J. Fritzsche und H. Struve	97
XIII. Ueber Doppelcyanüre. Von J. H. Monthiers	113
XIV. Ueber ein neues Verfahren, den Stickstoff in den organischen Substanzen zu bestimmen. Von Eugen Péligot	122
XV. Ueber das kohlen saure und das reine Zinkoxyd. Von J. Lefort	126
XVI. Ueber die Metaphosphate. Von Rob. Maddrell	131
XVII. Beobachtungen üb. die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, wenn derselbe mit Hilfe einer elektrischen Säule entwickelt wird. Von H. Kolbe	137
XVIII. Ueber den Gehalt an Schwefel und Phosphor in verschiedenen Feldfrüchten. Von Henry Clifton Sorby	140
XIX. Ueber die fetten Säuren der Kokosnussbutter. Von Saint-Evre	144

	Seite
XX. Mineralogisch-chemische Abhandlungen. Von F. v. Kobell.	
1) Ueber den Hydrargillit von Villa ricca in Brasilien	152
2) Ueber den Disterrit	154
3) Ueber die Bestimmung des Arsens mittelst Kupfer	156
4) Ueber die Bildung eines Molybdän-Sesquioxyds	158
Literatur	160

Viertes Heft.

XXI. Ueber das Cyan und Paracyan. Von Dr. Hugo Delbrück	161
XXII. Ueber die Producte, welche die Cyanüre und Doppelcyanüre beim Erhitzen liefern. Von C. Rammelsberg	180
XXIII. Einige Bemerkungen über den Extractivstoff des Harns und über die Ausscheidung von Schwefel- und Phosphor durch die Nieren in unoxydirtem Zustande. Von Edm. Ronalds	185
XXIV. Analyse eines böhmischen Glases, wie man es in den Verbrennungsröhren zu der organischen Analyse findet. Von Thomas Rowney	189
XXV. Ueber die Krystallform des wolframsauren Ammoniaks. Von Dr. Th. Kerndt	190
XXVI. Ueber ein neues Verfahren, photographische Bilder auf Papier zu erhalten. Von Blanquard-Evrard in Lille	193
XXVII. Analyse salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf die Schiessbaumwolle. Von Walter Crum	201
XXVIII. Ueber eine neue Pflanzenbase in der Schiessbaumwolle. Von Robert Parrett	208
XXIX. Ueber schwefligsaure Salze. Von J. Sheridan Muspratt	211
XXX. Ueber die Säure im Columbit von Nordamerika	219
XXXI. Uranotantal und Ilmensäure	220
XXXII. Verunreinigung des Broms	220
XXXIII. Trennung des Zinns vom Antimon	221
XXXIV. Weitere Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode, bei Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom, bildet. Von M., Herz. v. Leuchtenberg	222

Fünftes Heft.

XXXV. Chemische Mittheilungen. Von C. F. Schönbein.	
I. Ueber das Verhalten des Stioxyds zum Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Brom und Chlor	225
II. Ueber das Verhalten einiger Superoxyde, des Ozons, Chlors und Broms zu Nitritlösungen	227
III. Ueber einige Reactionen der Uebermangansäure	228
XXXVI. Beiträge zur galvanischen Vergoldung. Von M., Herzog von Leuchtenberg	235
XXXVII. Colossale magneto-elektrische Maschine zum Versilbern und Vergolden. Von J. Hamel	244
XXXVIII. Versuche über Fäulniss und Gährung. Von O. Döpping und H. Struve	255
XXXIX. Buttersäure	277
XL. Ueber die Bildung von Metacetonsäure und Buttersäure bei der Fäulniss der Erbsen und Linsen. Von Dr. R. Böhme	278
XLI. Verbindung von Wismuthoxyd, Kali und Weinsäure	281

XLII. Rechtfertigung der Methode des Wassers aus der Quantität des aus ihm erzeugten Ammoniaks quantitativ zu bestimmen. Von W. Heintz	282
XLIII. Chinesische Metallurgie: Kupferlegirungen, Messing, Weiskupfer, Gongs und Tam-Tams. Von Stanislaus Julien	284
XLIV. Verfahren der Chinesen, um das Email der Porcellanvasen zu craqueliren (<i>craquelure</i>). Von Stanislaus Julien	286
XLV. Ueber eine neue Methode, schweflige Säure von Kohlensäure zu trennen und erstere in einem Gasgemenge nachzuweisen. Von J. Persoz	287
Literatur	288

" **Sechstes Heft.**

XLVI. Ueber die Beziehung zwischen der Salpeterbildung und der Fruchtbarkeit des Bodens. Von Friedrich Kuhlmann	289
XLVII. Analyse des Kalbs- und Schafharnes. Von H. Braconnot	301
XLVIII. Ueber das Pektin. Von E. Soubeiran	309
XLIX. Ueber die Zusammensetzung des Thymianöles. Von L. Doveri aus Florenz	318
L. Ueber den Tolubalsam. Von E. Kopp	326
LI. Eine neue Reihe von Schwefelsäuren. Von M. E. Plessy	329
LII. Ueber die beiden Varietäten der arsenigen Säure. Von Bussy	340
LIII. Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Chlorkiesel und über eine neue Verbindung des Chlors, Schwefels und Siliciums. Von Isidor Pierre	342
LIV. Ueber die Zusammensetzung des bei verschiedenen Temperaturen krystallisirten Ammoniak-Nitrates. Von T. Townsend Harris	345
LV. Ueber das Chromchlorür. Von Jacquelain	348
LVI. Ueber Doppelcyanüre	349
LVII. Analyse der Asche des Samens, so wie des Strohes der Flachspflanze. Von C. Rammelsberg	350
LVIII. Ueber die Zusammensetzung des Blutes im Scorbut. Von Becquerel und Rodier	350
LIX. Ueber die Gegenwart des Eisenarseniats in den Mineralwässern der Pyrenäen. Von Lemonnier	351
Literatur	352

Siebentes Heft.

LX. Ueber die pyrophosphorsauren Doppelsalze. Von J. Persoz	353
LXI. Ueber ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Phosphors. Von Ráwsky	365
LXII. Ueber das Phosphorchlorid und die von ihm abgeleiteten Körper. Von August Cahours	368
LXIII. Ueber die Zusammensetzung der Antimonsalze. Von Eugen Péligot	376
LXIV. Ueber die Krystallform des weinsauren Antimonoxydes. Von F. de la Provostaye	392
LXV. Ueber eine neue Sauerstoffverbindung des Chroms. Von Barreswill	393
LXVI. Ueber das Atomgewicht des Urans. Von Eugen Péligot	398
LXVII. Ueber den Unterschied zwischen Quecksilbervergoldung und Vergoldung auf galvanischem Wege. Von Barral	411
LXVIII. Erwiderung auf Herrn W. Heintz's „Rechtfertigung.“ Vom Professor Kraemer zu Halle	414

Achtes Heft.

	Seite
LXIX. Ueber die Theorie der Düngemittel. Von F. Kuhlmann	417
LXX. Ueber die Zusammensetzung gewisser Arten von Boden und Wasser einiger Flachsgegenden Belgiens und über die chemische Beschaffenheit der Flachsasche. Von Robert Kane	434
LXXI. Beobachtungen über einige Thatsachen in Betreff der Vegetation. Von Persoz	454
LXXII. Ueber das Caffein und einige seiner Verbindungen. Von Eduard Nicholson	457
LXXIII. Ueber die Formel des Nicotins. Von Barral	466
LXXIV. Ueber eine Kürbisart, genannt <i>ami des pauvres</i> , verglichen mit dem gemeinen Kürbis, und über das Vorkommen des Orlean in vielen Vegetabilien. Von H. Braconnot	468
Literatur	472

I.

Die physiologische Bedeutung der Harnbereitung und die Wirkung der Diuretica.

Durch Beobachtungen erläutert

vom

Prof. **Krahmer** in Halle.

Die Klagen über die Dürftigkeit und Unsicherheit unseres pharmakodynamischen Wissens werden immer lauter und allgemeiner. Damit wäre zwar, dem Sprichworte nach, der erste Schritt zur Besserung gethan; dieser erste Schritt hat indess herzlich wenig gefördert. Mit dem Jammern und Wehklagen ist nichts geholfen; man muss wenigstens wissen, wie man es besser machen könnte, wenn man wollte! Der homöopathische Mysticismus in der Lehre von der Arzneiwirkung hat der Wissenschaft keine Frucht getragen; wird ihr etwa solche aus dem Skoda'schen Skepticismus und dem Unglauben der Wiener anatomisch-pathologischen Schule entgegenreifen? Ich muss es bezweifeln. Alles zu glauben ist um nichts leichter und nichts schwerer, als Alles zu bezweifeln. Es ist im Grunde eins und dasselbe, ein Aufgeben des sich seiner Gründe bewussten Urtheils, an dessen Stelle die unwissenschaftlichste Willkühr gesetzt wird. Dieser Ansicht, des darf ich mich rühmen, bin ich gefolgt während meiner ganzen ärztlichen und academischen Laufbahn. Ich habe weder geglaubt noch gezweifelt, ich habe geprüft, so viel ich vermochte.

Von meinem früheren Vorsatze, ein einziges wichtigeres Arzneimittel möglichst vollständig zu studiren, den ich mit Rücksicht auf das Silber auszuführen bemüht gewesen bin, musste ich abgehen. Meine Mittel erlaubten für die Zukunft um so weniger den dazu erforderlichen Aufwand an Zeit und Geld, da sich kaum ein Verleger zu solchen Abhandlungen finden lässt. Meine Untersuchungen haben sich deshalb mit Rücksicht auf die einzelnen Arzneikörper weniger vielseitig gestaltet, sind aber zugleich über

mehrere Mittel ausgedehnt worden. So weit sie die sogenannten *diuretischen Arzneimittel* betreffen, sollen ihre Resultate hier mitgetheilt werden.

Zuvor einige Worte über die Methode meiner Untersuchung.

Um die Veränderungen zu kennen, welche als die Wirkung eines Arzneimittels anzusehen sind, muss uns die frühere oder unveränderte Beschaffenheit desjenigen Theils, an dem die Veränderung sich zeigt, vollkommen anschaulich und bekannt geworden sein. Im Allgemeinen wird es immer leichter sein, die normale Beschaffenheit eines Organes oder einer organischen Function gehörig zu erkennen, als eine oder die andere krankhafte Abweichung vollständig zu studiren. Ich glaube deshalb mit Haller, dass man die Wirkung eines Arzneikörpers zunächst an Gesunden studiren muss. Die Wirkung der Diuretica habe ich deshalb an *mir selbst* zu prüfen versucht, da ich bisher meine Vegetation zu den vollkommen normalen zählen durfte. Um zu wissen, wie mein Urin beschaffen sei, habe ich Tage und Wochen hintereinander Tag für Tag die Hauptbestandtheile des Urins quantitativ bestimmt, während ich eine möglichst geregelte Lebensweise innehielt, daneben vergleichende Untersuchungen des Morgen-, Mittags- und Abendharna angestellt, seine Beschaffenheit geprüft, wenn ich ungewöhnliche Mengen indifferenten Getränkes zu mir nahm, ein andermal, als ich 32 Stunden lang absolut nichts über meine Lippen gebracht hatte u. s. w. Erst als ich auf diese Weise eine möglichst genaue Kenntniss von der Beschaffenheit meines Urins gewonnen hatte, nahm ich vier, sechs und mehr Tage lang das zu prüfende diuretische Arzneimittel in immer steigender Gabe, bis eine deutliche Störung des Magens oder eines andern Organs eingetreten war. Während dieser Zeit untersuchte ich wiederum meinen Urin und verglich das Resultat mit dem früher gemachten Erfahrungen. Nach dem jedesmaligen Gebrauch eines Diureticums liess ich einige Tage verlaufen, bis nicht die geringste Spur einer Einwirkung des zuletzt genommenen Mittels bemerkbar blieb, bevor ich zur Prüfung eines andern Arzneistoffes schritt. Experimentirt habe ich mit *Juniperus*, *Terebinthina*, *Squilla*, *Gua-jac*, *Rhusia*, *Digitalis* und *Colchicum*. Das erste Mal dauerten die täglichen Untersuchungen vom 31. März bis 8. Mai 1845, das zweite Mal vom 6. October bis 3. December und vom 12. bis 17. Dec. 1846.

Während der Dauer der Untersuchungen habe ich die Witterungsverhältnisse genau berücksichtigt.

Ueber den Gang meiner Analysen muss ich mich hier weiterer Bemerkungen enthalten, da mir meine Zeit nicht gestattet, das gesammelte Material zu verarbeiten, ich mich vielmehr begnügen muss, die nackten Thatsachen mitzutheilen. Der Controle wegen will ich indess die Methode der Bestimmung der einzelnen Stoffe angeben.

Den *Harnstoff* habe ich grösstentheils als salpetersauren Harnstoff ausgeschieden und gewogen. Die Ragsky-Heintz'sche Bestimmungsweise ist vielfältig von mir versucht worden, doch erscheint sie zu zeitraubend und kostbar, um anders als zu einzelnen Analysen gebraucht werden zu können, abgesehen davon, dass sie bei nur einiger Unaufmerksamkeit oder Unkenntnis der nur schwer zu bestimmenden einzelnen Acte des Verfahrens zu ganz bedeutenden Fehlern Veranlassung giebt. Erklärt doch Heintz selbst bei 3 Analysen unter 10 (Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LXVI, S. 151. Lpz. 1845. 3. Reihe, Bd. VI), dass ihm die Platinwägung missglückt sei. Wie viel mögen missglückt sein, die er unerwähnt gelassen hat! Ich selbst erhielt bei den ersten 6 Analysen, die ich mit Benutzung dieser Methode anstellte, folgende Resultate:

9,534	Harn gab.	0,084	Pt,
9,415	" "	0,122	"
9,400	" "	0,081	"
11,613	" "	0,057	"
9,517	" "	0,063	"
7,572	" "	0,062	"

Und später, als ich verschiedene Harnstoffbestimmungen mit einem und demselben Urin machte:

12,245 gaben Pt 0,602; 11,135, Pt 0,460; 11,065, Pt 0,655.

Berechnet man aus den letzten Angaben den Harnstoff, so schwankt das Resultat zwischen 11,178 und 16,628 p. M. Ich gebe bereitwillig zu, dass diese Fehler bei grösserer Aufmerksamkeit und Übung zu vermeiden gewesen wären, weiss sogar, dass ich selbst später ähnliche Fehler vermieden habe; allein schon die grosse Uebereinstimmung der ersten sechs Resultate beweist zur Genüge, wie schwer es hält, die Mängel als solche zu erkennen.

Die *Harnsäure* habe ich mit Salzsäure ausgeschieden, die abgesetzten Krystalle erst nach 48stündigem Stehen des Gemisches auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen und vom Gewicht des Filters abgezogen. Mein Urin enthält so wenig Schleim, dass ich es für unerheblich hielt, ihn vor der Harnsäurebestimmung durch Filtration zu entfernen.

Der *Harnfarbstoff* wurde mit basisch-essigsäurem Bleioxyd ausgefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit salzsäurehaltigem Alkohol digerirt, das alkoholische Filtrat im Wasserbade abgeraucht, getrocknet und gewogen. Das Resultat ist nicht genau.

Bei der Bestimmung der *Aschenmenge* wurde der getrocknete und gewogene Rückstand in einem bedeckten Schälchen bei sehr gelinder Hitze bis zur Beendigung der Gasentwicklung verkohlt, darauf scharf geglüht, zuletzt bei Zutritt der Luft; der noch kohlige Rückstand nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, getrocknet und im bedeckten Schälchen die Asche weiss gebrannt. Hierbei findet kein Verpuffen statt und die Asche ist ganz ohne kohligen Rückstand.

Die Säuren der Harnsalze habe ich aus dem frischen Harn bestimmt, die Phosphorsäure durch essigsäures Eisenoxyd und ihr Gewicht aus der Menge der verbrauchten Eisenoxydlösung bestimmt, deren Gehalt an Eisenoxyd bekannt war und von der ich mich durch Versuche überzeugt hatte, dass sie aus kochsalzhaltigen Flüssigkeiten die Phosphorsäure in constanter Verbindung ausscheidet (nach dem Glühen $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5$).

Die Berechnung des Harnstoffs ist mit Zugrundelegung der verbesserten Atomgewichte (vgl. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Braunschweig 1845, S. 463 u. 484) nach folgender Formel vorgenommen:

$$\begin{array}{r} \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 = 750,50 \\ \text{NO}_2 = 675,25 \\ \text{H O} = 112,50 \\ \hline 1538,25. \end{array}$$

Der leichteren Uebersicht wegen habe ich die Resultate meiner Beobachtungen tabellarisch zusammengestellt und eine Darstellung der Schwankungen in den täglich entleerten Harnportionen und ihrer Bestandtheile versucht. Dennoch kann ich die von Schweich und Zimmermann angeblich beobachtete Periodicität in der Ausscheidung der Harnsäure oder irgend eines anderen Harnbestandtheils *nicht bestätigen*. Ja, ich glaube mich

durch meine Untersuchungen zu der Ansicht berechtigt, dass jede Periodicität der Art nur eine ganz zufällige Erscheinung sein kann, die gar keinen Rückschluss auf das Wesen des Vegetationsprocesses erlaubt. Ueberhaupt muss man die gangbare Ansicht von dem Verhältnisse, in welchem der Urin zum Vegetationsprocesse stehen soll, wesentlich modificiren. Es scheint mir mehr als wahrscheinlich, dass nicht blos Arzneikörper, die ja überhaupt ganz willkürlich als solche unterschieden werden, dass nicht blos anorganische Salze, dass vielmehr alle oder wenigstens der grössere Theil unserer täglichen Nahrungsmittel seine Umwandlung in den Blutgefässen erleidet und ohne, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, zu Organ geworden zu sein, als Harnstoff, Harnsäure, Harnfarbstoff u. s. w. durch den Urin, oder als Kohlensäure durch die Lungen, oder als Ammoniak durch die Haut ausgeschieden wird. Ich darf mich nicht rühmen, diesen Satz auch nur in Rücksicht auf die Bestandtheile des Urins durch eine hinreichende Anzahl von Beobachtungen gegen alle Zweifel sicher gestellt zu haben, immerhin dürften sie ihm aber eine bessere Stütze gewähren, als die gegentheilige Ansicht aufzuweisen hat. Da ich nicht weiss, ob es mir meine Verhältnisse gestatten werden, diese Untersuchungen in nicht zu ferner Zeit weiter zu führen und zu beendigen, so erlaube ich mir, einige Untersuchungen hier anzuführen, die, wie mich dünkt, ganz unzweifelhaft die Abhängigkeit der Harnbestandtheile von den kurz zuvor genossenen Speisen darthun. Räumt man diese Abhängigkeit ein, so muss man auch die Richtigkeit der Annahme, dass ein Beef-steak schon nach wenigen Stunden als Harnstoff zum grossen Theil wieder ausgeschieden wird; zugestehen, es sei denn, dass man es vorzöge, sich den Organismus wie einen Verdrängungsapparat vorzustellen, in dem die Speisen das Menstruum abgäben, welches den in den Organen gebildeten Harnstoff auszuziehen bestimmt wäre. Dass das Wasser dieses Menstruum nicht sein kann, beweist mein Versuch vom 8. Mai 1845. Doch zur Sache.

Am 26. zum 27. Juni und vom 3. zum 4. Juli 1846 untersuchte ich von 8 zu 8 Stunden meinen Urin. Den Mittagsharn sammelte ich um 2 Uhr unmittelbar vor dem Mittagessen, nachdem ich des Morgens nur Caffee getrunken, dann aber mehrere Stunden lang auf der Praxis körperlich und geistig beschäftigt gewesen war. Den Abendharn um 10 Uhr, 2 Stunden nach dem

Abendbrod; den Morgenharn um 6 Uhr früh. Am 5. und 6. August sammelte ich den Harn um 4 Uhr Nachmittags, 2 Stunden nach dem Mittagessen, um 12 Uhr Nachts und um 8 Uhr früh, während im Uebrigen meine Lebensweise unverändert blieb. Am 26. August genoss ich um 8 Uhr ein gewöhnliches Abendbrod und enthielt mich darauf bis zum 28. Morgens um 6¼ Uhr aller und jeder Nahrung, ohne in meiner übrigen Lebensweise etwas zu ändern. Vom 27. Mittags bis zum 28. Morgens sammelte ich von 8 zu 8 Stunden den Urin. Nach Entleerung des Morgenharns am 28. trank ich einen Aufguss von 2 Loth Caffee und genoss eine Stunde darauf ein Pfund Rindfleisch als Beef-steak und ein halbes Pfund Kartoffeln, gebraten. Um 1 Uhr ass ich zu Mittag, um 2 Uhr sammelte ich den entleerten Urin. Die Resultate dieser Untersuchungen sind die folgenden:

		Harnmenge.	Sp. Gew.	Fest. Rückst.	Bestandth.	Asobe.
Mittags- harn vom	26. Juni	401,5	1016,5	14,148	5,765	8,383
	3. Juli	387,4	1019,3	14,696	6,651	8,045
	5. Aug.	469,1	1025,5	25,220	13,800	11,420
	27. „	392,7	1018,2	15,196	6,237	8,959
	28. „	481,6	1022,5	21,832	10,315	11,517
Abendharn vom	26. Juni	365,2	1024,5			9,294
	3. Juli	390,8	1025,7	18,833	8,523	10,010
	5. Aug.	294,5	1028,4	17,865	10,986	8,879
	27. „	167,8	1028,8	8,754	4,978	3,776
Morgen- harn vom	27. Juni	478,2	1028,5			10,804
	4. Juli	386,6	1027,7	21,520	9,177	12,343
	6. Aug.	522,7	1021,9	35,465	22,731	12,734
	28. „	348,8	1013,8	11,082	7,690	3,392

Diese Zahlen bedürfen keines weiteren Commentars. Es kann nur noch in Frage kommen, ob sie unter ähnlichen Verhältnissen immer dieselbe Bedeutung behalten. Die Beantwortung derselben muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Wenn also nur so viel Harn ausgeschieden werden kann, als die zuvor genossenen Speisen und Getränke Material liefern, so kommt bei der Umwandlung desselben in die Educte der Nieren doch offenbar dasselbe Verhältniss vor, welches wir bei der Ausscheidung eines jeden anorganischen, in die Blutmasse übergegangenen Körpers beobachten, dass nämlich die anfänglich sehr reichliche Excretion sich schnell bis auf einen geringen Grad vermindert, dann aber noch längere Zeit bis zur gänzlichen Elimination verstreicht. So will Orfila noch am 17. Tage nach der

Beibringung des Arseniks dasselbe in den Excreten aufgefunden haben. Mir selbst gelang es noch nach 48 Stunden, nachdem ich mit Rheumgebrauch aufgehört hatte, den Farbstoff im Urin durch Alkalien nachzuweisen. So lange also noch zum Lebensprocess taugliches Blut in den Gefässen kreist, so lange wird auch die Harnsecretion andauern, ja sie kann selbst, wenn alle Harnbestandtheile gleichmässig sich verringern, ein anscheinend ganz unverändertes Product liefern. Eine solche Bewandniß mag es wohl mit jenem, sich dem Hühnergrote Hingebenden gehabt haben, dessen Urin nach Casper's Bericht ganz unverändert geblieben sein soll.

Versprechen meine Untersuchungen somit ein neues Licht auf die physiologische Bedeutung der Harnbereitung zu werfen, so erklären sie auch das an sich ziemlich auffallende Factum, dass weder der Gebrauch der diuretischen Arzneistoffe, noch irgend eine Temperatur oder Witterungsdifferenz einen nachweisbaren Einfluss auf das Verhältniß der durch den Urin entleerten Bestandtheile gehabt hat. Beim gesunden Menschen wird nicht mehr und nicht weniger Harn bereitet, als der Menge der genossenen Speisen und der zum Umsatz geschickten Blutbestandtheile entspricht. Arzneikörper und andere Einflüsse können dieses Verhältniß nur dann ändern, wenn sie an sich ein leicht umsetzbares Material liefern (Benzoësäure — Hippursäure; Colchicum — Harnsäure (?)), oder in dem Umsetzungsprocess durch Einführung eines fremden Moments (anhaltende Sommerhitze steigert die Verdunstung des Wassers durch die Haut und befördert die Ammoniakentwicklung aus dem Harnstoff) eine Veränderung bewirken. Daraus lässt sich durch das Resultat meiner Untersuchungen die Unmöglichkeit nicht darthun, dass die sogenannten diuretischen Arzneien bei Kranken mit gestörtem Harnbildungsprocess durch Ausgleichung solcher Störungen keine Vermehrung der Harnsecretion bewirken. Ob dieser Möglichkeit die Wirklichkeit entspricht, lässt sich wohl nur in Krankenhäusern entscheiden; meine Bemühungen, Hospitalranke zur Untersuchung zu bekommen, sind leider entschieden zurückgewiesen worden.

Dem Director des hiesigen chirurgischen Kliniums, Herrn Prof. Blasius, kann ich nicht umhin, hierbei öffentlich meinen Dank für die Bereitwilligkeit zu sagen, mit der er mich bei meinen Bemühungen unterstützte, so oft sich ihm die Gelegenheit dazu bot,

II.

Ungarns Steinkohlen in chemisch-technischer Beziehung.

Von

Dr. C. M. Nendtvich in Pesth.

Das in so vielen Beziehungen von der Natur reichlich begabte Ungarn ist nicht minder reich an einem der werthvollsten Naturproducte, an Steinkohlen. Kaum giebt es einen District im Lande, in welchem keine Steinkohlen gefunden würden, oder von dem man nicht gegründete Hoffnung hätte, solche zu finden, sobald man sie ernstlich suchen würde. Indessen wurde dieser Gegenstand bis jetzt sehr wenig beachtet. Der bei weitem grösste Theil liegt noch unbekannt und unbenutzt unter der schützenden Decke der Erde und ist zur Benutzung künftigen Geschlechtern aufbewahrt. — Gleichwie in den meisten übrigen Ländern Europa's, so schenkte man auch in Ungarn den Steinkohlen wenig Aufmerksamkeit, so lange Holz noch im Ueberfluss vorhanden war und die noch ganz darniederliegende Industrie das Bedürfniss eines anderen Brennmaterials nicht fühlte. Erst nachdem in neuerer Zeit in Folge schlechter Wirthschaft der Mangel an Holz fühlbar wurde, nachdem sich einige Zweige der Industrie zu heben begannen, griff man nach dem vorzüglichsten aller Brennmaterialien, nach den Steinkohlen.

Gleichwie in manchen andern Beziehungen, so führte auch in Bezug auf Steinkohlen die Dampfschiffahrt eine neue Aera für Ungarn herbei. Der in einigen an der Donau liegenden Gegenden sich früher mühsam schleppende Steinkohlenbau erhielt durch sie neues Leben, neuen Aufschwung. Die vor Kurzem noch unbedeutende Ausbeute an Steinkohlen wuchs in Folge vermehrter Nachfrage von Tag zu Tag in unglaublicher Progression, so dass die Gewinnung innerhalb einiger Jahre auf das Zehnfache stieg. Ein vermehrter Betrieb des Steinkohlenbaues machte sie auch für

andere Zweige der Industrie zugänglich, so dass sich ihre Anwendung von Tag zu Tag mehr ausbreitet.

Dessenungeachtet befinden sich gegenwärtig in Ungarn nur wenig Steinkohlenlager in beständigem, ununterbrochenem Betrieb, streng genommen nur diejenigen, deren Betrieb durch den regelmässigen Absatz an die Dampfschiffe gesichert ist. Hierher gehören die Braunkohlen des Oedenburger und Graner Comitates, die Schwarzkohlen des Baranyer Comitates und des Banates. Alle übrigen bis jetzt bekannten Steinkohlenlager werden entweder gar nicht benutzt, oder man fängt erst an, sie hie und da zum Eisenhüttenbetrieb, so wie noch für einige wenige Zweige der Industrie in Anwendung zu bringen.

Der Steinkohlenbergbau wird in Ungarn mit geringer Ausnahme unter aller Vorstellung schlecht betrieben. Da er grösstentheils in den Händen einzelner Privaten liegt, die oft weder die erforderlichen Mittel besitzen, noch die Anforderungen eines rationellen Steinkohlenbergbaues kennen, da überdiess bis zum heutigen Tage keine Gesetze im Lande existiren, die den Kohlenbergbau regelten, im Gegentheil jeden rationellen Betrieb hindern, so wird er auf das Roheste betrieben und ist der unbeschränkten Willkühr der betreffenden Grundeigenthümer oder zeitweiliger Pächter preisgegeben, die, nur auf den augenblicklichen Vortheil bedacht, mit unberechenbarem Schaden der Nachkommen und eines rationellen Betriebes den Kohlenbau auf alle mögliche Weise auszubeuten streben.

Der grösste Theil der bis jetzt in Ungarn aufgefundenen Kohlenlager gehört der *Braunkohlenformation* an. Kohlen, welche zur ältern, zur ächten Schwarzkohlenformation gehören, sind bis jetzt mit aller Gewissheit nur an zwei Stellen aufgefunden worden, bei Fünfkirchen nämlich im Baranyer Comitats und bei Orawitza im Banate (Krassoër Comitats); wenigstens habe ich unter allen mir bis jetzt zugekommenen Kohlen ausser den erwähnten keine gefunden, die die Charaktere einer ächten Schwarzkohle an sich trüge.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die Kohlen der vorzüglichsten Steinkohlenlager meines Vaterlandes einer, dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft angemessenen chemisch-technischen Untersuchung zu unterwerfen. Im Gegenwärtigen folgt nun der erste Theil meiner Arbeit, welcher die Untersuchung

jener Kohlen enthält, die sich gegenwärtig im ausgebreitetsten Betrieb (die Oedenburger ausgenommen) befinden. Ich habe so viel als möglich auf Alles Rücksicht genommen, was mir zur Aufklärung der chemischen Natur einer Kohle erforderlich schien. Nur die Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile der Kohle fehlt noch, die ich später, wenn Zeit und Umstände es mir erlauben, nachzuliefern gesonnen bin.

Gang der Analyse.

A. Bestimmung der Elementarbestandtheile und des Aschengehaltes der Kohle.

Da die verschiedenen fremdartigen Bestandtheile der Kohle, als da sind: Thonschiefer, Schwefelkies, Gips u. s. w., nicht zur eigentlichen Constitution der Kohle gehören, sondern unwesentliche, in ihrem Mengenverhältniss sehr abweichende Gemengtheile derselben sind, so kann und darf bei der Bestimmung der Elementarbestandtheile, d. h. der Zusammensetzung der eigentlichen Kohle, auf diese fremden Gemengtheile keine Rücksicht genommen werden. Die Kohle muss auf ihre Elementarbestandtheile so viel als möglich in ihrem reinsten Zustand untersucht werden, indem nur eine solche Untersuchung ein richtiges Bild über ihre Natur und wahre Zusammensetzung geben kann.

Ich wählte demnach zu dieser Untersuchung die reinsten Stücke der betreffenden Kohlen, an welchen der eigentliche Charakter derselben auf das Vollkommenste ausgedrückt war. Von diesen wurde so viel, als ich für den ganzen Verlauf der Untersuchung zu benöthigen glaubte, zu Pulver zerrieben, in ein Fläschchen gegeben und davon jede zur Analyse erforderliche Quantität genommen. Ich hielt diess zur Erlangung correspondirender Resultate für nöthig. — Da jedoch die Kohlen eines und desselben Flötzes, obwohl sie in den allgemeinen Charakteren übereinstimmen, an verschiedenen Stellen jedoch eine abweichende Zusammensetzung zeigen, so würde die Analyse einer einzigen Kohle ein sehr mangelhaftes Bild über die Constitution des gesammten Kohlenflötzes liefern. Es ist durchaus erforderlich, dass die Untersuchung an mehreren Kohlen vorgenommen werde, welche von verschiedenen Stellen des Flötzes, so wie von verschiedener Tiefe desselben genommen wurden. Ich habe mich

demnach bemüht, Kohlenstufen aus allen Hauptgruben zu erhalten und jede einzelne einer besonderen Untersuchung zu unterwerfen. Hat man auf diese Weise die Analysen von einer grösseren Anzahl Kohlen vor sich, die alle aus einem Flötze, aber von verschiedenen Stellen herkommen, so lassen sich daraus mit ziemlicher Gewissheit Resultate ableiten, die über die wahre Constitution des Kohlenflötzes und die Natur der diesem angehörenden Kohle Aufschluss geben.

Das Trocknen der Kohle geschah bei der Temperatur des siedenden Wassers, indem so lange durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknete atmosphärische Luft über die fein gepulverte Kohle geleitet wurde, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor. Ich habe den Verlust zu bestimmen für unnöthig gehalten, da eine jede Kohle, im feingepulverten Zustande der atm. Luft ausgesetzt, eine von ihrem natürlichen Wassergehalte unabhängige Menge hygroskopischen Wassers anziehen musste.

Das Verbrennen der Kohle geschah mittelst eines Apparates, ähnlich demjenigen, dessen sich Dumas zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs bediente. Das Verbrennungsröhr war ein hartes, schwer schmelzbares Glasröhr, welches, wie mich die Erfahrung lehrte, weder in einen Flintenlauf gegeben, noch mit dünnem Messingblech umgeben werden musste. Das Glas hielt ohne Anstand die Temperatur aus, welche zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffes erforderlich ist. Es gehört dazu, wenn nämlich Sauerstoffgas über die erhitzte Kohle geleitet wird, nur eine dunkle Rothglühhitze. Die Länge des Rohres durfte meiner Erfahrung gemäss auch nicht grösser als 24 – 26 Zoll sein; eine grössere Länge ist ganz überflüssig. Das dem Chlorcalciumröhr zugekehrte Ende wurde mit Kupferoxyd angefüllt, welches jedoch nicht aus salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt war, sondern aus feinen Kupferdrehspänen, welche, in höherer Temperatur oxydirt, ein grobes, den gasförmigen Producten leicht durchgängliches Pulver bildeten. Ich hatte nämlich die Erfahrung gemacht, dass feinpulveriges Kupferoxyd, so wie man es gewöhnlich aus dem salpetersauren erhält, durch kohlenstoffreiche Gasarten leicht so sehr verstopft wird, dass es denselben entweder einen sehr schweren Durchgang gewährt, oder ihn am Ende gänzlich hindert. Hat man dagegen ein gröbliches Pulver, welches den durchziehenden Gasarten weitere Zwischen-

räume darbietet, so gewähren diese den Gasarten einen sehr leichten Durchgang, ohne dass man eine Verstopfung durch abgesetzten Kohlenstoff; noch eine unvollständige Verbrennung befürchten dürfte. — Die Röhre wurde auf 14—16" mit dem grobpulverigen Kupferoxyd angefüllt. — Ich bediente mich anfangs 2½—3 Schuh langer Glasröhren und füllte sie auf 24" mit Kupferoxyd an. Indessen überzeugte ich mich bald, dass diess ganz überflüssig ist. Eine Schicht Kupferoxyd von 14—16" ist hinreichend zur vollständigen Zersetzung der entweichenden Gasarten, welche so vollkommen verbrannten, dass nie eine Spur unverbrannter Bestandtheile sich im Chlorcalciumrohr ansetzte und die aus dem Kaliapparat entweichende Luft fast immer ganz geruchlos war.

Vor das Kupferoxyd wurde die genau getrocknete und gewogene Menge der Kohle gegeben, welche in einem Platinschiffchen von 3" Länge enthalten war; hierauf das dem Chlorcalciumrohr entgegengesetzte Ende der Verbrennungsröhre mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt, welches mit Sauerstoffgas angefüllt war. Das Platinschiffchen stand von diesem Ende ungefähr 6—8 Zoll entfernt. Das Sauerstoffgas wurde, bevor es in das Verbrennungsrohr gelangte, durch eine conc. Kalilösung (zur Absorption der etwa demselben beigemengten Kohlensäure), dann über geschmolzenes Chlorcalcium geleitet. Ich umgab hierauf, bevor ich zum Verbrennungsprocess der Kohle schritt und bevor noch das Chlorcalciumrohr mit dem untern Ende der Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht wurde, den mit Kupferoxyd angefüllten Theil des Rohres mit glühenden Kohlen, indem ich gleichzeitig Sauerstoffgas aus dem Gasometer durchleitete. Dadurch wurde alle Feuchtigkeit aus dem Kupferoxyd vollständig entfernt. Das Durchleiten des Sauerstoffgases wurde so lange fortgesetzt, bis sich alle Feuchtigkeit, die sich anfangs an das hervorstehende Ende der Glasröhre angesetzt hatte, wieder entfernte und das Glasrohr wieder vollkommen trocken wurde. Um auf diese Weise die vollständige Austrocknung des Kupferoxydes bewirken zu können, gab ich in das entgegengesetzte Ende der Verbrennungsröhre, d. h. oberhalb des Schiffchens, kein Kupferoxyd, indem ich aus diesem die Feuchtigkeit auf ähnliche Weise nicht hätte austreiben können, ohne dass sich ein Theil derselben mit der Kohle verbunden hätte und von dieser zurückgehalten

worden wäre, welcher dann beim Verbrennen der Kohle auf Rechnung ihres Wasserstoffes gekommen wäre. Ich fand es daher am zweckmässigsten, den Theil der Röhre über dem Schiffchen ganz leer zu lassen und beim Beginn der Verbrennung nicht einmalk zu erhitzen, indem sich während des Verbrennungsprocesses der Kohle daselbst nur etwas Wasser anzusetzen pflegt, das während des Fortganges der Operation durch den zuströmenden trocknen Sauerstoff bald weggeführt wurde, und nur eine Spur Kohlenstoff, welcher sich später leicht dadurch entfernen liess, dass ich diesen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen umgab.

Sobald nun alle Feuchtigkeit aus dem Kupferoxyd entfernt war, wurde das Chlorcalciumrohr angesetzt und dieses mit dem gewöhnlichen Liebig'schen Kaliapparat verbunden. Ich liess vor die mit Chlorcalciumstücken gefüllte grosse Kugel noch eine kleinere blasen, welche zur Ansammlung des condensirten tropfbarflüssigen Wassers diente. Man erreicht dadurch einen doppelten Zweck. Erstens kann man das Wasser auf seine Eigenschaften untersuchen; zweitens kann man dasselbe Chlorcalciumrohr, wenn man das angesammelte Wasser nach jeder Operation ausgiesst, sehr oft wieder benutzen. Aus den Resultaten der Analysen wird man sich leicht überzeugen, dass nach dieser Methode die Menge des Wasserstoffes sehr genau bestimmt werden konnte und dass in den meisten Fällen bei 2 oder 3 Versuchen nur äusserst geringe Differenzen stattfanden.

Den Kaliapparat verband ich mit einem zweiten Chlorcalciumrohr, um genau bestimmen zu können, welche Quantität Wassergas mit den aus dem Apparat entweichenden Gasen weggeführt wurde, indem ich nach der vollständigen Verbrennung der Kohle in dem Platinschiffchen noch längere Zeit Sauerstoffgas durch das Rohr strömen liess, theils um den innerhalb der Röhre etwa abgesetzten Kohlenstoff gänzlich zu verbrennen, theils aber, um die Wiederoxydation des reducirten Kupfers zu bewerkstelligen. Ich fand jedoch, dass das Chlorcalciumrohr in den meisten Fällen nur um 1 Milligr., in den seltensten um 3 Milligr. an Gewicht zunahm. Leitet man nämlich das Zuströmen des Sauerstoffgases sowohl während des Verbrennungsprocesses als auch nach demselben vorsichtig, so dass man nie mehr zuströmen lässt, als gerade zum langsamen Verbrennen erforderlich ist, so wird nur

dieser Theil der Luft, womit der Apparat vor dem Beginn des Verbrennungsprocesses angefüllt war, unabsorbirt durch den Kaliapparat ziehen, während in dem späteren Verlauf die durch den Kaliapparat ziehenden Gasblasen bis auf ein sehr kleines, dem Kopf einer gewöhnlichen Stecknadel an Grösse ähnliches Bläschen absorbirt werden. Auch nach vollendetem Verbrennungsprocess hat man gerade nur so viel Sauerstoffgas nachströmen zu lassen, als eben erforderlich ist, um die Kohlensäure, womit der Apparat nach dem Verbrennungsprocess angefüllt ist, aus ihm zu vertreiben.

Sind nun die einzelnen Theile des Apparats mit einander in gehörige Verbindung gebracht und hat man sich davon überzeugt, dass er überall luftdicht schliesst, so schreitet man zur Verbrennung der Kohle. Man erhitzt zu diesem Ende den Theil des Glasrohres, in welchem sich das Schiffchen befindet, anfangs gelinde und steigert die Temperatur nur allmählig. Dadurch werden die flüchtigen Bestandtheile der Kohle ausgetrieben, welche, indem sie durch die glühende Kupferoxydschicht strömen, sich vollständig oxydiren. In dieser Periode lässt man den Sauerstoff aus dem Gasometer sehr langsam nachströmen. Sobald man merkt, dass bei vermehrter Hitze, die man am Ende bis zum gelinden Glühen des Schiffchens steigert, die Gasblasen im Kaliapparat nur in längeren Zwischenräumen auf einander folgen, lässt man den Sauerstoff in vermehrtem Zuge zuströmen. Nun fängt die Kohle an diesem Ende des Schiffchens zu brennen an, welches dem Gasometer zugekehrt ist, von wo das Brennen langsam vorwärts schreitet. Indessen darf man auch in dieser Periode den Sauerstoff nur mit Vorsicht zuströmen lassen. Lässt man das Sauerstoffgas nur etwas zu heftig zuströmen, so fängt die Kohle an mit grosser Lebhaftigkeit und mit Funkensprühen zu brennen, was man vermeiden muss, indem man dadurch einen Verlust an Asche erleidet. — Im Augenblick, als die letzten Antheile Kohle verbrannt sind, lässt man das Sauerstoffgas im vermehrten Zuge zuströmen, indem dieses nun durch das reducirte Kupfer mit grosser Begierde absorbirt wird und die Kohlensäure, womit der Apparat gefüllt ist, vor sich her drängt. Sobald der grösste Theil des Kupfers wieder oxydirt ist, das Sauerstoffgas mithin nicht mehr so rasch absorbirt wird, so fangen die Gasblasen an, wieder mit vermehrter Schnelligkeit durch den Kali-

apparat zu strömen. Man ~~unternimmt~~ dann den Strom des Sauerstoffgases so viel, als eben nöthig, um die einzelnen Gasblasen im Kaliapparat langsam auf einander folgen zu lassen. Sobald man merkt, dass von den durch den Kaliapparat strömenden Gasblasen Nichts mehr absorbiert wird, nimmt man den Apparat auseinander, lässt ihn erkalten und wägt die einzelnen Theile desselben ab.

In dem Schiffchen bleibt die Asche zurück, die man abwägt und von der Quantität Kohle, die man der Analyse unterworfen hat, abzieht. Man erhält auf diese Weise den reinen Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffgehalt der Kohle, so wie den genauen Aschengehalt durch eine Operation.

Den Stickstoffgehalt der Kohle habe ich nicht bestimmt. Dieser fällt also dem Sauerstoff zu Gute. Ich bestimmte ihn theils darum nicht, weil er in den Steinkohlen in zu geringer Menge vorhanden zu sein pflegt, um auf ihren technischen Werth einen Einfluss ausüben zu können, die Bestimmung desselben also auch ohne praktischen Nutzen wäre, theils weil ich die Mühe, welche die Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfordert, in keinem Verhältnis zu den Vortheilen stehen sehe, die man dadurch für die Wissenschaft etwa erlangt, daher auch das wissenschaftliche Interesse dafür nur ein untergeordnetes genannt werden kann, um so mehr, da der Gehalt der Kohlen an Stickstoff selten $\frac{1}{4}$ —1 p. C. übersteigt, weshalb auch die Bestimmung desselben von den meisten Analytikern vernachlässigt worden.

B. Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile der Kohle.

Zu diesem Zweck wurde eine abgewogene und bei $+ 100^{\circ}$ getrocknete Menge der Kohle in einem bedeckten Platintiegel bis zum Glühen erhitzt und, nachdem weiter keine flüchtigen Bestandtheile entwichen, der Gewichtsverlust bestimmt. Man erhält durch diesen Versuch zugleich Aufschluss über die Natur der Kohle, d. h. ob sie eine Sand-, Sinter- oder Backkohle ist. — Zu bemerken ist indessen, dass sowohl die Quantität der flüchtigen Bestandtheile, als der Grad des Zusammenbackens zum Theil von der Schnelligkeit abhängt, womit die Erhitzung der Kohle geschieht. Geschicklich nämlich das Erhitzen langsam, so bleiben selbst bei der besten Backkohle einige Theile unzusammengebunden,

während bei rascher Erhitzung auch bei nicht ausgezeichneten Sinter- oder Backkohlen die einzelnen Theile fest zusammenhängen. Eben so wird auch der Verlust, den die Kohle durch das Glühen erleidet, verschieden sein, nachdem sie entweder rasch oder nur langsam erhitzt worden; geringer nämlich bei langsamer und grösser bei rascher Erhitzung. Der Rückstand zeigt die Menge der erhaltenen Coaks an, im Fall die Kohle eine Sinter- oder Backkohle war. — Es ist leicht erklärbar, warum die Ausbeute der Kohle an Coaks nie so gross sein kann, wenn man sie im Grossen erzeugt, als wenn sie, wie angeführt, versuchsweise dargestellt werden, theils weil die Kohle beim Vercoaken im Grossen nie vollkommen trocken, wie sie bei Versuchen genommen werden muss, wo es sich um absolute Resultate handelt, in den Ofen kommt, theils weil während dem Vercoaken ein bedeutender Theil der Kohle verbrennt, was in dem verschlossenen Platintiegel nicht geschehen kann, theils endlich, weil jener Theil der Kohlen, welcher während dem Vercoaken nicht zusammenbackt, als Verlust betrachtet wird. Dieser Verlust ist nun sehr verschieden und hängt theils von der mehr oder minder backenden Eigenschaft der Kohle ab, theils aber, wie bereits bemerkt worden, von der Schnelligkeit, mit welcher das Erhitzen der Kohle vor sich gegangen.

C. Bestimmung des spec. Gewichtes der Kohle.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes ist bei den meisten Kohlen etwas unsicher, indem sie mit Rissen und Spaltungen durchzogen sind, welche bewirken, dass man ein verschiedenes Resultat der Wägung erhält, nachdem die Kohle kürzere oder längere Zeit im Wasser geblieben und dieses mehr oder weniger Gelegenheit gehabt hat, in die Spaltungen der Kohle einzudringen. Die Differenzen zeigten sich jedoch nur in der zweiten und dritten Decimale. Lässt man die Kohle so lange im Wasser, bis ihre Spalten von diesem grösstentheils ausgefüllt sind und sie an Gewicht nicht mehr zunimmt, so ist wenigstens die zweite Decimale zuverlässig.

Das spec. Gewicht ist bei den verschiedenen Kohlen sehr verschieden und scheint nicht allein von ihrer natürlichen Dichtigkeit, sondern sehr oft von ihrem Aschengehalt abzuhängen. So haben (wenigstens unter den bis jetzt untersuchten Kohlen-

sorten) die meisten Schwarzkohlen, deren Aschengehalt gering, auch ein geringes spec. Gewicht, während mehrere Braunkohlen mit bedeutendem Aschengehalt auch ein höheres spec. Gewicht zeigen.

1) Steinkohlen des Krassoër Comitates (Banat).

Die Kohle des Krassoër Comitates (welche gewöhnlich unter dem Namen *Kohle von Orawicza* im Handel vorkommt) ist ohne Zweifel die vorzüglichste Kohle Ungarns und wird wahrscheinlich von keiner andern des europäischen Continents übertroffen. Sie ist eine ächte Schwarzkohle. Diess beweisen ihre geognostischen, mineralogischen und chemischen Charaktere. Sie ist kohlschwarz, hat einen unebenen, grobkörnigen, oft schieferigen Bruch, einen matten Fettglanz und besteht aus abwechselnden Schichten von dichter und sogenannter *Faserkohle*, welche letztere jedoch erstere grösstentheils nur in Schichten von 1—2 Linien durchzieht. Nur selten wird sie dicker. Die Banater Kohle wird grösstentheils in grossen zusammenhängenden Stücken gewonnen, welche selbst nach längerer Zeit und dem beständigen Einfluss der Witterung ausgesetzt nicht zerfallen, sondern ihren Zusammenhang unverändert beibehalten.

Das Krassoër Kohlenflötz erstreckt sich in abwechselnden Schichten über eine Strecke von mehreren Quadratmeilen. Bis zur Eröffnung der Donaudampfschiffahrt wusste man, ausser in der nächsten Umgebung, wo sie von den Schmieden benutzt wurden, sehr wenig von ihnen. Bis zu jener Zeit war auch der Betrieb des Kohlenbaues sehr unbedeutend. Erst nachdem die Dampfschiffe diess zur Kesselfeuerung so unschätzbare Material entdeckten, wurde der Bau mit grösserem Kraftaufwand und mit mehr Regelmässigkeit betrieben. Die bedeutendsten Gruben befinden sich gegenwärtig unweit Orawicza in Steurdorf, Gerlistye, Reschitza, Dönan u. s. w.

Die Banater Kohle ist für alle Zweige der Industrie, für welche Kohlen benutzt werden, ein unschätzbare Brennmaterial. Wegen ihres bedeutenden Zusammenhangs lässt sie sich bequem verführen, ohne zu zerfallen. Da sie beinahe gänzlich frei von Schwefelkies ist, so ist sie der Verwitterung durchaus nicht unterworfen. Sie ist für den Hohofenbetrieb, so wie als Schmiede-

Kohle unübertrefflich; als ausgezeichnete Sinterkohle giebt sie sehr dicke und ausgiebige Coaks. Nicht minder scheint sie für Gasbeleuchtung ein vortreffliches Material abzugeben, obwohl ich den Gehalt des Gases an ölbildendem Gase noch nicht anzugeben im Stande bin, indem sich meine Untersuchungen auf diesen Theil noch nicht erstreckt haben. Ihr vorzüglicher Werth liegt jedoch in der unübertrefflichen Anwendbarkeit für Kesselheizung. Als Sinterkohle ist sie weder den Uebelständen der Backkohle, welche die Zwischenräume der Roste zu verstopfen pflegt, noch denen der Sandkohle, welche in der Glühhitze in Stücke zerfällt, unterworfen. Wegen des bedeutenden Kohlenstoff- und geringen Sauerstoffgehaltes erzeugt sie beim Verbrennen eine ausgezeichnete Hitze. Ihr Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 82—85 p. C., ihr Sauerstoffgehalt zwischen 9 und 13 p. C., ihr Wasserstoffgehalt mit geringen Schwankungen nahe zu 5. — Eine Eigenschaft, welche die Banater Kohle noch bedeutend werthvoller macht, ist der geringe, oft kaum 1 p. C. übersteigende Aschengehalt. Dadurch wird nicht allein ihr Kohlenstoffgehalt concentrirter, sondern die Kohle hinterlässt nach dem Verbrennen sehr unbedeutende Mengen von Schlacken, welche, von selbst durch die Roste fallend, eine Reinigung derselben unnöthig machen. Ueberdiess ist die Kohle in Folge ihrer Dichtigkeit und ihres bedeutenden Zusammenhangs in geringem Grade hygroskopisch. Ihr natürlicher Wassergehalt beträgt nur 2,70—3,70 p. C.

Alle diese Eigenschaften machen die Banater Kohle zu dem gesuchtesten Feuermaterial und berechtigen sie dazu, jedes andere vom Platz entfernt zu halten. Das einzige Hinderniss ihrer allgemeinen Verbreitung liegt in dem hohen Preis, um den sie zu verschaffen ist und welcher theils durch den weiten Transport, theils aber durch das Monopol bedingt wird, welches die Donaudampfschiffahrt, durch die Natur der Verhältnisse begünstigt, an sich gerissen hat.

2) Steinkohlen des Baranyer Comitates.

Unter allen mir bis jetzt bekannt gewordenen Kohlen Ungarns steht die des Baranyer Comitates, sowohl in Bezug auf ihr relatives Alter und ihre geognostischen Verhältnisse, als auch in Ansehung ihrer chemischen Natur und mineralogischen Eigen-

schaften, der Banater Kohle am nächsten. Sie ist ohne Zweifel eine ausgezeichnete Schwarzkohle und gehört ihren Lagerungsverhältnissen nach der älteren Schwarzkohlenformation an. Die einzelnen Kohlenflötze wechseln auf die regelmässigste Weise mit aufeinander folgenden Lagen von Kohlenschiefer und Kohlensandstein. Die einzelnen Kohlschichten sind von verschiedener Mächtigkeit, von einigen Zollen bis auf 5—8 Schuh. Indessen ist es bis jetzt noch nicht ausgemittelt, bis in welche Tiefe sich die aufeinander folgenden Kohlschichten erstrecken, indem, so viel mir bekannt ist, bis jetzt noch keine Bohrungen gemacht worden, die darüber Aufschluss gegeben hätten. Die Baranyer Kohle ist kohlschwarz, mit starkem Fettglanz, ist fettig anzufühlen, der Bruch grösstentheils uneben, selten schieferig, oft feinblättrig, die Blätter meist uneben, oft muschlig. Die Kohle ist in den meisten Fällen sehr leicht zerreiblich und zerfällt an der Luft sehr bald zu feinem Gras. Indessen giebt es einzelne Flötze, welche die Kohle in derben, fest zusammenhängenden Stücken enthalten.

Von Holztextur habe ich an der Baranyer Kohle nirgends eine Spur entdecken können. Sie bildet überall eine gleichförmige Masse, in welcher jede Spur von Holztextur untergegangen. Selbst die Abdrücke von Pflanzen und Pflanzentheilen sind nur sehr spärlich hie und da im Sandstein und Kohlenschiefer aufzufinden.

Besondere Erwähnung verdient das Vorkommen einer eigenthümlichen Abart der Kohle in der königl. Universitätsherrschaft zu Vassas. Hier wird nämlich in einzelnen Nestern eine Kohle von mehr oder weniger sphärischer Gestalt und regelmässig concentrisch schaliger Structur gefunden. Die einzelnen, von der übrigen Kohlenmasse vollkommen abgetrennten Stücke sind entweder fast kugelig, oder mehr oder weniger oval, oft etwas plattgedrückt, von festem Zusammenhang und an der Atmosphäre beständig. Auf welche Weise sich diese kugeligen Absonderungen gebildet haben mögen, darüber sind die Meinungen der Mineralogen und Geognosten sehr verschieden, um so mehr, da, so viel mir bekannt ist, ähnliche Bildungen bis jetzt in keinem andern Kohlenflötz gefunden worden. Indessen kommen diese Bildungen auch hier nicht überall vor, sondern wurden, wie ich mir

sagen liess, nur auf einem schon seit längerer Zeit verhaltenen Lauf gefunden.

Die Baranyer Kohle ist eine ausgezeichnete *Backkohle*. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, erweicht sie vollkommen und bläht sich zu einem bedeutend höhern Volumen auf. Dieser Umstand macht sie zur Kesselheizung, überhaupt zur Heizung über dem Roste, nicht sehr geeignet. Dagegen übertrifft sie als Schmiedekohle alle anderen Kohlen Ungarns. Nicht minder ist sie zur Coaksbereitung sehr geeignet. Sie giebt poröse und sehr leichte Coaks, welche einen schönen Metallglanz haben. Endlich ist sie vor allen anderen Kohlen Ungarns zur Gasbeleuchtung vorzüglich anwendbar. Als die fetteste Kohle Ungarns giebt sie eine bedeutende Menge eines kohlenstoffreichen Gases, welches mit helleuchtender Flamme brennt.

Aus der Elementaranalyse ergab sich, dass die Baranyer Kohlen im Allgemeinen kohlenstoffreicher als alle übrigen Kohlen Ungarns, selbst als die Banater sind. Ihr Kohlenstoffgehalt variiert zwischen 83 und 89 p. C. Dagegen ist ihr Sauerstoffgehalt um so geringer. Er liegt zwischen 5 und 11 p. C. Der Wasserstoffgehalt ist mit dem der Banater Kohlen, so wie mit dem der meisten übrigen ziemlich gleich und liegt stets nahe zu 5 p. C. — Diese Zusammensetzung der Kohle liesse nun eine grössere Heizkraft voraussetzen, als selbst die Banater Kohlen besitzen. Diess ist aber in den meisten Fällen nicht der Fall, indem der Gehalt an anorganischen Bestandtheilen bedeutend grösser als in den Banater Kohlen ist. Er übersteigt gewöhnlich 10 p. C. und erhebt sich bei manchen bis auf 16—20. — Eben so ist auch der Schwefelgehalt der meisten Baranyer Kohlen sehr bedeutend. Der Schwefelkies durchzieht entweder in Adern die Kohle, oder er bildet oft ganze Nester dazwischen. Manchmal ist er gleichmässig durch die ganze Masse der Kohle vertheilt, aber so fein, dass er durch das unbewaffnete Auge von der übrigen Masse der Kohle nicht unterschieden werden kann. Daher kommt auch die Baranyer Kohle grösstentheils als Grus im Handel vor, indem sie an der Luft sehr bald zu Pulver zerfällt, woran indessen nicht allein der Schwefelgehalt Schuld ist, sondern die Eigenthümlichkeit der Kohle selbst, auch wenn sie ganz frei von Schwefelkies ist, leicht zerreiblich zu sein und in feines Pulver zu zerfallen. Dieser bedeutende Schwefelgehalt der Baranyer Kohlen ist ferner Ursache von

der leichten Entzündbarkeit der Kohlenwerke, und stets befinden sich auch mehrere Gruben daselbst in Brand.

Die Baranyer Kohlen, bei $+ 100^{\circ}$ getrocknet, erleiden, in verschlossenen Gefässen der Glühhitze ausgesetzt, einen Verlust an flüchtigen Bestandtheilen von 16 — 23 p. C., hinterlassen mithin eine Quantität Coaks von 77 — 84 p. C. Natürlich steht auch hier das Resultat des Versuchs aus leicht begreiflichen Gründen in auffallendem Widerspruch mit den Resultaten der wirklichen Praxis, in welcher kaum über 50 — 60 p. C. Coaks erhalten werden. Auch haben die Coaks der Baranyer Kohlen in Folge ihres grössern Gehaltes an mineralischen Bestandtheilen, der auf 10 bis 20 p. C. steigen kann, einen untergeordneteren Werth als die Banater, deren Aschengehalt höchstens bis zu 3 und 5 p. C. zu steigen pflegt.

Die Kohlen des Baranyer Comitates werden theils in der Umgegend als Schmiedekohle, sehr wenig als gewöhnliches Heizmaterial, dagegen in neuerer Zeit in bedeutender Menge in dem in Fünfkirchen seit einigen Jahren bestehenden Eisenwerke und Zuckerfabrik verwendet. Eben so wird ein bedeutender Theil der Baranyer Kohlen verführt. In Pesth bedienen sich die Schmiede und Schlosser ausschliesslich der Baranyer Kohlen, und wäre stets ein Vorrath von Coaks vorhanden, so würden sich auch die meisten Metallgiesser ausschliesslich dieser bedienen. — Der grösste Theil der Baranyer Kohlen wird jedoch von den Dampfschiffen verbraucht, die sie auf den Stationen Tolnau und Mohács einzunehmen pflegen. Indessen bedienen sich die Dampfschiffe derselben aus den oben angeführten Gründen sehr ungern.

3) Steinkohlen des Graner und Comorner Comitates.

Die Steinkohlen des Graner und des daran grenzenden Comorner Comitates gehören einer Formation an und sind daher in ihren physischen, mineralogischen und chemischen Charakteren einander ganz ähnlich. Sie gehören entschieden der Braunkohlenformation an, doch ohne Zweifel der älteren, und scheinen den Uebergang von diesen zu den Schwarzkohlen zu machen. Indessen kann ich über die einzelnen Lagerungsverhältnisse nichts Positives mittheilen, indem ich sie selbst nicht besucht habe und darüber noch viel zu wenig bekannt geworden. Die Kohle soll in man-

oben Schichten eine sehr bedeutende, mehrere Klafter übersteigende Mächtigkeit erreichen.

Die Steinkohle des Graner und Comorner Kohlenflötzes hat eine schwarze Farbe, einen matten, mitunter glasigen Glanz, grösstentheils einen schieferigen, oft muscheligen Bruch. Die einzelnen, abgesonderten Stücke haben gewöhnlich die Gestalt eines stumpfen Rhomboëders, oft von mehreren Schuhen im Durchmesser, eben so die kleineren Absonderungen, daher die Kohle gewöhnlich in rhombische Stückchen zerfällt. Sie ist schwerer zerreiblich als die Baranyer und Banater Kohle, ihr Pulver meistens von brauner Farbe. Ihr specifisches Gewicht variirt zwischen 1,34 und 1,49.

Die Kohlen des Graner und Comorner Comitates gehören ohne Ausnahme in die Reihe der Sandkohlen. Daher sind sie zur Coaksbrennerei durchaus nicht, so wie als Schmiedekohle nur im Nothfalle verwendbar. Eben so wenig sind sie, wie wir aus ihrer Zusammensetzung zu sehen Gelegenheit haben werden, zur Gasbeleuchtung anwendbar, indem sie ein sehr wenig leuchtendes Gas geben. Ihre einzige allgemeinere Anwendung besteht in der Verwendung als Heizmaterial für Kesselheizungen, Kalk- und Ziegebrennereien, so wie für die gewöhnliche Stubenheizung. In allen diesen Beziehungen ist die Graner Kohle auf jeden Fall der Baranyer vorzuziehen, steht jedoch der Banater weit nach. Indessen macht sie ihr bedeutender Schwefelgehalt unbequem zur Zimmerheizung. — Dieser bedeutende Schwefelkiesgehalt ist ferner die Hauptursache, warum sie an der Luft so leicht zerfallen und sich dabei oft bis zum Entzünden erhitzen.

Die Zusammensetzung der Graner und Comorner Steinkohlen weicht sehr bedeutend von der der Banater und Baranyer ab und nähert sich zum Theil der Zusammensetzung des Holzes. Diess ist ein Beweis mehr, warum sie in die Reihen der Braunkohlen gezählt werden müssen.

Der Kohlenstoffgehalt der Graner und Comorner Steinkohlen liegt zwischen 67 und 71 p. C., der Wasserstoffgehalt zwischen 4—5, der Sauerstoffgehalt dagegen zwischen 23 und 27 p. C. Demzufolge ist der Wasserstoffgehalt bei den meisten Steinkohlengattungen wenig verschieden, indem er unter allen mir bis jetzt vorgekommenen Fällen nur einmal unter 4½ p. C. gefallen ist und

nie über 54 p. C. zu steigen pflegt. Beim Holze erreicht der Wasserstoffgehalt beinahe 6 p. C.

In Folge dieses bedeutenden Sauerstoffgehaltes und geringen Kohlenstoffgehaltes ist auch die Heizkraft der Graner und Comorner Kohlen bedeutend geringer als die der Baranyer und Banater. Hierzu kommt noch ihr grösstentheils sehr bedeutender Aschengehalt, welcher nur selten unter 5 p. C. fällt, dagegen in den meisten Fällen 10 p. C. übersteigt.

Ich habe bis jetzt von 4 verschiedenen Orten entnommene Kohlen des Graner und Comorner Comitates einer genauern Prüfung unterworfen. Sie stammen aus den Hauptkohlenwerken in Csolnok, Tokodt, Sárísáp und Zsemle.

Nachdem ich nun die allgemeinen Eigenschaften der bis jetzt am meisten bekannten und bebauten drei Kohlenflötze Ungarns beschrieben habe, will ich auf die speciellen Resultate meiner Untersuchungen übergehen, welche hiermit in tabellarischer Uebersicht folgen.

Bei der Berechnung des Procentgehaltes der Kohle an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff habe ich auf die Asche, als nicht zur Constitution der Kohle gehörend, keine Rücksicht genommen. Die angeführten Zahlen drücken demnach nur das Verhältniss der einzelnen Elementarbestandtheile der Kohle in ganz reinem, aschenfreiem Zustande aus, während dagegen bei allen übrigen Angaben, die auf die technische Anwendung der Kohle sich beziehen, die Resultate der Berechnungen mit Rücksicht auf ihren Aschengehalt angegeben sind.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde zu 75,12 angenommen.

Fundort der Kohle.	Menge der zur Untersuchung verwend. Kohle.	Asche.	Menge d. erhaltenen Kohlen-säure.	Menge d. erhaltenen Wassers.	Berechneter Kohlenstoff.	Berechneter Wasserstoff.	Berechneter Sauerstoff.	In 100 Theilen.			
								Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
1) <i>Fünfkirchen</i> . Aus der Grube des Ign. Rosmann	0,475 0,459 0,573	0,051 0,049 0,061	1,347 1,329 1,632	0,164 0,162 0,205	0,36779 0,36286 0,44560	0,01822 0,01799 0,02277	0,03789 0,03915 0,04363	10,73 10,68 10,65	86,74 88,50 87,93	4,30 4,39 4,45	8,96 7,11 8,52
2) <i>Fünfkirchen</i> . Grube d. Jos. Andrassevich	0,411 0,448	0,024 0,026	1,254 1,362	0,168 0,182	0,34239 0,37187	0,01866 0,02021	0,02595 0,02892	5,84 5,80	88,48 88,12	4,82 4,79	6,70 7,09
3) <i>Szabolcs</i> (Baranyer Com.) Barbara-Grube	0,404 0,393	0,046 0,045	1,098 1,068	0,160 0,156	0,29979 0,29160	0,01777 0,01732	0,04044 0,03908	11,38 11,45	83,74 83,79	4,96 4,98	11,30 11,23
4) <i>Szabolcs</i> (Baranyer Com.) Francisol-Gr.	0,328 0,439 0,398	0,034 0,051 0,041	0,964 1,459 1,175	0,134 0,201 0,161	0,26321 0,39836 0,32081	0,01488 0,02233 0,01789	0,01591 0,02731 0,01830	5,41 6,10 5,13	89,53 88,92 89,86	5,06 4,98 5,01	5,41 6,10 5,13
5) <i>Vassas</i> (Baranyer Com.) Michaeli-Gr.	0,385 0,631	0,011 0,076	1,218 1,738	0,171 0,248	0,33255 0,47453	0,01899 0,02754	0,02246 0,05293	2,86 12,04	88,92 85,50	5,08 4,96	6,00 9,54
6) <i>Vassas</i> (Baranyer Com.) sphär. Kohle	0,703 0,085	0,086 0,086	1,963 2,001	0,285 0,287	0,53596 0,54635	0,03165 0,03187	0,05039 0,05178	12,09 11,01	86,72 86,72	5,12 5,06	8,16 8,22
7) Grube von Purkari. <i>Banat</i>	0,319 0,365	0,005 0,006	0,962 1,120	0,287 0,158	0,268 0,306	0,016 0,018	0,030 0,035	1,57 1,64	85,35 85,24	5,10 5,01	9,55 9,75
8) Grube von Gerlistye. <i>Banat</i>	0,298 0,407	0,007 0,010	0,914 1,241	0,128 0,128	0,249 0,339	0,014 0,020	0,028 0,038	2,34 2,45	85,97 85,39	4,81 5,04	9,63 9,57
9) Markus-Grube. <i>Banat</i>	0,316 0,407	0,008 0,011	0,957 1,324	0,142 0,183	0,261 0,334	0,015 0,020	0,032 0,042	2,53 2,70	84,74 84,34	4,87 5,05	10,39 10,61
10) Simon- und St. Anton-Grube. <i>Banat</i>	0,394 0,654	0,042 0,068	1,065 1,769	0,137 0,240	0,291 0,483	0,015 0,026	0,046 0,077	10,66 10,40	82,67 82,42	4,26 4,44	13,07 13,14

Fundort der Kohle.	Menge der zur Untersuchung verwend. Kohle.	Asche.	Menge d. erhaltenen Kohlen-säure.	Menge d. erhaltenen Wassers.	Berechneter Kohlenstoff.	Berechneter Wasserstoff.	Berechneter Sauerstoff.	In 100 Theilen.			
								Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
11) Tokodt. (Graner Com.)	0,378	0,042	0,826	0,146	0,226	0,016	0,094	11,11	67,26	4,76	27,98
12) Csotnok. (Graner Com.)	0,386	0,042	0,852	0,147	0,233	0,016	0,095	10,88	67,73	4,65	27,62
13) Sártsáp. (Graner Com.)	0,353	0,020	0,868	0,155	0,237	0,017	0,079	5,66	71,17	5,11	23,72
14) Zeemle. (Comorner Com.)	0,442	0,025	1,100	0,197	0,300	0,022	0,093	5,66	71,94	5,27	22,79
	0,432	0,041	0,963	0,181	0,263	0,019	0,109	9,48	67,26	4,86	27,88
	0,353	0,033	0,801	0,149	0,219	0,016	0,085	9,34	68,44	5,00	26,56
	0,360	0,011	0,675	0,111	0,184	0,012	0,053	4,23	73,89	4,82	21,29
	0,410	0,018	1,033	0,169	0,282	0,019	0,091	4,39	71,94	4,85	23,21
	0,464	0,020	1,170	0,188	0,319	0,021	0,104	4,31	71,85	4,73	23,42
Elementaranalyse von Rothbuchenholz	0,388	0,003	0,701	0,207	0,19140	0,0230	0,1706	0,77	49,72	5,97	44,31
	0,475	0,004	0,857	0,249	0,23399	0,02755	0,20946	0,84	49,68	5,85	44,47

Aus diesen Versuchen stellt sich nun die Mittelzahl *) für die Elementarbestandtheile einer jeden Kohle folgendermaassen heraus:

Fundort.	Specifisches Gewicht.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Verlust durch Glühen.	Menge der Coaks.	Natur der Kohle.
<i>Fünfkirchen.</i> Grube des Ign. Rosmann	1,356	10,69	86,885	4,375	8,740	13,53	86,47	Schwarzkohle, Sinterkohle, sich etwas blühend.
dito. Grube des Jos. Andrassevich	1,313	5,82	88,30	4,80	6,90	17,18	82,92	do. Ausgezeichnete Backkohle.
<i>Szabolcs.</i> Francisci-Grube	1,35	10,33-	89,695	5,035	5,270	18,45	81,55	do. do.
do. Barbara-Grube	1,378	11,415	83,765	4,970	11,265	22,19	77,81	do. do.
<i>Vassas.</i> Michaeli-Grube	1,291	2,91	88,76	5,04	6,20	23,18	76,82	do. do.
do. sphärische Kohle	1,339	12,05	86,72	5,09	8,19	21,43	78,57	do. do.
<i>Banat.</i> Parkarer Grube	1,317	1,605	85,295	5,055	9,650	26,89	73,11	do. Sinterkohle.
do. Gerlistyer Grube	1,282	2,395	85,480	4,925	9,595	29,04	70,96	do. do.
do. Markus-Grube	1,287	2,615	84,54	4,96	10,50	31,83	68,17	do. do.
do. Simon- und St. Anton-Gr.	1,423	10,53	82,545	4,350	13,103	23,67	—	do. Sandkohle.
<i>Tokod.</i> Graner Comitai	1,494	10,995	67,495	4,705	27,800	31,30	—	Braunkohle. Sandkohle.
<i>Csolnok.</i> do. do.	1,359	5,66	71,555	5,190	23,255	—	—	do. do.
<i>Sárisáp.</i> do. do.	1,403	9,41	67,85	4,93	27,22	38,77	—	do. do.
<i>Zsemle.</i> Gomorner Comitai	1,347	4,35	71,803	4,790	23,315	40,45	—	do. do.
Buchenholz	—	0,80	49,70	5,91	44,39	—	—	—

*) Wo die Resultate zweier Versuche nicht mit einander übereinstimmen, wurde ein dritter gemacht und die Mittelzahl aus den zwei übereinstimmenden Resultaten gezogen.

Hieraus lässt sich nun leicht das relative Heizvermögen einer jeden Kohle bestimmen, indem man es mit dem Heizvermögen des analysirten Holzes vergleicht. Ich bestimmte in diesem Fall das Heizvermögen einer jeden Kohle nach der Quantität des Sauerstoffs, welche sie benöthigt, um vollständig zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, indem die Menge der entwickelten Wärme in diesem Fall stets proportional zum verzehrten Sauerstoff ist.

Aus den eben angeführten Analysen folgt man, dass 100 Gewichtstheile bei + 100° C. getrocknetes Buchenholz zur vollständigen Verbrennung benöthigen:

Gewichtstheile.	Gewichtstheile Sauerstoff.
—	134,20
100 Tokodter Kohle	168,75
do. Sárissáper do.	174,77
do. Csolnoker do.	197,02
do. Zsemmler Kohle benöthigen	197,49
do. Banater Kohle aus der Simon - u. St. Anton - Grube	216,08
do. Szabolcser Kohle aus der Barbara - Grube	222,85
do. Fünfkirchener Kohle aus Rosmann's Grube	230,09
do. sphärische Kohle aus Vassas	231,73
do. Szabolcser Kohle aus der Francisci - Grube	245,58
do. Banater Kohle aus der Markus - Grube	247,67
do. Fünfkirchener Kohle aus der Grube von Andrassevich	251,15
do. Banater Kohle aus der Grube von Gerlistye	251,28
do. Banater Kohle aus der Grube von Purkari	253,80
do. Vassaser Kohle aus der Michaeli - Grube	262,66.

Setzt man daher die Heizkraft des Buchenholzes	= 100,00,
so ist die Heizkraft der Kohle von Tokodt	= 125,75
der Kohle von Sárissáp	= 130,23
„ „ „ Csolnok	= 146,82
„ „ „ Zsemle	= 147,16
„ „ „ Simon - u. St. Antons - Gr. (Banat)	= 161,01
„ „ „ Szabolcs (Barbara - Grube)	= 166,06
„ „ des Ignaz Rosmann (Fünfkirchen)	= 171,45
„ „ von Vassas (sphärische Kohle)	= 172,68
„ „ „ Szabolcs (Francisci - Grube)	= 183,00

der Kohle aus der Markus-Grube (Banat)	= 184,55
„ „ von Fünfkirchen (Jos. Andrassevich)	= 187,14
„ „ „ Gerlistye (Banat)	= 187,24
„ „ „ Purkari (Banat)	= 189,12
„ „ „ Vassas (Michaeli-Grube)	= 195,80.

Diese Zahlen sind nun als idealer Heizwerth einer jeden Kohle zu betrachten, wenn der des Buchenholzes = 100,00 gesetzt wird und wenn ein vollständiges Verbrennen der Bestandtheile zu Kohlensäure und Wasser stattfindet. In der Praxis erleiden jedoch diese Zahlen mannigfaltige Modificationen. Diese sind theils von der Quantität der flüchtigen Bestandtheile, theils vom natürlichen Wassergehalt der Kohle, theils aber von der Constitution des Feuerraums, der Schnelligkeit des Luftzuges u. s. w. abhängig. Da jedoch im gegenwärtigen Fall nicht vom absoluten Heizwerth der Kohle, sondern allein nur vom relativen im Vergleich zum Holze die Rede ist; da überdiess die angeführten Einflüsse auf jede Kohle, so wie auf jedes andere Brennmaterial gleich störend oder gleich begünstigend einwirken; so können auch die Werthe der angeführten Zahlen wenig von den wirklichen Ergebnissen der Praxis abweichen.

Die meisten dieser Einflüsse, die in der Praxis modificirend auf den Heizwerth der Brennmaterialien einwirken, können, da sie von sehr vielen Zufälligkeiten abhängen, nicht Gegenstand des theoretischen Calcüls sein. Eine Ausnahme hiervon macht der natürliche Wassergehalt des Brennmaterials, welcher unter gleichen Umständen ziemlich gleich zu bleiben pflegt.

Vollkommen lufttrockenes Buchenholz, so wie die angeführten Kohlen unter gleichen Umständen bei + 100° C. im trockenen Luftstrom vollständig ausgetrocknet, enthielten auf 100 Gewichtstheile folgende Gewichtstheile hygroskopischen Wassers *):

Buchenholz	8,42	
Braunkohle aus Tokodt	12,18	} Graner Com.
„ „ Sárísáp	12,38	
„ „ Csolnok	12,11	

*) Die Bestimmung des Wassergehaltes sämtlicher Kohlen, so wie des Holzes, geschah an einem sehr trockenen Sommertage, daher auch die angeführten Zahlen den möglichst geringen Wassergehalt anzeigen.

Braunkohle von Zsemle	14,43	Comorner Com.
Schwarzkohle von Simon u. St. Anton	3,16	} Banat.
„ aus der Markus-Grube	3,77	
„ „ „ Grube von Gerlistye	2,76	
„ „ „ „ Purkari	2,73	
„ von Ign. Rosmann (Fünfk.)	1,12	
„ „ Andrassevich (Fünfk.)	1,05	} Baranyer Com.
„ „ Francisci-Gr. (Szabolcs)	1,09	
„ „ der Barbara-Gr. (Szah.)	1,60	
„ „ „ Michaeli-Gr. (Vassas)	1,07	
„ sphärische aus Vassas	1,70	

Bei näherer Betrachtung dieser Zahlen finden wir eine auffallende Uebereinstimmung im Wassergehalt derjenigen Kohlen, die aus einem Flötz abstammen, wenn sie gleich von meilenweit entfernten Stellen genommen worden. So finden wir den natürlichen Wassergehalt des Graner und Comorner Steinkohlenflötzes zwischen 12 und 14, den des Banater 3, oder nahe zu 3, den des Baranyer Flötzes dagegen zwischen 1 und $1\frac{1}{2}$ p. C. liegen.

Nimmt man nun bei der Bestimmung des Heizvermögens einer jeden Kohle auf ihren natürlichen Wassergehalt (im vollkommen lufttrockenen Zustande) Rücksicht, so stellt sich dieser auf folgende Weise heraus:

Buchenholz	= 100,00
Kohle von Tokodt	= 125,49
„ „ Sárísáp	= 130,01
„ „ Zsemle	= 146,84
„ „ Csolnok	= 146,85
„ „ der Simon- u. St. Anton-Gr. (Banat)	= 162,65
„ „ Szabolcs (Barbara-Grube)	= 168,01
„ „ Fünfkirchen (Grube des Ign. Rosmann)	= 173,56
„ „ Vassas (sphärische Kohle)	= 174,70
„ „ Szabolcs (Francisci-Grube)	= 185,39
„ aus der Markus-Grube (Banat)	= 186,40
„ von Gerlistye (Banat)	= 189,29

*) Ich mache hier darauf aufmerksam, dass die angeführten Zahlen nicht den Procentgehalt an Wasser, sondern diejenige Menge desselben anzeigen, welche mit 100 Gewichtstheilen wasserfreier Kohle verbunden ist.

Kohle von Fünfkirchen (Gr. d. Jos. Andrasseovich)	= 160,46
„ „ Purkari (Banat)	= 191,20
„ „ Vassas (Michaeli-Grube)	= 198,15.

Man sieht hieraus, dass der natürliche Wassergehalt einer Kohle sehr geringen Einfluss auf ihren Heizwerth ausübt und dass er in den meisten Fällen füglich vernachlässigt werden kann. Ganz anders wird sich jedoch das Verhältniss stellen, wenn die Kohle bedeutend feucht ist, wo dann ihr Wassergehalt auch einen merklichen Einfluss auf ihren Heizwerth ausüben wird.

Setzt man nun das Gewicht einer gutgeschichteten, aus 3 Schuh langen Scheiten bestehenden Klafter Buchenholzes, welches nach der oben angeführten Bestimmung nur 8½ p. C. hygroskopisches Wasser*) enthält, im Mittel auf 26 Ctnr. und 75 Pfd.**), so sind folgende Quantitäten Kohle erforderlich, um 1 Klafter Rothbuchenholz von oben angeführter Beschaffenheit zu ersetzen:

Von der Kohle aus Tokodt	21 Ctnr. 31 Pfd.
„ „ „ „ Sárissáp	20 „ 57 „
„ „ „ „ Csolnok	18 „ 21 „
„ „ „ „ Zsemle	18 „ 21 „
„ „ „ „ der Grube von Simon und St. Anton	16 „ 45 „
„ „ „ „ Szabolcs (Barbara-Grube)	15 „ 92 „
„ „ „ „ Fünfkirchen (Grube v. Ros- mann)	15 „ 41 „
„ „ „ „ Vassas (sphärische Kohle)	15 „ 31 „
„ „ „ „ Szabolcs (Francisci-Grube)	14 „ 43 „
„ „ „ „ dem Banat (Markus-Grube)	14 „ 35 „
„ „ „ „ „ „ (Gerlistye)	14 „ 13 „
„ „ „ „ Fünfkirchen (Andrasseovich)	14 „ 12 „
„ „ „ „ dem Banat (Gr. von Purkari)	13 „ 99 „
„ „ „ „ Vassas (Michaeli-Grube)	13 „ 50 „

Demnach wären die angeführten Zahlen, in Centnern und Pfunden ausgedrückt, das Aequivalent einer jeden Kohle für eine Klafter Holz. Steht jedoch die von Ebelmen durch Versuche ausgemittelte Thatsache, dass Holz und Holzkohle in Schacht-

*) Der gewöhnliche Wassergehalt des lufttrockenen Holzes ist bekanntlich 16—18 p. C.

**) Wiener Maass und Wiener Gewicht.

öfen grösstentheils nur zu Kohlenoxyd, Coaks und Steinkohlen dagegen stets zu Kohlensäure verbrennen, so mag sich in der Praxis das Verhältniss natürlich anders stellen, und dann wäre auch die Thatsache leicht erklärbar, warum Coaks und Steinkohlen (abgesehen von ihrer grösseren Dichtigkeit) unter allen Umständen eine höhere Temperatur erzeugen als Holz und Holzkohle.

III.

Untersuchungen über die Samen von *Peganum Harmala*.

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Vorwort.

Seit dem Jahre 1837 bereits ist die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Samen von *Peganum Harmala* dadurch geleitet worden, dass anfänglich in russischen und, aus ihnen übergehend, auch in ausländischen Zeitschriften über einen rothen Farbstoff geschrieben wurde, welcher durch eine geeignete Behandlung aus jenen Samen erhalten werden könne. Die darauf bezüglichen Artikel in den russischen Zeitschriften rühren entweder vom Hrn. Prof. Göbel in Dorpat selbst her, oder sie erwähnen wenigstens seiner als Entdecker eines Verfahrens zur Darstellung der rothen Farbe, welche in den Samen nicht fertig gebildet enthalten ist. Einer derselben, welcher sich im Journal des Ministeriums des Innern von 1837, Heft 11, S. 339 befindet, theilt eine alte Vorschrift zur Darstellung dieser Farbe mit, über das Verfahren des Hrn. Prof. Göbel jedoch enthält keiner nähere Nachrichten, und nirgends ist auch bis jetzt von dem

Entdecker desselben etwas darüber bekannt gemacht worden; dagegen sind aber von demselben schon vor mehreren Jahren den Ministerien der Finanzen und der Reichsdomainen Mittheilungen darüber gemacht worden, in Folge deren ich von letzterem Ministerium im Jahre 1840 zu einer Untersuchung über diesen Gegenstand veranlasst und mit dem nöthigen Materiale dazu versehen wurde. Es war mir nun zwar damals, sowohl durch die genannten Journalartikel, als auch durch die Mittheilungen des Ministeriums der Reichsdomainen wohl bekannt, dass Hr. Prof. Göbel sich mit der technischen Ausbeutung des rothen Farbstoffs beschäftige, allein es konnte darin kein Grund für mich liegen, dem Wunsche jenes Ministeriums nicht zu willfahren; und als mir im Laufe meiner Untersuchungen bald nicht nur die Darstellung der rothen Farbe, und zwar im Wesentlichen nach jener alten Vorschrift, gelang, sondern auch die Abscheidung krystallinischer Producte aus dem rohen Samen, so stand ich um so weniger an, der Academie am 26. Juni 1840 eine mündliche Mittheilung für das *Bulletin, des Séances* über diese Resultate zu machen, als einerseits das Gelingen der Darstellung der rothen Farbe nur die Richtigkeit einer alten Vorschrift dazu bestätigte, andererseits aber es mir völlig unbekannt war, dass die Beschäftigung des Hrn. Prof. Göbel mit diesem Gegenstande auch eine wissenschaftliche Tendenz habe. Ich konnte das Letztere sogar um so weniger vermuthen, als nicht nur jene krystallinischen Substanzen in keiner so directen Beziehung zu dem rothen Farbstoffe standen, dass eine Bekanntmachung darüber dem Geheimnisse des Verfahrens zur Darstellung des Farbstoffes Eintrag thun konnte, sondern auch ihre Gewinnung aus den Samen durch so einfache Mittel zu bewerkstelligen war, dass sie bei einer wissenschaftlichen Behandlung des Gegenstandes nicht übersehen werden konnten. Desto mehr überraschte es mich daher auch, als ich, mit der Verfolgung obiger Resultate beschäftigt, im Junihefte der *Annalen der Chemie und Pharmacie* von 1841 die Abhandlung des Hrn. Prof. Göbel las, in welcher derselbe *erst ungefähr 9 Monate nach* der im *Bulletin* vom 3. October 1840 erfolgten Publication meiner Notiz bekannt macht, er habe das *Harmalin* bereits im December 1837 entdeckt; und ich kann mir noch jetzt nicht erklären, warum Hr. Prof. Göbel, welchem es aus dem angeführten Aufsätze im *Journal* des Ministeriums des

Innern bekannt sein musste, dass durch den damaligen Oberinspector des Seidenbaues, Hr. v. Steven, auch andern Chemikern Harmalasuren zur Untersuchung mitgetheilt worden waren, einerseits nicht schon vor 1840 seine interessante Entdeckung ankündigte, andererseits aber nicht unmittelbar nach der Bekanntmachung meiner Notiz seine Reclamation erhob. Nichtsdestoweniger aber bin ich weit entfernt, Hr. Prof. Göbel die Entdeckung des Harmalins streitig machen zu wollen; nur in Bezug auf die mich betreffende Stelle in der citirten Abhandlung von 1841 mich zu rechtfertigen, halte ich jetzt, wo ich auf den fraglichen Gegenstand wieder zurückkomme, für nothwendig, und glaube es nicht besser als auf diese Weise thun zu können. Noch aber habe ich mich auch darüber zu rechtfertigen, dass ich überhaupt einen Gegenstand, dessen weitere Bearbeitung Hr. Prof. Göbel laut jener Abhandlung sich vorbehält, wieder aufnehme. Es geschieht diess erst, nachdem ich, im Besitze von interessanten Resultaten und den doppelten Wunsch hegend, dieselben nicht vielleicht von einem Dritten publicirt und genauere Mittheilungen über dieses russische Product nicht vom Auslande ausgehen zu sehen, Hr. Prof. Göbel zuerst im Januar 1844 und auch später noch einmal dringend zur Bekanntmachung seiner weiteren Untersuchungen aufgefordert und von meiner Wiederaufnahme der Bearbeitung der Harmalasuren in Kenntniss gesetzt habe. Auf jenen ersten Brief wurde mir folgende Antwort vom 9. Jan. 1844 zu Theil, welche ich meiner Abhandlung beizugeben ersucht wurde und deshalb hier wörtlich mittheile:

„Arbeiten vielfacher Art unterbrachen meine wissenschaftlichen Beschäftigungen mit meinem *Harmalin* vor 2 Jahren und eben so meine im Auftrage der Regierung im letzten Sommer nach Deutschland unternommene Reise, so wie mein Erkranken nach meiner Rückkehr, so dass die Reihe der Untersuchungen nicht hat geschlossen werden können.“

Seitdem sind wiederum fast drei Jahre verflossen, während welcher auch ich durch mancherlei Umstände von der Publication meiner Resultate abgehalten wurde, und indem ich sie jetzt bekannt mache, glaube ich die Ueberzeugung hegen zu können, dass ich Niemandes Rechte dadurch beeinträchtige.

Schon beim Beginne meiner Beschäftigung mit den Harmalal-samen, welche ursprünglich nur die Darstellung des in ihnen nicht fertig gebildet enthaltenen rothen Pigments zum Zwecke hatte, erkannte ich, dass zur Erklärung der Bildungsweise dieses Körpers ein genaues Studium der in den rohen Samen enthaltenen Stoffe unerlässlich sei, und auf sie richtete ich daher auch sogleich meine Aufmerksamkeit. Nachdem das Harmalin als Bestandtheil der Samen erkannt worden war, lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe bei der Bildung des rothen Farbstoffes eine Hauptrolle spiele, und als ich in Folge dieser Vermuthung das Harmalin verschiedenartigen chemischen Einflüssen unterwarf, gelang es mir zwar nicht, dieses Alkaloid direct in den rothen Farbstoff umzuwandeln, allein ich fand, dass aus demselben durch die Einwirkung oxydirender Substanzen mehrere neue Alkaloide erhalten werden können, von denen ich das eine später auch als einen ursprünglichen Bestandtheil der Harmalal-samen erkannte. Die Untersuchung dieser neuen Körper erheischte auch eine Revision der von Varrentrapp und Will angestellten Analyse des Harmalins, und sowohl deswegen als auch um ausführlichere Mittheilungen über das Harmalin überhaupt zu machen, muss ich auch diesem Alkaloid in Folgendem ein Capitel widmen. Ich werde nun zuerst die beiden in den Harmalal-samen als Hauptbestandtheile enthaltenen Alkaloide abhandeln, dann zu den Umsetzungsproducten derselben übergehen, zu welchen auch der rothe Farbstoff gehört, und an diesen zuletzt meine Untersuchungen über die auf seine Bildung Bezug habenden Nebenbestandtheile der Harmalal-samen anschliessen.

I. In den Harmalal-samen fertiggebildete Alkaloide.

Die Samen der in den Steppen des südlichen Russlands häufig wildwachsenden Steppenraute, *Peganum Harmala*, enthalten ausser dem schon unter dem Namen Harmalin beschriebenen Pflanzenalkali noch ein zweites, welchem ich seiner Verwandtschaft mit dem Harmalin wegen den Namen *Harmia* beilege. Der Sitz dieser Alkaloide sind die Tegumente des Samens oder die Samenschale, während der Kern des Samens entweder nichts oder doch wenigstens nur Spuren von ihnen enthält. Beide Alkaloide erhält man gemeinschaftlich in dem Auszuge der gepulverten Samen

durch mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuertes Wasser. Man kann sich dazu eines Verdrängungsapparates und Wassers von der gewöhnlichen Temperatur bedienen, wodurch, da die Salze der Alkaloïde mit den genannten Säuren äusserst leichtlöslich sind, dieselben hinreichend gut ausgezogen werden, ohne dass zugleich zu viel von den anderen löslichen Bestandtheilen der Samen mit aufgelöst wird. Auf diese Weise erhält man eine braungelbe Lösung, welche ausser den Salzen der Alkaloïde noch sowohl organische als unorganische Stoffe aus den Samen aufgelöst enthält; diese letzteren werden beim Fällen der Flüssigkeit mit Aetzkali, wie Göbel es vorschlägt, theilweise zugleich mit den Alkaloïden mit niedergeschlagen, deren Reinigung sie erschweren, und deshalb empfehle ich ein anderes einfaches Verfahren, durch welches die Alkaloïde nur noch mit Farbstoff verunreinigt ausgeschieden werden. Es gründet sich dasselbe auf die Unlöslichkeit der salzsauren Salze der Alkaloïde in einer Kochsalzlösung, und besteht in der Auflösung einer hinreichenden Menge Kochsalz in der erhaltenen rohen Flüssigkeit. Die Menge des nöthigen Kochsalzes ist verschieden je nach der grösseren oder geringeren Menge von überschüssiger, in der Flüssigkeit enthaltener Säure; während aus neutralen Lösungen die Alkaloïde schon durch concentrirte Kochsalzlösung als salzsaure Salze ausgefällt werden, bedarf es bei sehr sauren Lösungen einer vollkommenen Sättigung der Flüssigkeit mit Kochsalz: ein Uebelstand, welchen man jedoch durch vorherige Sättigung der freien Säure beseitigen kann. Bei einer richtigen Behandlung mit Kochsalz werden die Alkaloïde aus der Flüssigkeit rasch und so vollkommen ausgefällt, dass beim nachherigen Zusatz von Aetzkali nur noch unbedeutende Spuren erhalten werden können; dagegen aber bewirkt Aetzkali in der rückständigen Flüssigkeit einen bedeutenden Niederschlag, auf welchen ich im letzten Capitel dieser Abhandlung wieder zurückkommen werde.

Die auf diese Weise erhaltenen salzsauren Salze der Alkaloïde, welche noch mehr oder weniger durch Farbstoff verunreinigt sind und ein in der Flüssigkeit schwimmendes krystallinisches Pulver von hellbrauner Farbe darstellen, werden nun auf einem Filter gesammelt und so lange mit Kochsalzlösung ausgewaschen, bis die ihnen anhängende Mutterlauge entfernt ist; dann löst man sie von dem Filter durch fortgesetztes Aufgiessen von

kaltem Wasser auf, welches einen Theil des Farbstoffs ungelöst zurücklässt, und erhält so eine dunkelgelbe oder auch mehr oder weniger braune Auflösung, welche man durch Behandlung mit Thierkohle möglichst zu entfärben sucht, was jedoch nur bis zu einem gewissen Grade gelingt, indem der Lösung des salzsauren Harmalins eine schwefelgelbe Farbe eigenthümlich ist. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit nun lassen sich die beiden Alkaloide leicht und ziemlich vollständig getrennt durch allmähliges Zusetzen von Ammoniak abscheiden, durch welches das Harmin zuerst fast vollkommen ausgefällt wird, ehe auch Harmalin niederfällt. Man erhitzt zu diesem Behufe die Flüssigkeit bis auf 50—60° und setzt ihr nun unter fortwährendem starken Umrühren so lange tropfenweise Ammoniak zu, bis sich eine Trübung einstellt oder ein Niederschlag zu erscheinen anfängt, dessen Menge sich bei fortgesetztem Umrühren gewöhnlich rasch vermehrt, ohne dass ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels nöthig ist. Durch Betrachtung dieses Niederschlages unter dem zusammengesetzten Mikroskope kann man, besonders wenn die Flüssigkeit möglichst von Farbstoff befreit worden war, sehr leicht erkennen, ob man nur Harmin oder ein Gemenge desselben mit Harmalin erhalten hat; das Harmin bildet nämlich in reinem Zustande nadelförmige Krystalle, welche sich bei hinlänglicher Vergrößerung von den blattartig ausgebreiteten des Harmalins auf den ersten Blick unterscheiden lassen. Zwar werden diese Formen durch die Anwesenheit von Farbstoff weniger charakteristisch, allein bei einiger Uebung wird man fast immer durch die mikroskopische Betrachtung zu richtigen Schlüssen gelangen und erkennen, ob man zu viel Ammoniak hinzugesetzt hat, in welchem Falle man den Niederschlag noch einmal in möglichst weniger Säure lösen und derselben Behandlung unterwerfen muss, oder ob die Flüssigkeit noch eines weiteren allmählichen Ammoniakzusatzes zur Abscheidung eines Rückhaltes von Harmin bedarf. In den meisten Fällen ist es mir auf diese Weise gelungen, gleich beim ersten Zusatze von Ammoniak das Harmin vollständig abzuschneiden, was wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dass Harmalinlösungen durch sehr geringen Ammoniakzusatz nur allmählig gefällt werden; allein es hängt die vollkommene Ausscheidung des Harmins sowohl von den relativen Mengen der beiden Alkaloide, als auch von der Concentration der Flüssigkeit und von andern Zufällig-

keiten ab, so dass nicht immer unfehlbar auf diess Resultat zu rechnen ist. Eben so kann man zuweilen bei der mikroskopischen Betrachtung des aus wässrigen Lösungen erhaltenen Niederschlages in Zweifel bleiben, mit welchem von beiden Alkaloiden man es zu thun hat, und dann, oder auch beim Mangel eines zusammengesetzten Mikroskops, kann man beide Alkaloide dadurch unterscheiden, dass man das fragliche Präparat mit Hülfe von Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure in wenig Alkohol löst und der heissen Lösung Ammoniak im Ueberschusse zusetzt. Ist darin Harmin in einigermassen erheblicher Menge enthalten, so scheidet sich dasselbe sehr bald in der Form von langen prismatischen Krystallen aus, während das Harmalin erst allmählig in der weiter unten zu beschreibenden Form krystallisirt. Nach vollendeter vollkommener Ausscheidung des Harmins filtrirt man die Flüssigkeit noch heiss und fällt daraus nun auch das Harmalin durch einen Ueberschuss von Ammoniak.

Statt des Kochsalzes kann man sich zum Ausfällen der Alkaloide auch des salpetersauren Natrons bedienen, durch welches sie ganz in derselben Weise als salpetersaure Salze ausgeschieden werden; da diese weniger löslich als die salzsauren sind, so bedarf man auch geringerer Mengen des Fällungsmittels, und es kann daher die Anwendung des salpetersauren Natrons zuweilen vortheilhafter als die des Kochsalzes sein. Da jedoch die Salpetersäure, namentlich bei Gegenwart von Schwefelsäure, leicht zersetzend auf die Alkaloide einwirkt, so muss man bei der Anwendung des salpetersauren Natrons einen Ueberschuss von Schwefelsäure zu vermeiden suchen. Im Uebrigen ist die weitere Behandlung der ausgefällten salpetersauren Salze ganz wie die der salzsauren.

In Bezug auf das Entfärben der Flüssigkeiten mit Kohle ist noch zu bemerken, dass man sich dabei vor sauren Lösungen möglichst zu hüten hat, indem diese viel schlechter als neutrale entfärbt werden, dass man aber auch essigsäure Lösungen nicht mit Kohle erhitzen darf, weil sich aus ihnen gewöhnlich schon beim blossen Erhitzen bedeutende Mengen, von Harmin namentlich, niederschlagen.

Die Mengen der beiden aus den Samen zu erhaltenden Alkaloide fand ich in einem deshalb quantitativ angestellten Versuche ungefähr 4 p. C. betragend, wovon das Harmalin ungefähr

zwei Drittheile und das Harmin ein Drittheil ausmachten: Zahlen, deren absolutes sowohl als auch relatives Verhältniss sich jedoch schwerlich immer gleich bleiben dürfte. So enthielt z. B. eine mir vom Ministerium der Reichsdomainen zugesandte Quantität durch Cultur erhaltener Samen eine bedeutend grössere Quantität Alkaloide deshalb, weil sich darunter sehr viele Samen mit verkümmertem Kerne befanden und also die den Sitz der Alkaloide bildenden Samenschalen in grösserem Verhältnisse vorhanden waren.

So weit musste ich die Darstellung der beiden Alkaloide gemeinschaftlich abhandeln; was jedoch die weitere Reinigung der beiden so erhaltenen Producte betrifft, so werde ich diese jetzt bei jedem einzelnen derselben besonders anführen.

A. Harmalin.

Das Harmalin ist in seinem reinsten Zustande vollkommen farblos, allein gewöhnlich erhält man es mehr oder weniger gelblich, bräunlich oder röthlich gefärbt, und daher kommt es wahrscheinlich, dass ihm Göbel eine in's Bräunlich-Gelbe spielende Farbe zuschreibt. Es ist zwar nicht schwer, dasselbe von allem ihm hartnäckig anhängenden Farbstoffe vollkommen zu befreien und es aus der wässrigen Lösung als ein blendend weisses krystallinisches Pulver niederzuschlagen, allein es gelingt nur selten, ihm diese Farblosigkeit auch beim Trocknen zu erhalten; namentlich aber ist es schwierig, grössere farblose Krystalle durch langsame Krystallisation aus alkoholischen Lösungen darzustellen, weil die alkoholische Lösung, zuweilen selbst beim Ausschlusse der Luft, gewöhnlich bald eine braunrothe Farbe annimmt und diese auch den aus ihr sich absetzenden Krystallen mittheilt.

Um nun das auf obige Weise erhaltene rohe Harmalin, welches ein mehr oder weniger braun gefärbtes krystallinisches Pulver darstellt, zu reinigen, verfährt man auf folgende Weise. Man vertheilt es in Wasser, setzt demselben tropfenweise so lange Essigsäure hinzu, bis der grösste Theil des Harmalins aufgelöst ist, und filtrirt nun, wobei gewöhnlich mit dem überschüssigen Harmalin auch ein Theil des färbenden Stoffes ungelöst zurückbleibt. Die filtrirte Lösung verdünnt man hinreichend und fällt sie durch salpetersaures Natron, Kochsalz oder Salzsäure, worauf man abermals filtrirt und das mit verdünnter Lösung des Fäl-

lungsmittels ausgewaschene Salz durch lauwarmes Wasser vom Filter auflöst. Diese Lösung behandelt man so lange mit Thierkohle, bis sie nur noch eine rein schwefelgelbe Farbe besitzt, und nachdem man abermals filtrirt hat, schlägt man sie noch heiss durch einen Ueberschuss von Aetzkali nieder. Erscheint der Niederschlag in der Flüssigkeit noch nicht vollkommen weiss, so erreicht man diesen Zweck durch theilweise oder gänzliche Wiederholung derselben Operation; auch dann jedoch nimmt das Präparat beim Filtriren und Auswaschen gewöhnlich einen bräunlichen Schein an. Eine noch auffallendere Bräunung findet statt, wenn man, anstatt Kali, als Fällungsmittel Ammoniak anwendet; wenn auch das Harmalin dabei anfangs vollkommen farblos niederfällt, so nimmt es doch bald schon in der Flüssigkeit eine gelblich-braune Farbe an, und es ist mir nicht gelungen, auf diesem Wege so gute Resultate als durch Kali zu erhalten. Bei der Fällung durch Ammoniak behält auch die Flüssigkeit, welche durch Kali sich vollkommen entfärbt, fast immer eine mehr oder weniger gelbe Farbe, und nach dem Abfiltriren des Harmalins findet man dann gewöhnlich auf der Innenseite des Filters eine geringe Ablagerung eines braunen Stoffes, welcher ihm hartnäckig anhängt und sich nicht mit dem Harmalin davon abspülen lässt. Auch beim Filtriren von Auflösungen reiner Harmalinsalze habe ich gewöhnlich eine solche Bräunung des Filters beobachtet, und beim Wiederauflösen der durch Kochsalz oder salpetersaures Natron gefällten Salze vom Filter durch fortgesetztes Aufgiessen kalten Wassers bleibt, selbst wenn sie ganz rein erschienen, gewöhnlich ein brauner, dem Filter fest anhaftender Rückstand; da auch die gelbe, von der Fällung wässriger Harmalinsalzlösungen durch Ammoniak herrührende Flüssigkeit bei längerem Stehen einen geringen braunschwarzen Niederschlag absetzt, so bin ich geneigt, alle diese Erscheinungen einer Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zuzuschreiben, wobei wohl auch das überschüssig zugesetzte Ammoniak mitwirken mag.

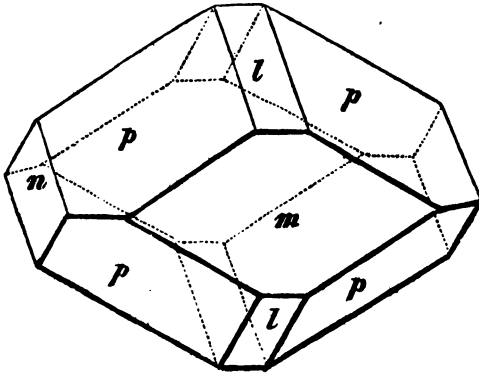
Das auf solche Weise erhaltene Harmalin bildet blattartig ausgebreitete, schuppenartige, perlmutterglänzende Krystalle, welche um so grösser sind, je allmählicher man das Fällungsmittel unter stetem Umrühren zugesetzt hat; einmal erhielt ich es aus einer verdünnten Lösung durch Fällen mit Ammoniak in fast linienlangen Blättern. Um es in grösseren farblosen Krystallen zu er-

halten, muss man sich zuerst ein farbloses Präparat darstellen, welches sich in Alkohol ohne Rückstand löst, und da diess bei den mit Thierkohle gekochten gewöhnlich nicht der Fall ist, so muss man das auf obige Weise erhaltene und durch Anwendung ausgekochten Wassers beim Auswaschen vor jeder Bräunung möglichst geschützte Harmalin nochmals in Essigsäure lösen, filtriren, durch salpetersaures Natron fällen, den Niederschlag in kaltem Wasser lösen und diese vorher zum Kochen erhitzte Lösung durch Aetzkali fällen. Nachdem man auch diesen Niederschlag mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen hat, übergiesst man ihn noch feucht mit einer zum Auflösen in der Siedehitze hinreichenden Menge stärksten ammoniakfreien Alkohols, womit man ihn auch nöthigenfalls erst einmal abspülen kann, in einem Kolben, in dessen Oeffnung durch einen hermetisch schliessenden Kork ein Gasleitungsrohr eingesetzt wird, welches mit einem mehr als 30 Zoll langen senkrechten Schenkel unter Quecksilber mündet. Man erhitzt nun den Inhalt des Kolbens mit der Vorsicht zum Sieden, dass die Wände des Kolbens vor der Flamme und überhaupt vor zu grosser Erhitzung geschützt sind, und kocht so lange, bis alle Luft durch Alkoholdämpfe ausgetrieben ist, worauf man die Flamme entfernt und die Flüssigkeit in dem durch Quecksilber gesperrten Apparate der Krystallisation überlässt. Bei sorgfältiger Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaassregeln ist es mir gelungen, vollkommen farblose Krystalle von Harmalin zu erhalten, und es leidet daher keinen Zweifel, dass dieses Alkaloïd im reinen Zustande farblos ist. Zuweilen auch habe ich dasselbe Resultat durch Versetzen einer heissen alkoholischen Lösung eines Harmalinsalzes mit einer zur Sättigung aller Säure nicht hinreichenden Menge Ammoniak oder Aetzkali erreicht; im Allgemeinen aber erhält man das Harmalin, wenn es beim Zutritte der Luft aus alkalischen Lösungen der einen oder der anderen Art krystallisirt, immer gefärbt, und zwar verschieden, je nachdem man kürzere oder längere Zeit kocht, filtrirt oder nicht filtrirt, Kohle und Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet oder nicht u. s. w., so dass man es in allen Nüancen vom Gelben durch das Röthliche bis zum Dunkelbraunen erhalten kann, wie die mir vorliegenden Proben es beweisen.

Durch Krystallisation aus Alkohol lassen sich die Krystalle des Harmalins hinreichend gross erhalten, um sie messen zu

können. Herr v. Nordenskiöld hat die Gefälligkeit gehabt, diese Mühe zu übernehmen, und seine mir zum Behufe der Publication gütigst gemachten Mittheilungen sind es, welche hier folgen.

Die Grundform der Krystalle ist ein Rhombenoc-taëder; die beistehende Figur stellt eine ideale Zeichnung eines Krystalles



mit allen daran beobachteten Flächen dar, welche auf folgende Weise zu bezeichnen sind:

$$\begin{aligned}
 p &= (a : b : c) \\
 m &= (\infty a : \infty b : c) \\
 n &= (\infty a : b : \infty c) \\
 l &= (a : \infty b : c).
 \end{aligned}$$

Durch Messung sind gefunden:

$$\begin{aligned}
 p : p \text{ über die Makrodiagonalpolkante} &= 116^\circ 34' \\
 p : p \text{ über die Brachydiagonalpolkante} &= 131^\circ 18' \\
 n : m &= 90^\circ.
 \end{aligned}$$

Demnach ist $p : p$ über die Mittelpolkante $= 83^\circ 54'$
und die Hauptaxe zu den beiden Nebenaxen

$$a : b : c = 1 : 1,804 : 1,415.$$

Durch Messung wurde ferner gefunden:

$p : p$ über die Krystallspitze $= 96^\circ 35'$,
und darnach wäre $p : p$ über die Mittelpolkante $= 38^\circ 25'$
oder $29'$ geringer als obige Zahl; eine Differenz, wovon der Grund wahrscheinlich in einem durch die Schwierigkeit der Messung wegen der schiefen Lage der Krystalle leicht möglichen Fehler liegt,

Von den Eigenschaften des Harmalins habe ich noch Folgendes anzuführen.

Das Harmalin ist zwar in Wasser schwer löslich, wenn es einmal ausgeschieden ist, allein bei seiner Fällung aus den wässrigen Lösungen seiner Salze durch Alkalien bleibt eine nicht unbedeutende Menge davon aufgelöst. Bei einem Versuche, welchen ich zur Ausmittlung der Genauigkeit anstellte, mit welcher man den procentischen Gehalt seiner Salze an Alkaloid bestimmen könne, fand ich, dass 0,304 schön krystallisirtes Harmalin nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Fällen durch Ammoniak nur noch 0,299 wogen, und es hatte also ein Verlust von 1,64 p. C. stattgefunden. Bei den Untersuchungen über die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Harmalins erhielt ich, wie ich weiter unten anführen werde, einmal sogar 3,3 p. C. Verlust.

Seiner geringen Löslichkeit wegen ist das Harmalin in freiem Zustande fast geschmacklos, während seine löslichen Salze einen mässig starken, rein bitteren Geschmack besitzen.

Versetzt man eine kalte wässrige Lösung eines Harmalinsalzes mit Ammoniak, so findet, im ersten Augenblick wenigstens, eine milchige Trübung der Flüssigkeit statt, welche, wie man durch Hülfe des Mikroskopes deutlich erkennt, darin ihren Grund hat, dass das Alkaloid sich unter diesen Umständen zuerst als sehr kleine ölartige Tröpfchen ausscheidet. In reinen Lösungen verschwinden diese Tröpfchen ziemlich bald wieder, indem sich grössere Krystalle aus ihnen bilden, welche an einzelnen Punkten entstehen, von denen aus die Klärung der Flüssigkeit zuerst beginnt und nun, theils unter Vergrößerung der schon gebildeten, theils unter Bildung neuer Krystalle, weiter fortschreitet. In durch Farbstoff verunreinigten Lösungen geht die Umwandlung der ölartigen Tröpfchen in Krystalle gewöhnlich langsamer von Statten. Fällt man concentrirte Lösungen kalt durch reichliches Zusetzen von Ammoniak auf ein Mal, so ballen sich diese Tröpfchen, namentlich beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe, zu harzartigen, je nach der Reinheit der Flüssigkeit mehr oder weniger weichen und gefärbten Klumpen zusammen, welche erst allmählig erhärten; bei recht unreinen Lösungen setzen sich diese Klumpen an die Wände und an den Glasstab zuweilen in so weicher Form an, dass sie von letzterem beim Herausnehmen des-

selben aus der Flüssigkeit sogar langsam abfliessen. Ob bei der Bildung dieser Tropfen das Ammoniak eine Rolle spielt, habe ich nicht ausmitteln können; es ist diess aber nicht wahrscheinlich, indem auch bei der Anwendung von Aetzkali im Wesentlichen dieselben Erscheinungen stattfinden. Für die Praxis ist aus diesem Verhalten die Regel zu entnehmen, die Harmalinlösungen nicht kalt, sondern warm und durch allmähliges Hinzusetzen des Fällungsmittels unter Umrühren niederzuschlagen, wobei die öltartigen Tröpfchen gewöhnlich nur momentan beim Eintragen des Fällungsmittels erscheinen.

In kaltem Alkohol ist das Harmalin nur wenig löslich, so dass man sich nöthigenfalls des Abspülens des auf nassem Wege gefällten Alkaloides ohne zu grossen Verlust bedienen und dadurch es zuweilen etwas reinigen kann; in siedendem Alkohol aber löst es sich in reichlicher Menge auf und sondert sich aus dieser Lösung nach dem Erkalten langsam in grösseren Krystallen aus, wobei sich jedoch, wie ich bereits angeführt habe, gewöhnlich sowohl Flüssigkeit als Krystalle mehr oder weniger färben. Kocht man das aus wässrigen Lösungen gefällte Harmalin mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge Alkohols, so verwandeln sich die feinen Blätter nach und nach in körnige Krystalle.

In Aether ist das Harmalin nur wenig löslich, und eine concentrirte alkoholische Lösung desselben wird durch Zusatz von Aether krystallinisch gefällt.

In rectificirtem Steinöl löst sich das Harmalin beim Kochen in geringer Menge auf und scheidet sich daraus nach dem Erkalten krystallinisch wieder aus, ohne dass auch bei längerem Stehen und Kochen eine Färbung weder der Krystalle noch des Oeles stattfindet. Frisch rectificirtes Terpentinöl und Citronenöl lösen beim Kochen ebenfalls kleine Mengen Harmalin auf, färben sich aber sowohl schon beim Kochen allmählig, als auch bei nachherigem Stehen. Sind diese beiden Oele jedoch vorher der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen, so färben sie sich, namentlich das Citronenöl, schon bei anfangendem Kochen, und zwar letzteres intensiv braun, ersteres aber roth; es leidet wohl keinen Zweifel, dass diese Färbungen von gegenseitigen Einwirkungen des Harmalins und der harzartigen Oxydationsproducte der Oele herrühren.

Aus Ammoniaksalzen treibt das Harmalin in der Wärme das Ammoniak aus, und wenn man unreines Harmalin mit Salmiaklösung kocht, so bleibt ein nicht unbedeutender Theil des färbenden Stoffes ungelöst zurück, und es krystallisirt aus der filtrirten Flüssigkeit, namentlich wenn Salmiak im Ueberschusse angewendet worden war, salzsaures Harmalin heraus. Man kann dieses Verhalten in gewissen Fällen mit Vortheil als ein Reinigungsmittel anwenden, wobei man auch so verfahren kann, dass man Salmiakpulver und pulverförmiges Harmalin mit wenig Wasser zusammenrührt und in der Wärme zur Trockne verdunstet.

Mit Säuren bildet selbst das reinste Harmalin gelbe Auflösungen und Salze von rein schwefelgelber Farbe, ein Verhalten, welches wahrscheinlich Göbel zu der Angabe veranlasst hat, der wässrige Auszug der Samen verdanke dem in ihm enthaltenen phosphorsauren Harmalin seine gelbe Farbe. Meine über diesen Punct angestellten Versuche haben aber ergeben, dass diese Angabe unrichtig ist, indem der wässrige Auszug der Samen nach dem Ausfällen des Harmalins durch Aetzkali, wobei die von Harmalinsalzen herrührende Färbung vollkommen verschwindet, noch fast eben so braungelb gefärbt ist als vorher, wodurch es also klar wird, dass man es darin noch mit einem anderen färbenden Stoffe als dem Harmalin zu thun hat. Bei der Prüfung der weiteren Angabe Göbel's, dass der wässrige Auszug der Samen mit Alaun gebeizte Zeuge schön gelb färbe, habe ich allerdings eine Färbung erhalten, allein sie war weder eine schön gelbe, noch kann sie allein dem Harmalin zugeschrieben werden; der durch Aetzkali von Harmalin befreite Auszug nämlich bewirkt sie ebenfalls, und zwar noch intensiver, wenn man ihn durch Essigsäure neutralisirt und mit etwas Ammoniak versetzt hat. Dass aber das Harmalin an dieser Färbung einen Antheil haben könne, geht daraus hervor, dass eine Auflösung von reinem salzsaurem Harmalin mit Alaun gebeizten Zeugen eine reingelbe Farbe mittheilt, welche jedoch so schwach und so wenig haltbar ist, dass sie unmöglich einen Grund abgeben kann, das Harmalin vorzugsweise einen Farbstoff zu nennen, wie Göbel es thut.

Ueber die Zusammensetzung des Harmalins sind die einzigen Angaben die von Varrentrapp und Will mitgetheilten Analysen (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 257), welche mit einem von Göbel Behufs der Ausmittelung der Zusammen-

setzung an Liebig geschickten Präparate angestellt worden sind. Die Resultate derselben stimmen, wenn man sie nach den revidirten Atomgewichten berechnet, hinsichtlich der erhaltenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, sehr nahe mit den meinigen überein, allein die aus der Analyse des Platindoppelsalzes abgeleitete Formel $C_{24}H_{26}N_4O$ ist mit meinen Resultaten nicht im Einklange. Es ergibt sich vielmehr aus meinen Untersuchungen für das Harmalin die Formel $C_{27}H_{28}N_4O_2$, mit welcher alle meine Resultate in hinreichendem Einklange stehen, um sie als die richtige annehmen zu können. Folgendes sind die bei meinen Verbrennungen erhaltenen Zahlen:

A. Verbrennungen im Platinnachen im Hess'schen Apparate mit Kupferoxyd, wobei zur Vermeidung der Bildung von salpetriger Säure anfangs ein Strom von atmosphärischer Luft und erst später zum Verbrennen der Kohle Sauerstoffgas angewendet wurde.

- I. 0,369 Grm. Harm. gaben 0,999 Kohlens. u. 0,218 Wasser;
- II. 0,450 „ „ „ 1,210 „ „ 0,265 „
- III. 0,578 „ „ „ 1,559 „ „ 0,341 „

B. Verbrennungen im Hess'schen Apparate durch Mischung mit chromsaurem Bleioxyd und Vorlegung von Kupferspänen in einem Strome atmosphärischer Luft und nachheriges Darüberleiten von Sauerstoff.

- IV. 0,416 Grm. Harm. gaben 1,125 Kohlens. u. 0,251 Wasser;
- V. 0,382 „ „ „ 1,031 „ „ 0,228 „

C. Verbrennung durch chromsaures Bleioxyd nach der gewöhnlichen Methode.

- VI. 0,564 Grm. Harmalin gaben 1,511 Kohlensäure und 0,331 Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,953 Grm. Harmalin 1,871 Platinsalmiak.

Diese Zahlen geben für 100 Harmalin*):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	73,92	73,42	73,64	73,84	73,70	73,15
Wasserstoff	6,56	6,54	6,55	6,70	6,63	6,52
Stickstoff	12,33					

*) Bei allen hier vorkommenden Berechnungen sind die neuerdings von Berzelius angenommenen Atomgewichte zum Grunde gelegt.

Vergleicht man nun die Mittelzahlen aus diesen Analysen mit den nach der Formel $C_{27}H_{28}N_4O_2$ berechneten:

		in 100 Theilen		
		Berechnet.	Gefund.	Mittelzahl. von
			Fr.	V. u. W.
C_{27}	= 2028,24	73,672	73,61	73,23
H_{28}	= 174,72	6,346	6,58	6,765
N_4	= 350,12	12,718	12,33	13,29
O_2	= 200,00	7,264		
	<u>2753,08</u>	<u>100,000</u>		

so ergibt sich eine hinreichende Uebereinstimmung, und es könnte nur ein Zweifel darüber obwalten, ob nicht ein Aequivalent Wasserstoff mehr anzunehmen sei. Da nun aber eine solche Annahme nicht nur durch die weiter unten anzuführenden, mit obiger Formel im besten Einklange stehenden Analysen des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes nicht bestätigt, sondern auch dadurch unwahrscheinlich wird, dass dann alle Analysen zu wenig Wasserstoff gegeben hätten, so halte ich auch diesen Zweifel für unstatthaft und schreibe den Ueberschuss in dem erhaltenen Wasser, welcher bei einigen Analysen gewiss nicht von hygroskopischem Wasser herrühren konnte, theilweise wenigstens einer Bildung von Salpetersäure zu. In der That fand ich auch sowohl das gebildete Wasser, welches ich immer von einem vor der Verbrennung in die erste leere Kugel des Chlorcalciumrohres eingebrachten langen und schmalen Streifen Fliesspapier aufsaugen lasse, in mehreren Fällen deutlich sauer reagirend, als auch das aus dem hinter dem Kaliapparate angebrachten Rohre mit trockenem Aetzkali entweichende Gas deutlich einen Geruch nach salpetriger Säure verbreitend; eine Fehlerquelle, welche zu vermeiden mir namentlich bei der Anwendung des chromsauren Bleies nicht gelingen wollte, deren Auffindung aber zu Gunsten meiner Formel spricht.

Die empirische Formel für das Harmalin ist also $C_{27}H_{28}N_4O_2$ und als sein Symbol schlage ich \overline{H}^+ vor. Betrachtet man es aber als ein gepaartes Ammoniak, wie es Berzelius jetzt entschieden bei allen organischen Basen annimmt, so ist seine rationelle Formel $C_{27}H_{22}N_2O_2 + \overline{H}N_3$, und es gehört dann zu derjenigen Classe von Alkaloiden, deren Paarling stickstoffhaltig ist.

Salze des Harmalins.

Chlorwasserstoffsäures Harmalin. Man erhält dieses Salz am leichtesten durch Fällung von essigsäurem oder schwefelsäurem Harmalin durch Chlornatrium, in dessen Lösung es unlöslich oder wenigstens schwerlöslich ist. Da man jedoch die anhängende Mutterlauge nur schwer davon gänzlich entfernen kann, ohne eine sehr beträchtliche Menge davon wieder mit aufzulösen, so wendet man besser Salzsäure zur Fällung der essigsäuren Harmalinlösung an, worin das salzsaure Harmalin nur schwer löslich ist. Auch aus nicht ganz farblosem Harmalin erhält man es auf diese Weise von schön schwefelgelber Farbe, wenn man die Mutterlauge von der auf einem Filter gesammelten Krystallmasse anfangs durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure verdrängt, dann letztere durch starkes Pressen zwischen Papier entfernt und hierauf mit der Vorsicht trocknet, dass das Präparat nicht durch Anziehen ammoniakalischer Dämpfe verunreinigt werden kann. Hat dasselbe nach dem Auswaschen mit Salzsäure noch keine feingelbe Farbe, so kann man es dadurch reinigen, dass man es durch fortgesetztes Aufgiessen kalten Wassers vom Filter auflöst und die Lösung in mässig verdünnte Salzsäure tropfen lässt, aus welcher es sich allmählig wieder ausscheidet. Dabei bleibt ein Theil des verunreinigenden färbenden Stoffes auf dem Filter, ein anderer Theil aber in der Lösung aufgelöst, und es ist diese Methode im Allgemeinen zu empfehlen. Das chlorwasserstoffsäure Harmalin bildet lange, feine, prismatische, gelbe Nadeln, welche, wenn man sie unter sorgfältiger Vermeidung aller Wärme trocknet, 4 Atome oder 12,30 p. C. Krystallwasser enthalten, wovon sie einen Theil wenigstens sehr leicht verlieren. Es ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, kann aber dennoch aus ihnen, da sie in der Hitze eine bedeutend grössere Menge davon auflösen, durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Bei der Elementaranalyse des bei + 125° getrockneten Salzes durch Verbrennen mit chromsäurem Bleioxyde nach der gewöhnlichen Methode wurden folgende Zahlen erhalten:

		Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,406 Grm. salzsaures Harm. gaben	0,939	0,211
II.	0,624 „ „ „ „	1,445	0,329.

Diese Zahlen geben für 100 chlorwasserstoffsäures Harmalin:

	I.	II.
Kohlenstoff	63,05	63,21
Wasserstoff	5,77	5,86.

Die Mittelzahlen daraus geben bei der Vergleichung mit den nach meiner Formel berechneten:

	in 100 Theilen	
	Berechnet.	Gefunden.
$C_{27} = 2028,24$	63,208	63,13
$H_{30} = 187,20$	5,834	5,825
$N_4 = 350,12$	10,911	
$O_3 = 200,00$	6,233	
$Cl_2 = 443,28$	13,814	
<hr/>		
$+ HClH = 3208,84$	100,000,	

eine so genaue Uebereinstimmung, als sich nur wünschen lässt.

Bei der Bestimmung des Chlorwasserstoffsäuregehaltes dieses Salzes, wozu die bei $+ 125^\circ$ getrocknete Verbindung nach der Auflösung in Wasser zuerst, der Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes wegen, durch Ammoniak gefällt und erst nach dem Sammeln des Harmalins auf gewogenem Filter die davon abfiltrirte Lauge mit Salpetersäure angesäuert und durch salpetersaures Silber gefällt wurde, erhielt ich folgende Resultate:

	Harmalin.	Chlorsilber.
I. 0,429 Grm. gaben	0,360	0,237
II. 0,521 „ „	0,438	0,292
III. 0,913 „ „	0,754	0,507
IV. 0,311 „ „	0,260	0,172
V. 0,441 „ „	0,367	0,246.

Diese Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Harmalin	83,91	84,07	82,59	83,60	83,22
Chlorwasserstoff	14,04	14,24	14,11	14,06	14,17
Verlust	2,05	1,69	3,30	2,34	2,61
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der Verlust und die geringe Uebereinstimmung der Mengen des Harmalins rührt davon her, dass das Harmalin, wie ich bereits angeführt habe, in Wasser nicht unlöslich ist. Es können demnach zwar die Mengen des Harmalins nicht in Betracht gezogen werden, allein die Bestimmung des Chlorwasserstoffs konnte darunter nicht leiden. Bei der Vergleichung der Mittelzahl aus den erhaltenen Mengen des Chlorwasserstoffs mit der be-

rechneten Zahl ergibt sich wiederum eine hinreichende Uebereinstimmung:

		in 100 Theilen	
		Berechnet.	Gefunden.
Harmalin	= 2753,08	85,797	
Chlorwasserstoff	= 455,76	14,203	14,124
$\text{H}^+\text{Cl}^-\text{H} = 3208,84$		100,000.	

Bei der Bestimmung der Menge des Krystallwassers dieses Salzes erhielt ich in einem Versuche von 0,786 Grm. möglichst sorgfältig ohne Beihülfe von Wärme an der Luft getrockneten Salzes 0,687 Grm. oder 87,40 p. C. rückständiges wasserfreies Salz, und als Verlust 0,099 Grm. oder 12,60 p. C. Wasser. Diess beträgt aber, wie die Berechnung zeigt, ganz nahe 4 Atome:

		in 100. Theilen	
		Berechn.	Gefunden.
1 At. chlorwasserstoffs. Harm.	= 3208,84	87,70	87,40
4 At. Wasser	= 449,92	12,30	12,60
$\text{H}^+\text{Cl}^-\text{H} + 4 \text{Aq} = 3658,76$		100,00	100,00.

Mit Platinchlorid bildet das chlorwasserstoffsäure Harmalin gleich anderen Alkaloiden ein Doppelsalz, dessen ich mich zur Ausmittlung des Atomgewichtes des Harmalins bedient habe und aus dessen Analyse meine Formel für das Alkaloid abgeleitet ist. Es wurde, zur Vermeidung aller zersetzenden Einwirkung, welche das Platinchlorid möglicherweise auf das leicht zersetzbare Harmalin ausüben könnte, auf die Weise dargestellt, dass eine verdünnte wässrige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von chlorwasserstoffsäurem Harmalin mit einer verdünnten Platinchloridlösung kalt zusammengemischt und der dadurch augenblicklich entstehende hellgelbe Niederschlag so lange ruhig in der Flüssigkeit gelassen wurde, bis er vollkommen krystallinisch geworden war, worauf er auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Das so erhaltene Präparat bildete ein leichtes Pulver, welches sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskope aus gleichförmigen, blattartig ausgebreiteten Krystallen ohne deutlich erkennbare Form bestehend erwies. Es wurde bei $+100^\circ$ getrocknet und durch Vermengen mit chromsaurem Bleioxyd im Sauerstoffstrome in einem Rohre verbrannt, welches an seinem Ende, des sich immer bildenden Stickoxydgases wegen und zur Vermeidung jedes möglichen Verlustes durch unverbrannt aus dem Gemenge entwei-

chende brennbare Gasarten, 2 Zoll mit Kupferoxyd und 4 Zoll mit metallischen Kupferspänen angefüllt war. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 1,275 Grm. gaben 1,754 Kohlensäure und 0,403 Wasser;
 II. 1,025 „ „ 1,415 „ „ 0,331 „

Diess beträgt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	37,56	37,69
Wasserstoff	3,51	3,58.

Es gab dieses Präparat ferner beim Verbrennen im Porcellan-
 tiegel an Platin:

I. 0,701 Grm. gaben 0,164 Platin;
 II. 0,644 „ „ 0,151 „
 und zwei besonders dazu dargestellte Mengen:

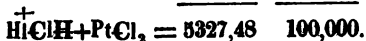
III. 0,677 Grm. gaben 0,158 Platin;
 IV. 0,195 „ „ 0,045 „

Diess beträgt in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Platin	23,39	23,45	23,19	23,07.

Bei der Vergleichung der Mittelzahlen aus diesen Analysen mit den nach meiner Formel berechneten ergibt sich auch hier eine hinreichende Uebereinstimmung:

	in 100 Theilen	
	Berechnet.	Gefunden.
C_{27} =	2028,24	38,071
H_{30} =	187,20	3,514
N_4 =	350,12	6,572
O_2 =	200,00	3,754
Cl_6 =	1329,84	24,962
Pt =	1232,08	23,127



Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Harmalin ein schwerlösliches Doppelsalz, welches sich krystallinisch ausscheidet, wenn heiss zusammengemischte Lösungen der beiden Salze erkalten. Man erhält es dann als sehr feine prismatische Nadeln, mit welchen ich jedoch keine Analyse angestellt habe. Kalte Lösungen geben beim Vermischen dicke flockige Niederschläge, an denen man durch das Mikroskop ebenfalls eine krystallinische Structur bemerkt.

Bromwasserstoffsaurer Harmalin bildet sich ganz so wie das chlorwasserstoffsaurer, wenn man essigsaurer Harmalinlösung mit einer Lösung von Bromnatrium versetzt, wobei es sich in gelben,

dem chlorwasserstoffsauren Salze sehr ähnlichen Krystallen ausscheidet.

Jodwasserstoffsaurer Harmalin erhält man, wenn man einer essigsauren Harmalinlösung eine Lösung von Jodkalium zusetzt, wobei sich sogleich ein krystallinischer, dem chlorwasserstoffsauren Salze sehr ähnlicher, aber viel schwerer löslicher Niederschlag bildet, der sich ohne grossen Verlust gut auswaschen lässt.

Cyanwasserstoffsaurer Harmalin scheint für sich allein als solches nicht existiren zu können, denn sowohl beim Zusammenbringen von Harmalin mit Cyanwasserstoffsäure als auch von Harmalinsalzlösungen mit Cyankaliumlösung entsteht ein eigenthümlicher Körper, welcher zwar die Elemente des cyanwasserstoffsauren Harmalins enthält, aber nicht als solches betrachtet werden kann, und welchen ich deshalb erst bei den Umsetzungsproducten des Harmalins ausführlich beschreiben werde. In Verbindung mit Eisencyanür und Eisencyanid aber kann es bestehen und bildet damit sehr schwer lösliche, beständige Doppelsalze. Das Cyanürdoppelsalz erhält man am schönsten, wenn man in eine kochende, ziemlich verdünnte Lösung von salzsaurem Harmalin einen Ueberschuss von Kaliumeisencyanür einträgt; ein Theil der neuen Verbindung scheidet sich dann sogleich in der Form eines ziegelrothen krystallinischen Pulvers aus, und filtrirt man die heisse Lösung davon ab, so findet aus ihr beim Erkalten noch eine weitere Ausscheidung in besseren Krystallen statt und in der Mutterlauge kann durch Alkalien kein Harmalin mehr nachgewiesen werden. Das Cyaniddoppelsalz erhält man ebenfalls durch Vermischen einer kochenden verdünnten Harmalinlösung mit einer Lösung von Kaliumeisencyanid, woraus es sich bei allmähligem Erkalten in langen prismatischen Krystallen von dunkelgrünbrauner Farbe ausscheidet. Kalte Lösungen trüben sich beim Vermischen durch Ausscheidung ölartiger Tröpfchen, aus welchen sich allmählig Krystalle bilden, und auch die heisse Lösung, bei welcher ich beim Zusammenmischen keine Trübung beobachtete, trübt sich bei schnellem Erkalten. In der Mutterlauge konnte ich ebenfalls kein Harmalin mehr nachweisen und es findet demnach in beiden Fällen eine vollkommene Ausscheidung statt. Durch concentrirte Salzsäure werden beide Doppelsalze zuerst aufgelöst und dann scheidet sich unverändertes salzsaures Harmalin krystallinisch aus.

Rhodanwasserstoffsaures Harmalin ist ein schwerlösliches Salz, welches sich beim Zusammenmischen verdünnter Lösungen von salzsaurem Harmalin und Rhodankalium als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Durch Umkrystallisiren lässt es sich in feinen plattgedrückten, seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche nach dem Trocknen eine verfilzte, zusammenhängende, glänzende Masse darstellen.

Schwefelwasserstoffsaures Harmalin bildet sich, wenn man in concentrirtes, mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigtes Ammoniumsulfhydrat eine concentrirte Lösung von essigsauerm Harmalin einträgt, wobei es sich bald in feinen, prismatischen Krystallen ausscheidet. In der Mutterlauge lässt es sich in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren, an der Luft aber wird es sehr schnell zersetzt, und durch das Mikroskop erkennt man, dass dabei die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren und sich in kleine zusammenhängende Harmalinkrystalle umwandeln. Filtrirt man die Mutterlauge von dem gebildeten Salze ab und löst das Salz in Wasser auf, so bleibt schon auf dem Filter ein Rückstand von Harmalin, und bringt man die Lösung wieder mit der Mutterlauge zusammen, so findet entweder nur eine theilweise Ausscheidung des Salzes statt, oder bei zu grosser Verdünnung gar keine, wogegen aber in beiden Fällen nach einiger Zeit Harmalin krystallinisch niederfällt. Dieser Unbeständigkeit wegen war es mir unmöglich, auszumitteln, ob das Salz ein neutrales, oder, wie ich vermuthe, ein saures, dem Sulfhydrate entsprechendes ist.

Schwefelsaures Harmalin. Digerirt man pulverförmiges Harmalin mit einer zum Auflösen nicht hinreichenden Menge Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Lösung des neutralen Salzes, welche beim Verdunsten in der Wärme zu einem durchsichtigen, gelben Firnisse eintrocknet, beim langsamen Verdunsten unter einer Glocke mit Schwefelsäure aber auch als hellgelbe, strahlighkrystallinische Masse erhalten werden kann. Setzt man einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes eine hinreichende Menge überschüssiger Schwefelsäure zu, so sondert sich dadurch nach einiger Zeit eine bedeutende Menge eines nadelförmigen, in Wasser leicht löslichen Salzes aus, welches ein saures ist, über dessen Zusammensetzung ich jedoch keine weiteren Versuche angestellt habe.

Schwefligsaures Harmalin, durch Auflösen von Harmalin in

wässriger schwefliger Säure erhalten; trocknet zu einem gelben Firnisse ohne alle Spuren von Krystallisation ein.

Salpetersaures Harmalin krystallisirt sehr leicht in nadel-förmigen Krystallen und kann entweder direct oder durch Fällen einer verdünnten essigsäuren Harmalinlösung durch verdünnte Salpetersäure oder eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak dargestellt werden. Es ist schwer löslich in kaltem, reinem Wasser, noch viel schwerlöslicher aber in salpetersäurehaltigem, so dass eine Lösung desselben durch Salpetersäure ziemlich vollständig gefällt werden kann, wobei man jedoch das Salz nicht lange mit freier Salpetersäure in Berührung lassen darf, weil diese leicht zersetzend auf das Harmalin einwirkt.

Phosphorsaures Harmalin. Kocht man pulverförmiges Harmalin mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Phosphorsäure, so schießt aus der erhaltenen Auflösung beim Verdunsten das Salz in nadelförmigen Krystallen an. Ein Zusatz von Phosphorsäure zu der Lösung desselben fällt ein saures Salz von ganz ähnlicher Form in grosser Menge heraus.

Kohlensaures Harmalin. Einfach-kohlensaure Alkalien geben mit Harmalinsalzen entweder keinen Niederschlag, oder sie sondern Harmalin aus, ohne dass man die Bildung eines kohlensauren Salzes wahrnimmt. Vermischt man dagegen eine Lösung von essigsäurem Harmalin mit einer concentrirten Lösung von Kalibicarbonat, so bildet sich darin bald ein aus feinen Krystallnadeln bestehender Niederschlag von zweifach-kohlensaurem Harmalin. Wenn man diesen, nachdem man ihn auf einem Filter gesammelt und mit recht kaltem Wasser ausgewaschen hat, so schnell als möglich zwischen Papier so lange presst, bis er fast trocken ist, und ihn erst dann an der Luft noch vollends trocknen lässt, so gelingt es, ein ziemlich unzersetztes Präparat zu erhalten. Lässt man dagegen das Salz nach dem Auswaschen auf dem Filter liegen, so zersetzt es sich bald durch Entweichen der Kohlensäure und Bildung von Harmalinkrystallen, welche viel grösser sind, als die des kohlensauren Salzes waren; eine Erscheinung, welche wahrscheinlich darin ihren Grund hat, dass die Zersetzung in der zwischen den Krystallen befindlichen Auflösung vor sich geht, welche sich immer wieder von Neuem sättigt. In der That zersetzt sich auch die Lösung des Salzes beim Stehen an der Luft auf ähnliche Weise. Bei der Untersuchung eines auf obige Weise

trocken dargestellten Präparates fand ich darin gegen 13 p. C. Kohlensäure und 78 p. C. Harmalin, was zwar mit keiner wahrscheinlichen Formel stimmt, aber doch zeigt, dass diess Salz als ein doppelt-kohlensaures angenommen werden muss.

Oxalsaures Harmalin. Pulverförmiges Harmalin mit wenig Wasser zum Kochen erhitzt und mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge Oxalsäure versetzt, giebt eine Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten nadelförmige Krystalle des neutralen Salzes absetzt. Ueberschüssige Oxalsäure bringt in der Lösung dieses Salzes einen bedeutenden Niederschlag von nadelförmigen Krystallen eines sauren Salzes hervor.

Essigsäures Harmalin. Eine Auflösung von Harmalin in Essigsäure giebt beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur zuerst eine sirupartige Flüssigkeit, welche bei weiterem Verdunsten krystallinisch wird, ohne ihre Löslichkeit in Wasser zu verlieren. Beim Verdunsten in der Wärme findet eine durch Entweichen von Essigsäure bedingte Ausscheidung von Harmalin in krystallinischer Form statt, welches beim Wiederauflösen des Salzes ungelöst zurückbleibt.

Chromsaures Harmalin. 1) *Neutrales Salz.* Eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali verhält sich gegen Harmalinlösungen verschieden, je nachdem man verdünnte oder concentrirte Lösungen anwendet. Verdünnte Lösungen bleiben beim Zusammenbringen klar, wenn sie kalt sind; erhitzt man sie jedoch nachher zum Kochen, so findet eine Ausscheidung von Harmalin in krystallinischer Form statt. Dasselbe tritt schon in der Kälte ein, wenn man den vermischten Lösungen noch mehr chromsaures Salz zusetzt, wodurch zuerst eine durch Ausscheidung von Harmalin in ölartigen Tröpfchen bewirkte Trübung entsteht, welche nach der Bildung von Krystallen daraus wieder verschwindet. Setzt man einer in der Kälte gesättigten Lösung von neutralem chromsaurem Kali unter Umrühren tropfenweise eine Lösung von essigsäurem Harmalin zu, so findet anfangs ebenfalls eine Ausscheidung von Harmalin statt; filtrirt man aber die Flüssigkeit und setzt ihr nun noch mehr concentrirte Harmalinlösung zu, so findet nach einiger Zeit eine Ausscheidung eines hellgelben krystallinischen Salzes statt, welches das neutrale chromsaure Harmalin ist. Trägt man in eine ziemlich concentrirte Lösung von essigsäurem Harmalin neutrales chromsaures Kali in fester

Form ein, so trübt sich die Flüssigkeit um die Krystalle herum augenblicklich, allein beim Umrühren verschwindet diese Trübung so lange wieder, bis die Flüssigkeit einigermaassen mit dem chromsauren Salze gesättigt ist, dann aber scheidet sich bei noch weiterem Zusatze desselben eine dickflüssige, schmuzigelbe Masse aus, welche sich grossentheils an die Wände des Gefässes ansetzt, so dass man durch Abgiessen die Mutterlauge von ihr trennen kann. Spült man diese Masse anfangs mit wenig Wasser ab, um die anhängende Lauge möglichst zu entfernen, und giesst dann mehr Wasser auf, so löst diess ziemlich viel davon auf und man erhält durch Filtration eine klare, tiefgelbe Lösung, welche, wenn man sie der Ruhe überlässt, nach einiger Zeit neutrales chromsaures Harmalin, jedoch untermengt mit einzelnen Harmalinkrystallen, abzusetzen anfängt. Durch Eintragen dieser Lösung in die Mutterlauge ist mir die Darstellung eines krystallisirten reinen neutralen chromsauren Harmalins ohne eingemengte Harmalinkrystalle gelungen, welches, nachdem es einmal krystallinische Form angenommen hat, sich nun bedeutend schwerer in Wasser löst. Es kann daher dieses Salz in zwei isomerischen Modificationen, oder wohl richtiger in zwei verschiedenen Verbindungen mit Wärme erhalten werden; die flüssige Modification geht allmählig durch Erhärten, welches man durch Rühren mit einem Glasstabe beschleunigen kann, von selbst in die feste über, so dass das Auflösen dazu nicht unbedingt nöthig ist. Die auf eine der obigen Weisen erhaltenen Krystalle sind plattgedrückte Nadeln, auf welche das Auswaschen keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Dagegen muss man sich vor einer Verdünnung der Flüssigkeiten, aus welchen man es erhalten will, hüten, weil diese dadurch sich trüben und Harmalin fallen lassen. Bringt man zu dem auf einer Glasplatte befindlichen Salze unter dem Mikroskope einen Tropfen Essigsäure, so sieht man die Krystalle momentan sich auflösen, an ihrer Stelle aber sogleich andere, sehr viel kleinere des sauren Salzes erscheinen, weshalb man sich bei der Darstellung vor allem Säureüberschusse sorgfältig zu hüten hat.

2) *Saures Salz*. Saure verdünnte Harmalinlösungen geben mit Auflösungen von Chromsäure oder saurem, oder neutralem chromsaurem Kali augenblicklich schön orangefarbene Niederschläge, welche zuerst in der Form sehr kleiner ölartiger Tröpfchen erscheinen, bald aber als kleine hüschelförmige Krystall-

gruppen sich absetzen. Die Harmalinsalze werden durch überschüssige Chromsäure so vollständig gefällt, dass sich in der Mutterlauge kaum noch Spuren des Alkaloïdes nachweisen lassen. Die so erhaltene Verbindung ist zweifach-chromsaurer Harmalin, welches nach der Formel $\text{H}^+\text{H}^+\text{Cr}_2$ zusammengesetzt ist und worin also das zweite Atom Säure keines basischen Wassers bedurft hat, ganz so, wie es auch beim sauren Kalisalz dieser Säure der Fall ist; sie zeichnet sich durch ihre Indifferenz gegen Alkohol aus, in welchem sie sich kochend auflösen lässt, ohne irgend verändert zu werden, und nach dem Erkalten in deutlich mit blossem Auge erkennbaren Krystallen wieder anschießt, aus welchen durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge das Harmalin unverändert wieder abgeschieden werden kann. Erst bei länger anhaltendem Erhitzen mit starkem Alkohol findet eine zersetzende Einwirkung desselben statt. Bis $+ 120^\circ$ lässt sich dieses Salz erhitzen, ohne sich zu verändern, in einer noch höheren Temperatur aber erleidet es eine plötzlich durch die ganze Masse des Salzes vor sich gehende Zersetzung, durch welche es sich in einen dunkelfarbigem, chromhaltigen Körper und in eine theilweise sich verflüchtigende und an die Wände des Gefässes eisblumenartig ansetzende farblose Substanz, das Harmin, verwandelt, zu welchem ich jetzt übergehe.

(Fortsetzung folgt.)

IV.

Ammoniakbildung.

Freiherr v. Reichenbach hat den Wiener Freunden der Naturwissenschaften (s. d. Berichte Bd. I, S. 158) eine Arbeit über die Frage übergeben: „Ob der Stickstoff der atmosphärischen Luft in irgend einem Falle zur Bildung von Ammoniak beitrage.“

Man hat schon mehrfältig die Beobachtung gemacht, dass beim Glühen von stickstofffreien Substanzen, Holzfaser, Zucker, reiner Kohle mit Alkalien Ammoniak entwickelt werde, und es wurde zunächst die Meinung aufgestellt, der Stickstoff der Luft verbinde sich mit dem bei dieser Gelegenheit frei werdenden Wasserstoff direct zu Ammoniak.

Indess blieb diese Ansicht sehr wenig begründet und ganz unwahrscheinlich deshalb, weil unter solchen Umständen der frei gewordene Wasserstoff der organischen Substanz sich immer viel eher mit dem Sauerstoff der Luft verbunden haben würde als mit ihrem Stickstoff, zu welchem sie eine weit geringere Affinität besitzt. Auch war diese Erklärung für den Fall gar nicht anwendbar, wo reine Kohle, mit Alkalien an der Luft geglüht, ebenfalls Ammoniak-Entwicklung wahrnehmen lässt, obwohl hier aller Wasserstoff fehlt, der frei werden und mit Stickstoff Verbindung eingehen konnte.

Um alle Zweifel über diesen Gegenstand zu entfernen, wurde von Faraday eine Reihe von bezüglichen Versuchen angestellt, von welchen die wichtigsten mitgetheilt sind in Liebig's Agricultur-Chemie, 6. Aufl., in dem Abschnitte, der über die Quellen des Ammoniaks handelt. Als das Endresultat der Untersuchung wird dort angegeben, dass fast alle geprüften Substanzen beim Glühen Ammoniak entwickelt hätten, jedoch nur kurze Zeit, indem bei fortgesetztem Glühen die Entwicklung von Ammoniak bald nachgelassen und aufgehört habe. Es sei daher in allen diesen Fällen, wo Ammoniak durch Glühen entwickelt werde, nirgends das Ammoniak erst aus seinen Elementen gebildet worden, sondern dasselbe sei nur in den Poren der geglühten organischen Substanzen oder Alkalien condensirt, also bereits fertig vorhanden gewesen.

Es giebt jedoch einen Fall der Ammoniak-Entwicklung, für welchen auch diese Erklärung keineswegs auszureichen scheint und der hier näher erörtert werden mag.

Wenn in einem eisernen Rohr reine Holzkohle bei Zutritt von Luft möglichst stark geglüht wird, bemerkt man bei längerer Fortdauer des Glühens entweder keine Entwicklung von Ammoniak, oder doch nur zweifelhafte Spuren davon. Eben so hört bald alle Spur von freier werdendem Ammoniak auf, wenn kohlen-saures Kali durch längere Zeit fortgeglüht wird. Anders ist aber

der Erfolg, wenn das *kohlensaure Kali* mit der *Kohle* zusammengebracht und beide *gemengt* bei Luftzutritt geglüht werden. So lange in diesem Fall auch das Glühen dauern mag, eben so lange ist auch die *Ammoniak-Entwickelung* am Ende des Rohres auf das Unzweideutigste wahrzunehmen, und wird endlich die zutretende Luft durch Zuleitung von etwas Wasserdampf möglichst feucht gemacht, so gewinnt dieses Auftreten von freiem Ammoniak noch auffallend an Intensität, welche es unverändert beibehält, so lange Kohle, Kali und Luft zugegen sind und in höchster Glühhitze erhalten werden.

Diese Beobachtungen müssen nun zu der Ansicht führen, dass man es hier nicht wohl mit schon fertigem Ammoniak zu thun haben könne, welches nur durch Hitze ausgetrieben werde, sondern dass hier irgend ein chemischer Process vor sich gehen müsse, der das beständige Wiedererscheinen des Ammoniaks veranlasst.

Da alle stickstofffreien organischen Substanzen in der angeführten Temperatur in kurzer Zeit zu Kohle werden, so hat man hier eigentlich nur das Verhalten der letzteren beim Glühen mit Kali zu betrachten, und es ist bekannt, dass unter diesen Umständen zunächst Kalium gebildet werden muss. Eben so ist in neuerer Zeit vielfach nachgewiesen worden, dass Kalium und Kohle bei Gegenwart von Stickstoffgas in der Rothglühhitze zu Cyankalium zusammentreten, zu dessen Bildung also im fraglichen Falle alle Bedingungen gegeben sind. Allein das momentan und stellenweise so entstandene Cyankalium wird sich doch nirgends lange behaupten können, da auch die Bedingung seiner Wiederzerstörung nahe ist. Sobald es in der Gluth mit einer Luftschicht in Berührung kommt, deren Sauerstoff nicht aller durch Kohle absorbirt ist, unterliegt es der Einwirkung dieses freien Sauerstoffes und verwandelt sich in cyansaures Kali, $Cy\ Ka$; kommt Cyankalium aber unter denselben Umständen mit Wasserdampf in unmittelbare Berührung, so erfolgt Wasserzersetzung unter Bildung von kohlensaurem Kali und NH_3 , *Ammoniak*, und dieses scheint also der Umweg zu sein, auf welchem beim Zusammenglühen von Kali und organischen, stickstofffreien Substanzen der Stickstoff der atmosphärischen Luft wirklich unmittelbar zur Bildung von Ammoniak beitragen dürfte, wenn auch das Dasein von Ammoniak in der Luft aus einer solchen Entstehungsweise als

Quelle nicht hergeleitet werden kann. Obige Ansicht wird aber noch wesentlich unterstützt durch das Verhalten des kohlen-sauren Kali's, das auf diese Weise längere Zeit mit Kohle geglüht worden ist, nach seiner Wiederauflösung in Wasser. So lange nämlich diese Lösung abgedunstet wird, entwickelt sich aus ihr ein penetranter Ammoniakgeruch, der seine Ursache nur in einer Zersetzung von gegenwärtigem cyansaurem Kali haben kann.

V.

Ueber die Einwirkung des Broms auf die citronensauren Salze und die alkalischen Salze der Brenzsäuren, welche aus der Citronensäure entstehen.

Von

A. Cahours*).

(*Ann. de Chim. et de Phys.* Avril 1847.)

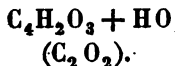
Die so zahlreichen ternären Säuren, welche uns die organische Chemie liefert, scheiden sich, nach den Veränderungen, die sie durch die Einwirkung der Wärme erleiden, in zwei wohl unterschiedene Gruppen. Die Säuren der einen Gruppe, wie die Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Benzoësäure, verflüchtigen sich unverändert, andere, wie die Citronensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Ulminsäure, erleiden durch die Wärme eine wesentliche Veränderung. Lässt man auf einige der letztgenannten Säuren die Wärme vorsichtig einwirken und erhitzt man z. B. im Oelbade, so bilden sich einfachere Verbindungen, und Kohlensäure oder Wasser wird frei, ja oft selbst beide zusammen. Prüft man übrigens vergleichungsweise die Zusammensetzung der Säuren

*) Eine kurze Notiz über die Resultate dieser Arbeit wurde bereits in d. Journ. Bd. XXXVI, S. 440 gegeben. D. Red.

der ersten und zweiten Gruppe, so bemerkt man, dass die erstern 4 oder höchstens 6 At. Sauerstoff in ihrem Molecüle enthalten, während die Säuren der zweiten Gruppe 8, 10, bisweilen selbst 12 At. einschliessen. Man sieht daraus deutlich, dass die Verwandtschaft dieses einfachen Körpers zu Kohlenstoff und Wasserstoff, die in der Verbindung enthalten sind, sich unter dem Einflusse der Wärme äussert und in deren Folge die Zersetzung des Molecüls bewirkt, das nach einer wirklichen Verbrennung einfachere und nothwendigerweise dauerhaftere Verbindungen liefert.

Die meisten der nicht flüchtigen ternären Säuren, die fähig sind, sich in Brenzsäuren zu verwandeln, haben eine Eigenschaft gemein, die auch schon Gay-Lussac vor längerer Zeit beobachtete: sich nämlich in Oxalsäure und Essigsäure zu verwandeln, wenn sie der Einwirkung von Kalihydrat im Ueberschusse bei einer Temperatur von ungefähr 200° ausgesetzt werden.

Späterhin nahm Dumas in einer Abhandlung über die chemischen Typen, nach vielfachen Versuchen über die citronensauren, weinsauren Salze und die Brechweinsteine, das Vorhandensein von Oxal- und Essigsäure in der Citronensäure, Weinsäure, Aepfelsäure u. a. an, ja in einigen, und namentlich in der Citronensäure und Weinsäure, setzte er eine Oxalessigsäure voraus, die er aus der Essigsäure ableitete und in welcher ein Molecül Wasserstoff durch ein Molecül Kohlenoxyd substituirt, und deren Formel demnach sein würde:



Diese geistreichen Ansichten stimmen, bezüglich der gegenseitigen Einwirkung der Säuren dieser Gruppen und des Kalihydrats bei einer Temperatur von 200°, vollkommen mit Gay-Lussac's Resultaten überein.

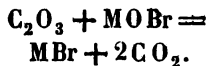
Ich unternahm einige Versuche, nicht sowohl in der Absicht, eine so schwierige Frage zu entscheiden, als vielmehr in der Hoffnung, etwas zum Feststellen sei es der Ansicht beizutragen, die die Existenz der Essigsäure und Oxalsäure annimmt und die beiläufig noch sehr an Wahrscheinlichkeit durch Mellens's Entdeckung der Schwefellessigsäure gewinnt, oder sei es der andern Ansicht, die die Gruppierung der Elemente auf die Weise betrachtet, dass die Bildung der Essigsäure, Oxalsäure und ihrer Producte möglicher sei als die aller andern. Die Einwirkung

des Chlors und des Broms auf die citronen- und weinsauren Salze schien mir vor allen geeignet, einiges Licht über die Constitution dieser Zusammensetzungen verbreiten zu können, wenn die Zersetzungen von gleicher Natur mit denen wären, die mit den oxal- und essigsaurigen Salzen entstehen müssen.

Ich begann, Brom auf die oxal- und essigsaurigen Salze der Alkalien einwirken zu lassen, und theile hier das Resultat meiner Untersuchungen mit.

Einwirkung des Broms auf die alkalischen Oxalate.

Wenn man in eine Auflösung von oxalsaurem Kali oder Natron, das ein wenig Alkali im Ueberschusse enthält, tropfenweise Brom giesst, so bemerkt man, wenn die Temperatur nicht erhöht wurde, durchaus keine Einwirkung. Steigert man aber die Temperatur auf 40—50°, so beginnt die Einwirkung lebhaft, es entwickelt sich reichlich ein Gas, das brennende Körper auslöscht, mit überschüssigem Kalkwasser einen reichlichen, flockigen Niederschlag bewirkt und von Aetzkalklösung gänzlich absorbirt wird, alle Eigenschaften, die nur der reinen Kohlensäure zukommen. Die Flüssigkeit enthält Bromkalium oder Bromnatrium, das man durch freiwillige Verdunstung in schönen Krystallen erhält. Das oxalsaurige Baryt-, Blei- und Silbersalz verhalten sich auf eine ganz ähnliche Weise. Der Vorgang hierbei ist ganz einfach, das Brom verbindet sich mit dem Metall des Oxydes, während der Sauerstoff des letzteren sich mit der Säure zu Kohlensäure verbindet:



Einwirkung des Broms auf die essigsaurigen Salze.

Wenn man Brom zu einer Auflösung von essigsaurigen Kali oder Natron giesst, so findet keine Reaction noch Temperaturerhöhung statt, man bemerkt nur, dass sich ziemlich bedeutend Brom auflöst. Die Flüssigkeit, einer freiwilligen Verdunstung überlassen, entfärbt sich allmählig, es entweicht Brom und verbreitet den eigenthümlichen Geruch der unterbromigsaurigen Salze; durch's Erwärmen geschieht die Entfärbung noch schneller. Die zur Trockne verdampfte Flüssigkeit lässt einen Rückstand, der sich in Alkohol fast gänzlich löst. Die weingeistige Flüssigkeit,

einer gelinden Wärme ausgesetzt, hinterlässt reines essigsäures Kali. Die Art und Weise, wie das Brom auf die oxalsäuren und essigsäuren Salze der Alkalien wirkt, ist so unterschieden, dass daraus zur Genüge hervorgeht, dass, wenn die Citronen- und Weinsäure Oxal- und Essigsäure einschlossen, die ersteren sich ganz in Kohlensäure umwandeln würden, während die zweiten unverändert bleiben, oder sich im Entstehungsmoment bei Gegenwart von Brom verbinden oder in neue abgeleitete Producte umwandeln würden.

Als ich citronensaures Kali behandelte, erhielt ich theils flüssige und ohne Zersetzung flüchtige Producte, theils krystallisirbare von einer Zusammensetzung, die ihre Bildung aus der Citronensäure nicht leicht erklären konnte.

Einwirkung des Broms auf citronensaures Kali.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von citronensaurem Kali Brom in kleinen Portionen, so verschwindet letzteres und die Flüssigkeit erwärmt sich unter lebhaftem Aufbrausen. Wenn man das sich entwickelnde Gas auffängt, so erkennt man es für reine Kohlensäure. Man fährt fort, Brom zuzusetzen, bis das Aufbrausen aufgehört und die Flüssigkeit eine bleibende rothe Farbe angenommen hat; nimmt man alsdann durch vorsichtiges Hinzufügen einer verdünnten Kalilösung den Ueberschuss an Brom hinweg, so sieht man eine ölarartige, sehr schwere, farblose Flüssigkeit präcipitiren, deren Geruch dem des Bromoforms ähnelt.

Diese Flüssigkeit ist sehr zusammengesetzter Natur und enthält besonders drei verschiedene Substanzen; die flüchtigste davon kann leicht rein dargestellt werden, sie besteht aus Bromoform. Das weniger flüchtige Product und das durch die Wärme zum Theil schon verändert ward, ist fest und krystallisirbar; es ist augenscheinlich eine neue Substanz, deren Reaction allein uns Aufklärung über seine wahre Natur verschaffen kann. Was den dritten Körper anbelangt, der bei dieser Reaction entsteht, so bildet er sich nur in sehr geringer Menge, und es war unmöglich, ihn völlig vom Bromoform und von der krystallinischen Substanz zu reinigen.

Um die verschiedenen Producte, die sich während dieser Reaction bildeten, von einander zu trennen, fängt man damit an, das rohe Oel mit Wasser zu waschen, um es von dem etwa

zurückgehaltenen Bromkalium zu befreien; darauf unterwirft man das Gemisch des Oeles mit dem Wasser einer vorsichtigen Destillation und unterbricht sie, wenn mit den Wasserdämpfen nur noch sehr wenig Oeltröpfchen übergehen. Diese erstere Flüssigkeit wird vom Wasser durch Decantiren getrennt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, darauf für sich destillirt, bis ihr Siedepunct constant bleibt. Die so gereinigte Flüssigkeit ist farblos und von angenehmem, aromatischem Geruch, der gewissermaassen etwas Berauschendes hat; ihr specifisches Gewicht ist gleich 2,90 bei einer Temperatur von 12°. Der Siedepunct ist bei 152°. Eine concentrirte Kalilösung zersetzt sie in der Siedehitze unter Bildung von ameisensaurem Kali und Chlorkalium.

Bei der Analyse gab mir dieser Körper folgende Resultate:

- I. 1,576 Grm. einer ersten Probe gaben 0,057 Wasser und 0,276 Kohlensäure;
- II. 1,207 Grm. derselben Probe gaben 2,723 Bromsilber, entsprechend 1,142 Brom;
- III. 1,00 Grm. derselben Probe gab 0,043 Wasser und 0,178 Kohlensäure;
- IV. 0,720 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,033 Wasser und 0,124 Kohlensäure;
- V. 0,675 Grm. derselben Probe gaben 1,501 Bromsilber, entsprechend 0,638 Brom.

Diese Resultate, zu Procenten berechnet, geben folgende Zahlen:

	Gefunden.					Berechnet.	
	I.	II.	III.	IV.	V.		
Kohlenstoff	4,77	"	4,85	4,69	"	C ₂	4,85
Wasserstoff	0,41	"	0,47	0,50	"	H	0,40
Brom	"	95,6	"	"	94,51	Br ₂	94,75
							100,00.

Man sieht aus diesen Resultaten, dass das Product die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Bromoforms hat.

Ich bestimmte hierauf die Dichtigkeit seines Dampfes und erhielt folgende Resultate:

Temperatur der Luft	8,0°
Temperatur des Dampfes	21,1°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,811 Grm.
Inhalt des Ballons	157 Cub.C.
Barometerstand	0,760 M.
zurückgebliebene Luft	0,0.

Daraus das Gewicht eines Liters berechnet 1,222 Grm.
giebt als Dichtigkeit des Dampfes 8,632.

Die Berechnung würde geben 8,55, vorausgesetzt, dass das Molecül dieses Körpers 4 Volumina Dampf liefert. Man hat in der That:

4	Volumina Kohlenstoffdampf	1,684
2	„ Wasserstoff	0,069
6	„ Bromdampf	32,460
		<hr/>
		34 213
		<hr/>
		4 = 8,553.

Durch Vorstehendes ist die Identität dieses Products mit dem Bromoform, das man entweder durch die Einwirkung der Alkalien auf das Bromal, oder des unterbromigsauen Kalks auf Alkohol erhielt, erwiesen.

Wenn man die Destillation des rohen Oeles mit Wasser fortsetzt, so kommt ein Zeitpunkt, in welchem die Dämpfe bei ihrer Verdichtung nur sehr wenige Oeltröpfchen absetzen; man unterbricht dann die Destillation. Die ölartige Substanz, die auf dem Boden des Wassers im Destillirgefäße bleibt, wird beim Erkalten fest und erscheint krystallinisch.

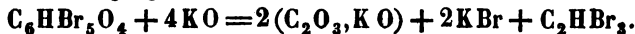
Um dieses letztere Product zu reinigen, wäscht man es zuerst mit Wasser und löst es darauf in siedendem Alkohol; aus der gesättigten weingeistigen Flüssigkeit schiessen beim Erkalten seidenartige, blendend weisse, lange Nadeln an; wendet man im Gegentheil einen Ueberschuss Alkohol an und überlässt die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man breite, farblose und durchsichtige Tafeln. Das so gereinigte Product ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich; Alkohol, besonders wasserfreier, löst mit Hülfe der Wärme eine ziemliche Menge auf, beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil in sehr schönen Krystallen aus. Aether und Holzgeist lösen es ebenfalls.

Diese Substanz schmilzt bei einer Temperatur von 74–75°; der Destillation unterworfen, verändert sie sich zum Theil und lässt Brom entweichen, der grösste Theil destillirt und verdichtet sich auf den kälteren Theilen der Retorte in langen, glänzenden Nadeln.

Eine concentrirte Auflösung von Aetzkali löst sie in der Kälte auf, durch die Wärme aber wird sie vollständig zersetzt. Man findet nach beendigter Operation in der Retorte Bromkalium und oxalsaures Kali, während die Wasserdämpfe eine ölartige Sub-

stanz mit sich fortreissen, die von gewürzhaftem Geruche und wie das Bromoform zusammengesetzt ist.

Der Vorgang hierbei ist leicht zu erklären, denn:



Höchst concentrirte Schwefelsäure löst bei gelinder Wärme eine kleine Quantität auf; wird sie aber bis zum Sieden erhitzt, so zersetzt sich die Substanz, es entweichen Bromdämpfe und es setzt sich ein ölarziger Körper ab. Salpetersäure von mittlerer Stärke zersetzt sie in der Kälte nicht, in der Wärme löst sich ein kleiner Theil und scheidet sich beim Erkalten in weissen, feinen, glänzenden Nadeln ab; der nicht aufgelöste Theil schmilzt, wird zu einer ölarzigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten von Neuem.

Bei der Analyse dieses Körpers erhielt ich folgende Resultate:

- I. 1,172 Grm. einer ersten Probe gaben 0,031 Wasser und 0,337 Kohlensäure;
- II. 0,626 Grm. derselben Probe gaben 1,260 Bromsilber, entsprechend 0,4968 Brom;
- III. 0,577 Grm. einer zweiten Probe gaben 1,168 Bromsilber, entsprechend 0,4968 Brom;
- IV. 0,393 Grm. derselben Probe gaben 0,799 Bromsilber, entsprechend 0,3398 Brom;
- V. 0,694 Grm. derselben Probe gaben 0,024 Wasser u. 0,197 Kohlensäure;
- VI. 0,402 Grm. derselben Probe gaben 0,813 Bromsilber, entsprechend 0,3458 Brom;
- VII. 0,980 Grm. derselben Probe gaben 0,027 Wasser u. 0,255 Kohlensäure;
- VIII. 0,872 Grm. einer dritten Probe gaben 0,022 Wasser und 0,250 Kohlensäure;
- IX. 1,116 Grm. derselben Probe gaben 0,033 Wasser u. 0,321 Kohlensäure;
- X. 0,413 Grm. derselben Probe gaben 0,829 Bromsilber, entsprechend 0,3526 Brom.

Diese Resultate zu Procenten berechnet, geben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kohlenstoff	7,84	"	"	"	7,74	"	7,65	7,82	7,84	"
Wasserstoff	0,30	"	"	"	0,38	"	0,30	0,28	0,32	"
Brom	"	85,60	86,10	86,45	"	86,02	"	"	"	85,37
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

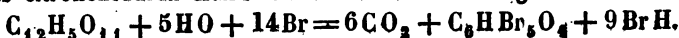
Man kann daraus die Formel bilden:



denn man hat:

C ₆	=	450,0	7,67
H	=	12,5	0,21
Br ₃	=	3000,0	85,30
O ₄	=	400,0	6,82
		5862,5	100,00.

Die Bildung dieses Products mittelst einer wässrigen Auflösung des citronensauren Kali's erklärt sich durch folgende Gleichung:



Auf den Grund der Zersetzung, die diese Substanz durch die Alkalien erleidet, schlage ich für sie den Namen *Bromoxaform* vor.

Es findet hierbei also eine Oxydationserscheinung statt, in welcher das Molecül der Citronensäure in einfachere Verbindungen zerfällt; das Brom aber, indem es auf eins der neugebildeten Producte einwirkt, giebt Veranlassung zu einem Fall der Substitution.

Wenn man das vorhergehende Product bei Gegenwart von Basen und Wasser so leicht zerfallen sieht, so könnte man vielleicht annehmen, dass es zuerst entstehe und dass das Bromoform nur das Resultat einer secundären Reaction sei.

Citronensaures Natrium und Baryt verhalten sich ganz und gar wie das citronensaure Kali, sie liefern gleichfalls Bromoform und die krystallisirte Substanz.

Das citronensaure Ammoniak weicht hingegen in seinem Verhalten gänzlich ab; zwar ist die Kohlensäureentwicklung beträchtlich, doch präcipitirt sich nicht die geringste Spur der ölartigen Substanz.

Durch die Untersuchungen Dumas's, Robiquet's u. A. und besonders von Crasso ist es festgestellt worden, dass unter der Einwirkung der Wärme die Citronensäure in neue Verbindungen zerfällt, deren Zusammensetzung mit der der Citronensäure in einfachem Verhältnisse steht.

Destillirt man mit der Vorsicht, die Producte, die sich zu verschiedenen Zeiträumen bilden, besonders aufzufangen, so findet man, dass die, welche zuerst übergehen, aus reinem Wasser bestehen; darauf destillirt eine Flüssigkeit, die von gewürzhaftem Geruche ist und eine vollkommene Analogie mit dem Aceton

darbietet. Sobald diese letztere Flüssigkeit sich zu bilden beginnt, wechsele man die Vorlage und gebrauche die Vorsicht, dieselbe gehörig abgekühlt zu erhalten; darauf wird die Destillation fortgesetzt, bis man im Halse der Retorte ölarartige Streifen erscheinen sieht; man erhält so eine ziemlich beträchtliche Menge einer leichten, sehr flüchtigen, beweglichen, kaum sauern Flüssigkeit, die, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, mit blassblauer Flamme brennt.

Setzt man zu der Flüssigkeit ein wenig Aetzkali und giesst darauf Brom im Ueberschusse zu, so fällt ein rothgelbes, sehr schweres Oel, welches man leicht durch Hinzufügen einiger Tropfen Kalilösung entfärben kann; dieses Oel geht bei der Destillation mit Wasser gänzlich über. Es zeigt den charakteristischen Geruch und die Eigenschaften des Bromoforms, auch ist seine Zusammensetzung dieselbe, wie man aus den folgenden Analysen ersehen kann:

- I. 0,926 Grm. dieser Flüssigkeit gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,037 Wasser und 0,159 Kohlensäure;
 II. 1,045 Grm. derselben Flüssigkeit gaben 0,042 Wasser und 0,178 Kohlensäure;
 III. 0,421 Grm. derselben Flüssigkeit gaben 0,037 Bromsilber, entsprechend 0,398 Brom.

Diese Resultate zu Procenten berechnet, geben folgende Zahlen:

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	4,69	4,64	"	C ₃	4,74
Wasserstoff	0,44	0,46	"	H	0,39
Brom	"	"	94,54	Br ₃	94,87
					100,00.

Als ich mit reinem Aceton, das ich mir durch Destillation von trockenem, essigsäurem Baryt dargestellt hatte, dieselben Versuche vornahm, erhielt ich ganz gleiche Resultate, es bildete sich eine ziemlich bedeutende Menge von Bromoform. Die merkwürdigen Resultate, die ich bei der Untersuchung der citronensauren Salze der Alkalien erhielt, veranlassten mich, ferner zu prüfen, wie und auf welche Weise sich Brom gegen die itaconsauren und citraconsauren Salze der Alkalien verhalte, da bekanntlich beide Säuren als letzte Producte bei der Destillation der Citronensäure entstehen. Das Brom giebt bei seiner Einwirkung auf genannte Salze Resultate von vollkommener Klarheit, die sich untereinander

unterscheiden, je nachdem das angewendete Salz neutral war oder Alkali im Ueberschusse enthielt. In beiden Fällen bemerkt man reichliche Kohlensäureentwicklung und die Bildung von bromhaltigen krystallisirbaren Säuren, deren Zusammensetzung sehr einfach ist. Ich werde im Folgenden die Reaction auseinandersetzen und mich mit dem Studium der Producte beschäftigen, die aus ihr entstehen.

Lässt man Brom tropfenweise in einen Ballon fallen, der eine Auflösung von itacon- oder citraconsaurem Kali enthält, so findet eine Temperaturerhöhung statt und zu gleicher Zeit entwickeln sich zahlreiche Gasblasen, die durch Bromdampf gefärbt sind. Verfäbrt man dergestalt, dass man das Brom durch eine gerade Röhre in die Auflösung bringt, während ein gebogenes Rohr, das durch denselben Kork geführt wird, die erzeugten Gase in ein Gefäss mit Wasser leitet, so findet man, dass das während der Dauer der Reaction entwickelte Gas durch Kalilösung absorbirbar ist und alle Eigenschaften der Kohlensäure besitzt. In den ersten Augenblicken der Reaction bleibt die Auflösung des itaconsauren Salzes klar, aber in dem Maasse, als Brom im Ueberschusse zugesetzt wird, trübt sie sich und setzt bald eine beträchtliche Menge einer ölartigen Flüssigkeit ab, deren Gewicht ziemlich dem der angewendeten Itaconsäure gleich ist. Diese ölartige Flüssigkeit enthält zwei wohlunterschiedene Substanzen; die reichlichste und die wenigstens $\frac{5}{8}$ der Totalmenge ausmacht, ist sauer; sie löst sich in Kali, Natron und Ammoniak, mit grosser Leichtigkeit und bildet mit ihnen krystallisirbare Salze (bei dieser Reaction entwickelt sich ein höchst durchdringender Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem Geruche des Acroleins hat).

Der Rückstand ist in Kali und Ammoniak unlöslich und riecht dem Bromoform ähnlich; wie man jedoch weiter unten sehen wird, ist seine Zusammensetzung von der des Bromoforms verschieden. Ob man itacon- oder citraconsaures Kali dieser Behandlung unterwirft, ist gleichgültig, da die erhaltenen Producte identisch sind. Wie ich schon oben bemerkte, sind die erhaltenen Producte verschieden, je nachdem das angewendete citraconsaure Salz neutral war oder Alkali im Ueberschusse enthielt; ich führe sie hier einzeln an.

Erstes Product. Um es darzustellen, nimmt man vollkommen neutrales citraconsaures Kali, löst es in dem Aenderthalbfachen

seines Gewichts destillirten Wassers und setzt zu dieser Auflösung nach und nach Brom, bis letzteres in geringem Ueberschusse vorhanden ist; hierbei beobachtet man alle die Erscheinungen, deren ich oben erwähnte. Die erhaltene schwere, öartige Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser gewaschen und darauf in einer sehr verdünnten Kalilauge gelöst; man erhält alsdann einen Rückstand von ziemlich schwachem gewürzhaftem Geruche; die abgeklärte Flüssigkeit wird abgessen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt; es fällt hierbei bald ein Oel, bald eine butterartige Substanz, die nachher vollständig fest wird. Die Analyse hat dargethan, dass beide Körper ganz gleich zusammengesetzt sind, obgleich sie sich wesentlich von einander in Bezug auf ihre Auflöslichkeit unterscheiden, denn das feste Product ist merklich löslicher als die Flüssigkeit.

Erste Modification: Flüssige Säure. Die Flüssigkeit wird zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser gewaschen, bis in dem Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd kein Niederschlag mehr erzeugt wird, oder bis mindestens die durch dieses Reagens hervorgebrachte Trübung auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure verschwindet; darauf entwässert man das Product unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure.

Die so gereinigte Flüssigkeit ist von bernsteingelber Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur von eigenthümlichem, doch schwachem Geruch, der aber beim Erwärmen heftig reizend wird. Sie ist specifisch schwerer als das Wasser; ihr Geschmack ist stechend; Wasser löst sie nur in geringer Menge, Alkohol und Aether aber in jedem Verhältnisse.

Der Destillation unterworfen, zersetzt sie sich zum Theil, es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und es bleibt ein kohligter Rückstand. Manchmal bleibt sie monatelang flüssig, manchmal aber auch bilden sich, obgleich alle Bedingungen dieselben sind, Krystalle in der Flüssigkeit und bald wird sie zu einer festen Masse.

Mässig concentrirte Salpetersäure greift sie kaum an; durch Kochen entwickeln sich rothbraune Dämpfe, und nimmet man die Operation in einem Destillirgefasse vor, so reissen die sauren Dämpfe, die sich in der Vorlage verdichten, einen Theil der öartigen Materie unverändert mit über.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme;

bringt man Wasser zu der sauern Flüssigkeit, so schlägt sich ein Theil der öartigen Materie nieder, der grössere Theil aber bleibt aufgelöst.

Concentrirte Kalilösung erhitzt sich heftig, wenn man sie mit der öartigen Substanz zusammenbringt, und es entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch. Irgend eine Säure in die, selbst concentrirte alkalische Lösung gebracht, schlägt kein Oel nieder.

Die öartige Substanz, deren wichtigste Eigenschaften ich im Vorstehenden angab, lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0,776 Grm. der erstern Producte gaben 0,158 Wasser und 0,551 Kohlensäure;
- II. 0,638 Grm. desselben Körpers gaben 0,129 Wasser u. 0,454 Kohlensäure;
- III. 0,467 Grm. derselben Substanz gaben 0,718 Bromsilber, entsprechend 0,3054 Brom;
- IV. 0,950 Grm. einer zweiten Probe derselben Substanz gaben 0,204 Wasser und 0,680 Kohlensäure;
- V. 0,815 Grm. derselben Substanz gaben 0,176 Wasser und 0,584 Kohlensäure;
- VI. 1,246 Grm. derselben Substanz gaben 0,272 Wasser und 0,884 Kohlensäure;
- VII. 0,344 Grm. derselben Substanz gaben 0,525 Bromsilber, entsprechend 0,2233 Brom.

Diese Resultate zu Procenten berechnet, geben uns nachstehende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	19,40	19,42	"	19,52	19,54	19,44	"
Wasserstoff	2,26	2,22	"	2,30	2,40	2,43	"
Brom	"	"	65,38	"	"	"	64,91
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"	"

Aus diesen Zahlen lässt sich folgende Formel ableiten:

$$\begin{array}{rcl}
 C_8 & = & 600 & 19,51 \\
 H_2 & = & 75 & 2,44 \\
 Br_2 & = & 2000 & 65,04 \\
 O_4 & = & 400 & 13,01 \\
 \hline
 & & 3075 & 100,00
 \end{array}$$

Um diese Formel zu controliren, stellte ich das Ammoniak-salz dar, das ich durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigte. Es bildet weissgelbliche Schuppen, die sich fettig anfühlen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt sehr schön, besonders wenn man die Auflösung der freiwilligen Verdunstung

überlässt. Die Analyse des im leeren Raume getrockneten Salzes gab mir folgende Resultate:

- I. 0,628 Grm. der Substanz gaben 0,185 Wasser und 0,440 Kohlensäure;
- II. 0,730 Grm. derselben Substanz lieferten 18 Cub.C. Stickstoff bei einer Temperatur von 15° und unter dem Drucke von 763 Mm.; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt;
- III. 0,651 Grm. derselben Substanz gaben 0,967 Bromsilber, entsprechend 0,4113 Brom.

Diese Resultate geben, auf Procents berechnet, folgende Zahlen:

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	18,94	"	"	C ₁₆	18,86
Wasserstoff	3,26	"	"	H ₁₅	2,92
Brom	"	"	63,18	Br ₄	62,87
Stickstoff	"	2,88	"	N	2,75
Sauerstoff	"	"	"	O ₈	12,57
					<u>100,00</u>

Es ist demnach als ein saures Ammoniak Salz zu betrachten, das sich durch folgende Formel ausdrücken lässt:



Giesst man in eine wässrige Lösung dieses Salzes salpetersaure Silberoxydlösung, so bildet sich ein käsiger Niederschlag, der sich in kaltem Wasser merklich löst. Ueberlässt man ihn einige Zeit hindurch sich selbst, so vereinficht er sich zu einer pechartigen Masse. Wird er im leeren Raume schnell getrocknet, so erscheint er als ein weisses Pulver.

0,532 Grm. dieses Salzes geglüht, gaben mir einen Rückstand von Bromsilber, der 0,285 Grm. wog, welche Menge 0,1637 Silber oder 30,77 p. C. entspricht. Durch Rechnung findet man 30,59.

Man hat in der That nach der Formel:

C ₈	= 600,0	13,59
H ₅	= 62,5	1,39
Br ₂	= 2000,0	45,31
Ag	= 1351,0	30,60
O ₃	= 400,0	9,11
	<u>4413,5</u>	<u>100,00</u>

Als letztes Mittel, um das Aequivalent dieser Säure zu bestimmen, stellte ich den Aether dar; ich bereitete ihn schwierig, indem ich die Säure in absolutem Alkohol löste und dann durch

die Lösung, die ich auf einer Temperatur von 70—80° erhielt, einen Strom trocknes Chlorwasserstoffgas streichen liess. Sobald letzteres aufhört, absorhirt zu werden, destillirt man die saure Flüssigkeit; es geht eine weingeistige Flüssigkeit in die Vorlage über, welche, wegen der in ihr aufgelösten Chlorwasserstoffsäure, stark raucht. Wird sie in Wasser gegossen, so fällt ein schweres bernsteingelbes Oel, welches Chlorwasserstoffsäure und eine kleine Menge bromhaltiger Säure enthält, die sich der Aetherbildung entzog; sie wird von beiden Producten gereinigt, indem man sie zuvörderst mit Wasser, das man durch kohlen-saures Natron alkalisch gemacht hat, und darauf mit reinem Wasser wäscht; sie wird endlich im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure entwässert.

Der so behandelte Aether ist flüssig, fast farblos und schwerer als Wasser; er löst sich in letzterem in geringer Menge, in Alkohol aber in allen Verhältnissen. Sein Geruch ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwach, wird aber durchdringend und zu Thränen reizend, sobald man den Aether erwärmt. Sein Geschmack ist sehr scharf und erinnert an den des Rettigs. Wird er destillirt, so zersetzt er sich zum Theil unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

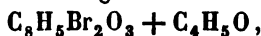
Er wurde analysirt und gab mir folgende Resultate:

- I. 0,510 Grm. der Substanz gaben 0,165 Wasser und 0,485 Kohlen-säure;
 II. 0,419 Grm. derselben Substanz gaben 0,139 Wasser und 0,401 Kohlen-säure;
 III. 0,580 Grm. derselben Substanz gaben 0,792 Bromsilber, entsprechend 0,337 Brom.

Diese Resultate geben, zu Procenten berechnet:

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	25,93	26,13	„	C ₁₂	26,28
Wasserstoff	3,59	3,68	„	H ₁₀	3,65
Brom	„	„	58,06	Br ₂	58,39
Sauerstoff	„	„	„	O ₄	11,68
					<u>100,00.</u>

Diese Formel kann zerlegt werden in:



woraus folgt, dass die freie bromhaltige Säure durch die Formel ausgedrückt werden kann:



deren Stamm wahrscheinlich eine Säure:



die mit der Buttersäure isomer ist.

Ich gebe diesem Producte den Namen: *Bromotriconsäure*.

Ich versuchte, diese Substanz dadurch herzustellen, dass ich Brom entweder auf freie Buttersäure, oder auf buttersaures Kali einwirken liess; ich konnte jedoch zu keinem Resultate kommen.

Zweite Modification: Die feste und krystallisirte Säure. Weiter oben sahen wir, dass die saure Flüssigkeit sich zuweilen von selbst in eine krystallisirte Substanz umändert. Man erhält sie auch oft, indem man citraconsaures Kali mit Brom behandelt und dem rohen Oele Kali zusetzt, um die Säure des neutralen Oeles abzuschneiden, und zersetzt dann das Kalisalz durch verdünnte Salpetersäure. Es werden krystallinische Flocken niedergeschlagen, die man auf einem Filter sammelt und mit der kleinsten Menge Wasser wäscht, in dem sie sich ziemlich leicht lösen. Die so erhaltene Substanz wird gut getrocknet, in Aether aufgelöst und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei weisse, seidenartige lange Nadeln anschiessen. Auf diese Weise gereinigt, ist sie völlig farblos und schmilzt schon bei einer niederen Temperatur. Wird sie einer vorsichtigen Destillation unterworfen, so wird sie fast ganz verflüchtigt und es bleibt nur ein geringer, kohligter Rückstand.

Wasser löst sie ziemlich leicht, besonders beim Sieden, und scheidet sie beim Erkalten in Form feiner, seidenartiger Nadeln aus. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether; mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie auflösliche, krystallisirbare Salze, mit Silber- und Bleioxyd aber geht sie nur wenig lösliche Verbindungen ein.

Wenn man sie mit concentrirter Kalilauge erhitzt, so entwickelt sich ein Geruch, der dem ähnlich ist, der sich beim Behandeln der sauern Flüssigkeit auf dieselbe Weise zeigt; wird zu der alkalischen Lösung eine selbst concentrirte Säure gegossen, so wird kein Niederschlag bewirkt.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

- I. 0,628 Grm. einer ersten Probe gaben 0,138 Wasser und 0,447 Kohlensäure;
- II. 0,803 Grm. derselben Probe gaben 0,169 Wasser u. 0,570 Kohlensäure;

III. 0,515 Grm. derselben Probe gaben 0,766 Bromsilber, entsprechend 0,336 Brom;

IV. 0,809 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,172 Wasser und 0,578 Kohlensäure;

V. 0,982 Grm. derselben Probe gaben 0,214 Wasser u. 0,703 Kohlensäure;

VI. 0,553 Grm. derselben Probe gaben 0,842 Bromsilber, entsprechend 0,358 Brom.

Diese Resultate auf Procente berechnet, geben folgende Zahlen:

	Gefunden.						Berechn.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kohlenstoff	19,41	19,33	19,48	19,50	19,50	19,50	C _a 19,51
Wasserstoff	2,44	2,34	2,36	2,42	2,42	2,42	H _c 2,44
Brom	"	"	65,24	"	"	64,75	Br _a 65,04
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"	O ₄ 13,01
							<u>100,00</u>

Indem man die Analyse des flüssigen Products und der krystallisirten Substanz prüft, geht daraus hervor, dass beide durch die Einwirkung des Broms im Ueberschusse auf neutrales citraconsaures Kali entstehen und dass beide hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gleich sind. Es ist hier abermals eins der so zahlreichen Beispiele von Isomerie, die uns die organische Chemie liefert.

Wenn man Brom, anstatt es auf neutrales citraconsaures Kali einwirken zu lassen, mit neutralem itaconsaurem Kali zusammenbringt, so sind die Erscheinungen, die wir so eben beschrieben, völlig dieselben. Es findet gleichfalls reichliche Entwicklung von reiner Kohlensäure statt; man bemerkt ebenfalls diesen scharfen, reizenden Dampf, der die Augen heftig zu Thränen reizt, und endlich findet auch die Bildung des schweren Oeles statt, das durch eine verdünnte Aetzkalilösung in zwei Theile geschieden wird.

Ich analysirte den sauern Theil, nachdem ich ihn nach dem eben angegebenen Verfahren gereinigt hatte. Er war von flüssiger Beschaffenheit und gab mir folgende Resultate:

I. 0,482 Grm. der Substanz gaben 0,106 Wasser und 0,339 Kohlensäure;

II. 0,975 Grm. derselben Substanz gaben 0,209 Wasser und 0,691 Kohlensäure;

III. 0,406 Grm. derselben Substanz gaben 0,709 Bromsilber, entsprechend 0,3015 Brom.

Auf Procente berechnet, liefern diese Resultate folgende Zahlen:

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	19,30	19,33	„	C ₈	19,51
Wasserstoff	2,44	2,38	„	H ₆	2,44
Brom	„	„	64,38	Br ₂	65,04
Sauerstoff	„	„	„	O ₄	13,01
					<hr/> 100,00.

Wir sehen daraus, dass beide Substanzen nicht nur in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen, sondern auch von völlig gleicher Zusammensetzung sind.

Wie ich schon oben bemerkte, erhält man, wenn man anstatt des neutralen Salzes citraconsaures Kali, das einen Ueberschuss an Kali enthält, anwendet, ein Product, das von dem vorhergehenden wesentlich verschieden ist. Die Reaction findet auf ähnliche Weise statt; man beobachtet reichliche Kohlensäureentwicklung und das Niederfallen eines gelblichen Oeles. Wird eine verdünnte Kalilösung zum rohen Product gebracht, so löst sich der grösste Theil auf, während eine ölartige, sehr bewegliche Substanz von angenehmem gewürzhaftem Geruch zurückbleibt. Eine Säure zu der alkalischen Flüssigkeit gebracht, fällt reichliche, schön weisse Flocken von krystallinischem Gefüge.

Um diese Säure zu reinigen, wäscht man sie mit der möglichst kleinsten Menge kalten Wassers, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, presst sie dann zwischen Fliesspapier aus und trocknet sie im leeren Raume. Man löst sie darauf in Aether und überlässt die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, wobei sich die Säure in Form langer Krystallnadeln abscheidet.

Im Zustande der Reinheit ist sie farblos und löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse; aus diesen Auflösungen setzt sie sich in langen Prismen ab; Wasser löst sie ziemlich leicht, besonders beim Sieden; beim Erkalten krystallisirt sie daraus in Form kleiner, dünner, seidenartiger Nadeln. Der Einwirkung einer mässigen Wärme ausgesetzt, verflüchtigt sie sich fast gänzlich, ohne nur im geringsten eine Veränderung zu erleiden.

Schwefelsäure und Salpetersäure, Aetzkali und Aetznatron verhalten sich zu ihr wie zu der vorhergehenden.

Mehrere Analysen dieser Auflösung gaben mir folgende Resultate:

- I. 0,707 Grm. einer ersten Probe gaben 0,135 Wasser und 0,399 Kohlensäure;
- II. 0,566 Grm. derselben Substanz gaben 0,912 Bromsilber, entsprechend 0,3879 Brom;
- III. 0,285 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,050 Wasser und 0,165 Kohlensäure;
- IV. 0,247 Grm. derselben Probe gaben 0,399 Bromsilber, entsprechend 0,1697 Brom.
- V. 0,634 Grm. einer dritten Probe gaben 0,870 Bromsilber, entsprechend 0,370 Brom;
- VI. 1,227 Grm. derselben Probe gaben 0,209 Wasser u. 0,711 Kohlensäure.

Diese Resultate zu Procenten berechnet, geben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	15,38	„	15,78	„	15,82	„
Wasserstoff	2,11	„	1,94	„	1,83	„
Brom	„	68,53	„	68,70	„	69,29
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„

Man erhält daraus die Formel:

C ₆	450	15,52
H ₄	50	1,72
Br ₂	2000	68,96
O ₄	400	13,80
	<hr/>	<hr/>
	2900	100,00.

Diese Formel unterscheidet sich, wie man sehen wird, von



nur durch C₂H₂, die höchst wahrscheinlich durch den Sauerstoff des Kali's verbrannt wurden und Kohlensäure und Wasser bildeten.

Für diese neue Säure wähle ich die Benennung *Bromitonsäure*.

Ich bemerkte, dass durch die Einwirkung des Broms auf die alkalischen Salze derjenigen Brenzsäuren, deren Stamm die Citronensäure ist, sich ausser den Säuren, die ich beschrieben habe, noch ein anderer Körper erzeugt, der gewürzhaft und dem Bromoform ähnlich riecht. Dieser bildet sich jedoch nur in geringer Menge, und da er durch die Wärme eine theilweise Zersetzung erleidet, kann man ihn nur mit der grössten Schwierigkeit rein erhalten.

Zu wiederholten Malen mit alkalisch gemachtem Wasser,

darauf mit reinem Wasser gewaschen und im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, stellte sich die Substanz in Form einer bernsteingelben Flüssigkeit dar.

Sie ist ziemlich flüssig und besitzt ein beträchtlich hohes specifisches Gewicht; durch Wärme wird sie zum Theil verändert, es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und als Rückstand bleibt eine kohlige Masse.

In reinem Wasser und in den Lösungen der Alkalien ist sie vollständig unauflöslich, Alkohol und Aether aber lösen sie in jedem Verhältnisse.

Ich analysirte sie und erhielt dadurch folgende Resultate:

- I. 0,850 Grm. der Substanz gaben 0,087 Wasser und 0,365 Kohlensäure;
- II. 0,715 Grm. derselben Substanz gaben 1,394 Bromsilber, entsprechend 0,593 Brom;
- III. 0,658 Grm. ders. Substanz gaben 0,071 Wasser und 0,285 Kohlensäure;
- IV. 0,982 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,099 Wasser und 0,44 Kohlensäure;
- V. 0,502 Grm. derselben Substanz gaben 0,986 Bromsilber, entsprechend 4,194 Brom.

Zu Procenten berechnet, geben diese Resultate folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	11,71	„	11,81	11,41	„
Wasserstoff	1,13	„	1,20	1,12	„
Brom	„	82,93	„	„	83,54
Sauerstoff	„	„	„	„	„

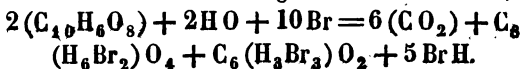
Die Analysen zweier verschiedener Proben stimmen also ziemlich genau überein; unglücklicherweise kann die Substanz nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden und ist nicht fähig, Verbindungen weder mit Basen noch mit Säuren einzugehen; in Folge dessen war es mir nicht möglich, ihr Aequivalent zu bestimmen und daraus die ihr zukommende Formel zu berechnen. Die Formel:



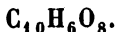
stellt indess ziemlich die Resultate der vorstehenden Analyse dar. Man hat:

C ₆ =	450,0	12,20
H ₂ =	37,5	1,02
Br ₂ =	3000,0	82,71
O ₂ =	200,0	4,07
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>
	3687,5	100,00.

Ich bin weit entfernt, diese Formel als richtig zu betrachten, ich nehme sie nur an als dazu dienend, die Resultate der Analyse wiederzugeben. Wenn man in Betracht zieht, dass sich die Citronensäure unter gewissen Umständen leicht zerlegt und namentlich durch die Wärme Aceton giebt, so wäre es wohl nicht ungereimt, die Citronensäure als Stamm für obigen Körper zu halten, indem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Brom ersetzt wären, was mich bewog, die vorstehende Formel anzunehmen. Man könnte dann die Einwirkung des Broms auf die citraconsauren Salze der Alkalien auf folgende Weise darstellen:



Die Formel der Citraconsäure:



Da man aber nicht das wirkliche Aequivalent dieses Körpers bestimmen konnte, so kann obige Gleichung nur als ein Formelspiel betrachtet werden.

Wenn man anstatt des neutralen citraconsauren Kali's ein sehr alkalisches Salz anwendet, so erhält man noch ein schweres, in Kali unlösliches Oel, das aber weniger Kohlenstoff und mehr Brom enthält als das vorhergehende. Da ich für die Reinheit des untersuchten Körpers keinen Beweis habe, enthalte ich mich, die Resultate der Analysen hier anzuführen.

Die alkalischen Salze der Pyroschleimsäure und Pyromekonsäure sind mit der wasserfreien Citraconsäure isomer und werden durch Brom heftig angegriffen; es bildet sich hierbei ein schweres röthliches Oel unter Entwicklung eines durchdringenden, die Augen heftig reizenden Geruchs, wovon ich schon sprach, als ich die Einwirkung des Broms auf das citraconsaure Kali abhandelte. Leider hatte ich nur ungefähr ein Decigramm Pyromekonsäure in meinem Besitze und diese Menge reichte natürlich nicht zu einer Untersuchung aus. Die Pyroschleimsäure anlangend, konnte ich auch nur eine sehr geringe Menge in Untersuchung nehmen; ich kann daher nicht mit Gewissheit sagen, ob die hier gebildeten Producte identisch mit denen der citracon-

sauren Salze sind, oder ob sie sich von ihnen unterscheiden; mit der letztgenannten Säure werde ich die Untersuchung im Grossen ausführen, um alle entstehenden Producte gehörig prüfen und ihre Zusammensetzung feststellen zu können.

Schlüsse.

Aus den Untersuchungen, die den Gegenstand dieser Abhandlung machen, ergibt sich, dass die Citronensäure unter gleichzeitigem Einflusse der Alkalien und des Broms einfachere neue Verbindungen liefert, die man erstens als ursprünglich von einer Oxydation abgeleitet betrachten kann, die sich auf das Molekül, welches die Zerlegung erleidet, erstreckt, und zweitens in Folge einer regulären Substitution durch das Brom, wie sie dieser Körper stets zeigt, wenn er auf organische Substanzen einwirkt.

Unter der Zahl dieser Producte finden wir das Bromoform, das auch unter vielen anderen Umständen sich bildet und bekanntlich durch die Einwirkung des unterbromigsauren Kalks auf Weingeist, Holzgeist und Aceton, so wie durch die der Alkalien auf Bromal; letztere Art der Bildung schien mir in sofern sehr interessant, als man sich nach dieser Methode das Bromoform in grösster Reinheit darstellen kann. Neben dem Bromoform sehen wir eine krystallisirte Substanz, die fähig ist, sich selbst zu zerlegen, indem sie das erstere erzeugt; nach der Art und Weise, wie das Kali auf diese Substanz einwirkt, kann man sie als primäres Product der Einwirkung des Broms betrachten, da das Bromoform nur das Resultat einer secundären Einwirkung ist; ich muss mir jedoch die Bemerkung erlauben, dass mir die gleichzeitige Bildung beider Producte wahrscheinlicher scheint als ihre Bildung nach einander.

Weinsaures Kali verhält sich anders als citronensaures; es bildet sich nur Bromkalium und zweifach-weinsaures Kali, darauf beschränkt sich die Einwirkung. Man kann demnach das Brom anwenden, um kleine Mengen Citronensäure zu entdecken, mit denen die Weinsäure vermengt wäre.

Aepfelsaures Kali verhält sich wie das citronensaure, es bildet sich Bromoform; die Resultate sind aber keineswegs so klar.

Die gallus- und gerbsauren Salze der Alkalien werden durch Brom heftig angegriffen; man erhält aber als Resultat nur ein

bräunliches, bald klebendes, bald brüchiges Harz, das ich jedoch nicht untersucht habe.

Die Itaconsäure und Citraconsäure, beide aus der Citronensäure stammend, werden, sobald sie mit Kali verbunden sind, energisch vom Brom angegriffen; es bilden sich neue, einfachere Körper und zu gleicher Zeit findet reichliche Kohlensäureentwicklung statt. Bei dieser Gelegenheit bilden sich zwei verschiedene bromhaltige Säuren, je nachdem das Kalisalz neutral oder stark alkalisch war und noch unter gewissen Umständen, die ich nicht näher unterscheiden konnte, denn zuweilen erhielt ich eine sehr kohlenstoffreiche Säure mit einem Salze, das Kali im Ueberschusse enthielt.

Die Körper:



können höchst wahrscheinlich beide von den Säuren:



abgeleitet werden.

So ist genau die Zusammensetzung der Buttersäure und Metacetonsäure. Die Metacetonsäure habe ich nicht untersucht; mit der Buttersäure konnte ich den Körper:



nicht darstellen. Der Körper:



von welchem man obigen Körper herleiten kann, wäre daher auf alle Fälle nur mit ihm isomer. Setzt man Brom vorsichtig hinzu und hört auf, sobald einige Tropfen bromhaltiger Säure zu Boden fallen, so erhält man durch Abdampfen bis zur Trockne eine Salzmasse, die sich zum Theil in Alkohol löst; durch Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelsäure zum aufgelösten Theil wird eine Substanz frei, die in Alkohol und Wasser löslich ist und deren Geruch sehr an den der flüchtigen fetten Säuren erinnert, aber schwächer und etwas verschieden von dem der Buttersäure ist.

Indem ich die neuerdings von Melsens so sinnreich aufgestellte Methode, eine chlor- oder bromhaltige Substanz auf die ursprüngliche Substanz, von welcher sie abgeleitet ist, zurückzuführen, befolgte, nach welcher man auf die weingeistige Lösung ein Kaliumamalgam in bestimmten Verhältnissen einwirken lässt, erhielt ich einen Niederschlag von Bromkalium. Der Alkohol enthielt ein Kalisalz aufgelöst, aus welcher Auflösung Säuren eine

festen, krystallisirbare Substanz fällten, die leicht löslich, besonders beim Erwärmen, in Wasser war und den charakteristischen Geruch der flüchtigen fetten Säuren darbot.

Der heut zu Tage so sehr hohe Preis des Broms erlaubte mir nicht, meine Untersuchungen so zu vervollständigen, als ich es wohl gewünscht hätte, und ich konnte mich nur deshalb entschliessen, sie der Oeffentlichkeit zu übergeben, weil sie etwas Neues enthalten und man aus ihnen einen Schluss auf die Art der Einwirkung des Chlors und des Broms auf die complexen Säuren ziehen kann, die eine so wichtige Rolle in der Vegetation spielen.

In der That kann man mit ihnen Zerlegungen vornehmen, die uns auf Verbindungen bringen, welche einfachen und bekannten Reihen angehören und die wohl eines Tages im Stande sein möchten, einiges Licht über ihre Constitution zu verbreiten. Sobald ich mir eine hinreichende Menge Brom verschafft haben werde, werde ich alle die verschiedenen Substanzen, die in obiger Abhandlung erwähnt sind, einer gründlichen Untersuchung unterwerfen.

VI.

Ueber Krystallbildung.

Von

Dr. W. Knop.

Wenn man eine heiss gesättigte Alaunlösung erkalten lässt, so kann man beobachten, dass die an den Gefässwänden sich ansetzenden Krystalle, die bald einige Grösse erreichen, kleine als Stäubchen erscheinende Krystalle anziehen. Die angezogenen kleinen Krystalle sind Octaëder und der anziehende Krystall bleibt gleichfalls stets ein Octaëder, oder wenigstens ein nur durch Ab-

stumpfung der Ecken und Kanten modificirtes. Man muss hieraus folgern, dass die Flächen eines Krystals auf andere Krystalle, sobald sie nicht schon so an Masse zugenommen haben, dass sie zu schnell in der Lauge niedersinken, oder überhaupt durch die Schwere gehindert werden, sich in der Flüssigkeit einige Zeit schwebend zu erhalten, eine richtende Kraft ausüben müssen, welche eine regelmässige Auflagerung der als feste Massen angezogenen Krystalle bedingt. Aus diesem Grunde ist man genöthigt, entweder eine besondere Kraft, welche diese Anziehungen ausübt, anzunehmen, oder die Erscheinung auf bereits in den Krystallen thätig erkannte Kräfte zurückzuführen.

Ich habe in dies. Journ. Bd. XL, S. 90 die Richtungen, in welchen sich die Krystalle ansetzen würden, wenn man sich die elektrischen Axen, wie man sie bei einigen Mineralien erkannt hat, als jene Anziehung und Richtung ausübend denkt, mit den Richtungen verglichen, in welchen sich die Segmente, die sich auf den Flächen des Kalithonerdealauns und Chromalauns ansetzten, vorzugsweise ausbildeten. Unter der Voraussetzung, dass die Polarität derjenigen elektrischen Axe, welche durch den Mittelpunkt der aufliegenden Fläche und der ihr parallelen geht, durch Anziehung der Unterlage, an welche der Krystall gewissermaassen anwächst, aufgehoben wird, findet ein Versuch, die Anziehung und Richtung der sich ansetzenden Krystalle der Wirkung der Electricität zuzuschreiben, keinen Widerspruch. Ich habe bei weiteren Versuchen zunächst die Unterstützung des Krystals abgeändert, um beobachten zu können, auf welche Weise sich die Krystallsegmente jetzt auf dem wachsenden Krystalle ausbilden würden. Als ein Krystall auf einer Ecke durch einen verticalen Kupferdraht, der in einem Holzfusse befestigt und glühend in den Krystall eingeschmolzen war, unterstützt wurde, setzten sich die Segmente auch nach einem ganz anderen Systeme als bei den auf einer Fläche ruhenden Krystallen an. In diesem Falle nämlich setzten sie sich vorzugsweise auf die in den beiden verticalen Ebenen liegenden 8 Kanten und zwar rechtwinkelig gegen dieselben an, während die 4 horizontalen Kanten in ihrem Fortwachsen zurückblieben. Es entstanden bei einem Krystalle an allen verticalen Kanten erhabene Leisten, welche nun gegen einander vorrückten, bis sie sich berührten. Zugleich erhielt der Krystall eine deutliche Abstumpfung der Ecken durch Würfel- und der Kanten durch

Rhombendodekaëderflächen, und beide Modificationen fanden sich nun auch an den Segmenten. Ausserdem zeigten sich dieselben auch an allen kleinen Krystallen, welche sich an dem Boden des Gefässes noch angesetzt hatten. Als ferner ein Alaunkrystall durch einen vertical stehenden Kupferdraht, der in die Mitte einer Kante eingeschmolzen war, unterstützt und so gestellt wurde, dass diese Kante horizontal zu liegen und die Ebene, welche durch dieselbe und die gegenüberliegende Kante geht, vertical zu stehen kam, setzten sich die Segmente rechtwinkelig beiderseits auf die unterstützte Kante und eben so auf die ihr gegenüberliegende, wodurch also vier Flächen überdeckt wurden. In den übrigen vier Flächen gingen die Reifen und die Hauptrichtungen der Segmente rechtwinkelig gegen diejenigen Kanten, welche mit der unterstützten Kante in einer Ecke nicht rechtwinkelig zusammenstossen.

Bei einigen Versuchen wurden einige Flächen mit Blattgold, bei anderen mit Siegellack überzogen. Auf die überzogenen Flächen setzten sich dann zuerst kleine Krystalle ohne Ordnung an, bis die Ablagerung der angrenzenden freien Flächen sich über die Ueberzüge ein wenig erhoben hatte, worauf sich dann von diesen Erhebungen aus wieder regelmässige Reihen von Segmenten, die bald zusammenflossen, über die ganze Fläche fortsetzten und die Ueberzüge sammt den unregelmässig darauf abgesetzten Krystallen überdeckten.

Gleichfalls beachtenswerth scheint mir die Structur der Krystalle, wenn verschiedene Flächencombinationen erscheinen, zu sein. Ich erhielt eine Anzahl von Alaunkrystallen, welche sehr ausgebildete Rhombendodekaëderflächen und Würfelflächen hatten und auf der aufsitzenden und unebenen Fläche drei sich im Mittelpuncte des Krystalls schneidende geradlinige, etwa $\frac{1}{4}$ Linie breite Strahlen zeigten, welche die sechs Ecken der Fläche, auf welcher der zur sechsseitigen Tafel verkürzte Krystall ruhte, zu je zwei verbanden. Diese Strahlen unterbrachen die gleichfalls etwa $\frac{1}{4}$ Linie breiten Einlagerungen zwischen denselben und letztere liefen mit den Seiten der sechseckigen aufliegenden Flächen parallel. Die Strahlen hatten genau eine solche Lage, dass, wenn man 3 aus $\frac{1}{4}$ Linie dickem Bretchen geschnittene Quadrate so zusammensetzen würde, dass sie die 3 durch je 4 Octaëderkanten zu legenden Ebenen aufnehmen, ein Durchschnitt dieses

Modells, parallel einer Fläche des Octaëders und durch den Mittelpunct des Krystals, genau dieselbe Figur bilden müsste. Da diese Strahlen die übrige Massenablagerung durchsetzten, so muss sich beim Rhombendodekaëder des Alauns die Masse so ablagern, dass um den Mittelpunct herum durch Ausbildung dreier rechtwinkelig zu einander stehender quadratischer Wände zuerst hohle dreiseitige Ecken gebildet werden, die sich nachher ausfüllen; auch besitze ich solche Krystalle, an denen man wahrnehmen kann, dass sich die Masse auf die Ebenen, die durch je 4 Kanten zu legen sind, eingelagert hat.

VII.

Ueber die Vertheilung der unorganischen Stoffe in den einzelnen Theilen der Pflanzen.

Von

C. Rammelsberg.

(Aus Pogg. Ann. vom Verf. mitgetheilt.)

Die Untersuchung zweier wichtigen Culturgewächse, des *Raps* und der *Erbsen*, auf ihre unorganischen Bestandtheile oder diejenigen Stoffe, welche die Pflanze aus dem Boden zieht, der sie mithin enthalten muss, führte zu dem interessanten Resultate, dass die in den *Samen* enthaltenen Stoffe theils qualitativ, theils quantitativ verschieden sind von denen, welche in der übrigen Theilen der Pflanze oder in dem *Stroh* enthalten sind. Es scheint diese eigenthümliche Function der einzelnen Organe einer und derselben Pflanze, was die Auswahl der ihr im Boden dargebotenen mineralischen Stoffe betrifft, bisher noch nicht genug durch Untersuchungen festgestellt zu sein.

Die *Samen* von Raps und Erbsen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, enthielten *nur Kali*, keine nachweisbare Menge Natron. Das *Stroh* dagegen zeigte beide Alkalien, *Natron* jedoch in überwiegender Menge. Der Boden, auf dem diese Pflanzen cultivirt worden, musste also auch beide Alkalien enthalten haben, aber nur

das Kali war für die Bildung ihrer Samen erforderlich und häufte sich in ihnen in nicht unbedeutlicher Menge an.

Beide Pflanzen enthalten *Kalk-* und *Talkerde*, erstere herrscht vor im Stroh derselben, die letztere in den Samen.

Die *Phosphorsäure*, der Hauptbestandtheil dieser Samen, fand sich im Stroh nur in geringer Menge. Der Rübsamen z. B. enthält 8 Mal, die Erbsen enthalten $3\frac{1}{2}$ Mal so viel Phosphorsäure als ein gleiches Gewicht vom Stroh dieser Gewächse.

Umgekehrt verhält es sich mit den *Chlormetallen* und *schwefelsauren Salzen*, welche in dem Stroh in ansehnlicher Menge vorkommen, in den Samen hingegen sehr unbedeutend sind, und eben dasselbe gilt von der *Kohlensäure*, die sich bei der Verkohlung der Pflanzentheile aus organischen Säuren oder anderen elektro-negativen Körpern (Albumin. etc.) erzeugt. Zwar mag ihre Menge von der angewandten Temperatur abhängen; wenn diese aber, wie im vorliegenden Fall, möglichst gleich war, so muss es mehr als blosser Zufall sein, dass Rapsstroh fast 8 Mal, Erbsenstroh fast 22 Mal so viel Kohlensäure, gebunden an unorganische Basen, gab, als die betreffenden Samen.

Um diese Verhältnisse übersehen zu können, mag hier die procentische Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile der genannten Pflanzenstoffe folgen:

I. Raps.

	Samen.	Stroh.
Kali	25,18	8,13
Natron	—	19,82
Kalkerde	12,91	20,05
Talkerde	11,39	2,56
Eisenoxyd	0,62	—
Phosphorsäure	45,95	14,76
Schwefelsäure	0,53	7,60
Kohlensäure	2,20	16,31
Salzsäure	0,11	19,93
Kieselsäure	1,11	0,84
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

II. Erbsen.

Kali	43,09	8,20
Natron	—	12,50
Kalkerde	4,77	30,53
Talkerde	8,06	6,93
Eisenoxyd	—	—
Phosphorsäure	40,56	9,21
Schwefelsäure	0,44	7,01
Kohlensäure	0,79	17,36
Salzsäure	1,96	7,15
Kieselsäure	0,33	0,62
	<u>100,00</u>	<u>99,51</u>

Gesammtmenge aus 100 Theilen Substanz:

Raps	{	Samen	4,54
		Stroh	5,21
Erbsen	{	Samen	3,28
		Stroh	4,15.

Bei diesen Untersuchungen waren die Pflanzenstoffe im bedeckten Tiegel in ganz gelinder Hitze verkohlt worden, um Verlusten und Zersetzungen möglichst vorzubeugen. Die sogleich fein gepulverte Kohle wurde mit Wasser ausgekocht und dieser Auszug für sich untersucht. Die rückständige Kohle wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, nach dem Auswaschen und Trocknen verbrannt und die Asche der sauren Flüssigkeit hinzugefügt. Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor wurden in besonderen Versuchen bestimmt.

Von den 100 Th., die oben angeführt wurden, betrug der in Wasser lösliche Antheil:

	<i>I. Raps.</i>		<i>II. Erbsen.</i>	
	Samen.	Stroh.	Samen.	Stroh.
Kali	3,08	7,53	7,47	6,74
Natron	—	18,63	—	9,90
Kalkerde	—	—	0,03	0,29
Talkerde	—	—	0,15	0,15
Phosphorsäure	1,74	—	2,10	0,64
Schwefelsäure	0,53	7,60	0,44	5,30
Kohlensäure	0,42	4,77	0,79	4,75
Salzsäure	0,11	19,93	1,96	7,15
	<u>5,88</u>	<u>58,46</u>	<u>12,94</u>	<u>34,92.</u>

Natürlich ist diess nicht die ganze Menge, da die Pflanzenkohle vermöge ihrer Structur die vollständige Extraction jener Stoffe durch Wasser (gleichwie durch Säuren) verhindert, was bei den Samen in viel höherem Grade der Fall zu sein scheint, als bei dem Stroh.

In wie weit die quantitative Verschiedenheit der Bestandtheile bei Samen und Stroh in anderen Vegetabilien sich erstreckt, zeigt folgende Uebersicht für die wichtigsten Stoffe, wobei jedoch leider selten Theile derselben Pflanzen verglichen werden konnten:

	<i>Mais.</i>		Stroh.	
	Samen.	Letellier.	Hruschauer.	
Kali	}	30,8	12,94	4,56
Natron			—	12,41
Phosphorsäure			10,52	21,40
Kohlensäure			9,49	4,37.

Weizen (Theile derselben Pflanzen).

	Petzholdt.	
	Samen.	Stroh.
Kali	25,81	15,48
Natron	2,68	3,13
Kalkerde	1,49	3,50
Talkerde	12,18	—
Phosphorsäure	57,31	4,08
Schwefelsäure	0,03	0,94
Kieselsäure.	0,33	72,43.

Roggen.

	Samen.			Stroh.
	Will u. Fres.	Bichon.	Gerathewohl.	W. u. Fr.
Kali	31,89	11,43	30,36	17,03
Natron	4,33	18,89	—	—
Kalkerde	2,84	7,05	3,06	8,98
Talkerde	9,86	—	11,33	2,39
Phosphorsäure	46,03	51,81	45,39	3,80
Kohlensäure	0,17	0,69	4,29	63,89.

Gerste (Theile derselben Pflanze).

	Way.	
	Samen.	Stroh.
Kali	19,1	24,4
Natron	—	1,0
Kalkerde	3,6	9,6
Talkerde	7,6	1,7
Chlornatrium	2,3	8,25
Phosphorsäure	31,2	1,8.

Andere Analysen gaben in den Samen:

Kali	13,3	} Köchlin,	3,91	} Bichon,	20,91	} Schmidt.
Natron	6,53		16,79		—	

Hafer.

	Samen.		Stroh.
	Boussingault.	Knop u. Schneder.	Levi.
Kali	12,9	13,6	12,18
Natron	—	—	14,69
Kalkerde	3,7	1,3	7,29
Talkerde	7,7	8,6	4,58
Phosphorsäure	14,9	16,5	1,94

Derselbe, in humusfreiem Böden gewachsen.

Fürst Salm-Horstmar.

	Samen.	Stroh.
Kali	20,40	43,90
Natron	1,90	4,00
Kalkerde	3,15	4,84
Talkerde	14,30	3,44
Phosphorsäure	42,54	0,51
Chlor	—	6,80
Schwefelsäure	1,70	4,50.

Auch bei den holzigen Gewächsen ergeben die vorhandenen Analysen ähnliche Verhältnisse, so z. B. bei

Pinus Picea.

	Samen.	Holz.
	Poleck.	Levi.
Kalkerde	1,54	46,15
Phosphorsäure	39,65	4,49.

Pinus sylvestris.

	Poleck.	Böttinger.
Kali	22,37	0,72
Natron	1,26	12,30
Kalkerde	1,86	27,87
Phosphorsäure	45,95	1,00.

Ein Blick auf diese Zusammenstellung lehrt, dass es offenbar noch zu früh sein würde, eine Gesetzmässigkeit in der Vertheilung der Stoffe aufsuchen zu wollen. Vorausgesetzt die Richtigkeit der Angaben, namentlich in Betreff der relativen Menge beider Alkalien, zeigt unter den Cerealien nur der Hafer und vielleicht die Gerste dasselbe Verhältniss, welches wir beim Raps und den Erbsen gefunden haben. Nur die Phosphorsäure findet sich überall ohne Ausnahme in den Samen in grosser Menge angehäuft, in den übrigen Pflanzentheilen dagegen in sehr geringer Quantität, und, gleichwie bei Raps und Erbsen, überwiegt die Kalkerde im Stroh oder Holz die Talkerde in den Samen.

Weitere Erfahrungen an den Samen und den übrigen Theilen der nämlichen Pflanze werden ohne Zweifel darlegen, welcher unorganischen Stoffe dieselben bedürfen und ob bei Gewächsen

von verschiedenem Standort eine Ersetzung des einen Stoffes durch einen anderen eintritt. Wir hoffen, später die Resultate in diesem Sinn angestellter Versuche mittheilen zu können.

VIII.

Aschenanalysen.

Von

O. L. Erdmann.

Der vorstehenden Abhandlung füge ich die Resultate einiger von mir angestellter Analysen von Rapssamen, Erbsen und Erbsenstroh hinzu, welche bis zu einem gewissen Grade die Resultate des Hrn. Verf. zu bestätigen scheinen, zugleich aber im Vergleich mit denselben zeigen, in welchem Grade die Aschenbestandtheile derselben Pflanzenspecies wechseln können. In einer später zu veröffentlichenden grösseren Arbeit über die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien, welche mich seit längerer Zeit beschäftigt und wohl noch mehrere Jahre beschäftigen wird, gedenke ich auf diesen Gegenstand ausführlich zurückzukommen. Die von mir befolgte Methode der Analyse von Samenaschen, welche nur aus phosphorsauren Salzen bestehen, habe ich bereits in diesem Journ. Bd. XXXIX, S. 275 angegeben. Für Aschen, welche Kohlensäure enthalten und in welchen die Phosphorsäure nicht hinreicht, um die Basen zu sättigen, bediene ich mich eines wenig abgeänderten Verfahrens.

Die Asche wird in Salzsäure gelöst, zur Trockne abgedampft u. s. w., Sand und Kieselerde durch Kalilauge getrennt. Die saure, von Kieselerde befreite Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, sodann der entstandene Niederschlag in Essigsäure wieder gelöst und das zurückbleibende phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt. Zur essigsauren Lösung wird Keesäure gesetzt, um den Kalk zu fällen, sodann durch Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak die Talkerde gefällt. Die übrige Flüssigkeit wird zur

Trockne abgedampft und der Rückstand gegläht, um die Ammoniaksalze zu entfernen. Der Rückstand wird durch essigsäures Bleioxyd von der Phosphorsäure befreit, der Bleiüberschuss durch kohlen-säures Ammoniak entfernt, worauf man die Alkalien wie gewöhnlich bestimmt.

Zur Bestimmung der Säuren dient eine andere Quantität der Asche. Die Kohlensäure wird in dem Apparat von Fresenius und Will mittelst Salpetersäure bestimmt. Die salpetersäure Lösung dient dann zur Bestimmung des Chlors und allenfalls auch, nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Silbersalzes, zur Bestimmung der Schwefelsäure, wenn man es nicht vorzieht, zu dieser Bestimmung eine besondere Menge der Asche in Salzsäure zu lösen und daraus mit Chlorbaryum die Schwefelsäure zu fällen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dient die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit. Sie wird mit Eisenchlorid und essigsäurem Ammoniak nach bekannter Weise behandelt. Der die Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt. Der Niederschlag der phosphorsauren Ammoniakalkerde ist gewöhnlich sehr gelb gefärbt und muss, um die Phosphorsäure richtig bestimmen zu können, nochmals in Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Ammoniak und Talkerde lösung behandelt werden, bis er eine weisse Farbe zeigt. Wird er stets mit sehr stark ammoniakalischem Wasser gewaschen, so hat man keinen Verlust zu fürchten.

Rapsamen. Aschengehalt; 4,03 p. C.

Zusammensetzung im Mittel aus 2 übereinstimmenden Analysen:

Kali	22,70
phosphors. Eisenoxyd	3,25
Kalk	14,65
Magnesia	12,03
Schwefelsäure	0,80
Phosphorsäure	47,57 (Verlust)
	100,00

Erbsen, bei 20° getrocknet.

Aschengehalt: 3,34 p. C. Zusammensetzung:

Kali	40,70
phosphors. Eisenoxyd	1,47
Kalk	2,21
Talkerde	7,03
Schwefelsäure	4,17
Phosphorsäure	44,42

100,00

Erbsenstroh, bei 20° getrocknet.

Aschengehalt: 8,28 p. C.

Zusammensetzung:

Sand	3,8
Kieselerde	7,6
phosphors. Eisenoxyd	1,4
Kali	33,3
Natrium	1,5
Kalk	10,2
Talkerde	3,9
Schwefelsäure	6,6
Kohlensäure	5,2
Chlor	13,46
Phosphorsäure	6,9
	<hr/>
	102,86.

Hiervon ab das Aequivalent des
gefundenen Chlors an Sauerstoff:

	3,1
	<hr/>
	99,76.

IX.

Walnussasche.

Glasson (Ann. d. Chem. u. Pharm. März 1847) fand in
der reinen Asche, nach Abzug von Sand und Kohle:

Kali	27,12
Kalk	19,98
Magnesia	7,72
Eisenoxyd	0,73
Phosphorsäure	35,61
schwefelsauren Kalk	3,88
Chlorkalium	0,80
Kohlensäure	2,93
Kieselerde	1,13.

Die Wallnüsse hinterliessen beim Verbrennen 0,667 p. C.
Asche.

X.

Theobromin.

Glasson (Ann. d. Chem. u. Pharm. März 1847) hat das Theobromin untersucht. Die Darstellung der reinen Base geschah aus salzsaurem Theobromin (von Merck erhalten) durch Fällung mit verdünntem Ammoniak.

Die Zusammensetzung wurde im Vergleich mit der von Woskressensky angegebenen folgendermaassen gefunden:

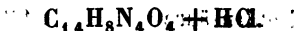
	Woskressensky.				
Kohlenstoff	47,13	47,13	47,21	46,97	46,71
Wasserstoff	4,6	„	4,53	4,61	4,52
Stickstoff	31,23	31,32	35,38		
Sauerstoff	17,04.				

Der Stickstoffgehalt ist von W. zu hoch gefunden worden.

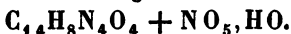
Mit Zugrundelegung der weiter unten angeführten Bestimmungen des Atomgewichts berechnet sich hiernach die Formel:

14 Aeq. Kohlenstoff	1050	46,67
8 „ Wasserstoff	160	4,44
4 „ Stickstoff	700	31,11
4 „ Sauerstoff	400	17,78
	<hr/>	
	2250	100,00.

Das Theobromin löst sich leicht in concentrirter Salzsäure auf, beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Theobromin. Das Salz zersetzt sich mit Wasser, indem sich eine basische Verbindung ausscheidet; bei 100° verliert sie alle Salzsäure. Die Verbindung enthält 16,17 Chlor, sie ist daher:

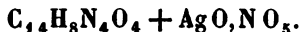


Das salpetersaure Theobromin krystallisirt aus der salpetersauren Lösung in langen, schiefen rhombischen Säulen. Es ist ebenfalls leicht zersetzbar durch Wasser und verliert bei 100° die Säure. Seine Zusammensetzung ist:



Setzt man zu einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Theobromin salpetersaures Silberoxyd, so krystallisirt eine

Silberverbindung in weissen, glänzenden Nadeln heraus. Die Verbindung ist so schwer löslich, dass man die Reaction zur Erkennung des Theobromins benutzen kann. Die Verbindung zersetzt sich über 100° unter Ausstossung von salpetrigsauren Dämpfen und Zurücklassung von Silber. Die Zusammensetzung ist:



Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung des Theobromins eine krystallisirte Doppelverbindung. Die Krystalle, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörend, verwittern an der Luft. Die Zusammensetzung ist:



Das Caffein unterscheidet sich nach dieser Analyse vom Theobromin dadurch, dass es C_2H_2 mehr enthält:

Caffein	$C_{16}H_{10}N_4O_4$	Stenhouse.
Theobromin	$C_{14}H_8N_4O_4$.	

Bringt man Theobromin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure in einer Retorte zusammen und erhitzt die Mischung, so beginnt Entwickelung von Kohlensäure, die nachher von selbst fort dauert. Das Bleihyperoxyd darf nicht im Ueberschuss angewendet und die Mischung nicht stark erhitzt werden, da es auf eine unvollkommene Oxydation ankommt, um die folgenden Erscheinungen zu beobachten. Nach vollendeter Reaction ist die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit klar, farblos, schwach sauer; mit Aetzkali erhitzt, entwickelt sie Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff giebt sie eine Ausscheidung von Schwefel, sie färbt die Haut purpurroth; mit gebrannter Magnesia zusammengebracht, färbt sie sich sogleich indigblau; ein Ueberschuss von Magnesia zerstört die schöne blaue Farbe, die aber durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wieder hergestellt wird. Dampft man die mit Ueberschuss von Magnesia versetzte Flüssigkeit bis zur Trockne ein, so färbt sie sich unter Ammoniakentwickelung schwach roth; mit kochendem Alkohol lässt sich aus dem Rückstande ein in rhombischen Prismen krystallisirender Körper ausziehen, welcher schwach sauer, leicht löslich in Alkohol ist und weder mit Platinchlorid noch mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilber-

chlorid Verbindungen eingeht. Das Verhalten des Körpers gegen Schwefelwasserstoff und die purpurrothe Färbung der Haut deuten auf eine Aehnlichkeit mit Alloxan. Der Verfasser hofft, dem interessanten Körper bald einer näheren Untersuchung unterwerfen zu können.

XI.

Ueber ein neues Verfahren, aufgelösten doppelt-kohlensauren Kalk qualitativ und selbst annähernd quantitativ in dem Trinkwasser nachzuweisen.

Von

Adolph Dupasquier.

(*Journ. de Chim. et de Phys.* T. XI, 5.)

Vergangenes Jahr bei Gelegenheit einer Note, die ich an die Academie über den Nutzen des doppelt-kohlensauren Kalkes in dem Trinkwasser richtete, erwähnte ich der alkoholischen Campecheholzinctur als eines ausgezeichneten Reagens, die geringsten Spuren dieses Salzes nachzuweisen. Es ist hierbei aber wohl zu berücksichtigen, dass die violette Färbung, die aus der natürlichen gelben Färbung des Holzes entsteht, auch durch jede andere alkalische Substanz eben so gut als durch den doppelt-kohlensauren Kalk hervorgebracht wird.

Diess verhindert aber keineswegs die Anwendung dieser Tinctur als Reagens auf das Kalksalz, da bekanntlich die Trinkwässer im Allgemeinen weder einfach- noch doppelt-kohlensaures Kali und Natron enthalten. Da jedoch die Möglichkeit des Vorkommens dieser Salze nicht geläugnet werden kann, so suchte ich

ein Mittel ausfindig zu machen, dass, unabhängig von der Gegenwart eines einfach- oder doppelt-kohlensauren Alkali's, das Vorhandensein von doppelt-kohlensaurem Kalke durch das Hämatoxylin des Campecheholzes angezeigt würde, und ich fand eins, das nichts zu wünschen übrig lässt.

Es besteht dieses Mittel in der vergleichenden Anwendung zweier anderer Reagentien, des schwefelsauren Kupferoxyds und des Chlorcalciums.

Sobald ich durch die violette Färbung der Campecheholztinctur mich überzeugt habe, dass ein Wasser doppelt-kohlensauren Kalk enthält, so mache ich, um mich der Abwesenheit der kohlensauren Alkalien zu versichern, 2 neue Versuche. Ich fülle zwei Gläser mit demselben Wasser, giesse in das erstere eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und in das zweite eine Auflösung von Chlorcalcium. In dem fast allgemein anzunehmenden Falle, dass das Wasser nur doppelt-kohlensauren Kalk enthält, wird das Kupfersalz zersetzt und es entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd, das durch seine Menge die Quantität des doppelt-kohlensauren Kalkes angiebt. In demselben Falle wird das Wasser durch die Chlorcalciumlösung nicht getrübt; fände sich aber zufällig eine Spur von einfach- oder doppelt-kohlensaurem Kali oder Natron, so würde sich durch Zusatz des Chlorcalciums ein um so grösserer Niederschlag bilden, je mehr das Wasser kohlensaure Alkalien enthält. Dieser doppelte Versuch verschafft uns also die Gewissheit, ob in dem Wasser nur doppelt-kohlensaurer Kalk enthalten ist, oder ob sich neben ihm noch einfach- oder doppelt-kohlensaure Alkalien befinden.

Literatur.

- Dumas's Handbuch der angewandten Chemie. Aus dem Französischen von Dr. Buchner jun. 36. Lieferung, mit Bogen 1—10 des 8. und letzten Bandes. Nürnberg 1847, bei J. L. Schrag.
- Lehrbuch der Chemie, von J. J. Berzelius. Bd. IV, Lfg. 4. Dresden und Leipzig, Arnoldische Buchhandlung. 1847.
- De digestionis natura, ac de ratione qua oxalas calcis per sanguinem in secreta organismi varia transeat. Scripsit Carolus Schmidt, Dr. med. et phil. Dorpat Livonorum, typis expressit H. Laakmann, 1846.*
- Die Mineralogie, leichtfasslich bearbeitet von Franz v. Kobell. Mit 2 Tafeln Krystallabbildungen. Nürnberg, Verlag von Joh. Leonh. Schrag. 1847. 8. 211 S.
- Berzelius's neues chemisches Mineralsystem, nebst einer Zusammenstellung seiner älteren, hierauf bezüglichen Arbeiten. Herausgegeben von C. F. Rammelsberg, Dr. u. Prof. an d. Universität zu Berlin. (Als zweite Auflage von Berzelius's neuem System der Mineralogie, aus dem Schwedischen übersetzt von Gmelin und Pfaff.) Nürnberg, Verlag von J. L. Schrag. 1847. 8. 262 S.
- Catechismus der Agricultur-Chemie und Geologie für Landwirthe, Lehrer an Volksschulen etc. Von J. F. W. Johnston. Aus d. Engl. übersetzt nach der 14. Originalauflage. Dresden, in Comm. bei Adler und Dietze. 8. 55 S. 6 Ngr.
-

XII.

Ueber die Osman-Osmiumsäure.

Von

J. Fritzsche und **H. Struve**.

(Aus d. *Bullet. de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg.*)

Mit Untersuchungen über das Osmium-Iridium beschäftigt, wie diess Einer von uns bereits bei Gelegenheit der Beschreibung einer neuen Methode zur Aufschliessung dieses Körpers angekündigt hat, sind wir zu mannigfachen, der Mittheilung werthen Resultaten gelangt, ohne dass wir jedoch jetzt schon das Ende der ganzen Arbeit absehen könnten. Dieser letztere Umstand nun veranlasst uns, diejenigen unserer Resultate, welche ein geschlossenes Ganzes bilden, in einzelnen Abhandlungen zu publiciren, und wir beginnen die Reihe derselben jetzt mit der Beschreibung einer neuen Säure, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Osmiumsäure bildet.

Zur Entdeckung dieser Säure gelangten wir, als wir den von Frémy entdeckten osmiamidhaltigen Körper, statt aus osmigsaurer Kali, aus einer Lösung von Osmiumsäure in Aetzkali-Flüssigkeit durch Zusatz von Salmiak darzustellen versuchten. Dabei bildet sich dieser Körper zwar nur unter gewissen Bedingungen, immer aber erhält man eine sehr stark nach Osmiumsäure und Ammoniak riechende Flüssigkeit, und diese giebt bei der Destillation eine kleine Menge eines eben so riechenden, hellgelben ölartigen Körpers, aus dessen Auflösung in Wasser ein Stückchen hineingebrachtes Aetzkali ein hellgelbes krystallinisches Salz, das Kalisalz der neuen Säure, ausscheidet. Dasselbe Salz erhielten wir bald auf leichtere Weise, als wir zu einer Auflösung von Osmiumsäure in überschüssiger Aetzkalilauge direct Aetzammoniak zusetzten; die tief orangegelbe Farbe der Flüssigkeit geht dadurch sehr schnell in eine hellgelbe über und das neu gebildete Salz scheidet sich entweder sogleich als hellgelbes krystallinisches Pulver aus, oder man gewinnt es durch Abdampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme. Zur Bildung der neuen Säure ist jedoch

weder die gleichzeitige Gegenwart von Aetzkali, noch irgend einer anderen Base, sondern einzig und allein die des Ammoniaks nothwendige Bedingung, und nur weil es der leichten Zersetzbarkeit der rohen Auflösung des leicht löslichen Ammoniaksalzes wegen nicht leicht gelingt, dasselbe unmittelbar durch Abdampfen in fester Form zu erhalten, ist man genöthigt, dieser Auflösung solche Basen hinzuzusetzen, welche damit schwerer lösliche und weniger leicht sich zersetzende Salze bilden. Solche Basen sind nun das Kali, das Zinkoxyd und das Silberoxyd, deren Salze man auf eine leichte, bei jedem derselben speciell anzuführende Weise unmittelbar erhalten kann.

Die Zersetzung nun, in Folge deren die Bildung der neuen Säure stattfindet, besteht darin, dass ein Atom Ammoniak seinen ganzen Wasserstoff und ein Atom Osmiumsäure seinen ganzen Sauerstoff abgeben, Stickstoff und Osmium derselben sich zu Osmiumstickstoff verbinden, dieser aber im Entstehungsmomente mit einem Atom unzersetzter Osmiumsäure zu einer neuen gepaarten Säure sich vereinigt.

Eine solche Zusammensetzung, wie sie aus der eben angeführten Zersetzung sich ergibt, erhielten wir als Resultat unserer analytischen Untersuchungen mehrerer Salze der neuen Säure, und wenn auch die Erklärung des Hergangs bei ihrer Bildung in sofern mangelhaft bleibt, als wir nicht nachzuweisen vermögen, was aus dem vierten Atom Sauerstoff der zersetzten Osmiumsäure wird, so scheint uns doch so viel gewiss zu sein, dass es nicht mit in die Zusammensetzung der neuen Säure eingegangen ist. Da sich aber weder bei der Bildung selbst bedeutender Mengen von Salzen der neuen Säure eine Entwicklung gasförmiger Producte wahrnehmen lässt, noch auch eine solche beim Erhitzen der Mutterlaugen stattfindet und es uns eben so wenig gelang, eine Bildung von Salpetersäure oder einem andern Körper nachzuweisen, welcher jenen Sauerstoff enthalten könnte, so sind wir für jetzt nicht im Stande, diesen Punct aufzuklären.

Wir betrachten nun die neue Säure als eine mit Osmiumstickstoff gepaarte Osmiumsäure, zusammengesetzt im wasserfreien Zustande, so wie sie die Salze enthalten, nach der Formel $\text{OsN} + \text{Os}$. Sie bildet das erste constatirte Beispiel einer neuen Classe von gepaarten Säuren, in welchen der Paarling ein Stickstoffmetall ist und für deren Nomenclatur wir vorschlagen, den Paarling

durch Verbindung der für Stickstoffverbindungen gebräuchlichen Endung *an* mit dem möglichst abgekürzten Namen des Metalls zu bezeichnen und diesen Namen dem der Säure voranzustellen. Dadurch erhalten wir im vorliegenden Falle Osman-Osmiumsäure, wie wir die neue Säure nennen wollen.

Die Osman-Osmiumsäure zeichnet sich durch die Eigenschaft ihrer Salze aus, sich beim Erhitzen mit Explosion zu zersetzen, eine Eigenschaft, welche diese Salze jedenfalls dem in der Säure enthaltenen Osmiumstickstoff verdanken und welche man als einen Beweis für die Richtigkeit der durch die Formel ausgedrückten Zusammensetzungsweise ansehen kann. Es erfolgt diese Zersetzung bei einigen der Salze ebenfalls durch einen Schlag, und als Producte derselben treten metallisches Osmium und Osmiumsäure auf, letztere theilweise in Verbindung mit der Basis bleibend, wenn diese nicht, wie beim Silbersalze, ihren Sauerstoff dabei abgibt. Die einzige Ausnahme unter den von uns dargestellten Salzen bildet das Quecksilberoxydulsalz, welches selbst bei raschem Erhitzen ohne alle Explosion unter starkem Geruch nach Osmiumsäure sich vollkommen verflüchtigt.

Die Osman-Osmiumsäure kann nicht nur in Verbindung mit Basen, sondern auch in freiem Zustande, in diesem aber nur als Auflösung in Wasser erhalten werden. Zur Darstellung einer solchen Auflösung fällt man entweder aus einer Auflösung des Barytsalzes den Baryt vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure aus, oder man behandelt frisch bereitetes und noch feuchtes Silbersalz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Man erhält auf diese Weise nach dem Filtriren eine hellgelbe Auflösung, welche sich in hinreichend verdünntem Zustande mehrere Tage lang ohne Zersetzung aufbewahren lässt; ist sie jedoch zu concentrirt, so längt sie bald an sich zu bräunen und zersetzt sich unter Gasentwicklung, Ausscheidung eines schwarzen, osmiumhaltigen, nicht explodirenden Körpers und Freiwerdung von Osmiumsäure. Ganz dieselbe Zersetzung erfolgt auch, wenn man die verdünnte Säure unter einer Glocke mit Schwefelsäure der allmählichen Verdunstung überlässt.

Die Osman-Osmiumsäure treibt nicht nur aus den kohlen-sauren Salzen die Kohlensäure aus, sondern zersetzt auch Chlor-kalium; man erhält nämlich Krystalle von osman-osmiumsaurem Kali, wenn man einen Tropfen der wässrigen Säure mit einem

Krystalle von Chlorkalium auf einer Glasplatte der allmählichen Verdunstung überlässt. Metallisches Zink löst sich in der wässrigen Säure unter geringer Gasentwicklung auf, allein es erfolgt dabei zu gleicher Zeit eine theilweise Zersetzung der Säure, indem sich ein schwarzbrauner Körper theils als dem Zinke fest ansitzender Ueberzug, theils aber als in der Flüssigkeit schwimmende Flocken ausscheidet und die Flüssigkeit einen Geruch nach Osmiumsäure annimmt; ist endlich alle unzersetzt gebliebene Säure mit Zink gesättigt, so erfolgt keine weitere Zersetzung, und es ist uns nicht gelungen, das Osmium im Osmiumstickstoff durch Zink zu ersetzen.

Säuren üben in der Kälte keinen zersetzenden Einfluss auf die Osman-Osmiumsäure und ihre Salze aus, und man kann Auflösungen von letzteren ohne Nachtheil mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure versetzen; in der Wärme jedoch erfolgt sehr bald eine durch Freiwerden von Osmiumsäure und Bräunung der Flüssigkeit sich zu erkennen gebende Zersetzung, deren endliche, in der Flüssigkeit bleibende Producte je nach der angewendeten Säure verschieden sind.

Osmian-osmiumsaure Salze.

Man erhält sie entweder direct durch Einwirkung von Osmiumsäure auf eine Auflösung der Basen in Ammoniak, wie z. B. das Kali-, Zink- und Silbersalz, oder durch Fällen des Kalisalzes mit Metallsalzen, oder endlich durch Zersetzung des Silbersalzes durch Chlormetalle.

Ueber die Analyse derselben ist im Allgemeinen Folgendes zu erwähnen:

Von der Abwesenheit des Wasserstoffs in der Säure überzeugten wir uns auf die Weise, dass wir das Kalisalz im Apparate zur organischen Analyse mit Kupferoxyd gemengt verbrannten, wobei folgende Resultate erhalten wurden *):

- I. 2,164 Grm. gaben eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres von 0,014 Grm., wovon leicht ein Theil Osmiumsäure sein konnte, indem diese Säure in der nach der Ver-

*) Allen in dieser Abhandlung vorkommenden Berechnungen sind die von Berzelius in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuches angenommenen Atomgewichte zum Grunde gelegt.

brennung durch das Rohr gezogenen Luft in reiner Menge enthalten war. Nimmt man aber auch die Menge als Wasser an, so giebt diess einen Wasserhalt von nicht mehr als 0,072 p. C., während ein Äquivalent Wasserstoff 0,341 p. C. vom Gewicht des Kalium also beinahe 5 Mal so viel betragen müsste.

II. 2,0125 Grm. Kalisalz gaben, auf dieselbe Weise beladung aber ohne dass nach der Verbrennung Luft durch ein Apparat gezogen wurde, 0,006 p. C. Gewichtszunahme des calciumrohres, welche, als Wasser betrachtet, 0,03 Wasserstoff oder weniger als den zehnten Theil eines Äquivalents beträgt.

Nach diesen Versuchen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in die Zusammensetzung der Säure kein Wasser mit eingeht.

Die genaue Bestimmung des Osmiums war mit so vielen Schwierigkeiten verbunden, dass wir meist nur annähernde Resultate erhalten konnten. Beim Fällen desselben als Schwefel-osmium erhielten wir niemals eine constante Schwefelverbindung und da sich überdiess beim Trocknen des Schwefel-osmiums merkwürdig ein, wenn auch kleiner Theil desselben oxydirt, so sind wir genöthigt, das getrocknete Schwefel-osmium zuerst zur Reinigung des überschüssigen Schwefels und der Schwefelsäure einem Strome von Kohlensäure zu erhitzen, dann zu wägen seinen Gehalt an Osmium indirect durch Bestimmung des Schwefels darin als Schwefelsäure auszumitteln. Die Reduktion Schwefel-osmiums durch Wasserstoff gelingt zwar, allein es ist eine wahre Geduldsprobe, denn wenn man auch länger als 24 Stunden ununterbrochen über das erhitzte Schwefel-osmium Wasserstoff geleitet hat, so erhält man doch noch immer nachweisbare Spuren von Schwefelwasserstoff, und man hat keine vollkommene Garantie, dass die compacten Stücke, als welche man Schwefel-osmium erhält, nicht noch unzersetztes Schwefelmetall einschließen.

Den Stickstoffgehalt suchten wir zuerst durch Verbrennung mit Natronkalk als Ammoniak zu bestimmen, erhielten jedoch kaum Spuren von Salmiak in der vorgeschlagenen Salzsäure auch durch Zusatz von Zucker erreichten wir kein besseres Resultat. Wahrscheinlich ist die Temperatur, bei welcher Schwefel-osmiumstickstoff sich zersetzt, nicht hoch genug zur Ammoniak-

in Ver-
sigerigen
stet dabei
ndem sich
ansitzender
ade Flocken
Osmiumsäure
are mit Zink
d es ist uns
durch Zink zu

en Einfluss auf
man kann Auf-
alsäure, Salpeter-
r Wärme jedoch
smiumsäure und
ende Zersetzung,
ducte je nach der

inwirkung von Os-
ammoniak, wie z. B.
fällen des Kalisalzes
ung des Silbersalzes

lgemeinen Folgendes

in der Säure über-
das Kalisalz im Appa-
rd gemengt verbrant-
den *):

ame des Chlorcalcium-
ht ein Theil Osmium-
in der nach der Ver-

nden Berechnungen sind
seines Lehrbuches ange-

dung. Sodann glaubten wir, dass bei der Ausfällung des Osmiums durch Schwefelwasserstoff der Wasserstoff des letztern die ganze Menge des Stickstoffs in Ammoniak umwandeln würde; allein diese Voraussetzung bewährte sich nur theilweise und es wurde nur in einem Falle, bei der Analyse des Barytsalzes namentlich, ein mit der Theorie übereinstimmendes Resultat erhalten. Es blieb uns daher nur die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform übrig, und diese haben wir mit dem Kalisalz in einem hinreichend grossen Maassstabe ausgeführt, um alle Zweifel daran zu lösen, dass der Paarling der Säure aus gleichen Aequivalenten Stickstoff und Osmium zusammengesetzt sei, weshalb wir auch diese Bestimmung bei den übrigen Salzen nicht mehr für nöthig hielten.

Durch Salzsäure erleiden die osman-osmiumsauren Salze eine interessante Zersetzung, welche sowohl bei verschiedener Concentration der Säure, als auch bei abgeändertem Verfahren von verschiedenen Erscheinungen begleitet ist und verschiedene Producte liefert.

Uebergiesst man das Kalisalz mit concentrirter Salzsäure, so findet sogleich eine energische Einwirkung statt, bei welcher sich Chlor oder vielleicht eine Sauerstoffverbindung desselben gasförmig entwickelt, die Salzsäure eine schön purpurrothe Farbe annimmt und die Krystalle des osman-osmiumsauren Kali's sich mit einer Rinde aus zweierlei verschiedenartigen kleinen rothen Krystallen überziehen, in welche sie sich bei längerer, durch Zerreiben unterstützter Einwirkung der Salzsäure gänzlich umwandeln. Es ist uns aber bis jetzt bei der Untersuchung dieser Producte, welche sich schwer von einander trennen lassen und leicht eine Zersetzung erleiden, noch nicht geglückt, übereinstimmende und Vertrauen verdienende Resultate zu erhalten, und wir können daher ihre Zusammensetzung nicht angeben.

Setzt man dagegen zu einer kalt gesättigten Lösung von osman-osmiumsaurem Kali verdünnte Salzsäure hinzu, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung statt und erst bei erhöhter Temperatur beginnt dieselbe, ist aber complicirter und von anderen Erscheinungen begleitet. Die Flüssigkeit färbt sich dann nur vorübergehend roth und nimmt bald eine braune Farbe, so wie auch einen Geruch nach Osmiumsäure an, welche auch in reichlicher Menge entweicht, sobald die Flüssigkeit in's Kochen gekommen ist. Verdampft man die Flüssigkeit, nachdem sie beim

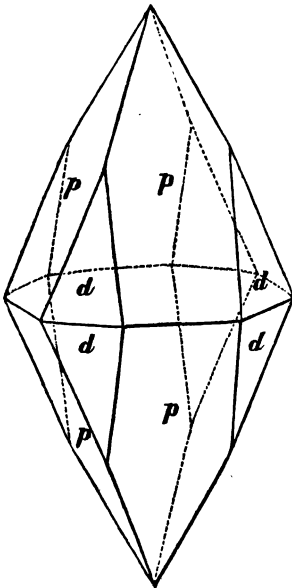
Kochen keine Osmiumsäure mehr giebt, zur Krystallisation, so sondern sich daraus, wie man durch das Mikroskop erkennt, zuweilen zwei, zuweilen aber auch drei, unter sich und von den beiden oben angeführten Salzen verschiedene krystallinische Körper in sehr kleinen Krystallen aus, und zwar ein grünes in sechsseitigen Tafeln, ein grünes in nadelförmigen Krystallen und ein rothes. Es ist uns aber nicht gelungen, diese Salze, welche sich schon beim Auflösen in Wasser zu zersetzen scheinen, indem sie nicht wieder krystallinisch erhalten werden konnten, von einander zu trennen, und wir können daher auch über ihre Zusammensetzung nichts anführen.

Osman-osmiumsaures Kali.

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man am besten so, dass man feste Osmiumsäure in einer mit Aetzammoniak versetzten concentrirten Kalilauge unter fortwährendem Umrühren auflöst, wobei die dem osmiumsauren Kali eigenthümliche braungelbe Farbe nur vorübergehend in der nächsten Umgebung der Osmiumsäure auftritt und fast augenblicklich in eine hellgelbe übergeht, in dem Maasse aber, als die Auflösung fortschreitet, das gebildete osman-osmiumsaure Kali als gelbes körnig-krystallinisches Pulver sich ausscheidet. Man kann auch bei der Destillation osmiumsäurehaltiger Flüssigkeiten das Destillat direct in eine kaltgehaltene ammoniakalische Kalilauge leiten; dann aber muss man sich hüten, dass nicht gleichzeitig salpetrige Säure mit übergeht, indem diese eine zersetzende Einwirkung auf die neu gebildete Säure ausübt. In beiden Fällen kann man die Mutterlauge zur Ausscheidung des noch aufgelöst gebliebenen osman-osmiumsauren Kali's in gelinder Wärme ohne Zersetzung abdampfen; hat man dagegen entweder die Flüssigkeit während der Auflösung der Osmiumsäure nicht hinreichend umgerührt, oder auch das Ammoniak erst nach der Auflösung der Osmiumsäure in Aetzkalilösung zugesetzt, so findet gewöhnlich beim Abdampfen der Mutterlauge eine durch Ausscheidung eines schwarzen osmiumhaltigen Körpers sich zu erkennen gebende Zersetzung statt, welche wahrscheinlich von der Einwirkung des Ammoniaks auf eine unter den angegebenen Umständen gewöhnlich sich bildende kleine Menge von osmiumsaurem Kali herrührt.

Statt des Aetzkali's kann man auch kohlen-saures Kali anwenden, allein die Bildung und Ausscheidung des osman-osmium-sauren Kali's erfolgt dann weniger energisch und rasch.

Das auf diese Weise erhaltene nitran-osmiumsaure Kali trennt man von der Mutterlauge durch Abgiessen und nachheriges Ab-spülen mit kleinen Mengen kalten Wassers, worauf man es in der möglichst kleinsten Menge siedenden Wassers auflöst, filtrirt und krystallisiren lässt. Da dasselbe in heissem Wasser sehr viel leichter löslich ist, als in kaltem, so scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung der grösste Theil des aufgelösten Salzes wieder aus; allein die so erhaltenen Krystalle, welche eine rein citronengelbe Farbe besitzen, sind nur klein, und um sie grösser zu erhalten, muss man die kalt gesättigte Lösung der all-mählichen Verdunstung überlassen, wobei man messbare, mehr als linienlange Krystalle erhält, welche jedoch fast immer in Folge einer beginnenden Zersetzung eine bräunliche oder schwärzliche Farbe annehmen. Herr von Nordenskiöld hat die Güte ge-habt, die Messung solcher Krystalle auszuführen und uns die fol-genden Notizen darüber zur Publication mitzuthemen:



„Die Krystalle sind pyramidal und die nebenstehende Figur stellt eine Zeichnung ihrer Form dar, welche ein spitzes Quadratoctaëder, combinirt mit den Flächen des ersten spitzeren, bildet. Durch Mes-sung wurde gefunden:

$p : p$ über die Mittelkante = $116^{\circ} 5'$
 $p : p$ über die Polkante = $106^{\circ} 16'$.

Es ergab sich ferner:

$$p = (a : a : c)$$

$$d = (a : \infty a : 2c).“$$

In Alkohol ist das osman-osmiumsaure Kali viel schwerer löslich als in Wasser; es löst sich aber ohne Zersetzung darin auf und es wird sogar beim Abdampfen der weingeistigen Lösung nur ein kleiner Theil unter Abscheidung schwarzer Flocken zersetzt. In Aether ist es unlöslich. Es enthält weder Krystallwasser noch überhaupt Wasserstoff, kann bis $+ 180^{\circ}$ C. ungefähr erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, nimmt aber dabei schon eine dunklere Farbe an und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur plötzlich unter gewaltsamem Umherschleudern der ganzen Masse.

Zur Analyse dieses Salzes wurde zuerst die Menge des Kali's auf die Weise bestimmt, dass das Salz in einer Retorte mit Salpetersäure übergossen und damit zur Entfernung der Osmiumsäure vorsichtig bis zur Trockne destillirt, dann aber diese Operation nochmals wiederholt wurde. Die trockne Masse wurde nun in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, zur Trockne verdampft und auf die gewöhnliche Weise die Menge des Chlorplatinkaliums bestimmt.

- I. 1,296 Grm. osman-osmiumsaures Kali gaben dabei 1,072 Grm. Kaliumplatinchlorid, welches 0,2069 Grm. oder 15,964 p. C. Kali entspricht.

Eine andere Menge des Salzes wurde in der Siedehitze durch Schwefelammonium gefällt, aus der vom Schwefelosmium abfiltrirten Flüssigkeit der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt, ihr hierauf Salzsäure zugesetzt, eingedampft und geglüht.

- II. 1,466 Grm. gaben dabei 0,378 Grm. Chlorkalium als Rückstand, was 0,2388 Grm. oder 16,289 p. C. Kali entspricht.

Die Mittelzahl aus diesen beiden Versuchen giebt 16,126 p. C. Kali.

Die Menge des in der Säure dieses Salzes enthaltenen Sauerstoffes suchten wir auf die Weise auszumitteln, dass wir gewogene Mengen desselben im Wasserstoffstrome erhitzen und das dabei gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohre auffangen, wobei wir hofften, zugleich die Menge des freigewordenen Stickstoffs aus dem Verluste zu finden. Allein sowohl wegen der Heftigkeit, womit die Zersetzung bei der gleichzeitigen Einwirkung des Wasserstoffes und der Wärme vor sich ging und in Folge deren nicht nur das Salz umherschleudert, sondern auch ein kleiner Theil der Osmiumsäure unzersetzt fortgeführt wurde, als auch des Um-

standes wegen, dass ein Theil des Wassers beim freigewordenen Kali zurückblieb, erhielten wir trotz vielfacher Bemühungen stets für den Stickstoff und für den aus Kali und Osmium bestehenden Rückstand zu grosse, für den Sauerstoff aber zu kleine Zahlen. Es lassen sich nun zwar diese Zahlen durch eine, auf die Annahme, dass der Ueberschuss des Stickstoffs unzersetzt weggegangen Osmiumsäure sei, gegründete complicirte Berechnung corrigiren, allein wir ziehen es vor, sie gar nicht anzuführen.

Vollständiger erreichten wir unsern Zweck, als wir das Salz mit gut ausgeglühtem Quarzpulver mengten und nun dieses Gemenge im Wasserstoffstrome erhitzen, wobei das Kali mit der Kieselsäure sich verband, das gebildete Wasser vollständig ausgetrieben werden konnte und auch jeder Verlust an Osmium vermieden wurde. Es verloren dabei 0,377 Grm. osman-osmiumsaurer Kali 0,060 Grm. oder 15,91 p. C., was nur um 0,15 p. C. mehr beträgt, als die nach der Berechnung dem Salze entziehbaren Mengen von Sauerstoff und Stickstoff. Ueber die reducirte Masse wurde unter vorsichtigem Erhitzen mittelst einer Weingeistlampe so lange ein Strom atmosphärischer Luft geleitet, bis alles Osmium darin zu Osmiumsäure oxydirt und entfernt worden war, worauf sich ein Verlust von 0,256 Grm. Osmium oder 67,90 p. C. vom angewendeten Salze ergab, während 0,061 Grm. oder 16,18 p. C. Kali mit der Kieselsäure zurückblieben.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde das Salz, welches beim Erhitzen für sich allein nur Stickstoff ohne Beimengung von Sauerstoff entwickelt, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, mit doppelt-kohlensaurem Natron gemengt und in ein Verbrennungsrohr eingetragen, in dessen hinterem Ende sich noch ausserdem eine hinreichende Menge doppelt-kohlensauren Natrons befand. Dieses wurde nun mit der Luftpumpe und einem hinreichend längen, unter Quecksilber mündenden Gasentwicklungsrohre in Verbindung gesetzt und auf die bekannte Weise unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln der Stickstoff gasförmig bestimmt. 3,111 Grm. des Salzes gaben hierbei 118,3 Cb. C. Stickstoffgas bei 0° und 0,76 Met. Barometerstand, welche 0,14999 Grm. wiegen und 4,82 p. C. vom angewendeten Salze Stickstoff entsprechen.

Vergleichen wir nun die gefundenen Zahlen mit den nach der Formel $\text{Ka} + (\text{OsN} + \text{Os})$ berechneten, so ergibt sich eine so

vollkommene Uebereinstimmung, dass die Abweichungen jedenfalls innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 Atom Kali	588,856	16,137	16,126
2 Atome Osmium	2485,248	68,105	67,900
2 Atome Stickstoff	175,060	4,797	4,820
4 Atome Sauerstoff	400,000	10,961	
	3649,164	100,000.	

Osman-osmiumsaures Natron.

Man kann dieses Salz in Auflösung zwar ebenfalls direct durch Behandlung von Osmiumsäure mit einem Gemenge von Aetznatronlauge und Ammoniak erhalten, allein es lässt sich seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht vom überschüssigen Natron trennen, und deshalb bereitet man es besser durch Zersetzung des frischbereiteten und noch feuchten Silbersalzes mit Chlornatrium. Man reibt das Silbersalz in einer Reibschale mit Chlornatriumlösung zusammen und setzt von letzterer so lange zu, bis die gelbe Farbe des osman-osmiumsauren Silbers fast vollständig in die weisse des Chlorsilbers übergegangen ist, worauf man filtrirt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdampfen lässt. Sie wird dabei zuerst sirupartig und erstarrt erst später zu einer aus ziemlich grossen prismatischen Krystallen bestehenden Masse, deren Form jedoch der kleinen Menge wegen, welche wir nur davon darstellten, sich nicht bestimmen liess. Sie enthalten Krystallwasser, welches sie bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweisem Schmelzen bei einer Temperatur abgeben, bei welcher sich das Salz noch nicht zersetzt.

Das osman-osmiumsaure Natron ist sehr leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol viel leichter löslich als das Kalisalz.

Osman-osmiumsaures Ammoniumoxyd.

Wie wir bereits angeführt haben, reicht zur Bildung der Osman-Osmiumsäure die alleinige Einwirkung des Ammoniaks auf die Osmiumsäure hin; obgleich man aber auf diese Weise direct eine Auflösung von osman-osmiumsaurem Ammoniumoxyd erhalten kann, so gelingt es doch nicht, daraus das Salz in fester Form zu gewinnen. Abgesehen davon, dass die Bildung der Säure weniger schnell zu erfolgen scheint, als bei der gleichzeitigen Gegenwart

anderer starker Basen, so zersetzt sich die erhaltene Auflösung nach einiger Zeit fast immer, sowohl beim ruhigen Stehen, als auch beim Abdampfen über Schwefelsäure, und nur mit wenigen Tropfen ist uns die Abdampfung und Krystallisation des Salzes ohne Zersetzung gelungen. Man muss daher zu seiner Darstellung ebenfalls zur Zersetzung des Silbersalzes mittelst Salmiak seine Zuflucht nehmen, wodurch man eine Auflösung erhält, welche beim Abdampfen grosse Krystalle giebt. Diese sind wasserfrei und scheinen mit denen des Kalisalzes isomorph zu sein, zeichnen sich aber durch eine bei diesem nicht beobachtete, sehr ausgebildete gerade Abstumpungsfläche der Endspitze aus. Beim Erhitzen bis $+ 125^{\circ}$ zersetzen sie sich unter Verpuffung.

Das osman-osmiumsaure Ammoniumoxyd ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus letzterem nicht durch Aether gefällt; die alkoholische Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, und giebt mit Platinchlorid sogleich einen Niederschlag von Platinsalmiak, ohne dass anfangs eine Zersetzung der Säure stattfindet, welche erst nach einiger Zeit durch Bräunung der Flüssigkeit sich zu erkennen giebt.

Osman-osmiumsaurer Baryt.

Die Darstellung dieses Salzes gelang uns nicht direct, sehr leicht aber durch Zersetzung des Silbersalzes mittelst Chlorbaryum und Abdampfen über Schwefelsäure. Es krystallisirt leicht in gelben, glänzenden Nadeln von mehreren Linien Länge, löst sich ziemlich leicht in Wasser und verpufft ungefähr bei $+ 150^{\circ}$.

Die Analyse dieses Salzes lieferte folgende Resultate:

0,8735 Grm. gaben beim Fällen mit schwefelsaurem Natron
0,318 schwefelsauren Baryt, welche 0,2086 Grm. oder
23,88 p. C. Baryumoxyd entsprechen.

Es wurde ferner in eine Lösung von 0,8245 Grm. des Salzes Schwefelwasserstoff geleitet, dann Salzsäure zugesetzt, nach vollständig erfolgter Ausscheidung des Schwefelosmiums dieses auf einem gewogenen Filter gesammelt und der Gehalt desselben an Osmium auf die oben angegebene Weise bestimmt. Es wurden 0,5035 Grm. oder 61,07 p. C. Osmium erhalten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes erwärmt, dann der Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure ausgefällt, nach abermaligem Filtriren Platinchlorid zuge-

setzt und zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit einem Gemenge von Alkohol und Aether blieben dann 0,561 Grm. Platinsalmiak zurück, welcher 0,0352 Grm. oder 4,269 p. C. Stickstoff entspricht.

Diese Zahlen sind aber den aus der Formel $\text{Ba} + (\text{OsN} + \text{Ös})$ abgeleiteten hinreichend nahe, um sie als eine Bestätigung der Richtigkeit derselben anzusehen.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 Atom Baryterde	955,290	23,789	23,88
2 Atome Osmium	2485,248	61,890	61,07
2 Atome Stickstoff	175,060	4,360	4,269
4 Atome Sauerstoff	400,000	9,961	
	4015,598	100,000	

Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Mit dem Zinkoxyde bildet die Osman-Osmiumsäure ein leicht lösliches Salz, welches wir jedoch weder in fester Form dargestellt, noch einer nähern Untersuchung unterworfen haben. Es verbindet sich dasselbe aber mit Ammoniak zu einer in mehrfacher Hinsicht interessanten Doppelverbindung, welche wir hier beschreiben wollen.

Man erhält diese Verbindung direct, wenn man entweder Osmiumsäure in einer Auflösung eines Zinksalzes in Aetzammoniak auflöst, oder eine Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak mit einer Auflösung eines Zinksalzes versetzt, wobei sie sich sehr bald als hellgelbes krystallinisches Pulver ausscheidet, welches man von der Mutterlauge durch Auswaschen mit Ammoniak trennt. Man kann sie aber auch sehr leicht auf indirectem Wege darstellen, z. B. aus dem osman-osmiumsauren Kali, wenn man eine Auflösung desselben zuerst mit überschüssigem Ammoniak und dann mit einem Zinksalze versetzt; aus einer Auflösung des Silbersalzes in Ammoniak durch Zusatz einer Zinklösung, oder endlich durch Versetzen einer Auflösung von osman-osmiumsaurem Zinkoxyd mit Ammoniak.

Die so erhaltene Verbindung ist sehr beständig, lässt sich ohne Ammoniakverlust an der Luft trocknen und ohne Zersetzung aufbewahren. In Ammoniak ist sie, wie schon aus ihrer Bildung sich ergibt, fast unlöslich, durch Wasser wird sie aber schon in der Kälte zersetzt; beim Kochen mit Wasser zerlegt sie sich voll-

ständig auf die Weise, dass die Hälfte ihres Ammoniakgehalts entweicht, alles Zinkoxyd sich ausscheidet und eine Lösung von osman-osmiumsaurem Ammoniumoxyd entsteht, aus welcher man durch Kochen mit Aetzkali noch eben so viel Ammoniak austreiben kann, als vorher beim Kochen mit blossem Wasser fortgegangen war. Bis zu $+ 150^\circ$ ungefähr erhitzt, verpufft sie.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Resultate erhalten:

0,7285 Grm. der lufttrocknen Verbindung gaben 0,0895 Grm. oder 12,28 p. C. Zinkoxyd und 0,989 Grm. Platinsalmiak, welcher 0,0754 Grm. oder 10,35 p. C. Ammoniak entspricht. Darnach besteht diese Verbindung aus 1 Atom osman-osmiumsaurem Zinkoxyd und 2 Atomen Ammoniak und entspricht der Formel $Zn + (OsN + \ddot{O}s) + 2NH_3$.

	In 100 Theilen.		
	Berechnet.	Gefunden.	
1 Atom Zinkoxyd	506,591	12,69	12,28
1 Atom Osman-Osmiumsäure	3060,308	76,66	
2 Atome Ammoniak	425,000	10,65	10,35
	<hr/> 3991,899	<hr/> 100,00	

Eine ganz ähnliche Verbindung mit dem Ammoniak bildet auch das osman-osmiumsaure Cadmiumoxyd.

Osman-osmiumsaures Bleioxyd.

Eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird durch eine concentrirte Lösung von osman-osmiumsaurem Kali nicht gefällt, und erst nach längerem Stehen bilden sich darin einzelne Krystalle, welche sich jedoch ihrer geringen Beständigkeit wegen nicht untersuchen liessen. Eine mehr beständige Verbindung erhält man, wenn man einer weingeistigen Lösung des Natron- oder Ammoniaksalzes eine Lösung von neutralem salpetersaurem Bleioxyd zusetzt, wodurch eine bedeutende Menge eines gelben krystallinischen Niederschlages entsteht, welcher beim Auswaschen sehr rasch seine Farbe in eine dunkle, schwärzliche umwandelt und also wenigstens eine oberflächliche Zersetzung erleidet. Bei einer damit angestellten Untersuchung wurden darin 46,19 p. C. Bleioxyd gefunden, eine Menge, welche mit der nach der Formel $Pb_2 + (OsN + \ddot{O}s)$ berechneten, für deren Richtigkeit wir jedoch keine weiteren Beweise anführen können, ziemlich nahe übereinstimmt.

Mit neutralem essigsauerm Bleioxyd geben die Auflösungen osman-osmiumsaurer Salze einen nicht krystallinischen Niederschlag, welcher anfangs schmutzig gelb ist, bald aber unter Freiwertung von Osmiumsäure eine purpurrothe Farbe annimmt und sich in diesem Zustande in Säuren lösen und durch Ammoniak scheinbar unverändert wieder abscheiden lässt.

Setzt man zu einer Lösung von osman-osmiumsauerm Kali eine Lösung von Chlorblei hinzu, oder auch zuerst eine Lösung von salpetersauerm Bleioxyd und dann einen Tropfen Salzsäure, so bildet sich nach und nach ein krystallinischer gelber Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Chlorblei mit osman-osmiumsauerm Bleioxyd in gleichen Aequivalenten besteht.

Osman-osmiumsaurer Quecksilberoxydul.

Dieses Salz scheidet sich als hellgelber, nicht krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von osman-osmiumsauerm Kali durch salpetersaures Quecksilberoxydul fällt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Salpetersäure, und zerlegt sich mit Chlormetallen ganz so wie das Silbersalz. Von allen übrigen von uns untersuchten osman-osmiumsaurer Salzen zeichnet es sich dadurch aus, dass es in höherer Temperatur nicht verpufft, sondern selbst bei raschem Erhitzen sich unter starkem Geruche nach Osmiumsäure ruhig verflüchtigt.

Osman-osmiumsaurer Quecksilberoxyd.

Wenn man osman-osmiumsaurer Silberoxyd durch eine Sublimatlösung zersetzt, so erhält man eine Auflösung dieses Salzes, aus welcher sich bald prismatische Krystalle absetzen. Sowohl die Auflösung aber als auch die Krystalle zersetzen sich bald unter Schwärzung und Entwicklung von Osmiumsäure, und es ist uns nicht gelungen, dieser Zersetzung Einhalt zu thun.

Versetzt man eine mit Sublimatlösung vermischte Lösung von osman-osmiumsauerm Kali mit Ammoniak, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich osman-osmiumsaurer Quecksilberoxyd-Ammoniak, aus, welcher jedoch ebenfalls nur wenig beständig ist.

Osman-osmiumsaures Silberoxyd.

Direct kann man dieses Salz auf die Weise erhalten, dass man entweder in einer Auflösung eines Silbersalzes in Ammoniak Osmiumsäure auflöst und sie dann mit Salpetersäure übersättigt, oder indem man einer Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak zuerst Salpetersäure im Ueberschusse und dann Silberlösung zusetzt. Indirect erhält man es durch Fällen auflöslicher osman-osmiumsaurer Salze mit einer Silberlösung.

Das osman-osmiumsaure Silberoxyd bildet ein citronengelbes krystallinisches Pulver, welches in Wasser und in kalter Salpetersäure äusserst schwer löslich, in Ammoniak dagegen leichter löslich ist und aus dieser Lösung in Verbindung mit Ammoniak erhalten werden kann. Es lässt sich beim Ausschlusse des Lichtes unter der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknen, ohne sich zu schwärzen; bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich jedoch auch beim Ausschlusse des Lichtes unter Schwärzung und Freierdung von Osmiumsäure. Bis gegen $+ 80^{\circ}$ C. erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter heftiger Detonation, und auch durch einen Schlag auf dem Ambos findet auf gleiche Weise eine Zersetzung statt; eine sehr heftige Detonation erfolgt ferner, wenn man über das trockene Salz einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme sehr leicht zersetzt, wobei die Flüssigkeit anfangs eine braune Farbe annimmt, nach und nach aber unter fortwährendem Entweichen von Osmiumsäure wieder farblos wird.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

- I. 1,5195 Grm. wurden in einer Retorte mit Salpetersäure übergossen und damit bis zur Entfernung aller Osmiumsäure destillirt, worauf der Rückstand mit Wasser verdünnt und durch Salzsäure gefällt wurde. Es wurden 0,603 Chlorsilber erhalten, welches 0,4875 Grm. oder 32,083 p. C. Silberoxyd entspricht.
- II. 1,155 Grm. des Salzes wurden mit Wasser angerührt, darauf verdünnte Salzsäure zugesetzt und dieses Gemenge bis zur vollkommenen Zersetzung des Silbersalzes in gelinder Wärme digerirt. Es wurden 0,458 Grm. Chlorsilber erhalten, welches 0,3703 Grm. oder 32,060 Silberoxyd entspricht.

III. 0,906 Grm. Salz, auf dieselbe Weise wie II. behandelt, gaben 0,360 Grm. Chlorsilber, welches 0,2911 Grm. oder 32,130 p. C. Silberoxyd entspricht.

Die Mittelzahl aus diesen drei Silberbestimmungen giebt 32,091 Silberoxyd.

Aus der von III. abfiltrirten Flüssigkeit, welche die Osman-Osmiumsäure noch in unzersetztem Zustande enthielt, wurde das Osmium durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Menge des in dem erhaltenen Schwefelosmium enthaltenen Osmiums auf die bereits angegebene Weise ausgemittelt. Die angewendeten 0,906 Silbersalz gaben 0,4984 Grm. oder 55,011 p. C. Osmium.

Eine Vergleichung dieser gefundenen Zahlen mit den nach der Formel $\text{Ag} + (\text{OsN} + \text{Os})$ berechneten ergiebt eine so nahe Uebereinstimmung, als man sie nur wünschen kann.

In 100 Theilen.

		Berechnet.	Gefunden.
1 Atom Silberoxyd	1449,660	32,15	32,091
2 Atome Osmium	2485,248	55,10	55,011
2 Atome Stickstoff	175,060	3,88	
4 Atome Sauerstoff	400,000	8,87	
	<u>4509,968</u>	<u>100,00.</u>	

XIII.

Ueber Doppelcyanüre.

Von

J. H. Monthiers.

(*Journ. de Chim. et de Phys.* Avril 1847.)

Der Verfasser stellte es sich zur Aufgabe, im Folgenden einige neue Beobachtungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Doppelcyanüre zusammenzustellen.

Cyaneisen-Kupfer-Ammoniak.

Es ist bekannt, dass die Auflösungen der Metalle im Allgemeinen alle durch Kaliumeisencyanür gefällt werden und dass ein Aequivalent des Alkalimetalls durch ein Aequivalent des schweren

Metalles ersetzt wird. Eben so ist es bekannt, dass in Kupferlösungen durch Kaliumeisencyanür ein kastanienbrauner Niederschlag erzeugt wird. Meinen Untersuchungen zufolge enthält dieses Salz 9 Aequivalente Wasser. Indem ich die Art und Weise der Einwirkung des Ammoniaks auf Kupfercyaneisen veränderte, erhielt ich verschiedene Resultate. Ehe ich weiter schreite, will ich das Verhalten einer Lösung eines ammoniakalischen Kupfersalzes auf Kaliumeisencyanür erörtern. Der Niederschlag, welcher sich hierbei bildet, ist krystallinisch und hält Ammoniak zurück; seine Farbe ist mehr hellgelb, als kastanienbraun, und zeigt folgende chemische Eigenschaften:

Wird er erhitzt, so zersetzt er sich bei einer Temperatur von 100° noch nicht, bei 130° beginnt er Ammoniak zu entwickeln, und in dem Maasse, als die Temperatur steigt, bemerkt man cyanwasserstoffsäures Ammoniak, welches in dem oberen Theile der Röhre, in welcher man operirt, sich krystallinisch absetzt. Durch die vereinigte Einwirkung der Luft und der erhöhten Temperatur bildet sich Berlinerblau.

Der Einwirkung der fixen Alkalien ausgesetzt, entwickelt sich sowohl in der Kälte als auch in der Wärme das ganze Ammoniak und es bildet sich Kaliumeisencyanür.

Concentrirte Säuren wirken auf diesen Körper wie auf die anderen Doppelcyanüre, das heisst, es entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure, besonders bei Erhöhung der Temperatur. Die schwächeren Säuren verbinden sich mit dem Ammoniak, die hellgelbe Färbung verschwindet und macht einer carmoisinrothen Platz und das gewöhnliche Kupfereisencyanür ist wieder gebildet worden. Diese Eigenschaft der schwächeren Säuren könnte in sofern einige Bedeutung erlangen, wenn dieses Salz einst in der Färberei angewendet würde, um verschiedene Nüancen hervorzubringen.

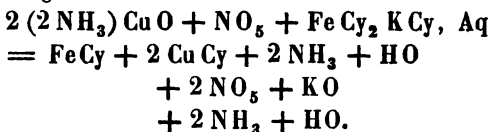
Es wurde das Cyaneisen-Kupferammoniak sorgfältig unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder im Oelbade bei einer Temperatur, die 100° nicht überschritt, getrocknet, und die Zusammensetzung schien mir in beiden Fällen dieselbe zu sein. Ich gebe in Folgendem die mittleren Zahlen von mehreren Versuchen:

	Aequivalent.	Berechnet.	Gefunden.
Fe	= 350	13,18	13,80
Cu ₂	= 792	29,50	29,10
C ₆	= 450	16,92	16,81
N ₅	= 875	32,93	32,26
H ₇	= 87,5	3,30	3,27
O	= 100	4,17	4,76
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	2654	100,00	100,00.

Aus diesen Zahlen entsteht die Formel:



Der Vorgang ist leicht zu erklären. Nehmen wir salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak, das nach Robert Kane, abgesehen von der Art und Weise der Lagerung der Atome, die Zusammensetzung hat:



Die Theorie bestätigt den Versuch hinsichtlich der Bildung dieses Salzes, auch giebt sie an, dass Ammoniakentwicklung stattfinden muss, was auch in der That der Fall ist.

Cyaneisen-Kupfer mit 2 Atomen Ammoniak.

Um zu erfahren, ob das so eben beschriebene Salz die einzige Verbindung sei, die das Kupfercyaneisen mit dem Ammoniak eingänge, unterwarf ich es der Einwirkung dieses Gases. Sowohl das Gas als auch die Verbindung waren vollkommen trocken und man konnte eine fernere Verbindung nicht bemerken und selbst die Wage zeigte keine merkliche Gewichtszunahme an. Der Versuch wurde von Neuem vorgenommen, dieses Mal zwar mit feuchtem Salze, und der Erfolg war ein günstigerer. Es fand eine beträchtliche Temperaturerhöhung statt und die Farbe veränderte sich von Hellgelb zum schönsten Grün. Das grüne Cyanür, nach beendigtem Versuche aus der Röhre genommen und auf ein Blatt Papier gelegt, zersetzte sich in kurzer Zeit, seine Farbe wurde wieder hellgelb und es war wieder ganz und gar der anfängliche Körper.

Um diese neue Verbindung hervorzubringen, zog ich es vor, einen Strom Ammoniakgas über kastanienbraunes Kupfercyaneisen

* Eine ähnliche Verbindung ist schon von Bunsen beschrieben. (Poggend. Annal. XXXIV, 131.)

zu leiten. Die beträchtliche Menge des in diesem Körper enthaltenen Wassers ist der Bildung des grünen Cyanürs sehr günstig. Sobald das Gas ankommt und sich mit dem Körper in Berührung befindet, erhitzt sich das kastanienbraune Cyanür bis zu dem Punkte, dass die Hand die Röhre nicht mehr halten kann, es entweicht eine ziemliche Menge Wasser und die Farbe geht von Kastanienbraun zum Grün, wie im ersteren Falle, über.

Dieses Salz ist so wenig haltbar, dass es nur im Ammoniakgase selbst oder in einem gut verschlossenen Glase bestehen kann; an der Luft zersetzt es sich und verliert einen Theil des Alkali's, mit dem es verbunden war.

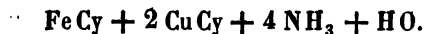
Es ist leicht einzusehen, dass die so grosse Veränderlichkeit des grünen Cyanürs der Analyse ein Hinderniss in den Weg legt und dass sie auf dem gewöhnlichen Wege nicht vorgenommen werden kann, jedoch habe ich seine Zusammensetzung auf eine genaue Weise aus der Absorption des Ammoniakgases erfahren. Ich verfuhr folgendermaassen: In eine gläserne Röhre gab ich eine gewogene Menge gewöhnliches Kupfercyaneisen; dieses Salz nahm den mittlern Theil ein und wurde daselbst vermittelt kleiner Bäuschchen von Amiant festgehalten; die beiden Enden der Röhre waren mit Aetzbaryt angefüllt und waren ebenfalls durch Amiantpfropfen verschlossen. Der Apparat wurde gewogen und dann die Substanz einem Strome Ammoniakgas ausgesetzt, das man vorher durch ein langes Kalkrohr getrocknet und gereinigt hatte. Der Baryt war, wie man einsehen wird, bestimmt, das Wasser zu absorbiren, welches das Salz abgab.

Als sich das Gewicht der Röhre nicht mehr veränderte, sah ich die Sättigung des Salzes für vollkommen an.

Das Resultat mehrerer Versuche war:

1)	2,50 Grm.	absorbirten	0,972;
2)	3,00	„	1,180;
3)	1,00	„	0,391.

Diese Zahlen wurden nach der Zusammensetzung berechnet, die wir für das gewöhnliche Kupfercyaneisen annehmen, und geben die Formel:



Der Versuch lässt sich indess noch auf eine andere Art, durch Messung der Volumina, anstellen. Man nimmt zu diesem Zwecke eine graduirte Glocke, die eine bestimmte Menge Am-

moniakgas enthält, und bringt in diese Glocke ein genau bekanntes Gewicht von kastanienbraunem Eisencyanür. Diese Methode ist keineswegs empfehlenswerth und ich erwähne sie nur hier als ausführbar; sie gelingt weniger gut als die vorhergehende und bietet übrigens Schwierigkeiten dar, die zu groben Irrthümern Veranlassung geben können. Zuerst ist es schwierig, in das Gas eine genau bestimmte Menge Salz zu bringen; zwar könnte man den Verlust vermeiden, wenn man es in ein Papier einschliesst, aber doch könnte eine Falte des letztern veranlassen, dass ein Theil des Salzes unangegriffen bliebe. Eine zweite Ursache möglichen Irrthums liegt in der Feuchtigkeit, die sich bei der Verbindung des Ammoniaks zu Doppelcyanür bildet und die nothwendigerweise einen Theil Gas auflösen muss. Wohl könnten die Alkalien zum Austrocknen dienen; aber sobald zufällig ein Theil des Salzes mit ihnen in Berührung tritt, ist ersteres unmittelbar zerstört. Diese Fehlerquellen findet man bei der ersteren Methode nicht, deshalb ist sie der zweiten vorzuziehen, die mir auch nie dasselbe Resultat gab.

Ich erstreckte die Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf andere Zusammensetzungen und hauptsächlich auf diejenigen, deren Oxyde mittelst Ammoniakgas löslich sind. Vorzüglich untersuchte ich die Eisencyanüre des Zinks und des Silbers; sie zersetzen sich zu gleicher Zeit und sind gewöhnlich krystallinisch, wie das Eisencyanür des Kupfers, die Einwirkung der Säuren und der Alkalien ist bei allen dieselbe, ihre Zusammensetzung weicht nicht von einander ab, es erschien mir daher überflüssig, die Darstellungsart dieser identischen Substanzen anzuführen. Ich beschäftigte mich vorzüglich mit dem Doppelcyaneisen-Kupfer-Ammoniak, weil es sich durch seine Krystallform auszeichnet und durch die Farbe, die von der des gewöhnlichen Doppelcyanürs gänzlich verschieden ist; ein anderer Grund, der mich dazu bewog, liegt auch noch in der leichten, schnellen und genauen Methode der Analyse, die Pelouze für die Kupfersalze angegeben hat. Bei Gelegenheit dieses Verfahrens bemerke ich nur, dass, wenn man ein Cyanür zum Gegenstande des Versuchs macht, man darauf sehen muss, es entweder durch Wärme, oder durch Säuren durch längeres Sieden zu zerstören, ausserdem würde man nie zu einem genauen Resultate gelangen.

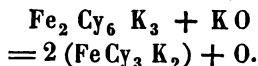
Diese Untersuchungen hängen zusammen mit denen über die

Einwirkung des Ammoniaks auf das Berlinerblau, mit denen ich mich früher beschäftigte. Es wird daher hinreichend sein, ehe ich zu den Cyanüren eines verschiedenen Typus übergehe, einer blauen, ammoniakalischen Substanz zu erwähnen, deren merkwürdigste Eigenschaft ist, durch weinsaures Ammoniak weder auf kaltem Wege, noch bei der Temperatur des siedenden Wassers wie das Berlinerblau angegriffen zu werden. Ich mache vorzugsweise auf diesen Umstand aufmerksam, da er dazu dienen kann, diese neue Zusammensetzung zu unterscheiden, deren Formel ist:



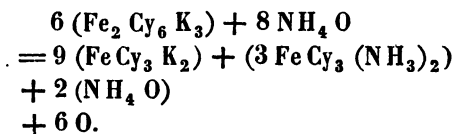
Wirkung des Ammoniaks auf die Eisencyanüre.

Die Einwirkung der fixen Alkalien auf die Eisencyanüre ist allgemein bekannt; man kann bei dieser Gelegenheit das Kaliumeisencyanid als ein kräftiges Oxydationsmittel betrachten; bringen wir nun dieses Salz mit Kali zusammen, so ist:

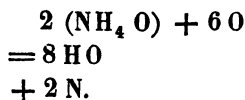


Es wird also hierbei Sauerstoff frei.

Diese Resultate waren bekannt, als ich die Untersuchung der Einwirkung des Ammoniaks auf dasselbe Salz vornahm. Eine Auflösung von Ammoniakgas reducirt unter gleichen Bedingungen Gmelin's rothes Salz zu Cyanür und es bleibt noch Sauerstoff frei:



Nachdem die Art der Reaction so festgestellt ist, kann man leicht voraussehen, was vorgehen wird, 6 Aequivalente Sauerstoff verbinden sich mit 2 Aeq. Ammoniak, bilden Wasser und entwickeln so viel Aeq. Stickstoff, als je 2 Aequivalente Kaliumeisencyanür vorhanden sind:



Diese interessante Zersetzungsweise liesse sich vielleicht der des Chlors mit Ammoniak anreihen. Diese Thatsache könnte vielleicht, wenn auch nicht zur quantitativen Analyse, doch mindestens

dazu dienen, um sich von der Gegenwart eines Eisencyanürs zu überzeugen, wenn es mit Cyanid gemengt wäre und die Mittel fehlten, es zu erkennen. Eben so gut wäre es nicht unmöglich, dass sich während der Reaction eigenthümliche Körper bildeten, und vorzüglich mache ich auf die Stickstoffausscheidung aufmerksam, die selbst in der Kälte stattfindet.

Kaliumkupfercyanür.

Das Eisencyanür kann sich mit dem Cyankalium verbinden und ein krystallisirbares Doppelcyanür bilden, und es ist das Eisen nicht das einzige Metall, das diese Eigenschaft hat, man kennt Platincyan-, Silbercyan-, Kupfercyan- und andere Verbindungen. Bis heutzutage haben sich erst wenige Chemiker mit diesen verschiedenen Classen der Salze beschäftigt und doch hat man Ursache zu glauben, dass sie eben so viel Interesse als die Reihe der Eisencyanverbindungen darbieten würden.

Die Kupfercyanverbindungen bieten hinsichtlich ihrer Eigenschaften die grösste Analogie mit den Eisencyanverbindungen dar; so lässt sich das Kupfer eben so wenig als das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien entdecken und man muss die Verbindung zerstören, um seine Gegenwart darzuthun.

Das Kaliumkupfercyanür fällt die Auflösungen der Metalle auf verschiedene Weise; so wird, um einige Beispiele zu erwähnen, das Kupfer grün, das Eisen rostfarben gefällt, und in diesen neuen Verbindungen wird das Kalium durch das eigentliche Metall ersetzt. Ungeachtet der grossen Aehnlichkeit der Eigenschaften muss man nicht daraus auf eine gleiche Zusammensetzung der Kupfercyanverbindungen und der Eisencyanverbindungen schliessen, denn wir werden sogleich sehen, dass sie von einander abweichen.

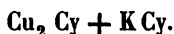
Von den Chemikern, die sich mit den Doppelcyanverbindungen beschäftigten, nenne ich L. Gmelin, Ittner und den Engländer Rodgers. Alle stellten das Kaliumkupfercyanür mit dem Cyankalium und dem Kupferoxydhydrat dar. Ich verwerfe diese Methode, da die Reaction verwickelt ist.

Der Weg, den ich vorschlage, ist folgender: Man nimmt ein reines Kupfersalz, welches man sich heutzutage sehr leicht verschafft, da man mittelst der Galvanoplastik Kupfer von der grössten Reinheit darstellen kann. Das Metall wird zu schwefelsaurem Salz oder zu Chlorid umgewandelt und dann durch ätzendes Kali

als Kupferoxydhydrat gefällt. Man wäscht den Niederschlag gehörig aus, um jede Spur des alkalischen Salzes zu entfernen und um nur reines Kupferoxydhydrat zu haben. Jetzt leitet man durch dieses Oxyd, das man mit einem Ueberschusse von Kali zusammengebracht hatte, einen Strom Cyanwasserstoffsäure, bis das Oxyd vollständig aufgelöst und die Flüssigkeit völlig entfärbt ist. Wenn man die Vorsicht brauchte, alle Temperaturerhöhung zu vermeiden, so erhält man ein vollkommen weisses Salz von constanter Zusammensetzung und dessen Krystallisation je nach dem Grade der Concentration der Flüssigkeiten verschieden ist. Die Methode, die ich befolgte, ist also dieselbe, die schon Kuhlmann bei der Bereitung des Kaliumeisencyanids anwendete. Die Analyse des Kupferkaliumcyanürs gab mir folgende Resultate:

	Aequivalent.	Berechnet.	Gefunden.
N ₂	= 350	18,1	18,2
C ₄	= 300	15,5	15,6
Cu ₂	= 790	40,9	41,0
K	= 489	25,3	25,2
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1929	99,8	100,0

Diese Zahlen geben die Formel:



Ich mache hierbei die Bemerkung, dass, obgleich sich viele Chemiker mit demselben Gegenstande beschäftigten, doch keiner zu demselben Resultate gekommen ist, als ich oben beschrieben habe.

Einige derselben wurden hinsichtlich der Zusammensetzung des Kupferkaliumcyanürs auf verschiedene Schlüsse geführt, was ich mir sehr gut erklären kann, wenn ich ihre Darstellungsart prüfe. Andere beschränkten sich darauf, mangelhafte Methoden zur Bereitung dieses Salzes anzugeben und selbst Eigenschaften eines Körpers zu beschreiben, von dem sie nie eine Analyse gemacht haben. Das Salz, welches ich der Analyse unterwarf, ist weiss, wasserfrei, in Wasser in geringer Menge löslich, und wird wasserhaltig, wenn man es aus der Flüssigkeit selbst krystallisiren lässt.

Wenn es erwärmt wird, zersetzt es sich bei hoher Temperatur, schmilzt zuerst, verbreitet einen Geruch nach Blausäure, färbt sich braun und zersetzt sich endlich gänzlich. Wirft man einige Krystalle dieses Salzes in Wasser, so verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und die überstehende Flüssigkeit hat die Eigenschaft,

eine Metalllösung zu fällen, wie ich es so eben beschrieb. Das undurchsichtig gewordene Salz löst sich bei erhöhter Temperatur auf und krystallisirt beim Erkalten heraus. Die Einwirkung der Säuren und der Alkalien ist dieselbe wie auf das Kaliumeisencyanid.

Um die Untersuchung über die Kupfercyanverbindungen zu vervollständigen, indem ich einen der Niederschläge, die sie bilden können, einer Untersuchung unterwarf, analysirte ich den Niederschlag, der durch Ammoniumkupfercyanür mit einem Kupfersalze entsteht.

Cyankupfer - Kupferammoniak.

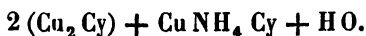
Sobald die beiden Flüssigkeiten zusammenkommen, entsteht augenblicklich der Niederschlag; anfänglich ist er gelb, wird aber nach und nach grün, und, was merkwürdig ist, es entwickelt sich hierbei Cyan. Kein anderer Niederschlag zeigte mir ein ähnliches Verhalten; um mir Aufklärung über diese Art der Zersetzung des Kupfercyanürs zu verschaffen, schritt ich zur Analyse.

Es wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen und im leeren Raume getrocknet. Mit den fixen Alkalien entwickelte der Körper Ammoniak und wurde durch Säuren wie die unlöslichen Doppelcyanüre zersetzt.

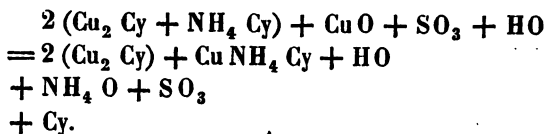
Die Analyse gab mir folgende Zahlen:

	Aequivalent.	Berechnet.	Gefunden.
Cu ₅	= 1975	60,0	59,5
C ₆	= 450	13,6	13,9
N ₄	= 700	21,3	21,8
H ₅	= 62,5	1,9	1,7
O	= 100	3,2	3,1
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	3287,5	100,0	100,0

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:



Es bleibt mir nun noch übrig, durch chemische Gleichungen die Zersetzung des Ammoniumkupfercyanürs, das Entweichen des Cyans und die Bildung der eben erwähnten Substanz zu erklären. Ich setze voraus, dass die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes dieselbe wie die des Kalisalzes sei, sie müssen daher identisch sein und können nur durch ein Aequivalent Wasser von einander abweichen. Die Reaction erklärt sich folgendermaassen:



XIV.

Ueber ein neues Verfahren, den Stickstoff in den organischen Substanzen zu bestimmen.

Von

Eugen Pélilot.

(*Journ. de Chim. et de Phys.* T. XI, 3.)

Die Kenntniss des Stickstoffgehaltes der organischen Substanzen ist heutzutage in Bezug auf Physiologie und Agricultur von solcher Wichtigkeit, dass man es mir vielleicht Dank wissen wird, wenn ich einige Versuche in der Absicht unternahm, eine Methode auszumitteln, nach welcher der Stickstoff leichter und schneller bestimmt werden könnte, als es nach den bisherigen Methoden der Fall war.

Die Chemiker wissen es recht wohl, wie viel alle diese Methoden noch zu wünschen übrig lassen. Das gewöhnliche Verfahren, nach welchem der Stickstoff in Gasform aufgefangen wird, kann nur genaue Resultate geben, wenn die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz ausserordentlich langsam vor sich geht, und es ist dabei erforderlich, dass die Substanz entweder leicht zu verbrennen sei oder sich im Zustande der grösstmöglichen Vertheilung befinde. Da diese Art der Verbrennung die Anwendung eines sehr langen Rohres erfordert und dieses mehrere Stunden lang auf einer hohen Temperatur erhalten werden muss, so ist die Ausführung für den Arbeiter äusserst ermüdend und das um so mehr, wenn es sich um Untersuchungen handelt, bei welchen die Stickstoffbestimmungen wiederholt werden müssen, wie es bei den meisten Arbeiten über Physiologie und Agriculturchemie der Fall ist.

Die Methode von Will und Varrentrapp, die darin besteht, den Stickstoff unter der Form von Platinsalmiak zu be-

stimmen, hat auch ihre Mängel. Wenn gleich die Verbrennung der organischen Substanz mit Kali- oder Natronkalk schneller vor sich geht, als nach der ersteren Methode, so ist doch die Bestimmung des Ammoniaks, das sich bei der Verbrennung bildet, eine äusserst langwierige, da man das Platin im Wasserbade abdampfen, filtriren, auswaschen und darauf bei bestimmter Temperatur austrocknen muss. Das wahre Gewicht dieses Salzes wird übrigens noch unsicher gemacht durch die flüssigen Kohlenstoffverbindungen, die oft mit ihm gemengt sind und sich durch Alkohol und Aether nur schwierig trennen lassen. Ausserdem weiss man, dass gewisse pulverförmige Verbindungen, wie der Platinsalmiak, schnell eine mehr oder minder grosse Quantität Feuchtigkeit aus der atmosphärischen Luft anziehen.

Das Verfahren, welches ich vorschlage, besteht in einer einfachen Modification der Will'- und Varrentrapp'schen Methode. Die Verbrennung der organischen Substanz wird auf die gewöhnliche Weise mittelst eines Gemisches von Kalk und Natron ausgeführt und das entstehende Ammoniak in einem Kugelapparat verdichtet. Dieser Apparat aber enthält statt der Salzsäure ein bestimmtes Gewicht oder ein bestimmtes Volumen von Schwefelsäure, deren Stärke man genau kennt (*acide titré*). Da nun da sAmmoniak, indem es sich mit der Säure verbindet, die Stärke derselben verringert, so lässt sich leicht nach beendigter Verbrennung beurtheilen, indem man die Mischung der Flüssigkeit mit ihrer ursprünglichen vergleicht, wie viel Ammoniak absorhirt wurde und wie viel folglich Stickstoff in der Substanz enthalten war, die man der Analyse unterwarf.

Es geschieht diese Operation schnell und genau durch eine alkalische Lösung, deren Stärke man gleichfalls genau bestimmt hat. Die alkalische Flüssigkeit, der ich mich vorzugsweise bediene, besteht in einer Auflösung von gelöschtem Kalk in Zuckerwasser. Es ist bekannt, dass, wenn man gelöschten Kalk mit einer Zuckerlösung zusammenreibt, sich derselbe in weit grösserer Menge als in reinem Wasser löst. Es entsteht eine Verbindung des Zuckers mit Kalk, die dieselbe alkalische Reaction darbietet, als wenn sich der Kalk darin in freiem Zustande befände. Diese Verbindung lässt sich ohne Veränderung in Gläsern aufbewahren, die vor dem Zutritt der Luft gesichert sind; sollte sich in der Flüssigkeit durch zutretene Luft etwas kohlenaurer Kalk gebildet

haben und sie in Folge dessen getrübt worden sein, so braucht man sie nur zu filtriren, um sie von Neuem zur Bestimmung der Stärke der angewandten Schwefelsäure zu gebrauchen.

Der Gang der Operation ist folgender: Man mengt die stickstoffhaltige Substanz wie gewöhnlich mit dem Natronkalk und giebt sie in ein Verbrennungsrohr von schwer schmelzbarem Glase und einer Länge von 60—70 Centimetern; an das Rohr befestigt man den Kugelapparat mit Hülfe eines Kautschukpfropfens, der mir besonders geeignet scheint, jede Ammoniakverdichtung zu vermeiden. Man bringt in den Kugelapparat mit Hülfe einer graduirten Pipette 10 Cubikcentimeter von Schwefelsäure, deren Gehalt genau bestimmt ist. Die Säure, die ich anwende, enthält 61,250 Grm. Säure ($\text{SO}_3 + \text{HO}$) auf das Litre Wasser, 100 Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit entsprechen demnach 2,12 Grm. Ammoniak oder 1,75 Grm. Stickstoff.

Die Verbrennung wird auf die gewöhnliche Weise ausgeführt; sie wird als beendet angesehen, wenn die Substanz weiss geworden ist und die Gasentwicklung aufgehört hat; nach vollendeter Verbrennung treibt man durch einen Luftstrom die in dem Rohr enthaltenen Gase aus.

Darauf wird die titrirte Säure, in der sich das Ammoniak befindet, in ein Cylinderglas gegossen, der Apparat sorgfältig mit Wasser gewaschen und das Ganze durch Hinzufügen einiger Tropfen Lakmustinctur roth gefärbt. Vermittelst der zuckerigen Kalklösung, die sich in einer Bürette befindet, welche in Cubikcentimeter und Zehntelcubikcentimeter getheilt ist, sättigt man genau die saure Flüssigkeit und nimmt als Maassstab die blaue Färbung an, die plötzlich eintritt, sobald der Sättigungspunct erreicht ist. Die Menge der verbrauchten alkalischen Flüssigkeit kann an der Scala der Bürette abgelesen werden. Da man durch vorläufige Versuche die Menge der Zuckerkalklösung bestimmt hat, die erforderlich war, um 10 Cubikcentimeter der neu titrirten Schwefelsäure im Normalzustande zu sättigen, und von dieser Menge diejenige abzieht, die man für die ammoniakhaltige Säure fand, so erhält man das Volumen der sauren Auflösung, die durch Ammoniak gesättigt wurde, und berechnet daraus das Gewicht des Stickstoffes, der in der Substanz enthalten war.

Ich citire als Beispiel der Anwendung dieser Methode, von der ich Gelegenheit hatte, ihre Genauigkeit bei der Analyse vieler

stickstoffhaltiger Körper darzuthun, die Stickstoffbestimmung des Oxamids.

Ich verbrannte 0,417 Grm. dieser Substanz:

10 Cubikcentimeter der titrirten Normalschwefelsäure sättigen 33,5 Grade der Bürette, welche die alkalische Lösung von Zucker und Kalk enthält.

10 Cubikcentimeter derselben Säure sättigen nach der Verbrennung nur 8,5 Grade derselben alkalischen Flüssigkeit.

Zieht man von 33,5 Graden 8,5 ab, so erhält man 25 Grade der alkalischen Flüssigkeit, welche der Menge Säure entsprechen, die durch das Ammoniak beim Verbrennen der organischen Substanz gesättigt wurde.

Letztere Menge findet man durch Proportion, sie ist gleich 7,46 Cubikcentimeter.

Da nun 10 Cubikcentimeter der titrirten Säure 0,175 Grm. Stickstoff entsprechen, so folgt daraus, dass 7,46 Cubikcentimeter derselben Säure 0,130 Grm. Stickstoff entsprechen, die in jenen 0,417 Grm. Oxamid enthalten sind. 100 Theile dieser Substanz enthalten demnach 31,3 Stickstoff.

Die Berechnung giebt 31,7.

Wenn die hier angegebene Methode genau befolgt wird, so lässt sich eine Stickstoffbestimmung in höchstens einer halben Stunde ausführen und zwar mit einer Genauigkeit, die mindestens der der bekannten Methoden gleichkommt. Es ist bekannt, dass eine derartige Stickstoffbestimmung wenigstens 3 Stunden Zeit zu ihrer Ausführung erfordert.

Durch Versuche habe ich bestätigt, dass Substanzen, die nur wenig Stickstoff enthalten, wie der Weizen, die Ackererde, das Düngerpulver, gleichfalls nach dieser Methode analysirt werden können, vorausgesetzt, dass man eine hinreichende Menge dieser Substanzen anwendete.

Ich glaube, dass dieses Verfahren der Stickstoffbestimmung den Chemikern und besonders denjenigen, die sich vorzugsweise mit Pflanzen- und Thierphysiologie beschäftigen, von grossem Nutzen sein wird, da sie dadurch in den Stand gesetzt werden, die Bestimmungen ohne Mühe und fast ohne Kosten zu vervielfältigen, — Bestimmungen, die gemeinlich nur durch Resultate,

die man aus ihnen folgert, Werth haben und, weil dieselben nur vergleichungsweise zu betrachten sind, sehr zahlreich sein müssen.

XV.

Ueber das kohlen-saure und das reine Zink- oxyd.

Von

J. Lefort.

(*Journ. de Chim. et de Ph. T. XI, 3. Sér.*)

Ich unternahm es, in der folgenden Arbeit ein schnelles und zugleich ökonomisches Mittel ausfindig zu machen, reines Zinkoxyd darzustellen und unter Anderem die Verbindungen zu erörtern, die die einfach- und doppelt-kohlen-sauren Alkalien mit den löslichen Zinksalzen bei verschiedener Temperatur einzugehen fähig sind.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd wird bekanntlich dargestellt: 1) aus dem metallischen Zink bei erhöhter Temperatur, durch Oxydation an der atmosphärischen Luft; 2) durch Zersetzung einer Zinksalzlösung durch ein kohlen-saures Alkali. Es entsteht kohlen-saures Zinkoxyd, das man durch Glühen zersetzt.

Einige Chemiker machen dem erstern Verfahren den Vorwurf, dass das nach dieser Methode bereitete Zinkoxyd in Folge unvollständiger Oxydation mit metallischem Zink gemengt sei, und der letztern Methode, dass selbst wiederholte Waschungen dem Zinkoxydhydrate nicht völlig das kohlen-saure Alkali entnehmen könnten und es also mit diesem verunreinigt sei.

Um diesen Uebelständen zu begegnen, schlug Defferre vor, das Zinkoxyd aus dem Chlorür durch Ammoniak im Kalten zu fällen.

Guibourt untersuchte Zinkoxyd, welches nach der Defferre'schen Methode dargestellt worden war, und erhob in Folge

dessen einige Zweifel an der Statthaftigkeit dieser Bereitungsart, die durch meine Untersuchungen nur verstärkt wurden; denn anstatt des reinen Zinkoxydes erhält man ein Gemenge von ammoniakalischem Zinkoxychlorür und Zinkoxydhydrat *).

Das Verfahren, nach welchem die Zinksalze durch kohlen-saure Alkalien niedergeschlagen werden, ist unstreitig dasjenige, welches den Vorzug verdient; jedoch dürfte man sich hierbei einige Modificationen erlauben, die ein vorläufiges Studium des Verhaltens der kohlen-sauren Zinkoxydsalze verständlich machen wird.

Kohlensaures Zinkoxydhydrat.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Mischungsgewichte kohlen-saures Kali oder Natron mit einer Auflösung eines Zinksalzes mischt, so bildet sich ein Niederschlag von kohlen-saurem Zinkoxydhydrat; er enthält eine grosse Menge von gebundenem Wasser und verliert bei Aufbewahrung über concentrirter Schwefelsäure an drei Viertheile seines Gewichts.

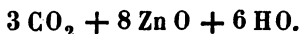
Das durch Glühen dieses kohlen-sauren Salzes erhaltene Zinkoxyd ist schwer, lässt sich nur schwierig in feines Pulver verwandeln und ist oft unrein.

Wenn man, anstatt die beiden Auflösungen kalt zu einander zu bringen, erwärmte Flüssigkeiten anwendet und z. B. die kalte Auflösung des kohlen-sauren Alkali's in die siedende Zinksalzlösung giesst, oder umgekehrt verfährt, oder auch beide Auflösungen siedend zu einander bringt, so ist zwar das in allen diesen Fällen entstehende Zinkoxyd von gleicher Zusammensetzung, allein der Niederschlag hat nicht das gallertartige Ansehen des bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten, sondern er stellt ein weisses Pulver dar, das leicht ausgewaschen werden kann und durch Glühen ein

*) Was ich hier vom Zinkoxyde sage, gilt auch bei der Bereitung des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes; es schreiben nämlich verschiedene Chemiker vor, das zum Fällen bestimmte Wasser mit einer gewissen Menge Ammoniak zu versetzen, um auch den Theil des Wismuthoxydes niederzuschlagen, der in Folge eines kleinen Salpetersäureüberschusses aufgelöst bleibt. Ich hatte mehrfache Gelegenheit, das so gefällte Wismuthoxyd zu untersuchen, und fand jedesmal Ammoniak. Es scheint mir deshalb empfehlenswerther, anstatt des Ammoniaks kohlen-saures Kali oder Natron anzuwenden.

reines Oxyd liefert, das sich in ein sehr leichtes, unfühbares Pulver verwandeln lässt.

Berzelius fand das kohlen saure Zinkoxydhydrat zusammengesetzt:



Nach ihm untersuchte es Wackenroder und glaubte folgende Formel dafür annehmen zu können:



Berzelius wiederholte seine früheren Untersuchungen und bestätigte durch neue Analysen die Formel, die er für dieses Salz aufgestellt hatte.

Meine Untersuchungen bestätigen die Annahme von Berzelius.

Ich begann damit, durch Glühen des kohlen sauren Salzes in einem Platintiegel die Menge des darin befindlichen Zinkoxydes zu bestimmen.

Um hierauf die Menge der Kohlensäure kennen zu lernen, brachte ich eine gewogene Menge dieses Salzes in ein Verbrennungsrohr, das an dem einen Ende verschlossen war und eine Länge von 20—25 Centimetern hatte. Vor das Salz und in einer Entfernung von ungefähr 4—5 Centimetern brachte ich trocknen Asbest, darauf eine zweite Asbestschicht, die mit Schwefelsäurehydrat getränkt war, und endlich eine dritte Lage von geglühtem Asbest. Diess so vorgerichtete Rohr wurde genau gewogen.

Beim Erhitzen dieses Apparates verflüchtigt sich Wasser, das sich auf den schwefelsauren Asbest setzt, während die Kohlensäure entweicht. Aus der Gewichtsverminderung des Rohres ersieht man die Menge der letzteren. Das Wasser wurde durch die Differenz bestimmt.

Wurde nach irgend einer der eben angeführten Methoden bereitetes kohlen saures Zinkoxyd über Schwefelsäure aufbewahrt, bis sein Gewicht nicht mehr abnahm, und darauf der Einwirkung der Wärme in einem Metallbade ausgesetzt, so begann es bei 100° sein Wasser zu verlieren und fuhr fort bis zu 110—140°, bei welcher Temperatur es sämtliches Wasser verloren hatte. Erst bei 300° entwich Kohlensäure.

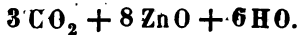
Bestimmung des Zinkoxydes.

	Gew. d. Salzes.	Erhalt. Oxyd.	In Procenten.
Erster Versuch:	0,442	0,3215	72,73
Zweiter Versuch:	0,718	0,525	73,11
			Berechnet: 72,84.

Bestimmung der Kohlensäure.

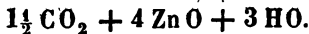
	Gew. d. Salzes.	Entwickelte Säure.	In Procenten.
Erster Versuch:	0,8845	0,1295	14,64
Zweiter Versuch:	0,9225	0,132	14,30
			Berechnet: 14,93.

Es entsteht daraus die Formel:



Eine solche Zusammensetzung muss nothwendiger Weise die Folge einer Verbindung zweier Zinkcarbonate sein; da ich aber, um diese Formel zu erklären, die Existenz eines hypothetischen kohlensauren Zinkoxydes annehmen müsste, zog ich es vor, diesem Salze seine alte Benennung zu lassen.

Favre macht noch die Bemerkung, dass das aus kohlensaurem Zinkoxyde und kohlensaurem Ammoniak bestehende Doppelsalz sich unter dem Einflusse des kalten und warmen Wassers zersetze und ein Zinkcarbonat liefere, das sich durch folgende Formel ausdrücken liesse:



Man braucht nur diese Formel zu verdoppeln, um zu sehen, dass das von Favre beschriebene Salz das nämliche ist wie das vorstehende.

Dreibasisch - kohlensaures Zinkoxyd.

Wenn man zwei kalte Auflösungen von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron mit einem löslichen Zinksalze mischt, so wird sich die anfänglich helle Flüssigkeit trüben, es entweicht Kohlensäure und zugleich fällt ein weisses Salz, das, ausgewaschen und über Schwefelsäure oder bei einer Temperatur von 50 — 80° getrocknet, die grösste Aehnlichkeit mit der weissen Magnesia der Apotheken darbietet.

Giesst man die Lösung des doppelt-kohlensauren Alkali's kalt zu der siedenden Lösung des Zinksalzes, so erhält man kohlensaures Zinkoxydhydrat.

Setzt man das dreibasisch-kohlen-saure Zinkoxyd der Einwirkung einer Temperatur von 100° aus, so beginnt es sein Wasser zu verlieren. Erst bei 260° und darüber entweicht Kohlen-säure und lässt als Rückstand Zinkoxyd, das eben so leicht ist als das durch siedende kohlen-saure Alkalien niedergeschlagene.

Bestimmung des Zinkoxydes.

	Gew. d. Salzes.	Erhalt. Oxyd.	In Procenten.
Erster Versuch:	0,381	0,236	61,94
Zweiter Versuch:	0,465	0,288	61,93
			Berechnet: 61,36.

Bestimmung der Kohlen-säure.

	Gew. d. Salzes.	Entwickelte Kohlen-säure.	In Procenten.
Erster Versuch:	0,500	0,035	11,00
Zweiter Versuch:	0,601	0,068	11,31
			Berechnet: 11,18.

Es entsteht daraus die Formel:



Smithson beschreibt ein Zinkcarbonat, das in der Natur vorkommt und welchem er die Formel gab:



Vergleicht man diese Formel mit der vorhergehenden, so findet man einen Unterschied von 3 Aequivalenten Wasser, die das von Smithson untersuchte Carbonat weniger enthält.

Schlüsse.

Aus dem Vorstehenden folgt:

- 1) dass, um reines Zinkoxyd zu erhalten, man sich des Ammoniak nicht bedienen darf, weil sich dadurch ammoniakalische Zinksalze bilden;
- 2) dass die einfach- und doppelt-kohlen-sauren Alkalien sich sehr gut zur Darstellung des Zinkoxydes eignen, vorausgesetzt, dass die Fällung des kohlen-sauren Zinkoxydes in der Wärme vorgenommen wird;
- 3) dass das kohlen-saure Zinkoxyd, welches entsteht, wenn man Zinksalze durch kalte oder siedende Auflösungen der kohlen-sauren Alkalien zersetzt, stets dieselbe Zusammensetzung hat, d. h. es ist stets kohlen-saures Oxydhydrat;

- 4) endlich; dass kalte Auflösungen der zweifach-kohlensauren Alkalien mit gleichfalls kalten Zinksalzlösungen ein dreibasisch-kohlensaures Zinkoxyd geben, das durch Glühen sich in reines und leichtes Oxyd umwandelt.

XVI.

Ueber die Metaphosphate.

Von

Rob. Maddrell.

(*Philosoph. Mag. Journ. of Sc. 1847. Th. Ser. p. 322.*)

Bei Befolgung der von Gregory vorgeschlagenen Methode, reine Phosphorsäure darzustellen, welche denselben auf die Entdeckung eines neuen und scheinbar anomalen Magnesiasalzes führte, indem er versuchte, die Säure durch Erhitzen über 315° rein zu erhalten, erhielt ich eine Quantität jenes Salzes, welche ich auf Liebig's Veranlassung analysirte. Die im Allgemeinen gefundenen Resultate sind folgende: Sobald die von Kalk und Schwefelsäure befreite Säure über 315° erhitzt wurde, setzte sich ein Salz ab, welches alle physischen Eigenschaften des neuen Salzes hatte, aber 22,47 p. C. Talkerde enthielt und somit dem Metaphosphat MgO, PO_5 entspricht. Nachdem sich eine bedeutende Menge dieser Verbindung abgesetzt hatte, digerirte ich die Masse mit Wasser, filtrirte, dampfte ab und erhitzte von Neuem, um noch eine Quantität dieses Salzes zu erhalten. Nach einem halbstündigen Erhitzen erhielt ich eine neue Quantität dieses Metaphosphates, und erst nachdem diese Operation zum dritten Male wiederholt wurde, erhielt ich Gregory's Verbindung, in welcher ich wie derselbe 16,276 p. C. Talkerde fand. Als ich aber auch die darin enthaltene Menge Phosphorsäure bestimmte, fand ich nur 75,25 p. C. und es ergab sich somit ein Verlust von mehr als 8 p. C. In der Ueberzeugung, dass hierbei noch eine Base übersehen sein müsse, setzte ich die Untersuchung weiter fort und fand in dem Salze noch 8,16 p. C. Natron.

Demnach ist dieses Salz nicht eine anomale Verbindung von Talkerde mit Phosphorsäure, sondern ein Metaphosphat von Talk-

erde und Natron, in dem Verhältniss von 3 Aeq. Talker demetaphosphat und 1 Aeq. Natronmetaphosphat $3 \text{ Mg O}, \text{ P O}_5 + \text{ Na O}, \text{ P O}_5$. Es ist in Salzsäure und in Königswasser fast unlöslich, in Schwefelsäure dagegen löst es sich auf.

Bei der Analyse dieses Salzes wurde die Talkerde als phosphorsaure Ammoniaktalkerde, nachdem das Salz in concentrirter Schwefelsäure gelöst war, bestimmt. Die Phosphorsäure wurde nachher ebenfalls mittelst eines Talkerdesalzes und Ammoniak gefällt. Das Natron wurde aus einer zweiten Quantität, nach Abscheidung der Phosphorsäure mit Hülfe eines Bleisalzes und Entfernung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, als schwefelsaures Natron bestimmt. Die analytischen Data sind folgende:

I.

0,897 Grm. Salz gaben	0,399	2 Mg O, PO ₅	= 0,146 Mg O	oder	16,276
0,897 " " "	1,065	" Na O, SO ₃	= 0,675 PO ₅	"	75,250
0,712 " " "	0,133	" Na O, SO ₃	= 0,058 Na O	"	8,146
					<u>99,672.</u>

II.

1,16 Grm. Salz gaben	0,511	2 Mg O, PO ₅	= 0,187 Mg O	= 16,12	Mg O
1,16 " " "	1,386	" Na O, SO ₃	= 0,878 PO ₅	= 75,689	PO ₅
1,23 " " "	0,228	" Na O, SO ₃	= 0,099 Na O	= 8,048	Na O
				<u>99,857.</u>	

Diese Abweichung von den Resultaten Gregory's beruht darauf, dass derselbe die Analyse auf eine andere Weise ausführte und nicht an die Gegenwart des Natrons dabei dachte.

Die Phosphorsäure, welche man nach der Ausscheidung dieses Salzes erhält, ist immer noch nicht rein, sie enthält noch Talkerde und Natron.

Setzt man nämlich zu einer solchen überschüssigen Phosphorsäure schwefelsaures Nickel oder Kobalt und erhitzt man auf 315°, so erhält man Salze von ähnlicher Constitution als das vorige Gregory'sche Salz. Das auf solche Weise erhaltene Nickelsalz stellte ein grünlich-gelbes Pulver dar, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich war und sich in concentr. Schwefelsäure löste.

Bei der Analyse wurde das Metalloxyd durch Schmelzen des Salzes mit kohlsaurem Natron von der Säure getrennt. Das Natron wurde aus einer zweiten Quantität des Salzes als schwefelsaures Natron bestimmt; nachdem die Lösung desselben in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd aus-

gefällt war. Der Ueberschuss des Bleisalzes wurde mit Schwefelwasserstoff, das Nickel durch Ammoniak und Schwefelammonium ausgefällt.

		Gefunden.	
0,853 Grm. Salz gaben	0,254 Ni O	29,789	6 Ni O = 29,805
2,24 " " "	0,231 Na O, S O ₂	} 4,062	Na O = 4,134
	= 0,091 Na O		
Phosphorsäure, aus d. Verlust bestimmt		= 66,149	7 P O ₅ = 66,061
		100,00	100,000.

Formel: $6(\text{Ni O}, \text{P O}_5) + \text{Na O}, \text{P O}_5$.

Das Kobaltsalz ist ein schön rothes wasserfreies Salz, unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren; in conc. Schwefelsäure ist es löslich.

Bei der Analyse wurde das Kobalt, nachdem das Salz in concentrirter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit Wasser verdünnt war, mit Schwefelammonium und Ammoniak gefällt. Das Schwefelkobalt wurde dann in Salpetersäure aufgelöst und das Kobalt als Kobaltoxyd mittelst Kali gefällt. Das Natron wurde aus einer zweiten Portion wie bei dem vorigen Nickelsalze bestimmt:

1,24 Grm. Substanz gaben	0,403 Co ₂ O ₄	= 0,3755	Co O = 30,282
1,22 " " "	0,117 Na O, S O ₂	= 0,051	Na O = 4,358
Phosphorsäure, aus dem Verlust			= 65,360
			100,000.

6 Co O	=	29,775
Na O	=	4,136
7 P O ₅	=	66,089
		100,00.

Die Formel ist demnach $6(\text{Co O}, \text{P O}_5) + \text{Na O}, \text{P O}_5$.

Durch Anwendung von reiner Phosphorsäure, die aus Phosphor und Salpetersäure dargestellt war, erhielt ich die Metaphosphate von Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Manganoxydul, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd, Baryt, Strontian, Kalk, Kali und Natron.

Bei Behandlung des schwefelsauren Nickeloxyses mit überschüssiger reiner Phosphorsäure in einer Temperatur von 315° erhält man das metaphosphorsaure Nickeloxyd als grünlich-gelbes Pulver. Es löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich.

Das Nickel wurde wie vorhin bestimmt und die analytischen Data sind folgende:

$$\begin{array}{r}
 1,565 \text{ Grm. Salz gaben } 0,537 \text{ NiO} = 34,401 \text{ p. C.} \\
 \text{Phosphorsäure} = 65,599 \text{ ,,} \\
 \hline
 100,000.
 \end{array}$$

Die Formel NiO, PO_5 erfordert 34,485 Nickeloxydul und 65,515 Phosphorsäure.

Das metaphosphorsaure Kobaltoxydul wurde auf dieselbe Weise wie das Nickelsalz dargestellt. Es ist ein schön rosenrothes Pulver, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf.

Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{r}
 0,983 \text{ Grm. Salz } 0,367 \text{ Kobaltoxyd } \text{Co}_2\text{O}_4 = 0,342 \text{ Kobaltoxydul} \\
 \text{oder } 34,791 \text{ p. C.} \\
 \text{Phosphorsäure, aus dem Verlust} = 65,209 \text{ ,,}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{Die Formel } \text{CoO}, \text{PO}_5 \text{ erfordert:} \\
 34,452 \text{ Kobaltoxydul,} \\
 65,548 \text{ Phosphorsäure} \\
 \hline
 100,000.
 \end{array}$$

Das metaphosphorsaure Manganoxxydul wurde auf dieselbe Weise wie die beiden vorigen Salze dargestellt. Es ist weiss und verhält sich zu Säuren und Wasser wie die vorigen Salze.

$$\begin{array}{r}
 0,857 \text{ Grm. Salz gaben } 0,306 \text{ MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_3 = 0,2847 \text{ MnO} \\
 \text{oder } 33,22 \text{ p. C.} \\
 \text{Phosphorsäure, aus dem Verlust} = 66,78 \text{ ,,}
 \end{array}$$

Die Formel MnO, PO_5 erfordert:

$$\begin{array}{r}
 33,321 \text{ MnO} \\
 66,679 \text{ PO}_5 \\
 \hline
 100,000.
 \end{array}$$

Die metaphosphorsaure Thonerde wurde durch Auflösen von Thonerde in Phosphorsäure und übrigens wie die vorigen Salze erhalten.

Die Analyse des Salzes wurde durch Abscheidung der Phosphorsäure nach der Methode von Berzelius bewerkstelligt, indem das Salz mit Natron und Kieselerde geschmolzen wurde.

Das Salz ist weiss, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf.

$$\begin{array}{r}
 1,253 \text{ Grm. Salz gaben } 0,243 \text{ Thonerde} = 19,392 \text{ p. C.} \\
 \text{Phosphorsäure, aus dem Verlust} = 80,607 \text{ ,,} \\
 \hline
 100,000.
 \end{array}$$

Die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5$ erfordert:

$$\begin{array}{r}
 19,352 \text{ Thonerde,} \\
 80,648 \text{ Phosphorsäure} \\
 \hline
 100,000.
 \end{array}$$

Metaphosphorsaures Eisenoxyd. Dieses Salz wurde durch Hinzufügung von Eisenchlorid zu einem Ueberschuss von verdünnter Phosphorsäure und Erhitzen wie vorhin dargestellt. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in conc. Schwefelsäure löst es sich auf.

0,850 Grm. Salz gaben 0,224 Eisenoxyd = 26,353 p. C.
 Phosphorsäure, aus dem Verlust = 73,647 „
 100,000.

Die Formel $\text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{PO}_5$ erfordert:

26,767 Eisenoxyd,
 73,233 Phosphorsäure
 100,000.

Metaphosphorsaures Chromoxyd wurde wie das vorige Salz erhalten. Bei der Analyse wurde die Phosphorsäure mit einem Talkerdesalz und das Chromoxyd aus dem Verluste bestimmt.

0,67 Grm. Salz gaben 0,772 MgO, PO_5 = 72,836 p. C. Phosphorsäure
 und mithin 27,164 p. C. Chromoxyd aus dem Verlust.

Die Formel $\text{Cr}_2 \text{O}_3, 3 \text{PO}_5$ erfordert:

72,731 p. C. Phosphorsäure,
 27,269 „ Chromoxyd
 100,000.

Metaphosphorsaures Kupferoxyd wurde durch Zusatz von salpetersaurem Kupferoxyd zu überschüssiger Phosphorsäure und Erhitzen wie bei den vorigen Salzen erhalten. Es ist von bläulich-weisser Farbe, wasserfrei, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure aber löst es sich auf.

1,518 Grm. Salz gaben bei der Analyse 0,542 Kupferoxyd = 35,704 p. C.
 und Phosphorsäure, aus dem Verlust = 64,296 „
 100,000.

Die Formel CuO, PO_5 erfordert:

35,713 Kupferoxyd,
 64,287 Phosphorsäure
 100,000.

Metaphosphorsaurer Baryt wurde durch Auflösen von kohlen-saurem Baryt in verdünnter Phosphorsäure und Erhitzen auf 315° erhalten. Er wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt und verhält sich zu Wasser und verdünnten Säuren wie die vorigen Salze.

1,236 Grm. Substanz gaben 0,974 schwefels. Baryt = 0,639 Baryt = 51,70 p. C.
 Phosphorsäure als Verlust = 48,30 „
 100,000.

Die Formel BaO, PO_5 erfordert:

51,746 Baryt,
48,254 Phosphorsäure
100,000.

Metaphosphorsaurer Strontian wurde wie das vorige Salz erhalten, dem es überhaupt analog ist. Bei der Digestion desselben mit Schwefelsäure und Weingeist wurde es zersetzt, die Phosphorsäure wurde aus dem Verluste bestimmt.

1,014 Grm. Salz gaben 0,785 Grm. $SrO, SO_3 = 0,425$ Strontian
oder 41,913 p. C.
und Phosphorsäure, aus dem Verlust = 58,087 „

Die Formel SrO, PO_5 erfordert:

42,043 Strontian,
57,957 Phosphorsäure.

Metaphosphorsaurer Kalk wurde auf ähnliche Weise wie das Strontian- und Barytsalz erhalten. Es ist ein weisses, wasserfreies Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt.

0,806 Grm. Salz gaben 0,550 schwefelsauren Kalk.

	Gefunden.	Berechnet.
Kalk	= 28,337	CaO 28,52
Phosphorsäure	= 71,663	P O ₅ 71,48
	100,000	100,00.

Metaphosphorsaure Talkerde, die man, wie oben angegeben, aus einer aus Knochen dargestellten Phosphorsäure erhalten kann, bildet sich durch Auflösen von kohlenaurer Talkerde in verdünnter Phosphorsäure und Erhitzen.

1,887 Grm. Salz gaben 1,157 Grm. $2 MgO, PO_5$
= 22,47 Talkerde
und 77,424 Phosphorsäure (Verlust).

Die Formel MgO, PO_5 erfordert:

22,453 Talkerde,
77,547 Phosphorsäure.

Metaphosphorsaures Kali wurde durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen sirupförmiger Phosphorsäure und chloresurem Kali und nachherige Digestion der geglühten Masse mit Wasser erhalten, wobei es ungelöst zurückbleibt. Es löst sich in verdünnten Säuren. Die Lösung desselben in Essigsäure giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag. Digerirt man das Salz mit den Lösungen von Chlorbaryum, salpetersaurem Silber und essigsäurem Blei, so erhält man die metaphosphorsaurer entsprechenden Salze.

Bei der Analyse wurde das Salz in Essigsäure aufgelöst und mit essigsauerm Bleioxyd ausgefällt; das überschüssige Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Kali als salpetersaures bestimmt.

1,468 Grm. Substanz gaben 1,25 salpeters. Kali = 0,582 Kali oder = 39,645 p.C.
Phosphorsäure, als Verlust bestimmt = 60,355 „

Die Rechnung nach der Formel K O , P O_5 erfordert:

$$\begin{array}{r} 39,8 \text{ p. C. Kali und} \\ 60,2 \text{ „ Phosphorsäure} \\ \hline 100,0. \end{array}$$

Metaphosphorsaures Natron wurde durch scharfes Glühen von gleichen Theilen salpetersauerm Kali und sirupförmiger Phosphorsäure erhalten. Das Salz verhält sich gegen Reagentien wie das Kalisalz. Es wurden in

0,943 Grm. Salz 0,659 Phosphorsäure gefunden, wonach ein Verlust von 30,117 für Natron bleibt.

Die Rechnung nach der Formel Na O , P O_5 ist:

$$\begin{array}{r} \text{P O}_5 = 69,537 \\ \text{Na O} = 30,463. \end{array}$$

XVII.

Beobachtungen über die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, wenn derselbe mit Hülfe einer elektrischen Säule entwickelt wird.

Von

H. Kolbe.

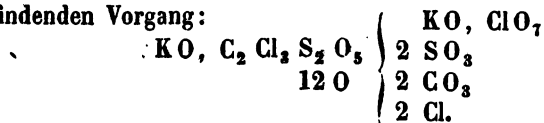
(*Philosoph. Mag. Journ. of Sc. Th. Ser. p. 334.*)

In einer frühern Abhandlung habe ich die Eigenschaften der schwefligen Sesquichlorkohlenstoffsäure beschrieben und gezeigt, dass dieselbe durch die kräftigsten Oxydationsmittel, z. B. durch Chromsäure, Salpetersäure, Königswasser etc., nicht verändert werde. Gleichfalls habe ich gezeigt, dass unter dem Einflusse eines leicht oxydirbaren Metalls, wenn es als positiver Pol einer elektrischen Säule dient, eine andere gepaarte Säure entsteht, in welcher ein oder mehrere Aequivalente Chlor durch Wasserstoff ersetzt sind.

Ich habe seitdem die Erfahrung gemacht, dass diese Säure vollkommen zersetzt wird, wenn man zwei Platinplatten als Elektroden anwendet, indem sich dann am positiven Pole Sauerstoff entwickelt, und die folgenden Mittheilungen enthalten hierüber etwas Näheres.

Zersetzt man das schweflige saure sesquichlorkohlenstoffsaure Kali in concentrirter Lösung mit Hülfe einer elektrischen vierpaarigen Bunsen'schen Batterie, so bemerkt man anfangs durchaus keine Entwicklung von Wasserstoff am negativen Pole, indem sich die so eben genannten gepaarten Säuren bilden, während am positiven Pole Chlorgas, Sauerstoffgas und Kohlensäure sich entwickeln. Im Momente der Zersetzung nimmt die Flüssigkeit eine saure Reaction durch freie Salzsäure und Schwefelsäure an, deren Mengen nach und nach zunehmen. Zugleich entwickelt sich nun am negativen Pole Wasserstoff, und sobald die Einwirkung vollendet und die Salzsäure vollkommen zersetzt ist, erscheinen in der Flüssigkeit nach dem Verschwinden der Chlor-entwicklung Krystalle von überchlorsaurem Kali in Octaëdern. Die Flüssigkeit enthält ausserdem noch zweifach-schwefelsaures Kali und freie Schwefelsäure. Der Bildung des überchlorsauren Salzes geht ohnehin die von chlorsaurem voraus, was man sogleich an den rhombischen Tafeln, in welchen es sich ausscheidet, erkennt.

Die folgende Formel zeigt den wahrscheinlich hierbei stattfindenden Vorgang:



Diese Bildung der Ueberchlorsäure verdient gewiss die Aufmerksamkeit, da ihre Entstehung bisher nur unter solchen Umständen bekannt war, wo eine starke Basis zugegen ist, welche sich mit der gebildeten Säure vereinigen kann. Die hier stattfindende ist ein neuer Beweis des gesteigerten negativen Verhaltens vom Sauerstoff, sobald er mit Hülfe eines elektrischen Stroms entwickelt wird.

Diese Beobachtungen veranlassten mich, die folgenden Versuche anzustellen.

Ich zersetzte eine neutrale Lösung von Chlorkalium mit Hülfe eines elektrischen Stromes. Die Lösung wurde sogleich alkalisch

und es entwickelte sich Chlor und Wasserstoff. Die Bildung von chlorsaurem Kali, die hierbei eintrat, kann man einfacherweise als das Resultat der Einwirkung des Chlors auf Kali betrachten. Als ich aber so viel Schwefelsäure hinzugefügt hatte, dass die ganze Salzsäure des Salzes frei werden musste, bildete sich dennoch zuerst chlorsaures und später überchlorsaures Kali.

Die Bildung von Chlorsäuren, z. B. flüssiger Unterchlorsäure ClO_2 , oder die Umwandlung von chlorsaurem Kali in überchlorsaures durch einen galvanischen Strom, ist bereits von Berzelius angegeben.

Ich habe nun noch ferner gefunden, dass auch freie Chlorsäure und Ueberchlorsäure aus Unterchlorsäure gebildet werden, namentlich wenn sie mit Schwefelsäure gemischt ist.

Eine concentrirte Salmiaklösung entwickelt am positiven Pole weder Sauerstoff, noch Wasserstoff am negativen. Die Platinplatte aber, welche als positiver Pol dient, bedeckt sich mit Tröpfchen von Chlorstickstoff, welcher letztere sich, sobald man die Pole mit einander in Berührung bringt, mit einer mehr oder weniger heftigen Explosion zersetzt, wobei Stickstoff und Chlor frei werden.

Cyankalium verwandelt sich unter derselben Behandlung schnell in cyansaures Kali. Uebercyansaures Kali konnte ich nicht erhalten, auch gelang es nicht, ein fluorsaures Kali aus Fluorkalium darzustellen.

Auf unorganische Verbindungen werde ich erst in der Folge meine Untersuchungen in diesem Sinne fortsetzen, indem ich gegenwärtig mit unter dem Einflusse des elektrischen Stromes aus organischen Substanzen entstehenden Producten beschäftigt bin, welche grösseres Interesse zu haben versprechen und worüber ich in der Folge berichten werde.

XVIII.

Ueber den Gehalt an Schwefel und Phosphor
in verschiedenen Feldfrüchten.

Von

Henry Clifton Sorby.*(Philosoph. Mag. Journ. of Sc. Th. Ser. p. 330.)*

Die Substanzen, deren Schwefel- und Phosphorgehalt bestimmt werden sollte, wurden mit Salpetersäure, bis sie zerstört waren, gekocht. Die gebildete Schwefelsäure wurde mit salpetersaurem Baryt ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt, geglüht und gewogen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, der entstandene Niederschlag ausgeglüht und nachher in Salpetersäure aufgelöst. Hierauf wurde die Lösung in Salpetersäure mit Ammoniak versetzt und Essigsäure hinzugefügt, um das basisch-salpetersaure Bleioxyd zu lösen. Das ungelöste phosphorsaure Bleioxyd, welches hierbei zurückblieb, wurde abfiltrirt, geglüht und gewogen, um daraus den Gehalt an Phosphor zu berechnen.

Die folgenden Quantitäten beziehen sich auf bei 100° getrocknete Substanzen.

	Schwefel- gehalt.	Phosphor- gehalt.
Vier verschiedene Grasarten (<i>Poa palustris</i> und <i>trivialis</i> , <i>Festuca pratensis</i> , <i>Cynosurus cristat.</i>)	0,165	0,164
Lolch (<i>Lolium perenne</i>)	0,310	0,183
italiänisches Rye-Gras	0,329	0,145
rother Klee (<i>Trifolium pratense</i>)	0,107	0,149
derselbe	0,087	0,131
sehr guter weisser Klee (<i>Trifolium repens</i>)	0,099	0,183
gewöhnlicher	0,151	0,139
sehr guter Schneckenklee (<i>Medicago lupulina</i>)	0,136	0,052
Luzerne (<i>M. sativa</i>)	0,274	0,046
dieselbe	0,452	0,215
dieselbe	0,293	0,353
Wicken (<i>Vicia sativa</i>)	0,178	0,183

	Schwefel- gehalt.	Phosphor- gehalt.
Nierenkartoffeln	0,094	0,213
Kraut derselben	0,389	0,357
Früchte	0,071	0,597
natürliche amerikanische Kartoffeln	0,082	0,212
Kraut derselben	0,206	0,483
Möhren (<i>Daucus carota</i>)	0,092	0,255
Kraut	0,745	0,382
Mangoldwurzel (<i>Beta altissima</i>)	0,058	0,190
Kraut derselben	0,502	0,293
Rüben (<i>Brassica rapa</i>)	0,351	0,352
dieselben	0,421	0,346
Kraut	0,758	0,860
dasselbe	0,615	0,380
schwedische Turnips (<i>Brassica oleracea</i>)	0,435	0,172
Kraut	0,458	0,250
Raps (<i>Brassica oleifera</i>)	0,448	0,233
weisser Kohl	0,431	0,267
Weizen, ganze Pflanze, kurz vor dem Blühen	0,151	0,248
dieselbe	0,170	0,140
Weizenähren, nachdem das Korn angesetzt, aber noch milchig war	0,075	0,271
Stroh desselben	0,240	0,132
reife Weizenähren	0,090	0,336
Stroh derselben	0,213	0,043
rother Weizen	0,070	0,363
Stroh desselben	0,293	0,079
weisser Weizen von demselben Felde als der rothe	0,054	0,366
Stroh	0,207	0,112
andere Probe Weizen	0,051	0,410
dieselbe, Spreu	0,091	0,252
sehr gute Gerste	0,066	0,498
Stroh	0,390	0,087
geringere Gerstensorte	0,040	0,367
Stroh	0,191	0,065
blühende Gerste	0,313	0,236
Haferpflanzen (<i>Avena sativa</i>), in Blüthe tretend	0,226	0,194
blühender Hafer	0,189	0,189

	Schwefel- gehalt.	Phosphor- gehalt.
grauer Hafer	0,125	0,317
Stroh desselben	0,329	0,128
schwarzer tartarischer Hafer	0,080	0,381
Stroh desselben	0,271	0,110
weisser Weizen	0,090	0,334
Stroh desselben	0,401	0,153
weisser Weizen	0,074	0,382
Stroh desselben	0,195	0,057
Roggenähren, junge	0,073	0,076
Stroh desselben	0,099	0,153
Roggen	0,051	0,160
Bohnenpflanzen	0,045	0,258
Bohnen	0,071	0,600
Bohnenstroh	0,148	0,233
Erbsen (<i>Pisum sativum</i>)	0,158	0,206
Stroh	0,214	0,076
guter Hopfen (<i>Humulus lupulus</i>)	0,127	0,574
Ranken desselben	0,091	0,138

In der nachfolgenden Tabelle sind nun noch die Quantitäten Gips und Knochenasche berechnet, welche erforderlich sind, um einem Felde den Verlust zu ersetzen, den es durch die Bebauung mit einigen der vorhin genannten Feldfrüchte erleidet, und dadurch in der Schwefelsäure und Phosphorsäure dieser Salze die gefundenen Mengen Schwefel und Phosphor wieder zuzuführen. Es ist dabei weiter keine Rücksicht auf die Verluste genommen, welche das Land durch Auswaschung erleidet.

	Gewicht d. Gewächse von einem Acre in Tonnen*).	Gips.	Knochenasche.
Heu	2	34—67	26—32
Klee	2½	29	35
grüner Klee	15	45	53
Luzerne	12	93—152	14—203
Wicken	8	34	31

*) Tonne = 20 Centner.

	Gew. d. Gewächse von einem Acre in Tonnen.	Gips.	Knochenasche.
Weizen	210 st. *)	7-10	44-50
Stroh desselben	1 $\frac{3}{4}$	38-55	7-18
Gerste	190 st.	8	55
Stroh derselben	1 $\frac{1}{2}$	62	12
Hafer	220 st.	13	48
Stroh desselben	1 $\frac{3}{4}$	36-75	8-25
Bohnen	200 st.	10	69
Stroh derselben	1 $\frac{1}{4}$	20	27
Erbsen	200 st.	21	24
Stroh derselben	1 $\frac{1}{2}$	33	12
Roggen	180 st.	6	17
Stroh desselben	2	21	28
Kartoffeln	10	23	46
Kraut derselben	10	74	80
Möhren	20	26	64
Kraut derselben	3	46	21
Mangoldwurzeln	30	27	76
Kraut derselben	4	24	12
schwed. Turnips	20	104	36
Kraut derselben	4	28	13
Rüben	18	81	59
Kraut derselben	5	48	21
Raps	20	140	64
weisser Kohl	10	88	47

*) Stone = 28 Pfund englisch.

XIX.

Ueber die fetten Säuren der Kokosnussbutter.

Von

Saint-Èvre.*(Ann. de Chim. et de Phys. XX, 91.)*

Alle fetten Stoffe, die sich bei dem thierischen und vegetabilischen Lebensprocesse bilden, erscheinen uns unter dreierlei Gestalt; sie sind entweder fest, oder flüssig, oder halbflüssig und verrathen durch letzteres Verhalten die Gegenwart mehrerer, mit einander gemengter oder gemischter verschiedener Körper. Man ist übereingekommen, sie im Allgemeinen mit dem Namen Fett, oder Talg, oder Oel zu bezeichnen, je nachdem die fetten Substanzen fest oder flüssig sind, die man in dem animalischen und vegetabilischen Gewebe antrifft; mit dem Namen Butter belegt man diejenigen Substanzen, die von salbenartiger Beschaffenheit sind, die uns hauptsächlich das Pflanzenreich liefert und wie man sie in den Lorbeeren, Cacaobohnen, den Muscatnüssen und anderen Gewächsen der tropischen Länder findet. Die Nuss der Kokospalme (*Cocos nucifera*) liefert uns eine Substanz, die sich ihren physikalischen Eigenschaften nach der letzteren Gruppe anschliesst. Sie besteht aus einem Gemenge zweier verschiedener Fette in verschiedenen Verhältnissen, von denen das eine fest, das andere flüssig ist. Sie stellt eine weisse Masse dar, im frischen Zustande von angenehmem Geruche, und ist von salbenartiger Consistenz. Sie schmilzt bei $+ 20^{\circ}$ und gesteht bei $+ 18^{\circ}$. In der Form, wie sie im Handel vorkommt, wird sie dargestellt, indem die getrockneten Früchte der Kokospalme zwischen erwärmten Metallplatten ausgepresst werden, oder noch einfacher, indem man sie mit Wasser auskocht.

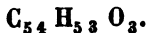
Pelouze und Boudet, Brandes und Bromeis haben sich mit dem Studium der fetten Säure der Kokosnussbutter beschäftigt. Anfangs hatte man sie mit der *Elaidinsäure* verwechselt. Bromeis fand zuerst, dass diese Butter durch Destillation in keiner Weise zersetzt werde, ein Umstand, der sie von der *Elaidinsäure* unterscheidet.

Nachdem Bromeis durch Auspressen die fette Substanz abgeschieden hatte und sie verseifte und in Alkohol krystallisiren liess, erhielt er eine weisse, saure Substanz, die bei $+ 35^{\circ}$ schmolz, hart und zerbrechlich war und welcher er die Formel gab:



als Säurehydrat:

Die wasserfreie Säure, so wie sie in dem Silbersalze und dem Aether vorkommt, lässt sich durch die Formel ausdrücken:



Andererseits erinnert man sich auch der merkwürdigen Reihe von flüchtigen Säuren, die von Dumas aufgestellt wurde, welche als Endpunkte die Margarinsäure und die Ameisensäure hat. Ein jeder dieser Körper lässt sich von dem andern ableiten, indem man nach und nach die Elemente eines Kohlenwasserstoffs, der dem ölbildenden Gase isomer ist, von ihm abzieht; es findet sich auch unter diesen Körpern eine merkwürdige Beziehung zwischen ihrem Schmelzpunkt und ihrem Atomgewicht. So z. B. von der Margarinsäure ausgehend, findet man durch Differenz von $C_4 H_4$ zwischen zwei nach einander folgenden Aequivalenten, dass der Schmelzpunkt sich gemeinlich um $5-6^{\circ}$, höchstens um 8° erniedrigt. Von diesem Standpunkte aus gesehen, würde die Kokosnussbutter eine Ausnahme machen, denn zwischen der Myristin- und Laurinsäure stehend, beträgt ihr Schmelzpunkt 35° und ist demnach 14° niedriger als der der erstern, 8° niedriger als der der letzteren Säure. Es ist diess ein Beispiel von Anomalie, die ich zu beseitigen mich bemühte.

Wenn man die Verseifungsproducte der rohen Kokosnussbutter prüft, so ist es leicht, zwar veränderliche, aber immer grosse Mengen von Oelsäure und Glycerin nachzuweisen. Mindestens gelingt es, durch die bekannten Methoden zwei Körper daraus zu isoliren, von denen der eine sich gegen Reagentien neutral verhält, auflöslich in Schwefelsäure ist und, aus einer Retorte destillirt, unmittelbar Akroleindämpfe entwickelt, über deren physiologische Eigenschaften es nicht möglich ist sich zu täuschen; der zweite der Körper, durch Säuren aus seinen Verbindungen mit den Alkalien frei gemacht, ist sauer, von ölartiger Beschaffenheit und liefert bei der Destillation beträchtliche Mengen eines in siedendem Wasser löslichen Körpers, der bei $+ 125^{\circ}$ schmilzt und

in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Alle diese Charaktere deuten auf das Vorhandensein von Fettsäure (*acide sebaceique*) hin, und unser Vermuthen fand sich durch die Analyse bestätigt.

I. 0,366 Grm. der Substanz gaben 0,298 Wasser und 0,796 kohlen-saures Gas, oder zu Procenten berechnet:

	C	59,30
	H	9,04
	O	31,66
		<hr/> 100,00

Die Formel:



erfordert aber:

C	=	60	59,40
H	=	9	8,91
O	=	32	31,69
		<hr/> 101	<hr/> 100,00

Ich war also von der Gegenwart des Glycerins und der Oelsäure überzeugt. Alle diejenigen, die sich mit der Untersuchung der Fette beschäftigten oder nur die classischen Arbeiten von Chevreul über diesen Gegenstand kennen, wissen, mit welcher Leichtigkeit sich das eine in dem andern auflöst, und wie schwierig es ist, zwei derselben zu trennen.

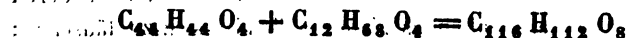
Es scheint mir daher als wahrscheinlich, dass die Oelsäure ein Bestreben hat, mechanisch gebunden zu bleiben, des Auspressens und wiederholter Krystallisationen ungeachtet. Wenn man andererseits sich auf Analogien stützt und a priori die Formel nach dem Siedepuncte festzustellen sucht, so gelangt man zur Formel:



anstatt:



Nimmt man die Möglichkeit eines Gemenges von Oelsäure und Cocinsäure an, so hätte man als Mischung gleicher Aequivalente beider Substanzen:



oder, wenn man die Hälfte nimmt:



So verhält es sich auch in der That, denn die Analyse von Producten, die nach zwei Verseifungen und fünf bis sechs Kry-

stillationen aus Alkohol noch immer etwas unrein waren, bestätigte Obiges.

Es folgen hier einige Zahlen, die uns die Analyse lieferte:

Unreine Cocinsäure, in Würzchen krystallisirt und bei 35° schmelzbar.

I. 0,350 Grm. Substanz gaben 0,374 Wasser und 0,949 Kohlen- säuregas.

Unreine verseifte und mehrmals umkrystallisirte Säure.

II. 0,401 Grm. Substanz gaben 0,430 Wasser und 1,070 Kohlen- säuregas.

III. 0,600 Grm. derselben Substanz gaben 0,652 Wasser und 1,594 Kohlensäuregas.

Zu Procenten berechnet:

	I.	II.	III.
C	73,94	72,67	72,44
H	11,87	11,92	12,05
O	14,19	15,41	15,51
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Die erste dieser Analysen scheint einem Gemenge von je einem Aequivalent der beiden neben einander vorkommenden Säuren zu entsprechen; die beiden anderen, in welchen sich der Kohlenstoff merklich verringert, können durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Eine vierte Analyse, die mit einer Substanz angestellt wurde, welche ich Ursache hatte für rein zu halten, gab mir folgende Resultate:

IV. 0,358 Grm. gaben 0,389 Grm. Wasser und 0,940 Grm. Kohlensäuregas,

oder in Procenten:

C	71,60
H	12,07
O	16,33
	<u>100,00.</u>

Da ich den Kohlenstoffgehalt so sinken sah, musste ich Alles aufbieten, um die letzten Spuren von Oelsäure zu entfernen, womit die Substanz verunreinigt sein konnte. Ich versuchte zu diesem Zwecke, das Bleisalz zu bilden, es mit Aether zu digeriren, um dadurch das saure ölsaure Salz zu entfernen, und mein Ver-

such glückte vollständig; ich wurde durch dieses Mittel in den Stand gesetzt, die Oelsäure gänzlich zu entfernen und eine vollkommen reine Cocinsäure zu erhalten.

Das Verfahren, welches ich zuerst befolgte, war genau das von Bromeis angegebene.

Wenn man die unreine Cocinsäure aus ihren alkalischen Lösungen mittelst Weinsäure kalt fällt, so bildet sich eine flüchtige, ölartige Substanz, die im höchsten Grade den Geruch der Chevrel'schen Phocensäure besitzt. Man lässt sie darauf warm aus Alkohol krystallisiren und erhält sie so in Form einer warzigen Kruste. Sie wird alsdann mit Natron gesättigt, das gebildete Salz in Alkohol aufgelöst und mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Noch lässt sich das rohe Product direct mit Bleiglätte verseifen; die dadurch gebildete Masse wird mehrere Tage hindurch mit öfters erneuertem Aether in Digestion gesetzt. Aus den zusammengebrachten und concentrirten Lösungen lässt sich durch Destillation die Oelsäure leicht abscheiden, die man an ihren Eigenschaften erkennt. Der geschmolzene und in siedendem Wasser durch Weinsäure zersetzte Rückstand setzt die Cocinsäure in grosser Reinheit ab, man hat nur noch nöthig, sie abzugliessen, in Alkohol zu lösen und sie krystallisiren zu lassen.

Auf diese Weise erhält man einen Körper, für welchen ich die Benennung *Cocinsäure* heibehalten werde; er hat folgende Eigenschaften:

Er krystallisirt beim Erkalten aus seiner weingeistigen Auflösung in farblosen Nadeln, die sternförmig um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirt sind. Er schmilzt bei einer Temperatur von $+ 34,7^{\circ}$ und löst sich bei 36° leicht in Alkohol und Aether. Er ist völlig geruchlos, und wenn er längere Zeit hindurch geschmolzen war und dann im luftleeren Raume erhalten wurde, so stellte er eine farblose, harte, zerbrechliche Masse dar. Er verflüchtigt sich, jedoch nur in einem Gasstrom.

Um nur eine sehr geringe Menge reiner Säure zu erhalten, ist ein grosser Aufwand von Substanz und von Zeit erforderlich: 600 Grm. der rohen Butter gaben mir, zu wiederholten Malen, nicht mehr als 7—8 Grm. an reiner Säure.

Die letztere gab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0,3965 Grm. Substanz gaben 0,424 Grm. Wasser und 1,032 Kohlensäure;
- II. 0,572 Grm. derselben Substanz gaben 0,612 Wasser und 1,487 Kohlensäure;
- III. 0,355 Grm. derselben Substanz gaben 0,380 Wasser und 0,923 Kohlensäure,

oder in Procenten:

	I.	II.	III.
C	70,97	70,89	70,90
H	11,88	11,88	11,89
O	17,15	17,24	17,21
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel:



erfordert:

C_{44}	=	132	70,96
H_{44}	=	22	11,82
O_4	=	32	17,20
		186.	

Es würde demnach nöthig sein, diese Formel durch die Analyse des Aethers und des Silbersalzes zu controliren.

Cocinäther.

Er stellt eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit dar, die stark nach Aepfeln riecht und einen faden, süßlichen Geschmack hat. Er wird leicht nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten, indem man einen Strom chlorwasserstoffsäures Gas durch die weingeistige und erwärmte Lösung der reinen Cocinsäure leitet; der Aether scheidet sich bald ab. Man wäscht ihn zuerst mit reinem Wasser und dann mit durch etwas Ammoniak alkalisch gemachtem Wasser. Endlich digerirt man ihn auf die gewöhnliche Weise über geschmolzenen Chlorcalciumstückchen, um ihn völlig zu entwässern.

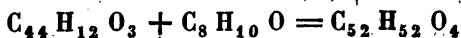
Seine Analyse gab mir folgende Zahlen:

- I. 0,349 Grm. Aether gaben 0,384 Wasser und 0,9365 Kohlensäure;
- II. 0,404 Grm. gaben 0,443 Wasser und 1,079 Kohlensäure,

oder in Procenten:

	I.	II.
C	73,15	72,83
H	12,22	12,18
O	14,63	14,99
	100,00	100,00.

Die Formel:



erfordert:

C_{52}	=	156	72,86
H_{22}	=	26	12,14
O_4	=	32	14,97
		214	100,00

Cocinsaures Silberoxyd.

Dieses Salz, durch doppelte Zersetzung der weingeistigen Lösungen erhalten, löst sich augenblicklich in Aether und nur wenig in Alkohol. Es schmilzt bei einer Temperatur von 55° und stellt sich, unmittelbar nach seiner Darstellung, unter der Form weisser, schneeartiger Flocken dar.

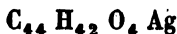
Die Analyse gab mir folgende Zahlen:

- I. 0,470 Grm. Substanz liessen 0,172 Rückstand;
- II. 0,600 Grm. liessen 0,220 Rückstand;
- III. 0,707 Grm. derselben Substanz liessen 0,260 Rückstand;
0,3565 derselben Substanz gaben 0,262 Grm. Wasser
und 0,5815 Kohlensäure,

oder in Procenten:

	I.	II.	III.
C	44,85	"	"
H	7,29	"	"
Ag	36,59	36,86	36,77
O	11,27	"	"
	100,00.		

Die Formel:



erfordert:

C	=	132,00	45,04
H	=	21,00	7,17
O	=	32,00	10,93
Ag	=	108,04	36,86
		293,04	100,00.

Ich versuchte es, das Cocinon durch Destillation des Kalksalzes darzustellen. Das, welches man durch directe Fällung des Kalksalzes gewinnt, ist weiss, nicht krystallisirbar und schmilzt schon bei niederer Temperatur. Durch die Wärme wird es zersetzt in einen geringen Rückstand von Kohle und eine Flüssigkeit, die Cocinon zu sein scheint; letztere ist kaum blass gelb gefärbt. Durch Sieden schien es sich zu verändern.

Der Mangel an Substanz verhinderte mich, die Untersuchung weiter zu verfolgen und zu sehen, ob die Reaction, die Anlass zur Bildung des Acetons giebt, nicht auch ein Aldehyd erzeuge, wie es Chancel in der Buttersäurereihe erkannte.

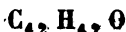
Die Resultate der Analyse sind:

0,210 Grm. Substanz gaben 0,144 Wasser und 0,614 Kohlen-
säure,

oder in Procenten:

C 79,73
H 12,90.

Die Formel:



würde erfordern:

C ₄₂	==	126	80,12
H ₄₂	==	21	13,54
O	==	8	6,34
		155	100,00.

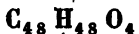
Schlüsse.

Aus den vorstehenden Untersuchungen kann man folgende Schlüsse ziehen:

- 1) Dass in der Kokosnussbutter eine schmelzbare, flüchtige, krystallisirbare, fette Säure enthalten ist, die durch die Formel ausgedrückt werden kann:



- 2) Die Anomalie, die zwischen ihrem Schmelzpunkte und ihrem Aequivalent bestand, ist aufgehoben.
- 3) Die Eigenthümlichkeit dieser Säure ist durch die Analyse des Silbersalzes und des Aethers, den sie mit dem Wein-alkohol zu bilden fähig ist, dargethan worden.
- 4) Folglich reiht sich diese Säure in der Reihe der fetten Säuren unmittelbar an die Laurinsäure



an.

XX.

Mineralogisch-chemische Abhandlungen.

Von

F. v. Kobell.

(Aus d. Gelehrt. Anzeigen d. kön. bayer. Academie.)

1) Ueber den Hydrargillit von Villa ricca in Brasilien.

In mehreren Mineraliensammlungen findet sich ein sogenannter *Wawellit* von Villa ricca (jetzt Cidade d'Ouro preto) in Brasilien, welcher sich unter Anderem dadurch auszeichnet, dass er in ziemlich bedeutenden Massen vorkommt, die aus faserigen Lagen von schaliger Absonderung bestehen und eine kugelige oder nierenförmige Oberfläche zeigen. Ich bin zufällig zur Untersuchung dieses Minerals veranlasst worden, indem ich die von Hermann angegebene Methode prüfen wollte: die Phosphorsäure von der Thonerde auf die Weise zu scheiden, dass man der salzsauren Auflösung Kalkauflösung zusetzt, mit Aetzammoniak fällt und aus dem Niederschlag die Thonerde mit verdünnter Natronlauge auszieht, wobei phosphorsaurer Kalk zurückbleibt. Hermann hat so den Gibbsit von Richmond in Massachusetts analysirt und gefunden, dass er nicht Thonerdehydrat sei, wie es die Analysen von Thomson und Torrey angeben, sondern dass er ein Thonerdephosphat von der Formel $\overset{\overset{\text{Al}}{\text{P}}}{\text{AlP}} + 8\text{H}$ sei. Seine Analyse gab nämlich:

Phosphorsäure	37,62
Thonerde	26,66
Wasser	35,72
	<hr/> 100,00

Als ich nun mit einer Probe des Minerals von Villa ricca den Versuch anstellte, blieb bei der letzten Behandlung des Niederschlages mit Kalilauge nur eine Spur von Eisenoxyd zurück, und obwohl schon Fuchs bei seiner Analyse des Wawellits angiebt, dass der phosphorsaure Kalk in Kalilauge nicht ganz unlöslich sei, so konnte eine solche Auflösung doch nicht in der Art stattfinden, wie sie sich hier zeigte, wenn überhaupt phosphorsaurer Kalk gefällt worden war. Ich stellte indess noch an-

dere Versuche hierüber an und überzeugte mich, dass dieses Mineral gar keine Phosphorsäure enthalte, und die Analyse gab das seltsam zufällige Resultat, dass es der von Hermann aus Massachusetts ausgewiesene Gibbsit sei, den ich nun in Brasilien gefunden habe.

Das Mineral löst sich, fein pulverisirt, ohne Rückstand in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure. Die salzsaure Auflösung reagirt nur auf Thonerde mit einer Spur von Eisenoxyd und einer Spur von Schwefelsäure, und wenn man sie nach der von Fresenius angegebenen Methode mit Weinsäure versetzt, bis Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt, und dann schwefelsaure Magnesia und Salmiak hinzufügt, so zeigt sich keine Spur einer Trübung und ist also keine Phosphorsäure vorhanden. Eben so wenig ist Borsäure, Fluor oder ein Alkali zu entdecken.

Die Analyse gab:

Thonerde mit einer Spur von Eisenoxyd	65,6	=	$\ddot{\text{Al}}\text{H}_3$
Wasser	34,4		
Spur von Schwefelsäure	100,0		

Die salzsaure Auflösung wird von kohlen saurem Baryt so vollständig gefällt, dass dann Aetzammoniak nur nach längerer Zeit noch einige Flocken ausscheidet. Die Thonerde löst sich in Kalilauge leicht auf, auch ist das Mineral selbst in Kalilauge auflöslich.

Vor dem Löthrohre ist das Mineral unschmelzbar, färbt manchmal die Flamme schwach grünlich, welches möglicherweise von einer Spur von phosphorsaurer Thonerde herrühren könnte, die aber nur höchst gering sein müsste, weil sie auf nassem Wege gar nicht zu entdecken ist. Diese Färbung ist im Vergleich zu der des Wawellit sehr schwach und wird durch Befeuchten mit Schwefelsäure nicht stärker. Mit Kobaltauflösung geben die Proben ein schönes Blau. Im Kolben erhält man viel Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt.

Was nun den Namen betrifft, den man dem analysirten Mineral geben kann, so ist darüber Folgendes zu bemerken: Thomson und Torrey haben ein Mineral von Richmond *Gibbsit* genannt, für welches sie die Mischung $\ddot{\text{Al}}\text{H}_3$ angeben. G. Rose hat ein Mineral von Schischinskaja Gora *Hydrargillit* genannt, welches er für neu hielt, ohne es quantitativ zu analysiren. Hermann hat es nun analysirt und gefunden, dass es die von Thom-

son angegebene Mischung AlH_3 habe. Sonach wäre es Gibbsit und nicht neu. Es wird aber neu, weil der Gibbsit nach Hermann's Analyse etwas ganz Anderes ist als AlH_3 . Das Einfachste dürfte sein, dem obigen Thonerdephosphat den Namen *Gibbsit* zu lassen und das in Frage stehende Thonerdehydrat *Hydrargillit* zu nennen.

Das spec. Gewicht des Hydrargillits von Villa ricca fand ich mit Auskochen des groben Pulvers in destillirtem Wasser = 2,34, das Gewicht der Varietät vom Ural ist 2,38.

Uebrigens müssen weitere Untersuchungen zeigen, ob Hermann auch wirklich denselben Gibbsit analysirt habe, welchen Torrey und Thomson meinten, denn befremdend ist es gewiss, dass diese Chemiker 37½ p. C. Phosphorsäure sollten übersehen haben, wie es seiner Zeit von Davy und Klaproth beim Wawellit geschehen ist, bis Fuchs darauf aufmerksam gemacht hat.

Für künftige Fälle kann ich als ein sicheres Unterscheidungskennzeichen vom Wawellit und ähnlichen Thonerdephosphaten und von den Thonerdehydraten die oben angeführte Reaction empfehlen, dass die salzsaure Auflösung, wenn sie, mit Weinsäure versetzt, mit Aetzammoniak in Ueberschuss keinen Niederschlag giebt, beim Wawellit und anderen Thonerdephosphaten einen solchen hervorbringt, wenn man schwefelsaure Magnesia und Salmiak zusetzt, während bei den Thonerdehydraten kein Niederschlag erfolgt. —

In Begleitung des Hydrargillits von Villa ricca findet sich erdiger Pyrolusit und rother Eisenocker.

2) Ueber den Disterrit.

Ich erhielt im vorigen Jahre durch den Mineralienhändler Augustin ein glimmerähnliches Mineral, von welchem mir derselbe sagte, dass es Prof. Breithaupt als eine neue Species erkannt habe. Einige damit angestellte chemische Versuche bestätigten mir, dass das Mineral neu sei, und Prof. Breithaupt hatte auf meine Anfrage die Güte, mir mitzutheilen, dass er es *Disterrit*, von $\delta\iota$ und $\sigma\tau\epsilon\tilde{\rho}\tilde{\rho}\acute{o}\varsigma$ (hart, fest), benannt und folgende physikalische Charakteristik davon entworfen habe:

„Perlmutterglanz auf basischen, Glasglanz auf prismatischen Flächen. Bruch schwärzlich-grün, stellenweise in nicht ganz fri-

schen Stücken auch röthlich-braun. Krystallform: tafelartiges, hexagonales Prisma. Spaltbar basisch, zwar vollkommen, doch schwieriger als bei allen anderen Glimmern zu erhalten. Härte zweifach, auf der Basis 5, auf dem Prisma $6\frac{1}{4}$ — $6\frac{1}{2}$. Sehr spröde. Spec. Gewicht 3,042—3,051 in der grünen Varietät. Findet sich mit Zeilanit am Montzoni im Fassathale in Tyrol.“

Ich habe dazu nur zu bemerken, dass dünne Blätter des frischen Minerals stark durchscheinend sind und dass in seiner Begleitung auch grüner Augit vorkommt. Haidinger soll das Mineral *Brandisit* genannt haben.

Vor dem Löthrohre werden frische Blätter dieses Minerals trübe und graulich-weiss. Sie zeigen keine Schmelzung und nehmen, mit Kobaltauflösung befeuchtet und geglüht, eine deutliche blaue Farbe an. In Phosphorsalz löst sich das Mineral in kleinen Mengen mit etwas Brausen vollständig zu einem von Eisen gefärbten Glase auf, bei mehr Zusatz scheidet sich ein Kieselskelett aus und das Glas opalisirt beim Abkühlen.

Von Borax wird es langsam aufgelöst.

Im Kolben giebt es etwas Wasser, welches von frischen Stücken weder sauer noch alkalisch reagirt, bei etwas verwitterten Stücken von der rothbraunen Farbe aber reagirt es stark sauer. Diese Reaction scheint von Salzsäure herzurühren, denn mit einem mit Silberauflösung befeuchteten Glasstabe berührt, trübt sich das Wasser und scheidet am Glase ein weisses, am Lichte bläulich sich färbendes Präcipitat aus. Wenn man dergleichen Stücke mit Wasser digerirt, so bringt Silberauflösung in diesem ebenfalls ein Opalisiren hervor.

Von Salzsäure wird das Mineral nicht merklich angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure aber bei anhaltendem Kochen zer setzt, wie einaxiger Glimmer. Nach Breithaupt, der es zu seinen Astriten rechnet, wäre es auch optisch einaxig, was ich nicht untersuchen konnte.

Ich konnte zur Analyse nur eine kleine Quantität verwenden und wählte möglichst frische Fragmente. Der Gang der Analyse war folgender:

Die Probe wurde mit kaustischem Kali aufgeschlossen, die salzsaure Auflösung wie gewöhnlich eingedampft und die Kieselerde geschieden. Thonerde und Eisenoxyd wurden dann durch kohlen sauren Baryt gefällt, aus der verdünnten und mit Salzsäure

angesäuerten Flüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure, weiter der Kalk durch Ammoniak und klee-saures Ammoniak und dann die Talkerde durch phosphorsaures Natron. Thonerde und Eisen-oxyd wurden in Schwefelsäure aufgelöst und wie gewöhnlich geschieden.

Eine besondere Probe wurde mit Schwefelsäure zerlegt und damit ein geringer Kaligehalt gefunden. Es konnte keine Reaction auf Flusssäure bemerkt werden. Eine kleine Menge wurde zur Bestimmung des Wassers ausgeglüht und die qualitative Analyse zeigte, dass das Mineral auch eine Spur von Kupferoxyd enthalte.

Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	20,00	10,40	
Thonerde	43,22	20,23	} 21,31
Eisenoxyd	3,60	1,08	
Talkerde	25,01	9,70	
Kalkerde	4,00	1,14	} 10,94 + 1 (wenn $3 \ddot{H} = 1 \ddot{M}g$) = 11,94
Kali	0,57	0,10	
Wasser	3,60	3,19	
	<u>100,00.</u>		

Spur von Mangan- und Kupferoxyd und von Chlor.

Wenn man mit Scheerer annimmt, dass $3 \ddot{H}$ für 1 $\ddot{M}g$ vicarirend eintreten können, so stehen die Sauerstoffmengen der Kieselerde und der Basen \ddot{R} und \ddot{R} in folgendem Verhältnisse:

$$\ddot{S}i \quad ,, \quad \ddot{R} \quad ,, \quad \ddot{R}$$

$$6 : 12 : 7$$

und es ergibt sich ganz einfach die Formel $\ddot{M}g_3 \ddot{S}i_2 + 4 \ddot{M}g \ddot{A}l$, wobei ein Theil von $\ddot{M}g$ durch $\ddot{C}a$ und ($3 \ddot{H}$) und ein Theil von $\ddot{A}l$ durch $\ddot{F}e$ vertreten wird. Das angenommene Aluminat dürfte noch besonders durch den mitvorkommenden Pleonast gerechtfertigt sein, während das Silicat dem ebenfalls in Begleitung sich findenden Augit entspricht.

Dieses Mineral ist daher als ein Verbindungsglied der Silicate und Aluminat anzusehen, wie Aehnliches vom Holmit (Chrysophan, Clintonit) gilt und vom Xanthophyllit, Seybertit u. a.

3) Ueber die Bestimmung des Arsens mittelst Kupfer.

Reinsch hat die Fuchs'sche Kupferprobe in der Art zur Bestimmung des Arsens vorgeschlagen und angewendet, dass er die salzsaure, arsenikhaltige Auflösung mit Kupfer kocht, dann

letzteres wägt und weiter aus dem Verlust den Arsenikgehalt berechnet.

Ich habe darüber einige Versuche angestellt, mich aber bald überzeugt, dass das Wägen des Kupfers kein genaues Resultat geben kann, theils weil sich mit dem gefällten Arsenik Kupfertheile ablösen, theils weil sich auch Arsenik mit dem Kupfer zu verbinden scheint. Es schien mir daher zweckmässiger, das aufgelöste Kupfer zu bestimmen und daraus den Gehalt an Arsenik zu berechnen. Dazu ist nothwendig, dass die Oxydationsstufe des Arseniks in der Auflösung bekannt sei, oder vielmehr, dass man eine bestimmte dergleichen herstelle, und es wird dafür am besten das Arsenik zu Arseniksäure oxydirt. Die Auflösung darf keine Salpetersäure und kein salpetersaures Salz enthalten. Man kann auf diese Weise den Niederschlag, welchen man in sauren Arsenikaufösungen mit Schwefelwasserstoff erhält, auf den Arsenikgehalt untersuchen, ohne ihn vorher wägen zu müssen. Man oxydirt das Schwefelarsenik in einem geräumigen Glaskolben mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, dampft bis zur Trockne ab, behandelt die krystallinische Masse mit Schwefelsäure, um die Salpetersäure sicher auszutreiben, sättigt dann mit Kali und fügt nun concentrirte Salzsäure in Ueberschuss zu, worauf man eine hinreichende Menge Kupfer (am besten in dünnen Blechen auf galvanischem Wege dargestellt) einträgt. Das Kochen geschieht im Sandbade und kann für die gewöhnlich angewendeten Proben etwa drei Viertelstunden dauern. Um sich von dem völligen Ausscheiden des Arseniks sicher zu überzeugen, bringt man, wenn man die Operation beendigt glaubt, noch ein blankes Kupferblech in die Flüssigkeit. Es wird das Kupfer sogleich grau beschlagen, wenn noch Arsenik in der Auflösung. Nach dem Ausfällen des Arseniks sondert man die Flüssigkeit ab und wäscht mit Kochsalzauflösung durch Decantiren aus, welches Auswaschen schnell geschieht, da sich der metallische Niederschlag sehr leicht zu Boden senkt. Die Flüssigkeit wird nun zu einem schicklichen Volumen eingedampft, mit chlorsaurem Kali oxydirt und dann im Kolben mit einer gewogenen Menge Kupfer gekocht. Der Verlust giebt an, wie viel Kupfer auf Kosten des Sauerstoffs des Arseniks oxydirt worden, und die weitere Berechnung ist einfach. Statt den Kupfergehalt durch Kochen mit Kupfer zu bestimmen, ist auch die Methode

von Levol zu empfehlen, wobei man die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, gewogene Kupferstreifen dazu bringt und in einem hermetisch verschlossenen Gefässe sich überlässt, bis die blaue Flüssigkeit farblos geworden.

Diese letztere Methode hat daran einen Vortheil, dass man den Punct der Desoxydation an dem Verschwinden der Farbe erkennt; man muss übrigens eine grosse Menge Kupfer von hinreichender Oberfläche zusetzen, sonst dauert die Entfärbung sehr lange. Ich habe dabei öfters Kupferchlorür in schönen Rhombendodekaedern erhalten, welches sich auf die Kupferstreifen absetzte.

4) Ueber die Bildung eines Molybdän-Sesquioxyds.

Es sind drei Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff bekannt oder angenommen, das Oxydul Mo , das Oxyd Mo und die Molybdänsäure Mö .

Die Eigenschaft des Kupfers, in Salzsäure nur aufgelöst zu werden, wenn eine desoxydirbare Substanz darin enthalten, ist bekanntlich von Fuchs zur Eisenanalyse benutzt und dabei auch angedeutet worden, dass dieselbe Methode zur Bestimmung mehrerer anderer Metalle, Gold, Silber, Molybdän, Wolfram etc. dienen könne. Dieses lässt sich im Allgemeinen auch vermuthen, der nachstehende Versuch zeigt aber, dass ohne eine genauere Untersuchung der Vorgänge mancherlei Fehler gemacht werden könnten. Da Fuchs keinen Versuch zur Bestimmung des Molybdäns angestellt hat, so schien mir ein solcher nicht unwichtig.

Ich löste 30 Gran von sehr reinem molybdänsaurem Bleioxyd (Gelbbleierz) in einer gehörigen Menge von concentrirter Salzsäure auf und kochte die Auflösung in einem Kolben mit Zusatz von 69,6 Gran galvanischem Kupfer (in Blechen). Die Flüssigkeit wurde anfangs licht grün, dann smaragdgrün, rothbraun und endlich blutroth. Es wurde eine halbe Stunde im Sandbade gekocht. Es waren 15,2 Gran Kupfer aufgelöst worden. 15,2 Kupfer, zu Cu oxydirt, nehmen 1,92 Sauerstoff auf. Angenommen, die Molybdänsäure sei Mö , so wird ihr durch das Kupfer ein Mischungsgew. Sauerstoff entzogen, weil man das aufgelöst bleibende Molybdänoxyd für Mö hält. Es ist also, um mit

dieser Kupferprobe den Gehalt an Molybdänsäure zu finden, für die weitere Berechnung obiger Sauerstoff dreimal zu nehmen, nämlich $1,92 \times 3 = 5,76 =$ dem Sauerstoffgehalt der Molybdänsäure. Daraus ist der Gehalt der Molybdänsäure selbst leicht zu berechnen, da diese Säure bekanntlich 33,39 p. C. Sauerstoff enthält. Es würden also für den angestellten Versuch die 5,76 Sauerstoff einer Menge von 17,25 Molybdänsäure entsprechen.

Man kennt aber die Zusammensetzung des Gelbbleierzes recht gut und weiss, daß es in 100 Theilen 39,19 Molybdänsäure und 60,81 Bleioxyd enthält. Hiernach müssten 30 Theile 11,75 Molybdänsäure enthalten, während der Versuch mit Kupfer 17,25 angiebt. Eine so bedeutende Differenz könnte sich nicht herausstellen, wenn die Voraussetzungen der Berechnung richtig wären. Das aufgelöst bleibende Molybdänoxyd muss also anders zusammengesetzt sein als Mo. Wenn man die an das Kupfer abgegebene Sauerstoffmenge 1,92 verdoppelt, statt sie dreifach zu nehmen, so erhält man 11,5 Molybdänsäure für 30 Theile. Gelbbleierz, wie es den bekannten Analysen entspricht, woraus hervorgeht, dass beim Kochen einer salzsauren Auflösung von Molybdänsäure mit Kupfer kein Molybdänoxyd Mo aufgelöst bleiben kann, sondern ein Molybdän-Sesquioxyd $\frac{3}{2}$ Mo. Es kann also die bisherige Annahme, dass bei diesem Vorgange $\frac{3}{2}$ Mo gebildet werde, nicht richtig sein. Ob aber neben dem auf dem beschriebenen Wege gefundenen Sesquioxyd auch das Oxyd Mo überhaupt existire, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben. Wahrscheinlich ist es nicht. Das Wolframoxyd wird auf ähnliche Weise sein Sesquioxyd haben oder vielleicht als solches betrachtet werden müssen.

Zur Probe des beschriebenen Versuches habe ich einen zweiten angestellt. Es wurden dabei 22 Gran Gelbbleierz mit 78,5 Kupfer gekocht, bis die Flüssigkeit klar weinroth war und sich nicht weiter veränderte. Die Kupferstreifen hatten einen leichten bräunlichen Anflug und es waren 11,4 Kupfer aufgelöst worden. Ich goss die rothe Flüssigkeit in einen andern Kolben und kochte sie neuerdings mit blanken Kupferstreifen, es zeigte sich aber an diesen keine Veränderung mehr. 11,4 Kupfer nehmen 1,44 Sauerstoff auf, um Cu zu werden. Verdoppelt man $1,44 = 2,88$ und berechnet damit die Molybdänsäure, so erhält man 8,62,

welches den bekannten Analysen vollkommen entspricht, denn die Berechnung giebt ebenfalls 8,62. Die Bestimmung der Molybdänsäure mit dieser Kupferprobe kann daher als sehr genau angesehen werden.

Literatur.

Vollständiges Sach- und Namen-Register zum Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von Jacob Berzelius. 1—25. Jahrgang. Tübingen 1847, Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Handbuch der Mineralogie von J. F. L. Hausmann. Zweite gänzlich umgearbeitete Ausgabe, 2ten Theils 1—3te Lief. gr. 8. 4 Thlr. 2 gGr. (Die vierte und letzte Lieferung ist unter der Presse.) Göttingen, bei Vandenhoeck u. Ruprecht.

Anleitung zur Gestein- und Bodenkunde oder das Wichtigste aus der Mineralogie u. Geognosie von X. M. F. Zippe, Professor am stand. techn. Institut in Prag. gr. 8. geh. 4 Thlr. 10 Ngr. Prag, Calve'sche Buchhandlung.

Lehrbuch der Stöchiometrie. Ein Leitfaden zur Kenntniss und Anwendung der Lehre von den bestimmten chemischen Proportionen. Zweite Auflage. Nürnberg, bei L. Schrag. 14 Bogen in gr. 8. 22½ Ngr. oder 1 Fl. 12 Xr.

XXI.

Ueber das Cyan und Paracyan.

Von

Dr. Hugo Delbrück.

I. Bildung des Cyans.

Die Bildung des Cyans aus seinen Elementen bietet in vieler Beziehung ein grosses Interesse dar und hat deshalb eine vielfache Berücksichtigung der Chemiker gefunden. Indem ich von Neuem über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt habe, sei es mir gestattet, ehe ich die Resultate derselben mittheile, die schon bekannten Darstellungsweisen zusammenzustellen und daraus die Gesetze für die Möglichkeit der Bildung abzuleiten.

Wird Ammoniak über glühende Kohlen geleitet, so bildet sich Cyanammonium und Wasserstoff. In Bezug auf die weiteren Untersuchungen über diese Reaction, die zuerst von Kuhlmann angestellt ist, verweise ich auf den Artikel über Bildung des Cyans von Erdmann und Marchand *). Durch Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlen saurem Kali erhält man Cyankalium. Scheele **) hat schon Cyankalium hergestellt, indem er pulverisirte Kohle mit Weinstein mischte und der glühenden Menge Salmiak hinzufügte. Auch wiederholte er den Versuch mit Graphit anstatt der Kohle und erhielt ebenfalls Cyanreactionen. Desfosses und Fownes nahmen eine Cyanbildung wahr, als sie ein Gemenge von kohlen saurem Kali und reiner Holzkohle oder Zuckerkohle in Stickstoffgas glühten.

Wöhler und Liebig und Erdmann und Marchand fanden diese Bildung zweifelhaft, jedoch beobachteten Letztere allerdings Spuren von Cyanbildung auf diese Weise unter gewissen, nicht zu bestimmenden Verhältnissen.

*) Dies. Journal XXVI, 407.

**) Scheele, sämtliche Werke von Hermbstädt, II, 345.

Die namentlich von Clark beobachtete Cyankaliumbildung in den Hohöfen ist, sobald die Heizung durch Steinkohlen erfolgt, leicht zu erklären; bei Coaks- oder Holzkohlenfeuerung glaubt Wöhler eine vorausgehende Ammoniakbildung annehmen zu müssen, durch dessen Einwirkung auf glühende Kohlen dann das Cyan entstehe *).

Diese Versuche zeigen, dass das Cyan sich zu bilden vermag, sobald eines seiner Elemente im Moment seines Freiwerdens mit dem andern in Berührung kommt, bei Gegenwart eines Alkali's. Bei dem Glühen von kohlen-saurem Kali mit Thierkohle, wobei man grosse Quantitäten von Cyankalium erhält, befinden sich zwar scheinbar beide Elemente in freiem Zustand, doch muss man annehmen, dass der Stickstoff hier in einer eigenthümlichen Verbindung sich befindet, da er durch das anhaltendste Glühen nicht entfernt werden kann. Nur der angeführte, in seiner Richtigkeit bezweifelte Versuch von Desfosses scheint die Möglichkeit einer Cyanbildung unmittelbar aus den Elementen zu beweisen, sobald ein Alkali vorhanden ist, mit dem es sich verbinden kann.

Durch die von mir angestellten Versuche wollte ich nur theils die Möglichkeit der Cyanbildung bei Ausschluss aller organischen oder nur aus organischen Verbindungen erhaltenen Stoffe beweisen, theils zu zeigen suchen, dass überall, wo Kohlenstoff oder Stickstoff bei Gegenwart des andern und eines Alkali's frei wird, eine Vereinigung zu Cyan erfolgt.

Durch Glühen eines Gemenges von kohlen-saurem Kali, ge-glühter Zuckerkohle und salpetersaurem Ammoniak erfolgte, wie zu erwarten war, eine reichliche Cyanbildung, und auch bei dem Vertauschen der Zuckerkohle mit Graphit trat dieselbe Reaction ein. Ein weiterer Versuch zeigte, dass keineswegs der Stickstoff sich als Ammoniak oder mit Kohle verbunden vorzufinden braucht, um sich zu Cyan mit Kohlenstoff zu vereinigen. Es wurde durch

*) Uebrigens kann man sich leicht durch die Lassaigne'sche Methode überzeugen, dass selbst die bestausgeglühte Holzkohle noch Spuren von Stickstoff zurückhält. Vergl. dies. Journ. XXXVIII, 197.

Glühen von Kalium in Kohlenoxydgas eine Verbindung beider gebildet und diese in einem Strome von Stickstoffoxydgas geglüht; das Resultat war eine erfolgte Cyankaliumbildung. Statt des Kohlenoxydgases wurde dann Kohlensäure angewandt. Dieselbe wurde mit Ammoniak über Kalium hingeleitet, durch Erhitzen desselben reducirt und dadurch eine sehr reichliche Cyankaliumbildung veranlasst. Auch wenn Kalium mit Stücken von kohlen-saurem Ammoniak zusammengeschmolzen wird, bildet sich Cyan-kalium. Statt des Ammoniaks wurde dann reines Stickstoffgas angewandt und dieses mit Kohlensäure über erhitztes Kalium geleitet; auch hier erfolgte nachher eine deutliche Cyanreaction.

Bei allen diesen Versuchen befindet sich eines der Elemente *in statu nascente*, aber auch dieses scheint nicht einmal ein nothwendiges Erforderniss zu sein. Die Versuche von Desfosses und Fownes sind von mir wiederholt worden; ein Gemenge von Zuckerkohle und kohlen-saurem Kali wurde im Stickstoffgasstrome geglüht und nachher erfolgte eine schwache, aber doch deutliche Cyanreaction. Hierdurch ist der Beweis gegeben, dass Kohlenstoff und Stickstoff sich unmittelbar zu vereinigen vermögen, wenn nur ein Alkali vorhanden ist, mit dem sich das Cyan zu vereinigen vermag, indem die Temperatur, die zur Bildung erforderlich ist, zu hoch zu sein scheint, um freies Cyan unzer-setzt zu dulden.

Diese Versuche beweisen, dass das Cyan als eine durchaus anorganische Verbindung zu betrachten ist, sobald man die Grenze zwischen diesen beiden Theilen der Chemie dahin feststellt, dass die organischen Verbindungen auf keinerlei Weise aus den Elementen künstlich dargestellt werden können. Dadurch bildet es aber eine natürliche Uebergangsstufe der anorganischen zu den organischen Verbindungen, indem ja der Harnstoff, eine Verbindung von deutlich organischem Charakter, aus cyansaurem Ammoniak leicht gebildet werden kann.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich alle Cyanreactionen auf die gewöhnliche Weise durch Zusatz von Eisenoxyduloxyd zur alkalischen Lösung und nachherige Einwirkung von Salzsäure be-

kommen habe, jedoch mit der Vorsicht, bei nicht sogleich sichtbar werdender Färbung nicht sofort auf Abwesenheit einer Cyanverbindung zu schliessen, indem oft bei verdünnten Lösungen erst nach 24 Stunden und noch längerer Zeit ein blauer Niederschlag entstand, aber dann auch bei allen angeführten Versuchen völlig unzweifelhaft und deutlich, wenn auch vorher durchaus keine Färbung zu entdecken war.

II. Ueber das Paracyan.

Das Paracyan ist zuerst von Johnston beschrieben, der den braunen Rückstand, welcher beim Erhitzen des Quecksilbercyanids zurückbleibt, von gleicher Zusammensetzung mit dem Cyan fand.

Das Paracyan ist also eine isomerische Modification des Cyans und bietet als solche ein grosses Interesse dar, da eine Isomerie zwischen einem gasförmigen und einem festen Körper sonst nicht weiter bekannt ist. Indem ich eine nähere Untersuchung des Paracyans anstellte, kam es zuerst darauf an, die Bedingungen seiner Bildung und dann seine Zusammensetzung und sein Verhalten in der Hitze und zu anderen Stoffen zu untersuchen.

Wir wollen zunächst alle bis jetzt bekannten Entstehungsweisen desselben zusammenstellen, um zu sehen, ob wir dadurch einige Aufklärungen erhalten können über die Bedingungen, unter denen es entstehen kann, und über seine eigentliche Constitution.

Wenn Cyanquecksilber erhitzt wird, so bleibt, indem Cyan entweicht, ein brauner Körper zurück. Sobald das angewandte Cyanquecksilber nicht vollkommen trocken ist, bleibt ein Paracyan zurück, das bei der Analyse eine viel grössere Menge Kohlenstoff als das Cyan ergibt, indem ein Theil des Stickstoffs sich mit Wasserstoff zu Ammoniak verbindet. Dieses Paracyan kann nur sehr schwer von Quecksilber frei erhalten werden.

Eine andere Darstellung des Paracyans wird durch Erhitzung von Cyansilber erlangt; dasselbe zersetzt sich in der Weise, dass eine Hälfte des darin enthaltenen Cyans gasförmig entweicht, während die andere in festem Zustande zurückbleibt. Weiter unten werden wir auf die Ansichten Thaulow's über die hierbei stattfindenden Erscheinungen näher eingehen.

Spencer bildete Paracyan durch Einleiten von Chlorgas in eine Cyankaliumlösung. Dabei bildet sich Salmiak in dicken weissen Dämpfen und Chlorstickstoff. Dieses Paracyan ist indessen nicht rein und verhält sich z. B. gegen Säuren ganz anders als das auf obige Weise dargestellte.

Durch Einleiten von Cyangas in Wasser bis zur Sättigung und längerem Stehen dieser Lösung bildet sich ebenfalls Paracyan. Wird Cyan in eine concentrirte Kalilösung geleitet, so fällt augenblicklich Paracyan nieder.

Ferner erhielt ich eine bedeutende Menge Paracyan, als ich durch Digestion einer Cyankaliumlösung mit Schwefelsäure Blausäure bereiten wollte. Die ganze Retorte war nach Beendigung der Reaction damit angefüllt. Bei späteren Versuchen war es mir durchaus nicht möglich, dasselbe Resultat zu erlangen, bis ich die Ursache dieser Bildung in der Einwirkung der Blausäure auf Cyankaliumlösung erkannte. Wird nach Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure zu einer concentrirten Cyankaliumlösung, ehe Wärme angewandt ist, die Operation unterbrochen und das Gemisch einige Zeit der Ruhe überlassen, so veranlasst die in der Retorte gelöste Blausäure Paracyanbildung. Eben so bildet sich sehr leicht Paracyan, wenn Blausäure in eine Cyankaliumlösung geleitet wird.

Bekannt ist die Verwandlung der wasserfreien Blausäure in Paracyan. Ist dieselbe ganz wasserfrei, was leicht zu erlangen ist, wenn man sie hinter dem Chlorcalciumrohr noch durch Schwefelsäure streichen lässt, so erstarrt schon nach kurzer Zeit

die ganze Masse zu Paracyan. Eine verdünntere Lösung, die selbst nach Monaten noch keine Veränderung zeigte, verwandelte sich sehr bald in Paracyan durch Zusatz einer kleinen Menge Cyankaliumlösung.

Aus allen diesen Darstellungsweisen lässt sich das allgemeine Gesetz ableiten, dass der Paracyanbildung immer eine Zersetzung einer Cyanverbindung vorhergeht. Auch bei der Zersetzung einer wässerigen oder alkalischen Cyanlösung hat diess seine Gültigkeit. Das Cyan verbindet sich hier mit den Elementen des Wassers und durchläuft eine Reihe von Zerlegungen, die durch die letzten verschiedenartigen Producte, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak und Harnstoff, angedeutet werden.

Der Bequemlichkeit wegen ist bei allen vorher aufgeführten Zersetzungen der gebildete braune Rückstand *Paracyan* genannt worden; spätere Betrachtungen werden zeigen, dass hier sehr verschiedene Producte erhalten werden, die verschiedene Eigenschaften und verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Wir wollen jetzt die einzelnen Bildungen, die dabei stattfindenden Erscheinungen und die Verschiedenheit der erhaltenen Verbindungen einer nähern Betrachtung unterwerfen. Wie schon oben angeführt ist, kann aus Cyanquecksilber nur ein reines Product erhalten werden, wenn dasselbe absolut trocken erhitzt wird; anderweitig geht eine Zersetzung vor sich durch Bindung der Elemente des Wassers. Die resultirenden Verbindungen scheinen sich zum Theil mit dem Paracyan zu vereinigen, indem dasselbe seine absolute Unlöslichkeit in Wasser verliert. Durch wiederholtes Auswaschen eines solchen Rückstandes kann ein grosser Theil desselben gelöst werden, um so mehr, je feuchter das angewandte Cyanquecksilber war, und es bleibt ein Paracyan zurück, das bei der Analyse einen grossen Ueberschuss von Kohlenstoff zeigt.

Das Cyansilber zerlegt sich auf ähnliche Weise, es entweicht gerade die Hälfte des, darin enthaltenen Cyans, während die andere zurückbleibt. Der Rückstand ist eine sehr harte und spröde silbergraue Masse. Thaulow behauptet, das entweichende Gas

sei eine dritte Modification des Cyans und der Rückstand sei Paracyansilber. Er stützt seine Vermuthung auf folgende Wahrnehmungen: Das entweichende Gas, welches er *Carbazotgas* nennt, soll einen andern Geruch und eine andere Flamme bei dem Verbrennen haben, bei 4° Kälte zu einer Flüssigkeit condensirt werden, mit Silberlösung einen weissgrauen Niederschlag geben und von Eisenoxydulsalz nicht als Berlinerblau gefällt werden. Mir war es nicht möglich, auch nur einen dieser angeführten Unterschiede bestätigt zu finden; das erhaltene Gas war bei 15° Kälte noch nicht verflüssigt, der Niederschlag aus einer kalinischen Lösung mit Eisensalzen erfolgte wie bei dem gewöhnlichen Cyan und in Farbe der Flamme und Geruch vermochte ich eben so wenig einen Unterschied wahrzunehmen. Die Gleichheit des specifischen Gewichts beider Gase macht es ohnehin höchst unwahrscheinlich, dass wir es hier mit zwei verschiedenen Modificationen zu thun haben. Ausserdem zeigte auch noch ein angestellter Versuch, dass beide Gase unter einem Druck mehrerer Atmosphären auf gleiche Weise vom Mariotte'schen Gesetze abwichen, indem sie in zwei nebeneinanderstehenden gleichen Röhren ganz gleich comprimirt wurden und bei etwa 6 Atmosphären Druck tropfbar flüssig wurden.

Die andere Behauptung Thaulow's, dass nach erfolgter Gasentwicklung Paracyansilber zurückbleibt, scheint mir ebenfalls unwahrscheinlich. Dasselbe erhielte die Formel $2 \text{Ag} + \text{C}_2\text{N}$, oder, wie Thaulow will, $\text{Ag} + \text{CN}^\vee$ *), wonach also 1 Aequivalent Paracyan $\frac{1}{2}$ Aeq. Stickstoff enthalten müsste, was durchaus nicht zugegeben werden kann. Wird das Paracyansilber mit Salpetersäure übergossen, so verschwindet augenblicklich die silbergraue Farbe, es verwandelt sich in eine braune, leicht zerreibliche Masse, die noch viel Silber enthält. Die letzten Spuren desselben sind durch keine Digestion mit Salpetersäure, sondern nur durch Amalgamation mit Quecksilber oder Lösung des Paracyans in Schwefelsäure und Fällung mit Wasser zu entfernen. Es ist nun nicht unwahrscheinlich, dass die ersten Mengen Silber,

*) N^\vee bezeichnet hier ein Volumenatom, ein Atom Stickstoff, das gleich $\frac{1}{2}$ Aequivalent Stickstoff ist.

die sogleich von verdünnter Säure gelöst werden, nur mechanisch beigemengtes metallisches Silber sind, wie schon die Farbe und Härte des Rückstandes andeutet. Ob das nachher zurückbleibende Silber eine constante Verbindung mit dem Paracyan bildet, ist schwer zu entscheiden, da selbst kalt angewandte Säure nach und nach immer noch etwas Silber auflöst, indem die Verbindung zerstört zu werden scheint, und selbst durch Monate lange Digestion damit konnte kein Product erhalten werden, auf das nicht die Säure, wenn auch nur in geringem Maasse, eingewirkt hätte.

Liebig*) hat eine andere Ansicht über die Constitution dieses Rückstandes, die ebenfalls nicht richtig zu sein scheint. Nach ihm ist das Paracyansilber ein Gemenge von 1 Aeq. Mellonsilber und 2 Atomen Kohle. Er hatte die Silberverbindung zwei Mal mit Salpetersäure ausgekocht und dann noch 43,3 p. C. metallisches Silber darin gefunden, wonach auf 3 Aeq. Cyan 1 Aeq. Silber kommt, was dasselbe Verhältniss giebt, wie 1 Aeq. Mellonsilber und 2 At. Kohle. Hier ist nun zuerst in Erwägung zu ziehen, dass die gefundene Menge Silber durchaus eine zufällige ist, indem durch jedesmaliges Kochen mit Salpetersäure eine neue Menge Silber ausgezogen wird, ohne dass ein Zeitpunkt wahrgenommen werden könnte, in dem die Einwirkung der Säure eine auffallend verminderte wäre. Um nun zu untersuchen, ob hier wirklich ein Gemenge von Kohlen Silber und Mellon oder Mellonsilber und Kohle sei, erhitzte Liebig dasselbe und untersuchte die entwickelten Gasarten, die aus Cyangas und Stickgas bestehen mussten, indem Kohlen Silber zurückblieb, sobald seine Vermuthung richtig war. Ersteres fand er in der That bestätigt, aber er fand in verschiedenen Röhren, in denen er das entwickelte Gasgemenge auffing, ein Verhältniss von Stickgas und Cyangas von 1 : 8, 1 : 5, 1 : 4, 1 : 8, während Mellon das Verhältniss von 1 : 3 hätte ergeben müssen.

Um die aufgestellte Ansicht zu prüfen, habe ich verschiedene Versuche angestellt. Zuerst wurde eine Quantität des Thaulow-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 357.

schen Paracyansilbers, das also bereits durch Glühen des Cyansilbers die Hälfte seines Cyans verloren hatte, in einer luftleer gepumpten Röhre einer heftigen Glühhitze ausgesetzt und die entwickelten Gasarten untersucht.

In vier verschiedenen Röhren ergab sich das Verhältniss des Stickgases zum Cyangas wie 1 : 1,5, 1 : 2,4, 1 : 0,86, 1 : 0,9. Zunächst folgt hieraus, dass durchaus keine einfachen Verhältnisse gefunden werden konnten und dass gegen Ende der Stickstoffgehalt bedeutend zunahm. Werden die erhaltenen Volumina zusammengerechnet, so ergibt sich das Verhältniss von 1 : 1,66. Von den Liebig'schen Resultaten weichen diese Zahlen sehr bedeutend ab; vielleicht wandte derselbe ein schon mit Salpetersäure behandeltes Paracyansilber an, diess lässt sich aus den betreffenden Worten nicht genau ersehen. In diesem Falle würde sich die grössere Menge Cyangas, die er erhielt, nach der Ansicht, die ich nachher über diese Zersetzung aufstellen werde, leicht erklären.

Ein anderer Versuch wurde quantitativ angestellt, theils um die Menge des entwickelten Gases überhaupt, theils um die Zusammensetzung des zurückbleibenden Kohlensilbers zu ermitteln. 1,501 Grm. Cyansilber wurden angewandt und einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, wodurch zugleich das entstandene Paracyansilber zersetzt wurde; diese gaben 105,3 Cb.C. Gas, die also zum Theil aus Cyangas, zum Theil aus Stickgas bestanden. Ausser dem Silber, das in seinem Aussehen vollkommen geschmolzenem metallischem Silber glich, aber beim Kochen mit Salpetersäure Kohle ausschied, waren noch 0,065 Grm. zurückgeblieben, während 0,229 Grm. gasförmig entwichen waren, was sich durch den Gewichtsverlust der Retorte ergab. Diess giebt zusammen den ganzen Cyangehalt des angewandten Cyansilbers. Durch Berechnung des gefundenen Gasvolumens wurden 0,235 Grm. gefunden.

Dieser kohlenstoffhaltige Rückstand wurde nun einer Analyse unterworfen und dadurch das relative Verhältniss von Stickgas zu Kohlensäure wie 1 : 3,5 ermittelt. Darnach berechnet sich in vorstehender Analyse der Rückstand als zusammengesetzt aus

0,039 Grm. C und 0,026 Grm. N und es folgt, dass sich 0,023 Grm. N in unverbundenem Zustande entwickelt haben. Diess giebt auf die nur aus dem Thaulow'schen Paracyansilber entwickelte Gasmenge ein Verhältniss von Stickgas zu Cyangas wie 1 : 1.

Die ganze Menge des im Rückstande gebliebenen Kohlenstoffs giebt auf 1 Aeq. Silber nur etwas über ein halbes Aeq. C. Ausserdem ist zu bemerken, dass durch noch anhaltenderes und stärkeres Erhitzen ohne Zweifel noch ein Theil des im Rückstande gebliebenen C in Verbindung mit N als Cy und ein Theil des N als freies Stickgas sich entwickelt haben würde.

Die Untersuchungen ergeben also als Resultat, dass die geringe Menge Kohlenstoff, die mit Silber verbunden zurückbleibt, und die sehr veränderliche Quantität desselben, die es durchaus nicht erlaubt, bei verschiedenen Versuchen ein constantes Verhältniss aufzufinden, es im höchsten Grade unwahrscheinlich macht, dass hier von vorn herein eine Quantität Kohlenstoff im freien Zustande oder mit Silber verbunden sich vorfinde.

Nach Liebig besteht die Verbindung aus Mellonsilber und 2 At. Kohlenstoff; diese letzteren mussten also jedenfalls zurückbleiben, während sich das Mellon in Stickgas und Cyangas zerlegt. Die Entwicklung dieses Gasmengens ist die einzige Thatsache, die Liebig für seine Vermuthung in Anspruch nehmen kann; aber auch diese erfolgt nicht in dem nothwendigen Verhältniss, das, wenn Mellon zersetzt wurde, eintreten müsste.

Die Bildung des Kohlensilbers und die davon abhängende Stickgasentwicklung ist auch ohne diese Hypothese erklärlich, indem metallisches Silber in der Glühhitze selbst Cyangas zu zerlegen scheint, indem sich Kohlensilber bildet und um so mehr also aus dem Paracyan Kohle zurückhalten wird.

Ein directer Versuch hat mich ausserdem noch von der Abwesenheit des Mellons in dieser Verbindung überzeugt, denn in-

dem dieselbe mit Schwefelcyankalium zusammengeschmolzen wurde, entstand kein Mellonkalium.

Eine noch weitere Ausdehnung dieser Annahme des Mellons in jedem Paracyan, wonach dasselbe nur ein Kohlenstoffmellon sein sollte, ist von vorn herein zurückzuweisen. Liebig beruft sich dabei auf eine Beobachtung Brown's, wonach durch Glühen des Paracyans Stickstoff entweicht und Kohle zurückbleibt. Diess geschieht indessen nur bei feuchtem oder aus feuchten Präparaten dargestelltem Paracyan. Wie wir unten sehen werden, verwandelt sich Paracyan, das aus trockenem Cyanquecksilber dargestellt ist, durch Glühen wieder vollständig in Cyan um, ohne irgend einen Rückstand von Kohle zu hinterlassen.

Das durch Chlorgas und Cyankalium erhaltene Paracyan ist durchaus kein reines Product und verhält sich ganz anders als die vorigen Verbindungen. Es ist zum Theil mit brauner Farbe in Wasser löslich und, wenn es ganz damit erschöpft ist, bleibt eine Verbindung zurück, die durch Kochen mit Salpetersäure zum grössten Theile löslich ist. Durch Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelber Niederschlag, durch salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak entstehen ebenfalls Niederschläge; es scheint die Verbindung zu entstehen, die Johnston durch Digestion des Blausäureabsatzes mit Salpetersäure erhielt und als Paracyansäure von der Formel $C_8 N_4 O$ beschrieben hat.

Weiter unten werden wir darauf noch näher eingehen. Die theilweise Löslichkeit in Wasser theilt dieses Paracyan mit dem aus feuchtem Cyanquecksilber dargestellten. Auch dieses letztere giebt einen hellbraunen Wasserauszug, und wenn bei dem Abdampfen des Cyanquecksilbers aus einer Wasserlösung eine zu starke Hitze angewandt wird, so dass die Paracyanbildung beginnt, so sind die Krystalle durchaus nicht rein zu erhalten, indem das Paracyan immer wieder mit gelöst wird und das Cyanquecksilber braun färbt. Es scheint sich hier eine Verbindung zu bilden, in die durch Wasserzersetzung Wasserstoff und vielleicht auch Sauerstoff mit eingeht, so dass eine ähnliche Zusammensetzung wie die des Blausäureabsatzes entsteht. Wird dieses Paracyan mit Wasser erschöpft, so bleibt eine Verbindung zurück, die das Doppelte und mehr Kohlenstoff enthält als das Cyan.

Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Cyankaliumlösung scheint ein ähnliches Paracyan erhalten zu werden, als das vorher beschriebene; die Analyse ergab ungefähr das Verhältniss von 1 Stickstoff zu 4 Kohlenstoff. Wahrscheinlich ist es ein Gemenge verschiedener Verbindungen, denn es konnte durch die Analyse niemals ein constantes oder einfaches Verhältniss ermittelt werden. Es deutet darauf auch die theilweise Löslichkeit in Säuren und in Wasser hin, die immer einen Rückstand hinterlassen, der nicht mehr angegriffen wird und reich an Kohlenstoff ist.

Johnston giebt an, dass der Blausäureabsatz nach dem Erhitzen Paracyan hinterlasse unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure. Ich habe nicht ein gleiches Resultat erhalten können.

Als ich denselben getrocknet in einer Glasröhre nur schwach erhitzte, entwickelte sich eine bedeutende Menge Blausäure und Cyanammonium, und ein grosser Theil der angewandten Quantität verflüchtigte sich auf diese Weise. Der Rückstand war wiederum kohlenstoffreicher als das Paracyan.

Wir ersehen daher aus der hier angestellten Vergleichung der verschiedenen erhaltenen Producte, dass wir es mit sehr verschiedenen Stoffen hier zu thun haben. Nur trocknes Cyanquecksilber und Cyansilber scheinen ein reines Paracyan zu liefern, durch alle übrigen Methoden erhält man Verbindungen von schwankender Zusammensetzung, die jedoch alle in gewissen Eigenschaften übereinstimmen. Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, vollständige Elementaranalysen derselben in verschiedenen Stadien ihrer Bildung und Zersetzung auszuführen, um vielleicht eine Gesetzmässigkeit darin aufzufinden.

Wir kommen nun zur Betrachtung der Veränderungen, die das Paracyan durch Einwirkung von Säuren, Hitze und verschiedenen Gasarten in der Hitze erleidet.

Die Salpetersäure verändert das reine Paracyan, das aus Cyanquecksilber oder Cyansilber dargestellt ist, in keiner Weise; alle übrigen paracyanähnlichen Verbindungen werden dadurch zum

Theil gelöst und durch Wasser zum Theil als gelber Niederschlag wieder abgeschieden. Vollständigere Fällungen werden durch Silberoxyd- und Bleioxydsalze erhalten. Ich habe zur Untersuchung dieser Einwirkung namentlich dasjenige Paracyan angewandt, das durch Cyankalium und Blausäure erhalten war.

Wird der durch Silberoxyd erhaltene Niederschlag abfiltrirt, so fällt durch Ammoniak ein dicker brauner Niederschlag, der ebenfalls noch silberhaltig ist.

Ammoniak fällt auch ohne vorherigen Zusatz des salpetersauren Silberoxydes die ganze Menge der in der Lösung enthaltenen Verbindung als dicken, braunen, flockigen Niederschlag. Wird zu der Lösung ein wenig Ammoniak gesetzt, so dass noch keine Fällung erfolgt, so erhält man nach Zusatz von essigsauerm Bleioxyd sogleich einen dicken, weissen Niederschlag. Kupfersalze geben einen hellgrünen und Mangansalze nach Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium einen hellbraunen Niederschlag.

Wir haben es hier also mit einer Verbindung zu thun, die sich mit Basen zu verbinden vermag. — Johnston giebt dem Silbersalze die Formel $\text{AgO C}_8 \text{N}_4 \text{O}$, wonach sich 52,2 p. C. Ag O in der Verbindung befinden. Ich habe nur so kleine Quantitäten dieses Salzes erhalten können, dass nur eine Silberbestimmung möglich war. Das durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd ohne Ammoniak erhaltene Salz enthielt 31,976 p. C. Ag O *). Das durch Silberoxyd und Ammoniak gefällte Salz, jedoch vor dem Eintreten der Alkalität, enthielt 19,347 p. C. Ag O **). Das aus dem Filtrat des ersten Salzes mit Ammoniak ausgefällte Salz enthielt nur noch 3,069 p. C. Ag O ***). Diess lässt schliessen, dass wir es hier mit Gemengen zu thun haben, denn eine Elementaranalyse eines durch blossen Zusatz von Ammoniak erhaltenen Niederschlags führte ebenfalls zu keiner wahrscheinlichen Formel und musste für ein Gemenge verschiedener Verbindungen

*) Angewandt waren 0,172 Grm. des Salzes, diese gaben 0,068 Ag Cl = 0,059 Ag O = 31,976 p. C. Ag O.

***) Angewandt waren 0,460 Grm. des Salzes, diese gaben 0,11 Ag Cl = 0,089 Ag O = 19,347 p. C. Ag O.

****) Angewandt waren 0,4235 Grm. des Salzes, diese gaben 0,016 Ag Cl = 0,013 Ag O = 3,069 p. C. Ag O.

gehalten werden. Wird das Silbersalz geglüht, so bleibt ein in Salpetersäure unlöslicher brauner Rückstand.

Liebig sagt in Bezug auf diese Säure, dass ihre Entstehung aus der braunen Substanz in der Formel, wie sie Johnston angiebt, nicht erklärt sei. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag enthielt gegen 3,6 p. C. H, so dass dieses mit in die Verbindung eingegangen zu sein scheint. Es dürfte wohl nicht eher etwas über die Entstehung dieser Säure festzusetzen sein, bis die Verbindungen, aus denen sie entsteht, gehörig erkannt sind. Auffallend wäre es immer, wenn Johnston's Formel richtig wäre, dass aus dem eigentlichen Paracyan diese Verbindung nicht darzustellen ist. Es sei hier noch schliesslich erwähnt, dass, wenn reines, aus Cyansilber erhaltenes Paracyan mit Salpetersäure zur Trockne eingedampft und etwas erhitzt wird, dasselbe eine hellgelbe Farbe annimmt und nun in Salpetersäure löslich und durch Wasser daraus, ähnlich wie die vorigen Niederschläge, fällbar ist.

Durch die Hitze erleidet das Paracyan wesentliche Veränderungen. Wird Cyanquecksilber in einer Retorte erhitzt, so bleibt eine sehr grosse Menge Paracyan in Form einer dichten, zusammenhängenden braunen Masse zurück. Um zu untersuchen, wie sich die Gewichtsmenge des entwickelten Gases zu der des zurückbleibenden Paracyans verhalte, und ob vielleicht ein ähnliches Verhältniss wie bei dem Cyansilber stattfinde, wurde folgender Versuch angestellt: Es wurden 4,463 Grm. trocknes Cyanquecksilber in einer vorn ausgezogenen Röhre erhitzt und das Gas durch eine doppelt gebogene Röhre in einem Maasscylinder aufgefangen. Die Gasentwicklung ging im Ganzen ungestört und ohne Unterbrechung fort, es war nicht ein ähnlicher Abschnitt wie bei der Zersetzung des Cyansilbers zu bemerken. Zuletzt wurde die Temperatur bedeutend gesteigert und auf diese Weise wurden nach vorgenommener Reduction auf 0° und 28' Barometerstand 368 Cb.C. Cyangas erhalten. Diese wiegen 0,869 Grm., in der angewandten Menge Cyanquecksilber sind aber im Ganzen 0,958 Grm. Cyan enthalten, so dass 0,089 Grm. Paracyan zurückblieben; diess ist ungefähr nur der eilfte Theil der ursprünglichen Menge. Das erhaltene Paracyan war eine sehr leichte, va-

luminöse, locker zusammenhängende Masse. Dieselbe wurde nun in einem trockenen Kohlensäurestrome einer starken Glühhitze ausgesetzt und über Natronlauge das sich entwickelnde Gasgemenge aufgefangen. Die ganze Menge verflüchtigte sich und verwandelte sich in Cyan, auf das die Natronlauge stark reagirte.

Auch mit anderen Arten des Paracyans wurde dieser Versuch angestellt, z. B. mit dem aus der Blausäure gebildeten, nachdem vorher durch schwache Erhitzung alle sich entwickelnde Blausäure und Ammoniak ausgetrieben waren. Auch hier bildete sich wiederum Cyan, aber es trat nicht eine vollständige Verflüchtigung ein, sondern es blieb ein kleiner Rückstand, der nach der Analyse reine Kohle war. Das Resultat wurde nicht geändert, als statt der Kohlensäure ein Stickstoffstrom angewandt wurde. Als ein aus nicht ganz trockenem Cyanquecksilber gewonnenes Paracyan in Kohlensäure geglüht wurde, blieb ebenfalls Kohle zurück, die indessen bei längerem Glühen auch verschwand, indem sich Kohlenoxydgas bildete. Wir sehen also, dass eine jede paracyanähnliche Verbindung durch Anwendung von Hitze in einem indifferenten Gasstrome wieder in Cyangas umgewandelt werden kann.

Im Wasserstoffgasstrome geglüht, erleidet das Paracyan schon bei niedriger Temperatur eine Zersetzung; seine Elemente verbinden sich mit demselben zu Blausäure und Ammoniak. $2 C_2 N + 4 H$ müssen geben $C_2 NH + NH_3 + 2 C$. In der That besteht der Rückstand aus reiner Kohle. Diese Zersetzung erleidet jede der erwähnten Arten des Paracyans in gleicher Weise, nur dass bei dem unreinern, kohlenstoffreichern Paracyan mehr Kohle zurückbleibt. Man kann diese Erscheinung als ein Reagens auf Paracyan anwenden, da dieser Körper vielleicht verbreiteter ist, als man bis jetzt vermuthet. Bekanntlich kann Thierkohle und Holzkohle oder überhaupt jede Kohle organischen Ursprungs, die stickstoffhaltig ist, durch kein Glühen von einer letzten Spur eines Stickstoffgehaltes befreit werden, es liegt daher die Vermuthung nahe, dass derselbe vielleicht mit der Kohle in einer paracyanähnlichen Verbindung sich darin befinde. Um diess zu untersuchen, wurde Thierkohle in einer Röhre stark erhitzt; es entwickelten sich noch grosse Quantitäten Gas, die auf eine Spur

von Cyan reagirten. Als die Entwicklung aufhörte, wurde ein Strom von Wasserstoffgas etablirt und das Glühen fortgesetzt; das durch Natronlauge streichende Gas reagirte ebenfalls nur auf eine Spur von Cyan, so dass es wahrscheinlich ist, dass diese Reaction noch der früher nachgewiesenen Quelle der Cyanentwicklung zuzuschreiben sei. Es bleibt indessen zu untersuchen übrig, ob etwa durch Glühen im Wasserstoffstrome aus einer stickstoffhaltigen organischen Kohle auch die letzten Mengen Stickstoff entfernt werden können.

Eine interessante Reaction übt das Chlor in der Hitze auf Paracyan aus. Leitet man trocknes Chlorgas über erhitztes Paracyan, so bilden sich sogleich weisse Dämpfe in grosser Menge, die einen erstickenden Geruch haben.

In einer erkälteten Vorlage setzte sich ein weisser Körper fest, der zuletzt die ganze Röhre in ihren kälteren Theilen erfüllte. Derselbe war völlig geruchlos, unveränderlich an der Luft, unverändert sublimirbar, in heissem Wasser löslich, ohne dabei auf Cyan zu reagiren. Als derselbe jedoch mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen wurde, trat diese Reaction deutlich hervor, und eben so reagirte Silberoxydsalz auf Chlor. Diess sind weder die Eigenschaften der bis jetzt bekannten gasförmigen, noch die der festen Chlorcyan-Verbindung. Leider konnte diese Verbindung in grösserer Menge, so dass eine Untersuchung möglich gewesen wäre, nicht wieder erhalten werden. Spätere Versuche mit dem aus Cyankalium und Blausäure bereiteten Paracyan und dem aus Cyansilber erhaltenen zeigten zwar auch diese weissen Dämpfe in grosser Menge, aber zur Bildung des geruchlosen weissen Sublimats in hinreichender Quantität kam es nicht wieder. Nach vollendeter Reaction hatte der ganze Apparat den mäuseähnlichen Geruch des festen Chlorcyans, während das entweichende Gas einen sehr stechenden Geruch hatte, der auf Bildung der gasförmigen Chlorcyanverbindung schliessen liess. Es ist mir bisher wegen der geringen Mengen reinen Paracyans, die mir zu Gebote standen, nicht möglich gewesen, diese Erscheinungen weiter zu verfolgen; das aber hat sich ergeben, dass das Chlor mit jeder der erwähnten paracyanartigen Verbindungen sich zu verbinden vermag und die feste Modification des Chlorcyans liefert.

Ob sich zugleich dabei die gasförmige Verbindung bildet, oder vielleicht eine ganz neue Verbindung, ist augenblicklich noch nicht zu entscheiden.

Schwefel bleibt ganz ohne Einwirkung auf das Paracyan, mag er damit zusammengeschmolzen werden, oder mögen die Dämpfe, während es erhitzt ist, darüber hinweggehen.

Wenn wir die beschriebenen Reactionen noch einmal zusammenfassen, so tritt uns eine Uebereinstimmung im Verhalten aller erwähnten paracyanartigen Verbindungen unzweifelhaft entgegen. Alle bilden bei starker Erhitzung in einem Gasstrome wieder Cyan, nur mit dem Unterschiede, dass einige sich ganz verflüchtigen, andere Kohle zurücklassen; alle bilden, mit Wasserstoffgas geglüht, Blausäure und Ammoniak und mit Chlor Chlorcyan. Es kann also bezweifelt werden, dass alle die reine Verbindung des Paracyans enthalten, wenn sie auch vielleicht zum Theil durch Zersetzungen derselben verunreinigt sind.

Schliesslich sei es mir noch erlaubt, eine neue, mir vom Herrn Professor Marchand vorgeschlagene Methode der relativen Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmung zu beschreiben, die ich bei den vielen derartigen Analysen, welche die vorstehende Arbeit erforderte, mit Vortheil angewandt habe und die viel schärfere Resultate liefert, als einige der bisher angewandten. Sie beruht darauf, den angewandten Apparat auf vollständigere Weise als durch die Luftpumpe völlig luftleer zu machen, um so der Schwierigkeit überhoben zu sein, durch die entwickelten Gasarten selbst die Luft auszutreiben. Ich wandte dazu eine gewöhnliche Verbrennungsröhre an, die vor der Glasbläserlampe an der einen Seite in eine dünne Röhre ausgezogen wird; darauf wird nach vorgelegtem Asbestpfropfen die mit Kupferoxyd gemischte Substanz, von der eine Quantität von etwa 20 Milligrammen meistens völlig hinreicht, eingeschüttet, vor diese wieder Asbest gelegt, dann entweder ein leerer Raum gelassen und vor diesen eine Schicht ausgeglühtes Kupferoxyd gelegt, oder diese Schicht

um so viel mehr verlängert. Jedenfalls muss die Stelle, wo die Mischung beginnt, genau markirt sein. Vorn liegt, wie gewöhnlich, eine Schicht reducirtes Kupfer. Nun wird das vordere Ende der Röhre wiederum ausgezogen und in einen rechten Winkel herabgebogen. Dieses Ausziehen verdient einen entschiedenen Vorzug vor der Korkverbindung, indem man einestheils immer sicher ist, dass der Apparat schliesst, andertheils die Röhre kürzer, also auch die Menge der angewandten Substanz geringer sein kann, da man beim Erhitzen kein Verkohlen des Korkes zu befürchten hat. Diese Röhre kann nun entweder von der Länge einer Barometerröhre ausgezogen werden, was bei einiger Uebung leicht gelingt, oder das fehlende Stück wird durch Anfügen einer gewöhnlichen Glasröhre mittelst einer Kautschukverbindung ersetzt. Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, wird er mit Wasserstoffgas gefüllt und, sobald man glaubt, dass die Luft völlig ausgetrieben sei, zuerst die Spitze des Gasentbindungsrohres und dann das hinten ausgezogene Ende, mit dem es mit dem Wasserstoffapparat verbunden ist, zugeschmolzen. Dann kommt das Rohr in den Verbrennungssofen, und nachdem die vordere Spitze unter Quecksilber abgebrochen ist, beginnt die Erwärmung vom vordern Ende der Röhre an mit der Vorsicht, dass jede Erwärmung der Mischung jetzt sorgfältig vermieden wird. Das erhitzte Kupferoxyd wird nun reducirt, der Wasserstoff wird absorbirt und das Quecksilber fängt an zu steigen. Mit dem Erhitzen wird fortgefahren, bis das Steigen aufhört; natürlich steigt das Quecksilber nicht ganz auf die Barometerhöhe, indem der gebildete Wasserdampf durch seine Tension einen Druck ausübt. Ist das Quecksilber hoch genug, etwa 25", gestiegen, so ist man sicher, dass der Apparat luftleer ist und vollständig schliesst; man erhitzt nun die Mischung und fängt, nachdem man die ersten Blasen der Sicherheit wegen hat fortgehen lassen, die ganze Quantität des entwickelten Gases in einer grossen graduirten Röhre auf. Das Volumen des Gasgemenges wird nun gemessen und dann eine in einer Kugelform um einen dünnen Draht gegossene Kalikugel eingeführt. Diese absorbirt schnell die Kohlensäure, wird dann wieder herausgenommen und nun das zurückgebliebene Volumen des Stickstoffgases gemessen. So ergiebt sich unmittelbar das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff, indem sich beide in der analysirten Verbindung be-

fanden. Gewöhnlich wird die Kohlensäuremenge etwas zu gross gefunden, indem Wasserdampf in dem aufgefangenen Gasgemenge enthalten ist, der nachher durch die Kalikugeln absorbirt wird. Um diese durch die Tension des Wasserdampfes bewirkte Ungenauigkeit zu beseitigen, müsste das entwickelte Gas erst durch Chlorcalcium getrocknet werden. Der Vortheil dieser Methode liegt theils in der Möglichkeit der Anwendung kleiner Quantitäten, theils in der grössern Genauigkeit der Resultate, die namentlich durch das Auffangen der ganzen entwickelten Gasmenge möglich wird, indem bekanntlich das relative Verhältniss beider Gase in verschiedenen Stadien der Verbrennung sich ändert, so dass auch, wenn grössere Mengen der zu untersuchenden Substanz zu Gebote stehen, diese Methode vor der früheren den Vorzug verdient. Die nachfolgenden Analysen mögen die Genauigkeit der zu erlangenden Resultate beweisen.

Eine sehr kleine Quantität Caffeïn gab 5,5 Cb.C. Gas. Stickstoff war darin 1 Cb.C., also 4,5 Cb.C. Kohlensäure, so dass sich das Verhältniss von 1 N zu 4,5 C anstatt von 1 N zu 4 C ergibt. Wenn statt 1 Cb.C. 1,1 Cb.C. gefunden wäre, so würde das Verhältniss richtig gewesen sein; dieser geringe Unterschied von 0,1 Cb.C. liess sich nicht mehr mit Schärfe, namentlich in einer weiteren Röhre, bestimmen, so dass die Nothwendigkeit, mehr Gas zu erhalten, einleuchtet.

Harnsäure lieferte 75,4 Cb.C. Gas und 20,5 Cb.C. bestanden darin aus Stickstoff; es ergibt sich das Verhältniss von 1 N : 2,6 C, oder von 2 N : 5,2 C anstatt zu 5 C. Dieser Ueberschuss von Kohlensäure ist wohl zum Theil auf die vorher erwähnte Tension des Wasserdampfes zu schieben.

Indigblau lieferte 84,5 Cb.C. Gas, darin waren 4,8 Cb.C. N, es ergibt sich das Verhältniss von 1 N : 16,6 C anstatt 1 N : 16 C.

Namentlich diese letzte Analyse, die wohl das ungünstigste Verhältniss enthielt, zeugt für die Schärfe der zu erhaltenden Resultate, die wohl bei grösserer Uebung und nach Abrechnung des Wasserdrucks zu noch grösserer Genauigkeit gebracht werden können.

Indem ich diese Untersuchungen der Oeffentlichkeit übergebe, kann ich es nicht unterlassen, dem Herrn Professor Marchand meinen Dank auszusprechen für den Rath und die Unterstützung, die er mir im Verlauf dieser Arbeit gütigst hat zu Theil werden lassen.

XXII.

Ueber die Producte, welche die Cyanüre und Doppelcyanüre beim Erhitzen liefern.

Von

C. Rammelsberg.

(Aus d. Berichten d. Berl. Academie.)

Bisher scheint man ziemlich allgemein angenommen zu haben, dass die Verbindungen des Cyans mit den sogenannten *edlen* Metallen sich in höherer Temperatur einfach in ihre Bestandtheile zerlegen, die Cyanüre der *unedlen* Metalle hingegen Stickgas entwickeln und Kohlenmetalle oder Carburete bilden.

Schon Gay-Lussac indess bemerkte beim Erhitzen von *Cyanquecksilber* die Bildung einer besonderen braunen Substanz, welche man *Paracyan* genannt hat, und neuere Beobachtungen am *Cyansilber* haben gelehrt, dass auch hier die Zersetzung keine so einfache sei, wie man früher glaubte. Diese Umstände bewogen den Verfasser zur Anstellung einer Reihe von Versuchen mit den wichtigsten Cyanüren und den Doppelcyanüren des Eisens, von denen das Folgende ein kurzer Auszug ist. Die Substanz wurde theils in kleinen Glasretorten über der Weingeistlampe,

theils in verschlossenen Tiegeln zwischen Kohlen geblüht. Die Resultate beschränken sich vorerst auf die bei dieser Destillation gebildeten flüchtigen Stoffe, auf die Menge und die empirische Zusammensetzung der Rückstände, deren rationelle Deutung aber erst von dem besondern Studium der Paracyanverbindungen erwartet werden darf, womit der Verfasser sich demnächst beschäftigen wird.

Cyansilber.

Nach Angaben von Liebig und Redtenbacher sollte das Cyansilber beim Erhitzen Cyangas entwickeln und Halbcyansilber zurücklassen, welches in höherer Temperatur in Kohlensilber und Stickgas zerfiel. Harald Thaulow bestätigte zwar das Entweichen der Hälfte des Cyans, allein er glaubte, das entwickelte Gas, obwohl wie das Cyan zusammengesetzt, besitze wesentlich andere Eigenschaften, weshalb er ihm den Namen *Carbazot* gab. Ausserdem fand er, dass der Rückstand *Paracyansilber* ist, aus welchem durch gesteigerte Hitze kein Stickstoff ausgetrieben wird.

Der Verf. findet als Resultat seiner Versuche, dass das Cyansilber sich in der Hitze unter einer lebhaften Feuererscheinung in der That in Paracyansilber verwandelt, indem es gerade die Hälfte des Cyans entwickelt. Das Gas ist ganz rein, zeigt alle Eigenschaften des Cyans und ein Carbazot existirt hier nicht. Das Paracyansilber verträgt sehr hohe Temperaturen ohne Zersetzung, sobald die Luft ausgeschlossen bleibt.

Berlinerblau.

Aus Versuchen, welche Berzelius vor mehr als 25 Jahren über die Destillationsproducte des Berlinerblau's angestellt hat, glaubte er schliessen zu müssen, dass der schwarze pyrophorische Zersetzungsrückstand ein Kohleneisen, aus 2 At. Eisen und 3 At. Kohlenstoff bestehend, sei.

Der Verf. untersuchte zunächst das aus Eisenoxydaufösungen und Kaliumeisencyanür bereitete Berlinerblau, welches bekanntlich stets eine kleine Menge Kalium enthält. Lufttrocken scheint es 18 At., bei 160 — 170° getrocknet aber 9 At. Wasser zu enthalten, so dass es im letzteren Falle als blausaures Eisenoxydoxydul betrachtet werden kann. Bei 250° wird es wasserfrei, ist aber dann immer schon etwas zersetzt.

Seine Destillationsproducte variiren je nach dem Trockenheitszustande, weil die Gegenwart des Wassers die Bildung von Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak bedingt, wodurch die Menge des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Rückstande verändert wird. Dieser Rückstand, dessen Quantität etwa 60 p. C. des bei 250° getrockneten Berlinerblau's beträgt, ist aber keineswegs Kohlenstoffeisen, *sondern er enthält ungefähr 15 p. C. Stickstoff*. Seine empirische Zusammensetzung ist 7 At. Eisen, 7 At. Kohlenstoff, 6 At. Stickstoff, und man kann ihn als ein Gemenge von Eisenparacyanür und Eisencarburet ($6 \text{ Fe, NC} + \text{FeC}$) betrachten.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Berlinerblau, wenn man es absolut wasserfrei der Destillation unterwerfen könnte, sich unter Entwicklung von Cyan in reines Eisenparacyanür verwandeln würde. Die Menge des Stickstoffs würde dann in dem Rückstande $\frac{1}{6}$ mehr betragen, als die Versuche ergeben, und die relative Atomenzahl der Elemente gleich gross sein.

Das kaliumfreie Berlinerblau, mittelst Wasserstoffeisencyanür dargestellt, liefert nur etwa 46 p. C. jenes Rückstandes, welcher zwar Kohlenstoff und Stickstoff in denselben relativen Verhältnissen enthält, aber beträchtlich reicher an Eisen ist.

Bei der Unmöglichkeit, das Berlinerblau ohne Zersetzung wasserfrei darzustellen, und mit Rücksicht darauf, dass es eine Verbindung zweier Cyanüre ist, welche gleichzeitig eine Zersetzung erleiden, erscheint dieser Körper wenig geeignet, ein einfaches Bild von dem Verhalten des reinen Cyaneisens in der Hitze zu liefern.

Wasserstoffeisencyanür liefert anfangs Wasser, Blausäure und graugelbes Eisencyanür, welches letztere sodann, oft mit einer Feuererscheinung, sich in eine schwarze Substanz verwandelt, die 6 At. Eisen, 10 At. Kohlenstoff und 5 At. Stickstoff enthält und dem zufolge als Paracyanür und Carburet ($3 \text{ Fe, NC} + \text{FeC}_5$) betrachtet werden kann.

Kaliumeisencyanür, das wasserfreie Blutlaugensalz, zersetzt sich erst in viel höherer Temperatur in Cyankalium und Eisenbicarburet, welche man durch verdünnten Alkohol trennen kann, während sich natürlich nur Stickgas entwickelt.

Calciumeisencyanür, welches bei 250° noch 1 At. Wasser zurückhält, zersetzt sich viel leichter und liefert ein Gemenge von Cyancalcium und Eisenbicarburet.

Zinkeisencyanür, lufttrocken 7 At. Wasser enthaltend, wovon die Hälfte bei 100° entweicht, giebt gleichfalls ein Gemenge von Cyanzink und Eisenbicarburet.

Bleieisencyanür entwickelt Cyan und Stickgas, indem $\frac{1}{3}$ des Kohlenstoffs und die Hälfte des Stickstoffs fortgehen. Der Rückstand kann als Blei- und Eisenparacyanür, gemengt mit Kohle (2 Pb, NC + Fe, NC + C), betrachtet werden.

Kupfereisencyanür enthält 7 At. Wasser, fängt aber schon bei 150° an, sich unter Cyanentwicklung zu zersetzen. Die Zusammensetzung des bräunlich-schwarzen Rückstandes ist von der Art, dass man ihn als Kupfer- und Eisenparacyanür, mit Kohle gemengt, ansehen kann. Die Anwesenheit des Wassers bei der Zersetzung jedoch, so wie das Verhalten des wasserfreien Kupfercyanürs für sich, berechtigen zu der Annahme, dass er eigentlich aus Kupfercyanür und Eisenparacyanür bestehen dürfte, wenn die Gegenwart des Wassers vermieden werden könnte.

Cyanzink.

Cyanzink erfährt erst in sehr starker Glühhitze eine Veränderung. Es verliert, indem ein Theil davon sich verflüchtigt, bis 25 p. C. am Gewicht, und der schwarze Rückstand, welcher noch die Zusammensetzung des Cyanzinks hat, ist reines Paracyanzink.

Cyankupfer.

Kupfercyanür lässt sich ohne Zersetzung schmelzen. In hoher Temperatur verwandelt sich ein Theil in Paracyanür, ein schwarzes Pulver, welches Säuren unter Abscheidung von Paracyan zerlegen.

Cyannickel und Cyankobalt.

Die Cyanüre von Nickel und Kobalt liefern unter einer glänzenden Feuererscheinung eine schwarze Masse, welche 6 At. Metall, 12 At. Kohlenstoff und 2 At. Stickstoff enthält und als Paracyanür und Carburet (vielleicht mit Kohle vermengt) anzusehen ist.

Das Verhalten der untersuchten Verbindungen drückt folgende Uebersicht aus:

A. Einfache Cyanüre.

I. Nur Paracyanüre liefern:

Cyansilber,
Cyankupfer,
Cyanzink.

II. Paracyanüre und Carburete (oder Gemenge der letzteren mit Kohle) liefern:

Cyannickel,
Cyankobalt,
Cyaneisen (aus Wasserstoffeisencyanür).

B. Eisen-Doppelcyanüre.

I. Das elektropositive Cyanür bleibt unzersetzt, das Eisencyanür bildet Bicarburet:

Kaliumeisencyanür,
Calciumeisencyanür,
Zinkeisencyanür;

und höchst wahrscheinlich auch die Natrium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindung.

II. Das Eisencyanür bildet nur Paracyanür:

Kupferisencyanür (wo das Cu Cy natürlich zu Cu Cy wird).

III. Beide Cyanüre bilden Paracyanüre oder Gemenge derselben mit Carbureten:

Bleieisencyanür,
Berlinerblau.

Der smalteblaué Niederschlag, welchen salpetersaures Quecksilberoxydul in *Kaliumplatincyanür* bildet, ist eine Verbindung von ersterem mit Quecksilberplatincyanür ($\text{Hg N} + (5 \text{ Hg Cy} + \text{Pt Cy}) + 10 \text{ H}$) und wird durch Wasser in diese beiden Bestandtheile zersetzt.

Bei der Einwirkung von Kali auf geschmolzenes *Kupfercyanür* bildet sich ein neues krystallisirtes Doppelsalz $= 2 \text{ K Cy} + 3 \text{ Cu Cy}$, welches sich zu Wasser wie die aus gleich viel Atomen beider bestehende Verbindung verhält.

XXIII.

Einige Bemerkungen über den Extractivstoff des Harns und über die Ausscheidung von Schwefel und Phosphor durch die Nieren in unoxydirtem Zustande.

Von

Edm. Ronalds.

(Philosoph. Mag. Journ. of Sc. 3. Ser. April 1847, p. 253.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. Golding Bird einige Versuche angestellt, um auszumitteln, ob bei krankhafter oder unvollkommener Thätigkeit der Lungen oder der Leber, wenn die normale Quantität des Kohlenstoffs durch die Gefässe dieser Organe aus dem Organismus nicht fortgeschafft werden kann, die Nieren eine besondere Thätigkeit übernehmen, und ob unter solchen Umständen in dem Harn ein Ueberschuss von Kohlenstoff über die bei den gewöhnlichen, gesunden Zuständen darin enthaltenen Mengen desselben gefunden werden könne.

Sollte sich zeigen, dass dieses der Fall wäre, sollte sich bei solchen Krankheiten wirklich ein grösserer Kohlenstoffgehalt finden, so könnte man von einer solchen Thatsache praktischen Nutzen ziehen. Denn durch Reizmittel, welche auf die Nieren wirken und sie zu einer grössern Thätigkeit anregen, würde man die den Lungen und der Leber zukommenden Functionen verringern und dieselben unter günstigere Umstände der Heilung stellen können.

Die Methode der Untersuchung bestand darin, dass der Harn von verschiedenen an solchen Krankheiten leidenden Personen mit basisch-essigsauerm Bleioxyd, welches mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt war, gefällt wurde, um die in diesem Niederschlage enthaltenen Mengen an organischen Materien zu bestimmen und dieselben mit den aus gesundem Harn erhaltenen Producten zu vergleichen.

Die Bestimmungen der organischen Materien in diesem Niederschlage durch blosses Verbrennen und die durch die Elementaranalyse mit Kupferoxyd gaben keine übereinstimmenden Resultate und es stellten sich mancherlei Schwierigkeiten hierbei heraus, die dahin führten, die organische Materie vom Bleioxyd zu trennen und diese für sich der Analyse zu unterwerfen. Während ich mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes beschäftigt war, erschien Dr. Scheerer's Schrift über den Extractivstoff des Harns, welche zugleich die gestellte Frage beantwortet, indem sie zeigt, dass bei lungenkranken, leber- und hautkranken Personen der Harn wirklich einen an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheren Extractivstoff enthält als der von gesunden Personen. Aus dieser Abhandlung geht indessen noch nicht hervor, ob die Bestimmungen eine hinreichend lange Zeit hindurch fortgesetzt wurden, denn man kann die Frage, ob in solchen Krankheiten wirklich eine grössere Menge Kohlenstoff und Wasserstoff ausgeschieden wird, wohl nicht eher als erledigt ansehen, bis auch die relativen Mengen derselben bestimmt sind, denn eine in grösserer Menge abgesonderte Materie mit geringerem Kohlegehalt kann sehr wohl eine geringere kohlenstoffreichere compensiren. Gleichfalls muss bei solchen Bestimmungen auch die Quantität des Harnstoffs genau bestimmt werden.

Auch schien es mir von Nutzen zu sein, den Schwefelgehalt des Harns zu bestimmen.

Dass der Harn noch Schwefel in anderer Form als in der von schwefelsauren Salzen enthält, ergiebt sich daraus, dass sich beim Faulen desselben Schwefelwasserstoff entwickelt, indem Bleisalze von dem ammoniakalischen Gase, welches sich aus faulem Harn entwickelt, geschwärzt werden.

Um diesen Schwefelgehalt zu bestimmen, wurden von einem und demselben Harn 2 Portionen von jedesmal 4 Unzen abgemessen und eingedampft; die eine Portion wurde für sich, die andere mit Salpeter verbrannt und die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt gefällt.

Die Resultate waren folgende:

Ohne Salpeter verbrannter Rückstand gab:
2,656 Gran schwefels. Baryt, worin
0,902 Gr. Schwefelsäure = 0,366 Gr.
Schwefel.

Mit Salpeter verbrannter Rückstand gab:
5,697 Gran schwefels. Baryt, worin
1,954 Gr. Schwefelsäure = 0,783 Gr.
Schwefel.

Die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate wurden von dem in 24 Stunden von drei verschiedenen Personen gesammelten Harn erhalten. Es wurden jedesmal zwei gleiche Portionen angewandt; die eine wurde einfacher Weise mit Salpetersäure sauer gemacht und mit einem Barytsalze ausgefällt, die andere wurde zuvor abgedampft und mit Salpeter verbrannt.

Schwefelgehalt der Mengen Harn, welche in 24 Stunden von den Nieren abgesondert wurden.

In 24 Stunden abgesonderte Mengen in Unzen	58	41,5	62	56	43,5
specifisches Gewicht	1,014	1,019	1,017	1,022	1,016.
	In	In	In	In	In
	100 Gr.	100 Gr.	100 Gr.	100 Gr.	100 Gr.
Schwefelsaurer Baryt der im Harn existirenden Säure	0,312	0,427	0,414	0,715	0,386
schwefelsaurer Baryt nach der Oxydation des Schwefels	0,441	0,563	0,546	0,826	0,507
Qualität des unoxydirten Schwefels	0,017	0,018	0,018	0,0153	0,0165
in 24 Stunden abgesond. Schwefel	4,639	3,715	4,998	3,866	3,247.

Es geht hieraus hervor, dass täglich 3 — 5 Gran Schwefel in anderer Form als der von Schwefelsäure durch den Harn ausgeschieden werden, was ungefähr ein Viertel des ganzen Schwefels ausmacht. Die färbende organische, von Scheerer beschriebene Materie enthält nur Spuren von Schwefel, eben so der vorhin genannte Niederschlag, welchen basisch-essigsäures Bleioxyd im Harn hervorbringt. Der Schwefel ist in einem Körper gebunden, welcher nach dieser Fällung in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, die ich indessen nicht näher bestimmen konnte; vielleicht führt eine weitere Untersuchung dieses Gegenstandes auf die Bildung von Cysticoxyd.

Bei einigen Versuchen, um auszumitteln, ob Phosphor noch in einem anderen Zustande als in dem von Phosphorsäure im Harn enthalten sei, wurden folgende Resultate erhalten. Es wurden die zur Schwefelbestimmung dienenden Flüssigkeiten nach dem Abfiltriren vom schwefelsauren Baryt weiter dazu benutzt und, nachdem sie mit etwas salpetersaurem Baryt versetzt waren, mit Ammoniak neutralisirt.

Phosphorsaurer Baryt, die natürlich im Harn vorkommende Menge Phosphorsäure enthaltend.

5,775 Gran phosphors. Baryt, worin
1,834 „ Phosphorsäure oder
0,805 „ Phosphor,

Phosphorsaurer Baryt, aus mit Salpeter verbranntem Harn gefällt.

6,532 Gr. phosphors. Baryt, worin
2,074 „ Phosphorsäure oder
0,910 „ Phosphor,

woraus auch ein Ueberschuss an Phosphor von 0,105 Gran über den, welcher in der Phosphorsäure des Harns enthalten ist, hervorgeht.

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem 1016 Gran Harn angewandt wurden, erhielt ich folgende Resultate:

Phosphorsaurer Baryt, die natürlich im Harn vorkommende Menge Phosphorsäure enthaltend.

3,135 Gran phosphorsaurer Baryt,
0,995 „ Phosphorsäure,
0,435 „ Phosphor.

Phosphorsaurer Baryt, aus mit Salpeter verbranntem Harn erhalten.

5,313 Gran phosphorsaurer Baryt,
1,687 „ Phosphorsäure,
0,740 „ Phosphor.

Es waren demnach 0,305 Gran Phosphor in 1016 Gran Harn im nichtoxydirten Zustande enthalten, und wenn man diese Menge auf die des in 24 Stunden gelassenen Harns berechnet, so findet man 5,896 Gran. Bei Untersuchung anderer Harnproben fand ich andere und von den obigen abweichende Resultate; da aber die in diesen vorläufigen Versuchen befolgte Methode der Bestimmung des Phosphors nicht genau ist, so schiebe ich die weitere Bearbeitung auf Weiteres auf.

Bei einem diabetischen Harne fand ich eine viel grössere Menge unoxydirten Schwefel als in gesundem Harn, was man vielleicht vermuthen kann; die Menge desselben betrug das Vierfache von dem im gesunden Harn.

1046 Gr. Harn, mit salpetersaurem Baryt gefällt, gaben 4,308 Gr. schwefelsauren Baryt = 1,479 Gr. Schwefelsäure oder 0,592 Gran Schwefel.

Nach der Fällung mit überschüssigem salpetersaurem Baryt wurde der Harn, mit Salpetersäure gemischt, abgedampft und mit Salpeter verbrannt. Beim Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salpetersäure blieb ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher 1,837 Gr. wog. Diese Menge enthält 0,251 Gr. Schwefelsäure oder 0,024 p. C., während im gesunden Harn die Quantität des nichtoxydirten Schwefels niemals höher als 0,018 p. C. gefunden wurde.

XXIV.

Analyse eines böhmischen Glases, wie man es in den Verbrennungsröhren zu der organischen Analyse findet.

Von

Thomas Rowney.

(*Philosophic. Magaz. XXX, 421.*)

Die schwer schmelzbare Varietät des böhmischen Glases war zu wiederholten Malen Gegenstand chemischer Untersuchung. Berthier, Dumas, Gros und neuerdings Péligot beschäftigten sich mit ihrer Analyse. Die Sorte, die bei diesen Untersuchungen vorlag, war die gewöhnliche, allgemein angewendete der böhmischen Glasmanufacturen. Es erschien mir wünschenswerth, mit jenen Resultaten die Zusammensetzung derjenigen Art des böhmischen Glases zu vergleichen, die vorzugsweise zur Fabrication der Verbrennungsröhren dient.

Zu diesem Behufe wurde aus dem Vorrathe des Royal College of Chemistry Glas herausgesucht, welches nach vielfältigen Versuchen sich als erste Qualität erwiesen hatte.

Eine vorläufige qualitative Untersuchung ergab als Bestandtheile: Kieselerde, Kalk, Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Talkerde, Kali und Natron.

Die quantitative Analyse wurde so ausgeführt, dass zur Bestimmung der Kieselerde das feingepulverte Glas mit Soda aufgeschlossen und die aufgeschlossene Masse mit Salzsäure behandelt wurde.

Um den Kalk zu bestimmen, wurde die von der Kieselerde abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der niedergeschlagene oxalsaure Kalk auf gewöhnliche Weise in kohlen-sauren verwandelt. In der von dem oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit wurden die Thonerde und das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, während Bittererde und Manganoxyd aufgelöst blieben. Die Thonerde wurde vom Eisenoxyd durch Lösen in

Salzsäure und Behandeln der Lösung mit Kali getrennt. Das Manganoxyd wurde durch kohlenensaures Natron gefällt und die Bittererde aus dem Filtrat (?) durch phosphorsaures Ammoniak. Zur Bestimmung der Alkalien schmolz man eine neue Menge Glas mit Barythydrat zusammen, behandelte die geschmolzene Masse mit Salzsäure und verfuhr wie gewöhnlich, um die Kieselerde abzuscheiden. Aus dem Filtrat schied man durch kohlenensaures Ammoniak Thonerde, Eisenoxyd, Baryt und Kalk, verjagte durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes die Ammoniaksalze, trennte die Bittererde durch Baryt und entfernte den Ueberschuss des letztern durch kohlenensaures Ammoniak. Aus dem abermals geglühten und darauf gelösten Rückstande wurde das Kali durch Platinchlorid gefällt, das Filtrat mit Oxalsäure versetzt, abgedampft, geglüht, mit Wasser behandelt, filtrirt, und als Rückstand blieb Chlornatrium.

Die Resultate meiner Analyse, zu Procenten berechnet, waren:

	I.	II.	Im Mittel.
Kieselerde	72,84	73,42	73,13
Kalk	10,75	10,11	10,43
Thonerde	0,30	"	0,30
Eisenoxyd	0,13	"	0,13
Bittererde	0,21	0,30	0,26
Manganoxydul	0,37	0,54	0,46
Natron	3,07	"	3,07
Kali	11,49	"	11,49
	<u>99,16</u>		<u>99,27.</u>

Der Sauerstoffgehalt der Basen verhält sich darnach zu dem der Säuren wie 1 : 6.

XXV.

Ueber die Krystallform des wolframsauren Ammoniaks.

Von

Dr. Th. Kerndt.

Als ich reine Wolframsäure, erhalten durch Schmelzen des natürlichen Wolframits mit gleicher Menge trocknen kohlenensauren Natrons und Fällen der neutralisirten Lösung mit salpetersaurem

Quecksilberoxydul und gehörigem Ausglühen des erhaltenen Niederschlags, mit Ammoniak digerirte und die nicht concentrirte Lösung zur langsamen Krystallisation hinstellte, erhielt ich nach längerer Zeit schöne, weisse und durchsichtige Krystalle von lebhaftem, dem Demantglanz sich nähernden Glasglanz.

Diese Krystalle waren gerade rhombische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, aufgesetzt auf die Kanten des Prisma's, doch nie waren diese Zuspitzungsflächen gleichmässig ausgedehnt und in den meisten Fällen herrschten die dem spitzen Winkel des Prisma's angehörigen Flächen bedeutend vor. Ich gebe hier die Winkel an, wie ich sie mit Hülfe des grössern Reflexionsgoniometers, nach Mitscherlich's neueren Angaben construirt, ziemlich genau messen konnte, wenn ich vor das Ocular des secundären Fernrohrs, welches nach Rudberg's und Babinet's Vorschlage mit dem Objective dem Krystalle zugekehrt ist, ein Licht stellte und im ganz dunklen Zimmer beobachtete *). Als Mittel mehrfach wiederholter Messungen ergaben sich für die einzelnen Winkel folgende Werthe:

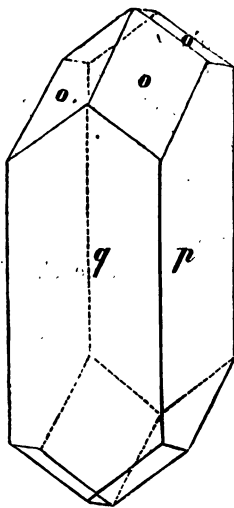
$$p : q = 86^{\circ} 47'$$

$$p : o = 116^{\circ} 26'$$

$$o : o = 54^{\circ} 52'$$

$$o : q = 109^{\circ} 45'$$

$$o : o' = 41^{\circ} 35'$$



*) Mit diesem Instrumente kann man selbst bei den kleinsten Krystallen vortreffliche Resultate erhalten, da das Fadenkreuz, dessen Bild man benutzt, gut beleuchtet und sehr scharf begrenzt erscheint. Instrumente dieser Art liefern Böttcher und Halske in Berlin zu dem Preise von 140 Thlrn. besonders empfehlenswerth.

Die Flächen des Prisma's sind vertical gestreift und geben aus diesem Grunde bei Beobachtungen mit gewöhnlichen Reflexionsgoniometern ein undeutliches Bild, während man bei Benutzung des angegebenen Instruments mehrere Bilder erhält, von denen ich das deutlichste und der Kante am nächsten liegende nahm, um auf diese Weise der Wahrheit am nächsten zu kommen. — Eine Spaltbarkeit habe ich nicht beobachten können. Der Bruch ist muschelig bis uneben. — Beim Glühen unter Luftzutritt hinterlässt dieses Salz Asterkrystalle von Wolframsäure von schöner, gelblich-grüner Farbe und ziemlich lebhaftem Glanze und erleidet einen Gewichtsverlust von 14,113 bis 14,325 p. C., wonach dasselbe mit der von Berzelius analysirten Verbindung, welche

6,338 Ammoniak,
87,000 Wolframsäure,
6,662 Wasser
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
100,000

enthält, wohl identisch sein dürfte.

Wenn man eine Lösung von Wolframsäure in Aetzammoniak stark concentrirt und der schnellen Krystallisation übergibt, so erhält man ein undurchsichtiges, perlmutterglänzendes und ebenfalls an der Luft unveränderliches Salz, dessen Fischschuppen ähnliche Krystalle sich unter dem Mikroskop als rhombische Prismen mit der basischen Fläche ergeben und somit ein tafelartiges Ansehen haben. — Jedoch war mir es bis jetzt nicht möglich, an dieser Form irgend eine Messung vorzunehmen, und ich denke übrigens in einer grössern Abhandlung „über wolframsaure Verbindungen“ über seine chemische Zusammensetzung berichten zu können.

Leipzig, den 14. Juni 1847.

XXVI.

Ueber ein neues Verfahren, photographische
Bilder auf Papier zu erhalten.

Von

Blanquard-Évrard

in Lille.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 100.)

Nachdem Daguerre seine schöne Entdeckung gemacht hatte, blieb es noch zu wünschen übrig, die Bilder, die Daguerre auf der Silberplatte erhielt, auch auf Papier zu fixiren. Viele Chemiker beschäftigten sich mit Lösung dieser Frage, untersuchten die photogenischen Eigenschaften vieler chemischen Körper, und es entstanden eine Menge von Vorschriften, die aber zu keinem genügenden Resultate führten. Diese neue Art der Photographie bot aber in doppelter Hinsicht, in Bezug auf Kunst und ihre Anwendung auf die Industrie, so viel Interesse dar, dass nicht Alle, die mit ihrer Untersuchung beschäftigt waren, alle ihre Kräfte aufgebieten hätten, um diese Frage günstig zu erledigen. Dass ihre Arbeiten bis jetzt unfruchtbar blieben, lag theils in der Art und Weise der Ausführung, theils in der Nichtkenntniss eines geeigneten Stoffes, um das Papier zu präpariren.

Ich richtete zunächst mein Augenmerk auf diesen Gegenstand und gelangte bald dahin, einzusehen, dass die unbeständigen und mangelhaften Resultate, die Bilder ohne Schärfe und Feinheit, ohne Lichtabwechselung und ohne Durchsichtigkeit der dunkleren Lichtstellen geben, ihren Grund darin hatten, dass die Vorbereitung des Papiers eine unvollständige und zu sehr oberflächliche war. In der Regel begnügte man sich damit, das Papier auf ähnliche Weise wie die Silberplatte zu behandeln und seine Oberfläche mit irgend einem photogenischen Stoffe zu überziehen; durch dieses Verfahren wird aber die Oberfläche des Papiers ungleichmässig überzogen und empfängt daher auch ungleichmässig den Eindruck des Lichtes, wenn sie der Camera obscura ausgesetzt wird. Die darin erscheinenden chemischen Reactionen be-

zeugen die Ungleichheiten, und da die Vorbereitung zu oberflächlich war, fehlt der Ton in den Lichtpartien und das Durchschimmern in den Halbtinten.

Durch meine Untersuchung gelang es mir, einen Körper ausfindig zu machen, der, in die Masse des photogenischen Papiers bei seiner Fabrication durch Absorption gebracht, die chemischen Stoffe der Auflösungen einhüllt und so der Mittelpunkt wird, um welchen jene chemischen Reactionen vor sich gehen und die Schärfe des Lichtbildes bewirken.

Jeder Praktiker kann sich nun, da dieser Gegenstand feststeht, die Substanzen nach Belieben wählen. Eben so, wie für die Silberplatte Einige die Bromverbindungen den Chlorverbindungen vorziehen, steht auch für das Papier die Wahl frei; die Resultate werden davon abhängig sein, aber das Princip muss in der Vorbereitung beobachtet werden.

Um Denjenigen den Anfang zu erleichtern, die sich mit dem Studium der Photographie auf Papier beschäftigen wollen, will ich ihnen hier die Mittel angeben, die Bilder vorzubereiten, die ich dargestellt habe, und das Resultat wird geeignet sein, sie zu ferneren Versuchen zu ermuthigen.

Um schnell zu verfahren, muss befeuchtetes Papier angewendet werden; es ist dieses eine unerlässliche Bedingung, welche aber die Operation schwierig macht; denn kaum ist das Papier auf das Bretchen des Rahmens gebracht worden, als es sich schon krümmt. Man empfiehlt, um diesem unangenehmen Biegen auszuweichen, eine befeuchtete Schiefertafel anzuwenden; aber auch dadurch wird das Krümmen nur um einige Minuten verzögert, und sie befreit in Folge dessen von einigen vorläufigen Vorrichtungen nicht, die man auf dem Orte selbst, wo man das Bild nehmen will, vorzunehmen hat.

Ich bediente mich zuerst einer Spiegelscheibe, auf welche ich das Papier legte und die durch das Bretchen geschützt wurde, um den Rahmen zu bilden. Eines Tages brachte ich den Spiegel aus Zerstreung umgekehrt, d. h. das Papier umgekehrt und den Spiegel dem Objectiv der Camera obscura gegenüber, in den Rahmen, und mein Bild fiel gleichmässig aus. Dieser Vorgang verschaffte mir Aufklärung, denn da das Bild hinter dem Spiegel entstand, so konnte ich, indem ich das Papier zwischen zwei Gläser brachte und eine der beiden Seiten des photogenischen

Papiers mit einigen Blättern befeuchteten Papiers bedeckte, die Feuchtigkeit ziemlich lange Zeit unterhalten, und das Papier, durch sein Anhaften an das Glas, behielt eine vollkommen glatte Oberfläche. In Folge dieses Vorganges kann ich also an jedem beliebigen Orte mein Bild aufnehmen und es dann in meiner Wohnung beendigen; durch dieses Mittel wird eine der grössten Schwierigkeiten der Photographie auf Papier aufgehoben und macht sie selbst leichter ausführbar als die auf Platten.

Alle Vorbereitungen, die ich nun beschreiben will, werden kalt angestellt, nicht etwa, weil dieses vorzüglicher wäre, sondern weil es weniger umständlich ist, weil dann jede Ecke eines Zimmers, vorausgesetzt, dass sie vor dem Licht geschützt ist, als Laboratorium dienen kann. Sie können beim Kerzenlicht oder beim Scheine einer gewöhnlichen Lampe angestellt werden.

Der ganze Vorgang zerfällt in 2 Hauptabtheilungen; die erste derselben soll das Bild in der Camera obscura hervorbringen, sie ist negativ, da die hellen Stellen schwarz ausgedrückt sind, und umgekehrt.

Zu diesen Bildern wähle man die schönste Sorte geglättetes Briefpapier von der gleichmässigsten Beschaffenheit.

Man giesst in eine Wanne eine Auflösung von 1 Gewichtstheil salpetersaurem Silberoxyd *) in 30 Theilen destillirtem Wasser; auf die Oberfläche dieser Auflösung bringt man nun das Papier und giebt sorgfältig Acht, dass nicht etwa Luftblasen zwischen der Flüssigkeit und dem Papier eingeschlossen bleiben. (Diese Vorsicht erstreckt sich auch auf alle ferneren Vorbereitungen.) Nach Verlauf einer Minute nimmt man das Papier vom Wasser, lässt es, indem man es an einer seiner Ecken hält, abtropfen, bringt es auf irgend eine undurchdringliche Fläche, wie ein polirtes Meuble, Wachsleinwand und dergl., und lässt es darauf langsam mit der Vorsicht trocknen, keine Flüssigkeit zusammenlaufen zu lassen, was unvermeidliche Ursache fleckiger Bilder sein würde.

In ein anderes Gefäss giesst man eine Auflösung von 25 Th. Jodkalium, 1 Th. Bromkalium in 560 Th. Wasser und taucht darein das Papier anderthalb bis zwei Minuten, wenn es kalt ist, so, dass die mit salpetersaurem Silberoxyd überzogene Seite oben

*) Alle Präparate von salpetersaurem Silberoxyd müssen in Flaschen aufbewahrt werden, die vor der Einwirkung des Lichts geschützt sind.

ist; darauf fasst man es an zwei Enden an, nimmt es von der Flüssigkeit und spült es, ohne es loszulassen, in einem grossen Gefässe ab, welches mit destillirtem Wasser gefüllt ist, um jeden krystallinischen Absatz zu entfernen, der ohne diesen Process auf dem Papier bleiben würde. Das Papier wird auf einem horizontal ausgespannten Faden dergestalt aufgehangen, dass man es an einer Ecke einbiegt; so lässt man es abtropfen und vollständig trocknen.

Diess so präparirte Papier wird in einer Pappschachtel, vor der Einwirkung des Lichts geschützt, aufbewahrt, und ohne zu sehr zusammengedrückt zu werden, lässt es sich Monate lang aufbewahren. Nach dieser Methode kann man sich in einem Tage so viel Papier vorrichten, dass man für lange Zeit Vorrath hat. Die übrig gebliebenen Flüssigkeiten hebt man in Gläsern auf, die man mit schwarzem Papier überzogen hat; sie können dann bis zum letzten Tropfen verbraucht werden.

Will man nun ein Bild abnehmen, so giesst man auf ein völlig ebenes und geschliffenes Spiegelglas, das auf einem Untersatz so steht, dass es über den Rand reicht, einige Tropfen einer Auflösung von 6 Th. salpetersaurem Silberoxyd und 11 Th. krystallisirbarer Essigsäure in 64 Th. destillirtem Wasser (um diese Auflösung zu bereiten, nehme man erst die Hälfte Wasser, löse darin das salpetersaure Silberoxyd auf, giesse dann die Essigsäure hinzu und erst nach Verlauf einer Stunde die andere Hälfte Wasser) *).

Nun wird das Papier mit der Seite, die bei der ersten Operation mit salpetersaurem Silberoxyd überzogen wurde, mit der Hand auf das Glas ausgebreitet, so, dass es überall von der Auflösung durchdrungen wird; es hängt vollkommen an dem Glas an und zeigt durchaus weder Falten noch Luftblasen.

Nachdem dieses geschehen ist, bedeckt man es mit mehreren Blättern reinem Papier, die man vorher mit destillirtem Wasser befeuchtet hat (ist das Papier dick genug, so ist auch schon ein einziges Blatt ausreichend), bringt auf diese befeuchteten Blät-

*) Diese Auflösung wird in einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt. Sollte nach einiger Zeit sich an der Oberfläche etwas ausgeschieden haben, so trennt man die Flüssigkeit vor jeder Operation von dem Absatz, entweder durch Seihen durch ein leinenes, feines Tuch oder auf andere Weise.

ter eine zweite Glastafel von derselben Stärke wie die erstere, und presst es stark. Darauf wird das Ganze in den Rahmen der Camera obscura gebracht, den man zu diesem Zwecke in den gehörigen Stand gesetzt hatte, und verfährt übrigens, als wenn der Rahmen eine Daguerre'sche Platte enthielte.

Die Dauer der Aussetzung, die dieses Verfahren erfordert, kann leicht von jedem Daguerrotypisten berechnet werden, wenn ich ihm sage, dass er blos das Viertel von der Zeit braucht, welche die mit Chlorjod präparirten Platten erfordern. Sie werden dabei die Bemerkung machen, dass die Temperatur auf die Beschleunigung des Verfahrens einen eben so wichtigen Einfluss habe als die Intensität des Lichtes.

Nach beendigter Aussetzung bringt man das Bild auf eine Glas- oder Porcellanplatte, die vorher ein wenig befeuchtet wurde, um das Adhären des Papiers zu erleichtern. Darauf giesst man *eine gesättigte Auflösung von Gallussäure*, und in diesem Augenblicke erscheint das Bild. Die Einwirkung der Gallussäure wird einige Zeit lang fortgesetzt, damit die Verbindung mit dem Papier inniger und alle Feinheiten in den dunklen und Lichtstellen ausgedrückt werden; jedoch hebt man die Einwirkung der Gallussäure auf, ehe die schwarzen Theile des positiven Bildes eine Veränderung erleiden. Darauf spült man das Bild mit Wasser ab, um alle Gallussäure zu entfernen, bringt es von Neuem auf den Untersatz und giesst darauf eine Schicht einer Auflösung von 1 Th. Bromkalium in 40 Th. destillirtem Wasser, die man eine Viertelstunde lang mit der Vorsicht einwirken lässt, sie vollständig bedeckt zu erhalten; nachher wäscht man das Bild mit vielem Wasser ab und trocknet es zwischen Blättern von Fliesspapier.

Das Bild ist nun fertig und kann zur Darstellung einer grossen Anzahl positiver Bilder dienen. Es wird zu diesem Behufe mit Wachs getränkt, um es durchscheinend zu machen, indem man ein wenig Wachs darauf schabt, mit einigen Blättern Briefpapier bedeckt und mittelst eines Plättstahles schmelzen lässt, was man wiederholt, um jede Ansammlung von Wachs von dem Bilde wegzunehmen.

Vorbereitung des Papiers zum positiven Bilde.

Zu diesen Bildern wähle man Briefpapier von der gleichförmigsten Beschaffenheit, so stark als möglich und gut geglättet.

In ein Gefäss, welches eine Mischung von 3 Th. einer gesättigten Kochsalzlösung mit 10 Th. destillirtem Wasser enthält, setzt man das Papierblatt so auf, dass nur die eine Seite befeuchtet wird, und lässt es darauf, bis es sich völlig ausgebreitet hat, was ungefähr 2 bis 3 Minuten Zeit erfordert. Es wird darauf dadurch zwischen Fliesspapier getrocknet, dass man mit dem Rücken der Hand mehrmals in allen Richtungen über das Papier fährt und das Fliesspapier so oft wechselt, bis es durchaus keine Feuchtigkeit mehr aus dem mit Salzlösung getränkten Papier aufnimmt. Nachdem dieses geschehen ist, bringt man das Papier auf eine andere Auflösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 5 Th. destillirtem Wasser und lässt es darauf so lange, als Zeit erforderlich ist, ein zweites Blatt, das man mit der Kochsalzlösung befeuchtete, zu trocknen; alsdann nimmt man es aus der Silberlösung, lässt es, an einer Ecke angefasst, abtropfen und bringt es auf eine undurchdringliche Fläche, wie schon oben angegeben wurde. Wenn der Arbeiter das hier beschriebene Verfahren befolgt, so geht nicht ein Augenblick Zeit verloren und er kann in kurzer Zeit eine grosse Menge Papier präpariren.

Wenn das Papier vollkommen getrocknet ist, wird es, ohne es zu pressen, in eine Schachtel oder in einen Carton gebracht. Es ist übrigens gut, keine zu grosse Menge von diesem Papier auf einmal darzustellen, sondern nur immer einen Vorrath auf 8—14 Tage zu halten, denn nach dieser Zeit färbt es sich zuweilen und ist zwar immer noch zur Erzeugung von Bildern geeignet, kann aber die weissen Stellen nicht mit solchem Glanze darstellen, als wenn es frisch bereitet angewendet worden wäre.

Um ein positives Bild hervorzubringen, bringt man das negative Bild mit seiner bedruckten Seite auf die präparirte Fläche des positiven Papiers, presst die beiden Papiere zwischen zwei Glasplatten und bringt sie in das Gestelle, das man mit einem schwarzen Tuche bedeckt. Man hat wohl darauf zu sehen, dass die obere Glasplatte stark und schwer genug sei, um auf das negative Bild den gehörigen Druck auszuüben, und dass sie vollständig an dem positiven Bilde adhäre. Nachdem dieses geschehen ist, lässt man das Tageslicht, wo möglich Sonnenlicht, darauf einwirken und lässt die Strahlen der Sonne rechtwinklig auf das Glas fallen. Um möglichst schöne Bilder zu erzielen, muss man diese Aussetzung so lange wie möglich fortsetzen; je-

doch muss sie unterbrochen werden, ehe die lebhaften Partien des Bildes verändert werden können. Ein einziger Versuch ist hinreichend, annähernd die Zeit der Aussetzung zu bestimmen, deren Dauer, als Mittel, von 20 Minuten an in der Sonne, je nach der Stärke des negativen Bildes, betragen wird.

Nach beendigter Aussetzung bringt man das Bild wieder in das dunkle Cabinet zurück, und wie es auch ausgefallen sei, lässt man es eine Viertelstunde lang in destillirtem Wasser weichen und bringt es darauf in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron (bereitet durch Auflösen eines Theiles unterschwefligsauren Natrons in 8 Theilen Wasser). Von diesem Augenblicke an kann man das Bild bei Lichte betrachten und die Einwirkung des unterschwefligsauren Salzes verfolgen; man sieht, wie die weissen Stellen des Bildes immer glänzender werden und die Halbdunkel verschwimmen. Die Nüancen des Bildes, anfänglich von unangenehm rothem Tone, gehen in ein schönes Braun, dann in's Schwarzbraun und endlich zum tiefsten Schwarz der Aquatinta über. Es wird daher von dem Willen des Künstlers abhängen, das Bild herauszunehmen, wenn der Ton und der Effect ihm zusagen. Das Bild ist nun vollkommen fixirt; um es aber vom überschüssigen unterschwefligsauren Natron zu befreien, welches seine Einwirkung länger fortsetzen würde, wird es mit vielem Wasser gewaschen und darauf in ein grosses, mit Wasser gefülltes Gefäss gebracht, in welchem es einen Tag oder mindestens 5—6 Stunden bleibt. Es wird endlich zwischen Fliesspapier getrocknet.

In das letztgenannte Bad, wie in die Auflösung des unterschwefligsauren Salzes kann man so viel Bilder bringen, als man will.

Es ist nicht ohne Wichtigkeit, zu beachten, dass das Papier für die positiven Proben durch das innige Eindringen des salpetersauren Silberoxydes von diesem durch das unterschwefligsaure Bad, in welches man es nach beendigter Aussetzung taucht, etwas aufgelöst wird, seine chemische Natur verändert und zu den Erscheinungen Veranlassung giebt, die ich oben beschrieb, indem sie die anfänglich rostfarbene, dann die schwarze Farbe hervorbringen.

Das Nichtbeachten dieser Veränderung der unterschwefligsauren Natronlösung war oft die Ursache, dass die Versuche der

Daguerrotypisten so häufig misslangen. Sie wendeten immer Bilder von zu kleiner Dimension an, es nahm daher das übrige viel zu beträchtliche unterschwefligsaure Bad nicht hinreichend salpetersaures Silberoxyd auf, so dass seine Einwirkung, anstatt färbend zu sein, im Gegentheil das Bild im umgekehrten Verhältniss des bezweckten Effectes angriff und die Tinte schwächte.

Durch diese Thatsachen habe ich die Ursache des häufigen Misslingens erkannt und beeilte mich deshalb, sie zu veröffentlichen, damit nun jeder Künstler im Stande sei, Bilder zu seiner Zufriedenheit zu erhalten.

Diejenigen, die in der Ausführung beschränkt sind und nicht genug Bilder zu der unterschwefligsauren Lösung haben, um sie zu vollenden, können sich dadurch helfen, dass sie zu dieser Lösung eine kleine Menge ihrer concentrirten salpetersauren Silberoxydlösung setzen.

Sollten einzelne Bilder die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons nicht wenigstens zwei Stunden aushalten, so müssen sie als untauglich bei Seite gelegt werden. Es läge darin der Beweis, dass sie nicht lange genug dem Lichte ausgesetzt geblieben und folglich nicht hinlänglich fixirt wären.

Obgleich die im Vorhergehenden beschriebenen Vorbereitungen complicirt erscheinen, sind sie es doch keineswegs, wenn man zur Ausführung schreitet, und wenn man sie mit den Vorbereitungen vergleicht, die eine Platte erfordert, so wird man die Einfachheit unseres Verfahrens einsehen.

Der Vortheil, der darin liegt, sich immer im voraus die negativen Bilder darstellen zu können, wird ohne Zweifel die Excursionen Behufs der Darstellung der Lichtbilder bedeutend erleichtern, da die Liebhaber der Daguerrotypie nicht mehr nöthig haben, sich mit lästigem Gepäck zu versehen, und an Zeit und Arbeit gewinnen, da das Putzen der Platten wegfällt, was nicht im voraus gemacht werden könnte. Die Leichtigkeit, mit der man die positiven Bilder erst, wenn man von der Excursion zurückgekehrt ist, darstellen und sie bis in's Unendliche vervielfältigen kann, wird nicht wenig zur Entwicklung dieses Theiles der Photographie beitragen und zwar um so mehr, als der Künstler die Resultate in seiner Gewalt hat und sie nach seinem Belieben modificiren kann.

XXVII.

Analyse salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf die Schiessbaumwolle.

Von

Walter Crum.*(Philosoph. Mag. XXX, 426.)*

Bei der letzten Versammlung der Philosophical Society sprach ich über die Natur der Schiessbaumwolle, eines Körpers, dessen Zusammensetzung damals nur wenig bekannt war. Seit dieser Zeit beschäftigte ich mich hauptsächlich mit salpetersäurehaltigen Körpern und beschrieb eine Methode, nach welcher die Salpetersäure annähernd bestimmt werden könne. Auf diesen Gegenstand zurückgekommen, fand ich, dass nicht viel erforderlich sei, diese Methode genau und sicher zu machen, und theile in Folgendem mit, was ich zu ihrer Vereinfachung und Vervollständigung seitdem unternahm. Zuerst berichte ich über die Anwendung dieser Methode auf das salpetersaure Kali, einen Körper, dessen Zusammensetzung bekannt ist und der leicht im Zustande der grössten Reinheit dargestellt werden kann. Ich wendete ihn als ein Mittel an, um die Genauigkeit meiner Methode zu prüfen und etwaige Fehlerquellen zu entdecken, welchen sie ausgesetzt sein könnte.

Bestimmung der Salpetersäure im salpetersauren Kali. Das angewendete Salz war durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und bei gelinder Hitze geschmolzen worden. Eine Glasröhre, 8 Zoll lang und $1\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser wird mit Quecksilber gefüllt und darin umgekehrt. Auf die Oberfläche des Quecksilbers bringt man ein Stückchen von ungefähr 6 Gran des geschmolzenen Salpeters und darauf 50 Gr. Wasser. Sobald der Salpeter aufgelöst ist, bringt man 125 Gr. Schwefelsäure hinzu, die nothwendigerweise von Salpetersäure frei sein muss. Durch die Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber, beginnt Stickstoffoxyd sich zu entwickeln, und ungefähr nach Verlauf zweier Stunden ist, ohne Anwendung der Wärme, sämmtliche Salpetersäure in Gas verwandelt. Man hat von Zeit zu Zeit umzuschütteln, was

man durch leichtes horizontales Klopfen an den obern Theil bewerkstelligen kann. Der Stand der Schwefelsäure in der Röhre wird bezeichnet und hierauf lässt man $\frac{3}{4}$ Cubikzoll einer erwärmten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in der Röhre aufsteigen. Das Gas wird schnell absorbirt, ein kleiner Theil ausgenommen, der mehrere Stunden lang mit dem Gase in Berührung bleiben oder noch besser in einer engeren Röhre mit frischer Eisenoxydullösung geschüttelt werden muss. Eine Berichtigung des Stickstoffoxydes für seine Feuchtigkeit fand nicht statt; bei einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser, die ich direct unternahm, hat keine merkliche Tension bemerkt werden können.

Bei einem Versuche gaben 5,40 Gr. salpetersaures Kali 4,975 Cubikzoll Gas bei $+ 15,5^{\circ}$ C. und 30'' Barometerstand.

Der durch Eisenoxydullösung nicht absorbirbare Rückstand betrug 0,015 Cubikzoll. 4,96 Cubikzoll Stickstoffoxyd = 1,594 Gr. NO_2 , welcher Menge entsprechen 0,143 Salpetersäure oder 53,13 p.C. salpetersaures Kali.

Vier weitere Versuche gaben folgende Resultate:

53,13
53,14
53,73
53,29

Im Mittel 53,32

und den dritten Versuch ausgelassen: 53,19.

Die Berechnung der Procente der Salpetersäure im Salpeter giebt, 6,75 für die Salpetersäure und das Kali 5,8992 angenommen, 53,36 p. C.

Um ferner zu erfahren, ob irgend ein organischer Körper das Freiwerden des Stickstoffoxyds verhindern könnte, wurde der Versuch mit 3,00 Gr. Baumwolle wiederholt, die zuerst in Schwefelsäure aufgelöst worden war; das Resultat war 53,24.

Andere Nitrate wurden auf dieselbe Weise analysirt. Für pulverförmige Salze, die schwer durch das Quecksilber ohne Verlust gebracht werden können, bediente ich mich kleiner, viertelzollweiter Glasröhren von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge, die an dem einen Ende mit Papier durch Gummi verklebt waren.

Bei der Analyse zahlreicher Proben von rohen Nitraten war der Rückstand, aus Stickstoff bestehend, stets in constanter Menge und die Röhre dergestalt graduirt, dass das Volumen des Gases

auf einmal als der Procentgehalt der Salpetersäure abgelesen werden konnte.

Präparation der Schiessbaumwolle. Die von mir angewendete Baumwolle war feine aus See-Island. Sie wurde zuerst gekrämpelt, ferner gebleicht, dann in Aetznatron gekocht, in eine Auflösung von Bleichkalk gebracht, sodann abermals mit Aetznatron und nachher mit Salpetersäure behandelt. Nach jeder dieser Operationen wurde sie in einen Sack gebracht und mit Wasser gewaschen. Bei der Verbrennung liessen 10000 Theile 9 Theile an Asche. Sie liess sich als fast reines Lignin betrachten.

Die getrocknete und nach dem Bleichen gekrämpelte Baumwolle wurde in Flocken von 10 Gran mehrere Stunden lang der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt und darauf eine jede solche Flocke noch heiss in eine Gewichtsunze von folgender Mischung getaucht:

Ein Maass Schwefelsäure von 1,840 spec. Gewicht,
drei Maass schwach citronen-gelber Salpetersäure von 1,517 spec. Gewicht.

Nach einer Stunde wird sie in verschiedenen Portionen Wasser gewaschen, dass nicht eine Spur Säure zurückbleibt, und an der Luft getrocknet.

30 Gran gebleichter Baumwolle lieferten, bei 18° C. mehrere Stunden lang im Wasserbade getrocknet, 28,32 Gr. Baumwolle und Verlust, entsprechend 5,6 p. C. Wasser. In Schiessbaumwolle verwandelt und in trockner Luft getrocknet, hatte sie zugenommen auf 51,08 Gr. Ferner unter der Luftpumpe und über Schwefelsäure getrocknet, reducirte sich ihr Gewicht auf 50,40 Gr. und hatte also noch verloren 1,33 p. C. Wasser.

100 Theile trockene Baumwolle gaben 177,9 Th. trockene Schiessbaumwolle.

Die so bereitete Schiessbaumwolle ist weisser, aber weniger durchscheinend, als die ursprüngliche gebleichte Baumwolle. Sie scheint wenig der Veränderung unterworfen zu sein, eine geringe Temperaturerhöhung aber bewirkt eine sofortige Zersetzung und ihre Farbe wird mehr oder weniger braun. Sie ist weit weniger zähe als die gewöhnliche Baumwolle. In Salpetersäure gelöst und mit Chlorbaryum geprüft, zeigt sich durchaus keine Schwefelsäure.

Die oben erwähnte Gewichtszunahme ist die grösste, die ich erhalten konnte; ich vervollständigte die Analyse in der oben beschriebenen Weise, als ich Grund hatte zu glauben, dass die angewendete Substanz noch unveränderte Baumwolle enthielt. Sie wurde deshalb von Neuem in die Säuremischung gebracht und vierundzwanzig Stunden lang in derselben Mischung, ohne jedoch eine grössere Menge Salpetersäure aufzunehmen, gelassen.

Mit Salpetersäure allein eine Stunde lang befeuchtet, gab sie ein besseres Resultat; durch dieses zweite Verfahren verlor sie 0,47 p. C. an Gewicht. Dem Anscheine nach war sie ein wenig verändert; nach gehörigem Trocknen an der freien Luft verlor sie unter der Luftpumpe 0,69 p. C., statt 1,33, wie im vorigen Falle. Diese Substanz ist es, auf welche sich meine Analyse bezieht.

Asche der Schiessbaumwolle. 16 Gran Schiessbaumwolle wurden in Salpetersäure gelöst. Die Auflösung abgedampft und verbrannt, liess 0,035 Asche von röthlicher Beschaffenheit, oder 0,22 p. C.

Bestimmung der Salpetersäure in der Schiessbaumwolle. Bei diesem Verfahren wurde der nämliche Apparat wie bei dem salpetersauren Kali angewendet. Ungefähr 6 Gr. Schiessbaumwolle von bekanntem Wassergehalte wurden zu einem Bällchen zusammengerieben, indem man sie zwischen Finger und Daumen drehte, um sie so luftfrei als möglich zu machen, und in die Quecksilberöhre gebracht; darauf setzte ich 125 Gr. Schwefelsäure hinzu. Die freigewordene Salpetersäure, indem sie auf das Quecksilber einwirkt, zersetzt sich zu Stickstoffoxyd. Nach Verlauf einer Stunde, wenn sich fast $\frac{3}{4}$ des Gases entwickelt haben und die Schiessbaumwolle gänzlich aufgelöst ist, werden 50 Gr. Wasser zugesetzt.

In der zweiten Stunde hört das Entwickeln des Gases auf, einige Stunden darauf wird sein Volumen notirt und dann mit schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt und der Rückstand gemessen. Er besteht aus Stickstoff mit atmosphärischer Luft, die mit der Baumwolle eingebracht wurde und von welcher sich stets eine geringe Menge zwischen dem Quecksilber und dem Glase befindet. Der Sauerstoff wird von dem Quecksilber mit der salpetrigen Säure absorhirt.

Bei einem Versuche gaben:

6,02 Gr. Schiessbaumwolle = 5,978 Gr.,

nachdem sie über Schwefelsäure und unter der Luftpumpe getrocknet worden waren; und

5,964 Gr., nach Abzug der Asche, gaben:

5,313 Cubikzoll Gas, bei 30'' Barometerstand und 15,5° C., wobei, nach dem Behandeln mit schwefelsaurem Eisenoxydul, 0,08 Rückstand blieben.

5,433 Cubikzoll waren demnach Stickstoffoxyd, entsprechend 1,746 NO₂, oder 3,143 Salpetersäure, oder 52,70 p. C.

Ein anderer Versuch lieferte:

52,68 p. C.

Schiessbaumwolle, durch einmaliges Eintauchen bereitet, gab:

51,42 p. C. Salpetersäure.

Bestimmung des Kohlenstoffs der Schiessbaumwolle. Da ich durch Verbrennen der Substanz mit Kupferoxyd kein gutes Resultat erhalten hatte, so wendete ich zu diesem Zwecke chromsaures Bleioxyd an, das aus dem salpetersauren Salze niedergeschlagen und bis zum Rothglühen erhitzt worden war. Ich wendete zu dieser Verbrennung einen Apparat an, dessen ich mich vor vielen Jahren zur Analyse des Indigo's bediente und welchen ich sehr passend fand für Substanzen, die nicht eine starke Rothglühhitze erfordern. Der Apparat besteht aus einer Röhre von hartem Glase, die 8 Zoll lang ist und $\frac{3}{8}$ Zoll im Durchmesser hat. Die sich entwickelnden Gase werden durch eine enge Röhre in einen über Quecksilber stehenden Recipienten zum Auffangen geleitet.

Ein Zoll des verschlossenen Endes der Röhre ist mit 40 Centigrammen chlorsauren Kali's, mit chromsaurem Bleioxyd gemischt, angefüllt.

$4\frac{1}{2}$ Zoll werden mit chromsaurem Bleioxyd gefüllt, zu dem man 0,15 Gr. der Schiessbaumwolle in Pulver gemengt hatte.

$1\frac{1}{2}$ Zoll endlich sind mit chromsaurem Bleioxyd gefüllt, das zum Reinigen des Mörsers dient, in welchem man die vorige Mischung vornahm.

Ein Glaspfropfen trennt diese Substanzen von dem durchbohrten Kork, der die zwei Röhren mit einander verbindet. Man erhitzt allmählig mit einer Spirituslampe mit breitem Docht. Die übergehende Kohlensäure wird aufgefangen und ist mit Stickstoffoxyd und Stickstoff gemengt; wenn die Baumwolle vollständig verbrannt ist, dehnt man die Flamme bis unter das chlorsaure Kali aus. Das daraus freigewordene Sauerstoffgas, das sich bei

den anderen Methoden der Analyse so leicht mit den kohlenstoffhaltigen Stoffen verbindet, dient in diesem Falle, sich mit den Stoffen zu verbinden, die sich der Einwirkung des chromsauren Bleioxydes entzogen haben könnten, und treibt alle Kohlensäure vor sich her, wird in der Wanne aufgefangen, mischt sich mit Stickstoffoxyd und bewirkt seine völlige Absorption durch das Quecksilber. Sauerstoff und Stickstoff sind die einzigen Gasarten, die sich mit der Kohlensäure nicht verbinden und deshalb nicht absorbirbar sind. Durch Hinzufügen eines halben Cubikzoll von Aetznatronlauge kann man leicht die ganze Menge der vorhandenen Kohlensäure erfahren.

Bei einem Versuche gaben 2,993 Gr. Schiessbaumwolle nach Abzug des Wassers und der Asche 7,952 Cubikzoll Gas, welche 5,733 Kohlensäure entsprechen, die gleich sind 0,793 Gr. oder 24,69 p. C. Kohlenstoff.

Ein zweiter Versuch gab:

25,16 p. C.

Im Mittel 24,92.

Wasserbestimmung der Schiessbaumwolle. Um aus der Schiessbaumwolle den Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser zu bestimmen, mischte ich 10 Gr. mit gepulvertem Kiesel und benutzte zur Verbrennung die oben beschriebene Röhre, legte an dieselbe ein Chlorcalciumrohr und darauf ein Rohr vor, das mit Asbeststückchen, die mit Schwefelsäure getränkt waren, angefüllt war. Da aber zugleich mit dem Wasser Ammoniak und andere Stoffe erhalten wurden, war das Resultat kein richtiges. Ich benutzte deshalb ein Glasrohr von $1\frac{1}{2}$ Fuss Länge, das so gestellt wurde, dass ein Fuss in der Mitte in kaltes Wasser tauchte. Dieses Wasser, das bei 18° C. condensirt worden war, wurde gesammelt. Das Gas wurde in der Quecksilberwanne aufgefangen und gemessen. In dem letzten Theile des Gases fand sich auch eine Spur von Cyan, während der Sauerstoff des chloresauren Kali's sich mit der kleinen Menge Kohle, die der Einwirkung der Salpetersäure entgangen war, verband.

Nach vollendetem Versuche fand sich in dem Kühlrohre eine ziemliche Menge weisser, grosser Krystalle von doppelt-kohlensaurem Ammoniak. Sie enthielt eine kleine Quantität Wasser im flüssigen Zustande. Die Krystalle und die Flüssigkeit wurden mit

Wasser ausgewaschen und in Chlorammonium verwandelt; sie enthielten 0,675 Gr. $\text{NH}_3 + 2 \text{CO}_2$, entsprechend 0,299 Wasser.

In dem Rohr befanden sich 2,025 Gr. Wasser.

In den 22 Cubikzollen Gas, die man erhalten hatte, vorausgesetzt, dass sie mit Feuchtigkeit gesättigt waren, was zweifelhaft ist, waren 0,088 Wasser.

Der Gesamtgehalt des Wassers beträgt 2,412 Gran; von diesen wird abgezogen 0,160 hygrometr. Wasser der Schiessbaumwolle und des Kiesels, es bleiben mithin 2,252 Wasser in 9,92 Gr. getrockneter Schiessbaumwolle, oder 22,70 p. C.

In einem zweiten Versuche, wo der einzige Unterschied stattfand, dass das Gas, ehe es in die Quecksilberwanne trat, durch befeuchtete Baumwolle geleitet wurde, erhielt ich 20,61 p. C. Wasser. Ich ging daher nicht weiter. Diess waren die letzten Resultate meiner Untersuchung, und da die Bestimmung der Salpetersäure und des Kohlenstoffs zu meiner Zufriedenheit ausgefallen waren, begnügte ich mich hinsichtlich des Wassers mit den oben angeführten Resultaten.

Gereinigte Baumwolle ist zusammengesetzt: $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$. Während der Umwandlung in Schiessbaumwolle verändert sich das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff nicht. Die Differenz folglich, die zwischen dem Gewicht der angewendeten Substanz und der Salpetersäure und der erhaltenen Menge Kohlenstoff besteht, ist im Sauerstoff und Wasserstoff, in den Verhältnissen, wie sie Wasser bilden.

Meine Untersuchungen gaben mir folgende Zusammensetzung der Schiessbaumwolle:

52,69	Salpetersäure,
24,92	Kohlenstoff und Verlust,
22,39	Wasser
100,00.	

Diese Zahlen liegen den Verhältnissen nahe von:



Es wurden gefunden:

	Berechnet.	
52,69	52,69 =	3 NO_5
24,92	23,41 =	12 C
22,39	20,49 =	7 H O
100,00	96,59.	

Auf Procente berechnet, entsteht 3,41 p. C., bestehend aus 1,51 Kohlenstoff und 1,90 Wasser. Diese Zahlen liegen der Formel für das Lignin ziemlich nahe:

Gefunden.	Berechnet.		
1,51	1,51	=	12 C
1,90	1,88	=	10 HO
			} Lignin.

Schiessbaumwolle ist keine von denjenigen Substanzen, von denen wir erwarten können, dass sie absolut rein dargestellt werden könnten. Alle früheren Verbesserungen in der Bereitungsart der Schiessbaumwolle verminderten den Antheil der nicht veränderten Baumwolle, und ich habe keinen Grund zu glauben, dass die letzte Portion rein gewesen sei, wenn man in Betracht zieht, wie schwierig und stufenweise diese Verbesserungen getroffen worden sind.

Ich prüfte eine kleine Quantität derselben und fand:

96,59	Schiessbaumwolle (12 C, 7 H, 7 O, 3 NO ₃),
3,41	Lignin
100,00.	

Die reine Schiessbaumwolle besteht aus:

24,24	=	12 C		24,24	=	12 C
21,21	=	7 HO		2,36	=	7 H
54,55	=	3 NO ₃		14,14	=	3 N
100,00				59,26	=	22 O
				100,00.		

Sie ist demnach als Lignin zu betrachten, in welchem 3 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Salpetersäure ersetzt sind.

XXVIII.

Ueber eine neue Pflanzenbase in der Schiessbaumwolle.

Von

Robert Parrett.

(*Philosoph. Magaz. XXX, p. 409.*)

Neuerdings veröffentlichte ich in Verbindung mit Teschemacher einen Artikel über die chemische Zusammensetzung der Schiessbaumwolle *). In dem letztern Theile desselben sprach ich

*) *Philosoph. Magaz. XXX, 273.*

meine Ansicht über die Gruppierung der Molecüle in der Schiessbaumwolle aus, welches mit dem nicht sauren Verhalten derselben zusammenhängt, und schloss daraus, dass sie eine Verbindung der salpetrigen Säure mit Ligninoxid sein und dass der letztere Körper alkalische Eigenschaften besitzen müsse.

Zuvörderst setzte ich Schiessbaumwolle der Einwirkung einer kleinen volta'schen Batterie aus, erhielt aber ziemlich unbedeutende Anzeigen einer Zersetzung derselben; dieses verhinderte mich aber keineswegs, fernere Versuche vorzunehmen. Aus der Indifferenz dieser Verbindung, hinsichtlich der elektrischen Einwirkung der Batterie, war zu schliessen, dass sie kein guter Leiter der Elektrizität sei; besser aber gelang es mir, als ich die Schiessbaumwolle mit Essigsäure befeuchtete, sie in dünner Schicht zwischen eine Silberplatte und eine Zinkplatte brachte, durch einen Kupferdraht die Kette schloss und reichliche acht Stunden lang stehen liess. Nach Verlauf dieser Zeit nahm ich den Apparat auseinander und fand die innere Oberfläche der Silberplatte mit einer kleinen Menge eines Stoffes überzogen, welcher getrocknet beinahe wie Stärke aussah, geröthetes Lakmuspapier stark bläute und geglüht einen schwarzen, kohligen Rückstand liess. Die so geringe Menge der erhaltenen Substanz erlaubte mir nicht, fernere Versuche mit ihr anzustellen; ich versuchte deshalb, mir denselben Stoff auf chemischem Wege darzustellen.

Nach verschiedenen Versuchen befolgte ich folgendes Verfahren:

Ich nahm 2 Unzen Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht, brachte dazu 50 Gran Schiessbaumwolle und erwärmte die Mischung auf 38° C. und stieg bis 67°, bei welcher Temperatur ich sie erhielt; die Mischung wurde durchsichtig und flüssig und alle Schiessbaumwolle war aufgelöst, ohne dass nur im geringsten eine Gasentwicklung stattfand. Wurde ein wenig von dieser Auflösung in Wasser geträpelt, so entstand ein weisser Niederschlag; der, die Structur ausgenommen, alle Eigenschaften der ursprünglichen Schiessbaumwolle hatte; die Flüssigkeit ist demnach als eine einfache Auflösung in Säure, ohne Zersetzung, zu betrachten. Wurde die Flüssigkeit bis auf 113° C. erhitzt, so entwickelten sich reichliche tiefrothe, saure Dämpfe, die, aufgefangen, sich als Untersalpetersäure erwiesen. Man erhielt genau dasselbe Resultat, wenn man anstatt der Salpetersäure Schwefelsäure bei derselben Tem-

peratar einwirken liess, so dass die Salpetersäure in beiden Fällen ausgeschieden wurde und nicht im erstern Falle von dem Ueberschuss an Salpetersäure herrührte. Die kalte und concentrirte salpetersaure Lösung enthielt einen grossen Ueberschuss an Säure, die beinahe, aber nicht völlig, durch Zusatz einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali neutralisirt wurde; die vollkommene Neutralisation wurde erst durch Zusatz einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt; die Flüssigkeit erschien nun dickflüssig und zwar nicht nur durch die Menge von kleinen Salpeterkrystallen, die nicht in Auflösung bleiben konnten, sondern durch einen reichlichen, weisslich-grauen Niederschlag, der die neue Pflanzenbase wahrscheinlich im kohlensauren Zustande enthielt. Die Flüssigkeit wurde nahe bis zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe dunkler wurde; beim Erkalten schieden sich die Salpeterkrystalle aus, von welchen die Flüssigkeit so viel als möglich befreit wurde; darauf wurde sie im Wasserbade zur Trockne verdampft, der bräunliche Rückstand mit Aether behandelt, der einen Theil desselben jedoch nicht löste; Alkohol von 0,813 spec. Gewicht nahm eine geringe Menge des neuen Alkali's auf. Es wurde ferner Weingeist versucht; dieser löste zwar mehr davon auf, als der Alkohol, aber es war damit der unangenehme Umstand verknüpft, dass sich im letztern auch etwas salpetersaures Kali löste; ich war also nicht im Stande, ein ausschliessliches Auflösungsmittel ausfindig zu machen. Bei weitem die grösste Menge des kohlensauren alkalischen Ligninoxides bleibt noch zurück und ich war genöthigt, destillirtes Wasser zu einer kleinen Menge, um es kalt aufzulösen, anzuwenden, ungeachtet das Wasser gleichzeitig salpetersaures und zweifach-kohlensaures Kali aufnimmt, das noch in der Substanz zurückgeblieben war. Diese wässrige Lösung enthält das neue Alkali in reichlicher Menge, mit den beiden eben erwähnten Salzen verunreinigt, und reagirt stark auf geröthetes Lachmuspapier.

Wenn Untersalpetersäure mit einer Auflösung des neuen Alkali's neutralisirt wird, so fällt das untersalpetersaure Ligninoxid als unlösliche Verbindung zu Boden, die wahrscheinlich identisch mit der Schiessbaumwolle und dem Xyloidin ist.

Ich habe also die Genauigkeit meiner Vermuthung bewiesen, ausgenommen, dass anstatt der Salpetersäure, welche durch das

neue Alkali der Schiessbaumwolle neutralisirt wurde, es die Untersalpetersäure ist, die, so neutralisirt, diese Substanz bildet. Ich schlage für dieses neue Alkali den Namen *Lignia* vor und glaube mit demselben ein weites Feld für wissenschaftliche Untersuchungen eröffnet zu haben.

Ich vermute, dass beim Verwittern der Holzfaser und in vermodernden Pflanzen sich dieses Alkali mit Essigsäure verbunden erzeugt und dass die so gebildete essigsäure Lignia in dem Saft aller Vegetabilien vorkomme, ferner dass bei der Zersetzung und Desoxydation der Blätter und Baumrinde durch die Einwirkung des Lichts Lignia zum Wachsthum und zur Assimilation erzeugt werde; es verdiente diese Wirkung auch auf das thierische Leben wohl näher untersucht zu werden. Ich lege darauf keine besondere Wichtigkeit, ausser in sofern, als dadurch Andere angespornt werden mögen, weitere Untersuchungen anzustellen; ich schliesse, durch überhäufte Geschäfte genöthigt, diesen Gegenstand mit dem Vorbehalte ab, ihn wieder aufzunehmen, wenn ich dazu Musse finde.

Noch bemerke ich, dass die Zusammensetzung der Lignia gleich sein muss der des Lignins + 2 At. Sauerstoff, die die Salpetersäure bei ihrer Umwandlung in Untersalpetersäure abgab, dass ferner letztere Säure mit der Lignia eine unlösliche Verbindung eingeht, welches Verhalten man wahrscheinlich zur gegenseitigen Erkennung anwenden kann.

XXIX.

Ueber schwefligsaure Salze.

Von

J. Sheridan Muspratt.

(*Philosophic. Magazine Vol. XXX, p. 414.*)

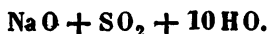
Ich wurde durch einen neuerdings von Rammelsberg in Poggenдорff's Annalen veröffentlichten Aufsatz veranlasst, abermals auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Es finden sich in dieser Abhandlung nur unbedeutende Abweichungen von meinen Resultaten, hinsichtlich der Wassermenge, die in den schweflig-

sauren Salzen enthalten ist; er nahm das Wasser beständig als Verlust an, während ich dasselbe stets durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd bestimmte. Ich hielt es nicht für nöthig, alle Analysen zu wiederholen, die ich in Giessen ausgeführt hatte, da ich von ihrer Genauigkeit überzeugt war. Der einzige erhebliche Punct, in welchem wir nicht übereinstimmen, betrifft die Zusammensetzung des rothen Kupfersulfits, wovon später die Rede sein wird. Als ich die Untersuchung der schwefligsauren Salze in dem Giessener Laboratorium unternahm, war über ihre Zusammensetzung nur sehr wenig bekannt; seitdem haben sich mehrere Chemiker mit ihrer Untersuchung beschäftigt, so dass diese Verbindungen jetzt eben so bekannt sind als die jeder andern Säure. Sie werden leicht durch Feuchtigkeit und Hitze zersetzt, und dieses Verhalten mag wohl an den verschiedenen Angaben der Zusammensetzung eines und desselben Salzes Schuld sein. So giebt es wohl z. B. kaum ein Salz dieser Säure, das nicht Spuren von Schwefelsäure enthielte, welche bei der Analyse übersehen ward; ferner kann die Bestimmung der schwefligen Säure, wenn nicht die grösste Sorgfalt angewendet wurde, beim Oxydiren derselben Anlass zu Fehlern geben.

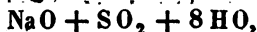
Schwefligsaures Natron. Ich stellte dieses Salz dar, indem ich schwefligsaures Gas durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron leitete und darauf die Auflösung einige Tage unter eine Schwefelsäureglocke brachte. Die erhaltenen Krystalle sind von kühlendem, schwefligsaurem Geschmack und verhalten sich gegen Lakmuspapier ein wenig alkalisch.

Analyse: 7,10 Grm. wurden mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gaben 4,19 Grm. Wasser, entsprechend 59,01 p. C.

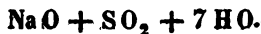
Dieses giebt die Formel:



Vauquelin beschrieb ein schwefligsaures Natron von folgender Zusammensetzung:

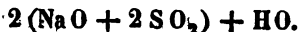


während eine andere Analyse von Rammelsberg die annähernde Formel gab:



Dieser verschiedene Wassergehalt kann von den verschiedenen Temperaturen abhängig sein, bei welchen obige Salze sich bildeten.

Zweifach-schwefligsaures Natron. Rammelsberg erhielt ein saures Salz mit der Formel:

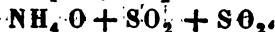
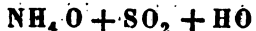


Ich fand jedoch bei Vergleichung seiner Resultate, dass die Formel:



die ich bei meiner Arbeit aufstellte, eben so gut den Zahlen entspricht, die Jener erhielt.

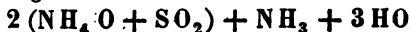
Schwefligsaures Ammoniak. Es gelang mir nicht, mir aus einer wässerigen Auflösung schwefligsaures Ammoniak von hinlänglicher Stabilität zur Analyse zu verschaffen. Die aus Alkohol und Aether dargestellten Salze, in den Annalen der Chemie u. Pharmac. I, S. 285 näher beschrieben, besitzen folgende Zusammensetzung:



Ich stellte ein von dem vorhergehenden verschiedenes Ammoniaksulfit dar, indem ich einen Strom schwefligsaures Gas durch eine starke Auflösung von Aetzammoniak leitete, bis man durch den Geruch weder Alkali, noch Säure wahrnehmen konnte, und dann vorsichtig absoluten Alkohol hinzusetzte. Nach kurzer Zeit hatte sich eine glänzende, weisse, aus Krystallen bestehende Salzmasse abgesetzt, die man 24 Stunden lang ungestört stehen liess. Sie wurde dann auf ein Filter gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Es ist ein alkalisches Salz, das schwach nach Ammoniak riecht.

Analysen: 23,09 Grm. dieses Salzes gaben 33,88 Grm. schwefligsauren Baryt, entsprechend 9,32 Grm. oder 40,36 p. C. schwefliger Säure.

Die daraus gebildete Formel:



würde 40,09 p. C. schwefliger Säure entsprechen.

Schwefligsaures Eisenoxydul. Fein zertheiltes metallisches Eisen wurde möglichst schnell in schwefliger Säure aufgelöst. Die Flüssigkeit war schwach grün gefärbt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit unter der Glocke einer Luftpumpe erhielt man kleine und fast farblose Krystalle, die sich schwierig in Wasser lösten. Der trocknen Luft ausgesetzt, wurden sie nicht sogleich verändert, in feuchter hingegen schnell in schwefelsaures Salz umge-

wandelt. Ich fand die Menge der darin enthaltenen schwefligen Säure so genau übereinstimmend mit dem, was Fordos und Gélis über diesen Gegenstand veröffentlicht haben, dass ich unterliess, das Eisenoxyd und Wasser zu bestimmen. 5,65 Grm. gaben 7,00 schwefelsauren Baryt, entsprechend 1,92 Grm. oder 33,96 p. C. schwefliger Säure.

In 100 Theilen würde dieses Salz bestehen aus:

		Berechnet.	Fordos und Gélis.	Memoire Analyse.
1 Aeq. Eisenoxydul	439,21	37,28	37,23	
1 Aeq. schwefliger Säure	401,17	34,06	34,04	33,96
3 Aeq. Wasser	337,44	28,66	28,73	
	1177,82	100,00	100,00	

Formel: $\text{FeO} + \text{SO}_2 + 3\text{HO}$.

Schwefligsaures Eisenoxyd. Wenn man schwefligsaures Gas durch Wasser leitet, in welchem sich frisch gefälltes Eisenoxyd suspendirt befindet, so wird letzteres schnell aufgelöst und die Flüssigkeit nimmt eine blutrothe Färbung an, die jedoch verschwindet, wenn man sie der Luft aussetzt. Aus dieser Auflösung entfernt man durch Erwärmen die überschüssige Säure und setzt sie mehrere Tage lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft aus; sie wird hellbraun und setzt einen rothbraunen Niederschlag ab, der aus einer Verbindung der schwefligen Säure mit Eisenoxyd besteht. Kōne in Brüssel drückte die Zusammensetzung dieses Salzes durch folgende Formel aus:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 7\text{HO}$.

Ich bemerkte, dass, wenn man Aetzkali nach und nach zu der oben erwähnten blutrothen Auflösung setzt, sich ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag bildete und die Flüssigkeit sauer blieb. Diese Verbindung, nachdem sie abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet worden war, gab mir folgende Resultate:

9,01 Grm. gaben 2,18 Grm. Eisenoxyd;

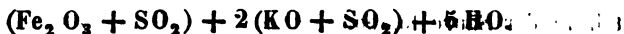
6,21 Grm. gaben 6,80 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 1,87 Schwefelsäure;

10,11 Grm. gaben 1,50 Grm. Wasser.

In 100 Theilen ist dieses Salz zusammengesetzt aus:

		Berechnet.	Gefunden.
3 Aeq. schwefliger Säure	1203,51	30,66	30,11
2 Aeq. Kalk	1179,84	30,86	
1 Aeq. Eisenoxyd	978,42	24,93	24,19
5 Aeq. Wasser	562,50	14,35	14,83
	3924,27	100,00	

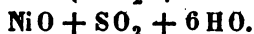
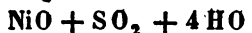
Daraus bildet sich die Formel:



Dieses Doppelsalz, aus schwefligsaurem Eisenoxyd und Kali bestehend, scheint Kona's Salz zu sein, in welchem 2 Aequivalente Wasser durch 2 Aeq. schwefligsaures Kali ersetzt sind.

Das schwefligsaure Eisenoxyd bildet mit dem schwefligsauren Ammoniak ein Salz, von dem ich mir aber keine zur Analyse hinreichende Menge verschaffen konnte. Es enthält 33,68 p. C. Eisenoxyd.

Schwefligsaures Nickeloxydul. Die beiden Salze, die ich in meiner ersten Abhandlung „über die schwefligsauren Salze“ beschrieb, waren von folgender Zusammensetzung:



Die letztere Formel stimmt mit den Resultaten von Fordos, Gélis und Rammelsberg.

Ich stellte es nochmals durch Hindurchleiten eines Stroms von schwefligsaurem Gas durch Wasser dar, in welchem sich kohlen-saures Nickeloxydul suspendirt befand. Als letzteres aufgelöst war, wurde die Auflösung filtrirt und erwärmt und es schieden sich aus ihr eine Menge kleiner grünlicher Krystalle ab, die in Wasser fast unlöslich waren.

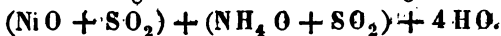
6,02 Grm. dieses Salzes mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 2,08 Grm. Wasser, entsprechend 34,55 p. C.

Die Formel:



erfordert 34,06 p. C. Wasser.

Böttinger beschrieb ein Doppelsalz des schwefligsauren Nickeloxydals von folgender Zusammensetzung:



Schwefligsaures Cadmiumoxyd. Kohlen-saures Cadmiumoxyd wird durch schweflige Säure leicht aufgelöst, und wenn die Auflösung mit absolutem Alkohol behandelt wird, so entsteht ein thon-erdeähnlicher Niederschlag, welcher, getrocknet und in einer Röhre erwärmt, kein Wasser abgibt, — ein Beweis, dass das schwefligsaure Cadmiumoxyd wasserfrei ist. Wenn man übrigens den gallertartigen Niederschlag in dem weingeistigen Menstruum mehrere Tage stehen lässt, so setzen sich aus diesem schöne, silberglänzende Krystalle ab, die sich in dasjenige Salz umzuändern

scheinen, welches Fordos und Gélis erhielten, als sie das Metall in der Säure lösten.

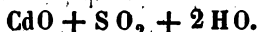
Analyse: 6,79 Grm. des Salzes gaben 6,94 schwefelsauren Baryt, entsprechend 1,90 Grm. schwefliger Säure.

8,11 Grm. Salz gaben 1,29 Grm. Wasser.

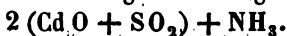
In 100 Theilen ist es zusammengesetzt aus:

	Berechnet.	Geunden.	
1 Aeq. schwefliger Säure	401,17	28,19	27,98
1 Aeq. Cadmiumoxyd	796,77	55,99	
2 Aeq. Wasser	224,96	15,82	15,90
	<u>1422,90</u>	<u>100,00</u>	

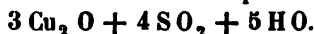
Daher die Formel:



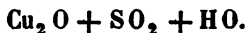
Der atmosphärischen Luft in trockenem Zustande ausgesetzt, oxydirt es sich langsam, ist wenig in Wasser löslich, wird aber leicht von verdünnten Säuren aufgelöst. Ich konnte mit dem schwefligsauren Cadmiumoxyd kein Doppelsalz bilden. Rammelsberg analysirte ein Salz und gab ihm folgende Formel:



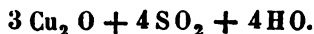
Schwefligsaures Kupferoxyd. Das schöne, rothe Salz, das sich bildet, wenn man die zusammengebrachten Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Ammoniak mit einander erwärmt, oder welches man durch Hindurchleiten von schwefliger Säure durch Wasser erhält, in welchem sich Kupferoxyd in Suspension befindet, wurde zuerst von Chevreul analysirt und die erhaltenen Resultate entsprachen folgender Formel:



Ich stellte für dieses Salz die Formel auf*):



Böttiger untersuchte diese Verbindung nach mir und seine Untersuchung schien zu der Formel zu führen:



Rammelsberg hat jedoch bestätigt, dass dieses Salz ein Doppelsalz von folgender Zusammensetzung sei:



Ich stellte dieses rothe Salz zu wiederholten Malen dar, indem ich einen Strom schwefligsaures Gas durch Wasser leitete, welches reines Kupferoxyd enthielt. Als es völlig aufgelöst war, wurde die Flüssigkeit erwärmt. Die rothe Verbindung schied sich

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 235.

in schönen, breiten Krystallen aus, welche, auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser so lange übergossen wurden, *bis in dem Filtrat auf Zusatz von Chlorbaryum nicht die mindeste Trübung hervorgebracht wurde.* Sie wurden darauf unter der Luftpumpe getrocknet. Bevor ich sie der Analyse unterwarf, prüfte ich sie auf Schwefelsäure und fand stets Spuren derselben vor, selbst wenn alle Vorsichtsmaassregeln angewendet worden waren.

Analysen:

				Procente.
I.	8,84 Grm. gaben	9,30 BaO + SO ₂ = 2,55	SO ₂ = 28,84	
II.	7,41 " " "	8,32 " " " = 2,28	" = 30,76	
III.	6,52 " " "	7,11 " " " = 1,95	" = 29,90	
IV.	9,62 " " "	10,03 " " " = 2,75	" = 28,68	
V.	18,47 " " "	20,71 " " " = 5,69	" = 30,80.	

			Procente!
I.	13,41 Salz mit PbO + CrO ₃ gaben	1,38 HO = 10,29	
II.	11,13 " " " " " "	0,97 " = 8,71	
III.	10,74 " " " " " "	1,02 " = 9,49.	

Das Mittel aus Obigem, in Procenten ausgedrückt:

Schweflige Säure	29,796
Wasser	9,496
Base und Verlust	60,708

100,000.

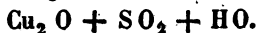
Das Kupfer wurde in diesem Salze durch meinen Bruder Friedrich und durch mich bestimmt.

Mein Bruder fand:

In 6,94 Grm. Salz 4,70 CuO = 4,22 Cu₂O = 60,80 p. C.,
und ich:

in 11,41 Grm. 7,48 CuO = 6,72 Cu₂O = 58,88 p. C.

Aus vorstehender Untersuchung geht zur Genüge hervor, dass, wenn die Base dieses Salzes nur Kupferoxydul ist, seine Zusammensetzung die folgende sein muss:



Rammelsberg fand die Menge der schwefligen Säure:

35,12	35,06	34,47,
-------	-------	--------

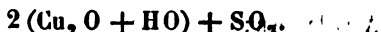
woraus ich schliesse, dass dieses Salz nicht so gut ausgewaschen war als das meinige.

Wurde mein Salz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so entstand eine farblose Lösung, in der verdünnte Kalilauge einen weissen Niederschlag hervorbrachte. Gelbes Blutlaugensalz bewirkte in der sauern Lösung einen weisslichen Niederschlag, der sich in

einem Ueberschusse von Salzsäure löste. Wenn das rothe Salz auf ein Filter gebracht und mit siedendem Wasser so lange übergossen wurde, bis in dem Filtrat durch Baryt keine Trübung mehr entstand, so wird dem Salze die Hälfte seiner schwefligen Säure entzogen.

7,37 Grm. gaben $4,41 \text{ BaO} + \text{SO}_2 = 1,21 \text{ SO}_2 = 16,41 \text{ p. C.}$

Daraus die Formel:



Böttiger sagt in seiner Abhandlung, dass dieses Salz bei fortgesetztem Sieden mit der Flüssigkeit schweflige Säure entweichen lasse und ersteres an Farbe lichter werde, was ich durch eigene Beobachtung bestätigen kann. Die Analyse eines solchen Niederschlages gab mir 66,60 p. C. Cu_2O , welches die abweichenden Resultate erklärt, welche verschiedene Chemiker bei der Analyse des rothen Salzes erhielten.

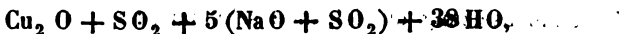
Doppelsalz aus schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Natron. Wenn gesättigte Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Natron mit einander gemischt und darauf mit absolutem Alkohol behandelt werden, so scheidet sich eine dunkelröthliche Flüssigkeit ab, welche die grösste Aehnlichkeit mit Nitrobenzol hat. — Wird diese getrennt und einige Zeit dem luftleeren Raume ausgesetzt, so erscheinen schöne, gelbe Krystalle, die nach gehörigem Auswaschen und Trocknen folgende Resultate gaben:

16,40 Grm. Salz gaben 7,27 HO $= 44,32$

15,17 „ „ „ „ 1,18 CuO $= \text{Cu}_2\text{O} = 1,62 = 10,67$

6,18 „ „ „ „ 5,44 BaO, $\text{SO}_2 = 1,49 \text{ SO}_2 = 24,30$.

Daraus kann man die Formel bilden:



wenn das Salz nicht freies schwefligsaures Natron enthält.

In 100 Theilen enthält es:

		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Kupferoxydul	881,39	9,36	10,67
6 Aeq. schweflige Säure	2407,02	25,62	24,44
5 Aeq. Natron	1954,50	20,52	
38 Aeq. Wasser	4274,24	44,50	44,32
	9527,15	100,00	

Wird dieses Salz in einer Röhre erhitzt, so entweicht zuerst eine ziemlich bedeutende Menge Wasser, darauf schweflige Säure,

und der Rückstand besteht hauptsächlich aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Natron mit Spuren von Schwefel.

Schwefligsaures Kupferoxyd und Ammoniak. Zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mischte ich schwefligsaures Ammoniak im Ueberschusse, brachte dann die Mischung in ein langes, weites Rohr, in dem sich ein Thermometer befand, und erwärmte das erstere. Bei 57° C. nahm ich die Auflösung vom Sandbade, da sich bei dieser Temperatur silberähnliche Flocken absetzten, die das Licht im höchsten Grade brachen. Es hatte sich in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge jener glänzenden Verbindung abgeschieden, welche, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate gab:

8,690 Grm. Salz gaben 10,73 BaO + SO₂, entsprechend 2,952 Grm. oder 33,97 p. C. schwefliger Säure.

Diese Resultate stimmen genau mit Böttinger's *) Formel:



Weitere Bestimmungen schienen mir deshalb unnöthig.

Wird diese Verbindung mit Wasser erwärmt, so wird sie zersetzt und das rothe, griesige Salz abgeschieden. Die Darstellung dieses Sulfit's erfordert viel Mühe, da es schwierig ist, dem Absetzen des rothen Salzes vorzubeugen. Der beste Weg, es in reichlicher Menge zu erhalten, ist der, eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschusse von doppelt-schwefligsaurem Ammoniak gelinde zu erwärmen, das Gefäss zu verkorken und die Mischung einige Tage, ohne sie umzuschütteln, hinzustellen.

XXX.

Ueber die Säure im Columbit von Nordamerika

sind von H. Rose (Poggend. Annal. 1847, 4) neue Untersuchungen angestellt worden, aus welchen sich ergibt, dass dieselbe vorzugsweise Niobsäure ist, verbunden mit Pelopsäure. Die Menge der letztern war aber geringer als in dem Bodenmaiser Minerale. Da das specifische Gewicht der Pelopsäure bedeutend

*) Liebig's Annalen I, 411.

höher als das der Niobsäure ist, wenn beide auf gleiche Weise erhitzt worden sind, so erklärt sich das höhere spezifische Gewicht des bayerischen Columbits genügend. Uebrigens findet sich auch in dem amerikanischen Fossile eine kleine Menge Wolframsäure wie im bayerischen Columbit.

XXXI.

Uranotantal und Ilmensäure.

H. Rose (Poggend. Annal. 1847, 5) hat den Uranotantal, welcher nach G. Rose mit dem von Hermann als Ytteroilmenit beschriebenen Mineral übereinstimmt, neuerdings untersucht. H. Rose kommt zu dem Resultate, dass die von Hermann beschriebene Ilmensäure eine mit Wolframsäure verunreinigte Niobsäure sei. Für das Mineral selbst schlägt Rose, da es keine Tantal säure enthält und also der bisherige Name unpassend wird, den Namen *Samarskit* (nach Herrn von Samarski) vor.

XXXII.

Verunreinigung des Broms.

H. Poselger hat (Poggend. Annal. 1847, 6) auf eine Verunreinigung des käuflichen Broms aufmerksam gemacht. Bei der Destillation eines käuflichen Broms bedurften die letzten Antheile einer höhern Temperatur. Der Kochpunct stieg von 50° auf 120°, wobei die Farbe des Rückstandes immer heller wurde, bis er zuletzt fast farblos erschien. Bei der Analyse wies der zuletzt übergehende Theil sich als Bromkohlenstoff aus.

Verschiedene Sorten Brom enthielten alle mehr oder weniger dieses Bromkohlenstoffs, eine aus der Schönebecker Fabrik bezogene vielleicht 6 — 8 p. C. Wahrscheinlich entsteht dieser Bromkohlenstoff durch die Einwirkung des Broms auf den Aether, dessen man sich bei der Darstellung des Broms bedient.

XXXIII.

Trennung des Zinns vom Antimon.

H. Rose (Poggend. Annal. 1847, 6) hat dazu folgende Methode angewandt, welche jedoch mit grosser Vorsicht ausgeführt werden muss, wenn die Resultate befriedigend sein sollen.

Die Metalle werden vorsichtig mit starker Salpetersäure übergossen. Nach erfolgter Oxydation wird das Ganze zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem Silbertiegel über der Lampe mit überschüssigem Natronhydrat geschmolzen. Man weicht die geschmolzene Masse mit vielem Wasser auf, erwärmt und lässt das antimonsaure Natron sich absetzen. Nach dem *vollständigen* Erkalten wird die klare Lösung abfiltrirt; das unlösliche Salz wird noch einige Zeit mit Wasser behandelt, absetzen gelassen und die klare Flüssigkeit auf das Filter gegossen. Ist das zinnsaure Natron aufgelöst, so erscheint die Flüssigkeit, welche mit dem antimonsauren Natron erwärmt worden ist, opalisirend. Sie würde dann trübe durch's Filter gehen. Durch verdünnte Lösung von kohlen-saurem Natron wird sie klar. Man darf das Aussüssen nicht lange fortsetzen, weil sonst antimonsaures Natron sich lösen würde.

Das noch feuchte antimonsaure Natron wird mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure übergossen, worin es sich klar löst. Mit diesem Gemisch zieht man auch das Filter aus. Aus der Auflösung wird das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Schwefelantimon kann man durch Wasserstoff reduciren.

Die Auflösung des zinnsauren Natrons wird mit Salzsäure angesäuert und dann Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet. Das Schwefelzinn wird durch Rösten in Zinnoxid verwandelt. Es ist nicht gut, dasselbe vorher zu trocknen, da es decrepitiert. Man bringt es noch feucht mit dem Filter in einen Porcellantiegel und erhitzt lange bei gelinder Wärme, damit bei möglichst niedriger Temperatur der Schwefel fortgeht. Zuletzt wird stark geglüht, ein Stückchen kohlen-saures Ammoniak in den Tiegel gelegt und nach Verflüchtigung desselben stark bei Zutritt der Luft erhitzt, um alle gebildete Schwefelsäure zu entfernen. Die er-

haltenen Resultate erreichen nicht den höchsten Grad der Genauigkeit, man erhält etwas zu wenig Zinn, etwas zu viel Antimon und einen kleinen Ueberschuss bei der Analyse.

XXXIV.

Weitere Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode, bei Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom, bildet.

Von:

M. Herzog von Leuchtenberg.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

In meiner letzten Abhandlung: „Ueber die Bildung und die Bestandtheile eines schwarzen Niederschlags an der Anode, bei Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom“*), habe ich unter Anderem angeführt, dass eine qualitative chemische Analyse in diesem Niederschlage Schwefel, Selen, Arsen, Zinn, Gold, Silber, Kupfer und Eisen zeigte. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass Arsen und Selen in diesem Niederschlage von der Schwefelsäure herrührten, womit die Kupfervitriolaufösungen gewöhnlich angesäuert werden, und dass sie sich in dieser Säure in oxydirtem Zustande befanden, denn die Gegenwart des Selens und Arsens im Schwefel, welcher zur Darstellung der Schwefelsäure angewandt wird, ist eine nicht seltene Erscheinung. Eine bedeutende Auflösung der kupfernen Anoden ist eine nothwendige Folge bei den in der hiesigen galvanoplastischen Anstalt in grossem Maassstabe ausgeführten Arbeiten, daher auch eine bedeutende Bildung des oben erwähnten Niederschlags. Das Kupfer, welches zu den Anoden gebraucht wurde, war gewöhnliches, wie solches im Handel vorkommt. Lange war ich daher der Meinung, dass in der Anstalt zufällig finnländisches Kupfer dazu angewendet wurde und dass nur dasselbe die Eigenschaft habe, bei der Auflösung mittelst des galvanischen Stroms

*) Diet. Journ. XXXIX. 200.

einen schwarzen Niederschlag zu bilden. In dieser Meinung wurde ich auch noch mehr durch den bedeutenden Zinngehalt des Niederschlags bestärkt*). Spätere Beobachtungen und Untersuchungen aber haben deutlich gezeigt, dass derselbe schwarze Niederschlag sich ebenfalls an den Anoden, aus sibirischem Kupfer verfertigt, bildet, dass aber hierbei der Gehalt an Zinn zum Theil von den Löthungen herrührt, mit welchen die Anoden sowohl unter sich, als auch mit den Leitungsdrähten vollkommener in Contact gebracht werden. Durch die Wirkung des galvanischen Stroms löst sich das Zinn der Löthungen in der Lösung auf, aus welcher es wiederum durch den Strom an der Anode niedergeschlagen wird. Aus dem oben Angeführten ersieht man, dass der Gehalt an Selen, Arsen und Zinn in dem schwarzen Niederschlage nicht constant sein kann, was in der Folge auch durch weitere Untersuchungen bestätigt wurde.

Um das Gold und Silber quantitativ zu bestimmen, wurde der Niederschlag ausgesüsst, getrocknet und mit schwarzem Fluss geschmolzen (diese Operation wurde in der Absicht ausgeführt, um so viel Arsen als nur möglich auszuschneiden). — die reducirte Legirung wurde darauf mit Blei verschlackt und das so erhaltene Werkblei auf einer Kapelle abgetrieben. Aus 22 Pfund des schwarzen Niederschlags erhielt ich auf diese Weise 8 Pfund Legirung, woraus durch Abtreiben auf der Kapelle 21 Solot. goldhaltiges Silber gewonnen wurden (ungefähr 38 Solot. im Pud). In der Folge wird es also nicht nöthig sein, die Metalle zu reduciren, sondern den Niederschlag, welchen man bei grossen Operationen in sehr bedeutender Menge erhält, in kleinen Schachtöfen mit Blei zu verschmelzen und das so erhaltene Werkblei abzutreiben.

Um das Verhältniss zwischen Gold und Silber in dem auf der Kapelle abgetriebenen goldhaltigen Silber zu bestimmen, wurde von mir 1 Grm. der Silberlegirung mit 3 Grm. Blei auf der Kapelle abgetrieben. — der so erhaltene Regulus wog 0,972 Grm.; — er hatte eine matte (rauhe) Oberfläche, ähnlich der des Silbers, welches Platin enthält. Diese Erscheinung war die Ursache, dass ich eine doppelte Scheidung vornahm, anfänglich mit Schwefelsäure, welche bekanntlich nur das Silber auflöst, auf Platin aber gar nicht wirkt, und nachher

*) Bekanntlich begleitet der Zinnstein die Kupfererze in einigen Lagerstätten in Finnland, und oft kann beim Verschmelzungsprocess der letzteren der Gegenwart des Zinnsteines nicht vorgebeugt werden.

eine zweite Gewichtsmenge, nach gehöriger Cupellation, mit Salpetersäure, welche zugleich mit dem Silber auch das Platin auflöst.

Bei der Scheidung mit Schwefelsäure erhielt ich aus 1 Grm. Legirung 0,07 Grm. Metall in Gestalt eines schwarzen Pulvers, welches beim Glühen die Farbe des Goldes erhielt; aus der zweiten Gewichtsmenge aber (ebenfalls 1 Grm.) vermittelst Salpetersäure nur 0,048 Grm. Gold. Die Säure färbte sich hierbei gelblich, also ein Kennzeichen von Anwesenheit des Platins. Zur grössern Gewissheit, ob die Legirung wirklich Platin enthält, wurde die salpetersaure Auflösung bis zur Trockne abgedampft, die trockene Masse mit kohlenurem Kali gemischt und in einem Porcellantiegel im Muffelofen geschmolzen. Der so erhaltene Regulus wurde mit Schwefelsäure behandelt, wobei sich ein schwarzes Pulver ausschied, das nach gehörigem Aussüssen, Trocknen, Hämmern in einem stählernen Mörser aus Plattner's Löthrohrapparat und heftigem Glühen Platin zu sein schien. Ein Theil von diesem zusammengepressten metallischen Rückstand in Königswasser aufgelöst, bis zur Trockne abgedampft, wiederum in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst und mit Salmiakauflösung versetzt, gab einen gelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak), was mir also ein untrügliches Zeichen war, dass das Metall wirklich Platin sei.

Das auf der Kapelle durch Abtreiben erhaltene Silber besteht demnach in 100 Theilen aus: 90,2 Silber, 4,8 Gold, 2,2 Platin und 2,8 bei der Cupellation verschlackbarer Metalle.

Man sieht also hieraus, dass die Kupfererze in ihren Lagerstätten stets von Silber, Gold und Platin begleitet werden und dass das Kupfer, welches aus diesen Erzen gewonnen wird, nachdem es durch alle Windungen der metallurgischen Operationen gegangen ist, dennoch alle drei Metalle beibehält. Dem zufolge lässt sich mit Bestimmtheit vermuthen, dass das Platin nicht allein in den Gold- und Platinsandlagern, sondern auch in den Erzlagerstätten des Kupfers vorkommt. Leider kann ich gegenwärtig nicht angeben, aus welchem Kupfer namentlich und in welcher Menge dieser schwarze Niederschlag erhalten wird, denn bei den grossen Fällungen des galvanischen Kupfers und also auch einer proportionalen Auflösung der kupfernen Anoden ist eine genaue Aufsammlung des schwarzen Niederschlags mit einigen Schwierigkeiten verbunden, wenn eine genaue Zahlenangabe dabei zum Zweck gemacht wird.

XXXV.

Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

Geleitet von eigenthümlichen Ansichten über die Oxydationsstufen des Stickstoffs, die Nitrite und Nitrate, wie auch über die Natur der sogenannten Salzbildner, stellte ich in letzter Zeit eine Reihe von Versuchen an, welche zu Ergebnissen führten, die mir neu zu sein scheinen und deshalb der Veröffentlichung nicht ganz unwerth sein dürften.

I.

Ueber das Verhalten des Stickoxyds zum Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Brom und Chlor.

1) Nach meinem Dafürhalten sind die normalen Nitrite nach der Formel $\text{R O}_2 + \text{NO}_2$ zusammengesetzt, weshalb ich z. B. einfach-salpetrigsaures Blei- oder Manganoxydul für $\text{Pb O}_2 + \text{NO}_2$ und $\text{Mn O}_2 + \text{NO}_2$ ansehe. Bei der Löslichkeit dieser Salze in Wasser hielt ich es für wahrscheinlich, dass dieselben auf directem Wege sich bilden lassen, nämlich beim Zusammenbringen des Stickoxydes mit den in Wasser suspendirten Superoxyden des Bleies und Mangans. So verhält sich auch die Sache; denn werden die genannten Superoxyde (fein geschlämmt) in luftfreiem Wasser zertheilt und in wohlverschlossenen Flaschen mit Stickoxyd geschüttelt, so verschwindet letzteres, wie auch die Superoxyde, und enthält nun die Flüssigkeit die Nitrite des Bleies etc. gelöst. Ich will nicht unbemerkt lassen, dass das Bleisuperoxyd ungleich rascher auf das Stickoxyd einwirkt, als diess das Mangansuperoxyd thut, und bei letzterem sehr langes Schütteln erforderlich ist, um davon auch eine nur sehr mässige Menge in Nitrit überzuführen. Ich muss überdiess noch erwähnen, dass Mennige oder das rothe Manganoxyd, mit Stickoxyd in angeführter Weise behandelt, ebenfalls Blei- oder Mangannitrit erzeugt unter Aus-

scheidung einer weissen Substanz, die in dem einen Falle Bleioxydhydrat, im andern Falle Manganoxydulhydrat ist.

2) Schüttelt man in Wasser vertheiltes Silberoxyd mit Stickoxyd, so bildet sich Silbernitrit unter Ausscheidung metallischen Silbers.

3) Goldoxyd in gleicher Weise behandelt, wird rasch reducirt und hierbei Salpetersäure erzeugt.

4) Schüttelt man verdünntes oxydirtes Wasser in geeignetem Verhältniss mit Stickoxyd, so verschwinden beide Materien unter Bildung von Salpetersäure.

5) Suspendirt man in luftfreiem Wasser etwas fein zertheiltes Jod, oder löst man ein wenig Jodtinctur in gleichbeschaffenem Wasser und schüttelt man dasselbe mit Stickoxyd, so verschwindet das Jod, wird die Flüssigkeit farblos und enthält diese nun Jodwasserstoff und Salpetersäure. In angegebener Weise können jedoch nur sehr kleine Mengen Jod und Stickoxyd in Jodwasserstoff und Salpetersäure übergeführt werden, was einfach darin seinen Grund hat, dass die genannten Säuren sehr stark mit Wasser verdünnt sein müssen, wenn sie nebeneinander ohne gegenseitige Zersetzung sollen bestehen können. Haben sich unter den erwähnten Umständen diejenigen Säuremengen gebildet, welche in dem vorhandenen Wasser eben noch unzersetzt zu coexistiren vermögen, so muss jede weitere Wirkung zwischen Jod, Stickoxyd und Wasser aufhören. Daher kommt es auch, dass bei Anwendung jodhaltigen Wassers, das auch nur mit einer kleinen Menge reiner Salpetersäure versetzt worden, kein Jod oder Stickoxyd verschwindet, also weder Jodwasserstoff noch Salpetersäure sich bildet.

6) Schüttelt man tiefgefärbtes Bromwasser mit Stickoxyd, so verschwindet dieses und wird die Flüssigkeit rasch entfärbt unter Bildung von Bromwasserstoff und Salpetersäure. Hierbei ist zu bemerken, dass in einem gegebenen Volumen Wassers merklich mehr Bromwasserstoff und Salpetersäure gebildet wird, als die Menge von Jodwasserstoff und Salpetersäure beträgt, welche Jod und Stickoxyd in einem gleichen Wasserquantum zu erzeugen vermögen. Die Ursache hiervon liegt unstreitig darin, dass Bromwasserstoff und Salpetersäure in merklich concentrirterem Zustande noch unzersetzt neben einander bestehen können, als diess mit Jodwasserstoff und Salpetersäure der Fall ist. Es versteht sich

jedoch von selbst, dass es auch beim Brom und Stickoxyd eine Grenze der Reaction giebt, indem Salpetersäure von einem bestimmten Concentrationsgrade zersetzend einwirkt, auf wässerigen Bromwasserstoff von gegebener Stärke. Dass diese Grenze überdiess auch noch durch die Temperatur modificirt wird, bedarf wohl nicht der ausdrücklichen Bemerkung.

7) Davy schon hat gezeigt, dass beim Zusammentreffen des Stickoxydes mit wasserhaltigem Chlor Salpetersäure und Chlorwasserstoff gebildet werden, und ich habe vor einiger Zeit dargethan, dass Untersalpetersäure und Chlorwasser augenblicklich in Salpetersäure und Chlorwasserstoff sich umsetzen. Hieraus folgt, dass Stickoxyd, Chlor und Wasser, in geeigneten Verhältnissen zusammengebracht, sofort in Salpetersäure und Chlorwasserstoff übergehen. Die Richtigkeit dieser Folgerung wird durch den Versuch vollkommen bestätigt; denn schüttelt man Chlorwasser mit der gehörigen Menge Stickoxydes, so bekommt man eine Flüssigkeit, die nichts Anderes als Salpetersäure und Chlorwasserstoff enthält.

II.

Ueber das Verhalten einiger Superoxyde, des Ozons, Chlors und Broms zu Nitritlösungen.

1) Oxydirtes Wasser mit den Lösungen der Nitrite des Kaliums, Natriums, Bleies, Mangans etc. zusammengebracht, führt diese Salze rasch in Nitrate über.

2) Ozon wirkt gerade so wie das gewöhnliche Wasserstoff-superoxyd. Schüttelt man die Lösungen der genannten Nitrite mit Luft, die durch Phosphor stark ozonisirt worden, so verschwindet das Ozon, und ist die Menge desselben hinreichend gewesen, so findet sich das Nitrit gänzlich in Nitrat übergeführt. Ich will hier die Bemerkung einschalten, dass in Fällen, wo man sicher ist, dass in einer Lösung nichts Anderes als ein Nitrat oder Nitrit sich vorfindet, die kleinsten Spuren des letztgenannten Salzes in folgender Weise mit Leichtigkeit dargethan werden können. Man fügt der zu untersuchenden und stark mit Wasser verdünnten Lösung einige Tropfen gelöster Phosphorsäure zu und führt in die gesäuerte Flüssigkeit etwas Kleister ein, mit Jodkalium versetzt, das frei von jeder Spur jodsauren Kali's oder Kalium-superoxydes ist. Bleibt nun das Ganze anfänglich farblos, so ist

kein Nitrit vorhanden, tritt aber augenblickliche Bläuung ein, so zeigt diese Reaction die Anwesenheit eines Nitrites an.

3) Fügt man Bromwasser zu einer wässerigen Lösung von Kalium-, Natrium-, Mangannitrit etc., so entfärbt sich ersteres sofort und verwandeln sich diese Salze in Nitrate. Chlor verhält sich wie Brom.

4) Wird eine Lösung von Bleinitrit mit geschlammtem Bleisuperoxyd längere Zeit geschüttelt, so verschwindet letzteres nach und nach unter Ausscheidung eines weissen Körpers, der wahrscheinlich Bleioxydhydrat ist. Ich habe Grund, zu vermuthen, dass bei hinreichend langer Behandlung besagter Nitritlösung mit Bleisuperoxyd eine vollkommene Umwandlung des Nitrites in Nitrat stattfindet. In ähnlicher Weise verhält sich eine Mangannitritlösung zu Mangansuperoxyd, nur findet in diesem Falle die Reaction noch viel langsamer statt, als im vorigen. Ob z. B. eine Lösung von Kaliumnitrit durch Blei- oder Mangansuperoxyd nach und nach in Nitrat übergeführt wird, habe ich noch nicht ermittelt; bei der Bereitwilligkeit dieser Superoxyde, einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben und dagegen Wasser aufzunehmen, ist eine solche Reaction nicht sehr unwahrscheinlich.

Vergleicht man die unter I. und II. beschriebenen Thatsachen untereinander, so kann man, denke ich, kaum umhin, eine grosse Analogie zwischen der Wirkungsweise der erwähnten Superoxyde und derjenigen des Chlors, Broms und Jods zu bemerken. Die heutige Theorie, um die oben angegebenen Oxydationswirkungen der Salzbildner erklären zu können, ist genöthigt, durch diese Körper eine der innigsten chemischen Verbindungen, das Wasser nämlich, zersetzt werden zu lassen. Gründe der Analogie bestimmen mich, der alten Ansicht über die Natur des Chlors zu folgen; ihr gemäss sind mir also Chlor, Brom und Jod Verbindungen, zusammengesetzt analog den Superoxyden des Wasserstoffs, Bleies etc., und in Uebereinstimmung mit Berthollet's Hypothese erkläre ich mir auch die oben erwähnten Thatsachen.

III.

Ueber einige Reactionen der Uebermangansäure.

Eine der interessantesten Sauerstoffverbindungen ist die von Herrn Frommherz entdeckte sogenannte Uebermangansäure,

welche, gemäss den schönen Untersuchungen des verdienten Freiburger Chemikers, in einer grossen Anzahl von Fällen wie das Thénard'sche Wasserstoffsperoxyd und das Ozon sich verhält. Abgeneigt, die Existenz solcher chemischer Verbindungen anzunehmen, deren Bestehen man von ihrer Vergesellschaftung mit anderen Substanzen, z. B. Wasser, Basen etc., abhängig sein lässt, habe ich schon vor einiger Zeit die Ansicht wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die nicht isolirbare Uebermangansäure als eigene Oxydationsstufe des Mangans gar nicht existire und sie als eine Verbindung des Mangansperoxydes mit Wasserstoffsperoxyd oder Ozon betrachtet werden könne, zusammengesetzt nach der Formel $2 \text{MnO}_2 + 3 \text{HO}_2$, und dass das so ausgezeichnete Oxydationsvermögen dieser Säure vorzugsweise dem in ihr enthaltenen Wasserstoffsperoxyd beigemessen werden müsse.

In der Absicht, die Analogie auszudehnen, welche zwischen der chemischen Wirkungsweise der Uebermangansäure, des gewöhnlichen Wasserstoffsperoxydes und des Ozons besteht, führte ich vor einiger Zeit eine Reihe von Versuchen mit der erwähnten Säure aus, welche mir die zuvorkommende Güte ihres Entdeckers zur Verfügung gestellt hatte, und da einige der hierbei erhaltenen Ergebnisse meines Wissens neu und nicht ohne alles Interesse sind, so will ich dieselben hier mittheilen.

1) Giesst man wässrige Uebermangansäure in Jodkaliumlösung, so wird sofort rothbraunes Manganoxyd gefällt und färbt sich letztere braungelb in Folge des unter diesen Umständen ausgeschiedenen Jods. Erhitzt man die filtrirte Lösung so lange, bis alles freie Jod verjagt ist, und fügt man derselben nun stark verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu, so wird aufs Neue Jod ausgeschieden, was von der Anwesenheit jodsaurer Kali's und eines Kaliumsperoxydes herrührt. Meinen Erfahrungen zufolge wirkt das gewöhnliche Wasserstoffsperoxyd, wie auch das Ozon, in gleicher Weise auf die Jodkaliumlösung ein. Die erste Reaction, welche die drei genannten oxydirenden Agentien auf das Jodkalium ausüben, besteht nach meinem Dafürhalten darin, dass Kalium in ein neben freiem Jod bestehbares Superoxyd umgewandelt wird, was Ausscheidung von Jod zur Folge hat. Da letzteres durch Uebermangansäure, Wasserstoffsperoxyd und Ozon zu Jodsäure oxydirt werden kann, so besteht eine zweite Wirkung dieser Sauerstoffverbindungen darin, dass sie das in erwähnter

Weise aus dem Jodkalium geschiedene Jod in Jodsäure umwandeln, welche dann das Kaliumsuperoxyd zersetzt, sich mit Kali verbindet und durch den von ihr hierbei entbundenen Sauerstoff aus Jodkalium neues Jod abscheidet. Man sieht leicht ein, dass bei diesen Reactionen endlich alles Jodkalium in jodsaures Kali übergeführt würde, wenn hierbei kein Jod verloren ginge. Dass unter den angeführten Umständen aus der Uebermangansäure anstatt Mangansuperoxyd das rothbraune Oxyd ausgeschieden wird, hat seinen Grund wohl darin, dass selbst das Mangansuperoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an das Jodkalium abgibt, wie diess schon frühere Versuche von mir gezeigt haben.

2) Fügt man zu einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes so lange Uebermangansäure, bis kein rothes Manganoxyd mehr gefällt wird, und filtrirt man dann das Ganze, so wird eine tiefgelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, aus der Eisenoxydulsalze kein Berlinerblau mehr fallen, mit welcher aber die Eisenoxydulsalze einen tiefblauen Niederschlag liefern. Hieraus erhellt, dass die Uebermangansäure das gelbe Blutlaugensalz in das rothe überführt, gerade so, wie diess auch das Wasserstoffsuperoxyd und das Ozon thun. Ich habe früher auch schon gezeigt, dass das Mangansuperoxyd, obwohl langsam, für sich allein schon eine solche Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes bewerkstelligen kann.

3) Bekanntlich werden viele Schwefelmetalle in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon sofort in schwefelsaure Salze übergeführt, und ich habe gefunden, dass dieselben Schwefelmetalle auch durch die Uebermangansäure die gleiche Oxydation erleiden. Schüttelt man z. B. zertheiltes Schwefelblei mit wässriger Uebermangansäure, so entfärbt sich diese sehr rasch unter Bildung von Bleisulphat.

4) Lässt man in verdünntes oxydirtes Wasser Stickoxydgas treten, so wird jenes unter Bildung von Salpetersäurehydrat zersetzt, und führt man reines Stickoxydgas in Uebermangansäure ein, so verschwindet beim Schütteln die Färbung der letztern und enthält nun die Flüssigkeit salpetersaures Manganoxydul.

5) Ein Gemisch aus sehr viel Wasser und wenig Untersalpetersäure, z. B. aus 100 Theilen des erstern und einem Theile der letztern erhalten, enthält, nach meiner Ansicht, ausser dem sogenannten Salpetersäurehydrat, weder Untersalpetersäure noch salpetrige Säure, wohl aber eine Verbindung, aus Stickoxyd und

Wasserstoffsperoxyd zusammengesetzt. Fügt man in hinreichender Menge zu einem solchen Gemisch Wasserstoffsperoxyd oder Ozon, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich wie reine verdünnte Salpetersäure verhält, d. h. welche nicht mehr wie früher das Vermögen besitzt, den Schwefelwasserstoff zu zersetzen, unter Entwicklung von Stickoxydgas Jod aus Jodkalium zu fällen, unter der gleichen Erscheinung das gelbe Blutlaugensalz in das rothe überzuführen, schweflige Säure augenblicklich in Schwefelsäure zu verwandeln, Indigolösung plötzlich zu entfärben etc. Giesst man genug Uebermangansäure in das aus Wasser und Untersalpetersäure erhaltene Gemisch, so erhält man eine Flüssigkeit, die nichts Anderes als Salpetersäurehydrat und Mangannitrat gelöst enthält.

6) Von einer Anzahl von Salzbasen ist es bekannt, dass sie die Zersetzung des Wasserstoffsperoxydes beschleunigen, und hierher gehören namentlich auch die alkalischen Oxyde. Giesst man Kalilösung im Ueberschusse zu wässriger Uebermangansäure, so entfärbt sich nach und nach die Flüssigkeit unter Fällung von rothem Manganoxyd und zwar viel rascher, als die Säurelösung für sich allein diess thun würde. Eine Anzahl anderer Oxyde üben einen ähnlichen Einfluss auf die besagte Säure aus. Was nun die Kalilösung betrifft, die mit Uebermangansäure vermischt worden und die Zerlegung der letztern veranlasst hat, so besitzt dieselbe die Eigenschaft, wenn mit Jodkalium versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure übersättigt, Jod abzuscheiden. Reine Kalilösung mit Wasserstoffsperoxyd oder Ozon behandelt, erlangt die gleiche Eigenschaft. Hieraus scheint zu erhellen, dass bei der Einwirkung der drei oxydirenden Agentien auf Kalilösung sich ein Kaliumsuperoxyd bilde.

7) Dass fein zertheiltes Platin das gewöhnliche Wasserstoffsperoxyd rasch zersetzt, weiss jeder Chemiker, und eben sowohl bekannt ist es, dass diese Zersetzung langsamer stattfindet, falls das Wasserstoffsperoxyd mit gewissen Substanzen, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure etc., vermischt ist. Schüttelt man einige Stunden wässrige Uebermangansäure mit fein zertheiltem Platin, so entfärbt sie sich vollständig, wobei sie in Mangansperoxydhydrat, Wasser und Sauerstoff zerfällt. Diese Thatsache scheint mir ganz besonders zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, gemäss welcher die Uebermangansäure eine Verbindung von Mangansper-

oxyd und oxydirtem Wasser sein würde. Indem auf letzteres das Platin seinen zersetzenden Einfluss ausübt, verursacht dieses Metall das Auseinanderfallen des Doppelsuperoxydes, und wenn die Zersetzung der Uebermangansäure nicht so rasch wie diejenige des freien Wasserstoffsuperoxydes erfolgt, so hat diess wohl in nichts Anderem seinen Grund als in dem gebundenen Zustand, in welchem sich HO_2 in jener Säure befindet.

8) Fein zertheiltes Silber zerlegt rasch das Wasserstoffsuperoxyd und Herr Frommherz führt an, dass dieses Metall im Laufe von vier Wochen Uebermangansäure vollständig zersetzt habe unter Oxydation des Metalles. Nach meinen Erfahrungen wirkt das Silber, so wie es aus seinem essigsäuren Salze durch Erhitzen gewonnen wird, viel rascher; denn ich finde, dass eine noch ziemlich tief gefärbte Lösung der Uebermangansäure, nur eine Stunde lang mit solchem zertheilten Silber geschüttelt, vollkommen farblos erscheint. Dass sich unter diesen Umständen das Metall oxydirt, rührt unstreitig von der Langsamkeit der Zersetzung des gebundenen Wasserstoffsuperoxydes her, und ich habe auch Grund, zu vermuthen, dass zertheiltes Silber, mit stark verdünntem Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, theilweise wenigstens sich oxydirt.

Aus der grossen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens, welche zwischen der Uebermangansäure und dem Wasserstoffsuperoxyd besteht, muss man wohl geneigt sein, den Schluss zu ziehen, dass jene sogenannte Säure eine lockere Verbindung des Mangansuperoxydes mit Wasserstoffsuperoxyd sei. Aber auch die Bildungsweise der Uebermangansäure scheint mir einer solchen Ansicht günstig zu sein.

So wenig ich das Bestehen einer Uebermangansäure als einer eigenen Oxydationsstufe des Mangans annehme, eben so wenig bin ich geneigt, an die Existenz einer Mangansäure zu glauben. Dasjenige z. B., was die Chemiker mangansäuren Baryt nennen und mit der Formel $\text{MnO}_3 + \text{BaO}$ bezeichnen, betrachte ich als eine Verbindung von MnO_2 mit BaO_2 , also als ein Doppelsuperoxyd; denn ich sehe nicht ein, warum die sogenannten Superoxyde nicht eben so gut mit einander chemisch sich sollen verbinden können, als diess so viele Oxyde thun. Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, der sogenannte mangansäure Baryt sei eine chemische Verbindung von Mangansuperoxyd mit Barymsuperoxyd

oxyd, so begreift sich leicht, wie bei der Einwirkung von Säuren auf diese, in Wasser zertheilte Verbindung Manganwasserstoffsperoxyd entsteht.

Es ist wohl bekannt, dass eine Reihe von Sauerstoffsäuren, indem sie auf Baryumsperoxyd einwirken, die Bildung des Wasserstoffsperoxydes veranlassen. Denken wir uns das Manganbaryumsperoxyd in Wasser zertheilt und der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt, so wird unter diesen Umständen letztere das Baryumsperoxyd zersetzen unter Bildung von Barytcarbonat und Wasserstoffsperoxyd, welches letztere, mit einem Theile des ausgeschiedenen Mangansperoxydes sich verbindend, die sogenannte Uebermangansäure bildet, während sich ein anderer Theil des Mangansperoxydes mit Wasser zu einem Hydrat sich vereinigt.

Diese Reaction dürfte nach folgendem Schema stattfinden:

Was die sogenannten übermangansauren Salze, z. B. das Kalipermanganat betrifft, das die Chemiker aus $Mn_2O_7 + KO$ zusammengesetzt sein lassen, so muss ich allerdings von der Hypothese ausgehen, dass es ein bisher noch unbekannt gebliebenes Kaliumsperoxyd gebe $= KO_4$ und somit das fragliche Salz $= 2 Mn + \bar{K}$ sei und beim Zusammentreffen von $2 MnO_2 + 3 HO_2$ mit KO drei Atome Sauerstoff vom oxydirten Wasser an das Kali treten.

Obwohl wir bis jetzt nur KO und KO_2 kennen, so scheint mir doch die Annahme von KO_2 und KO_4 nicht sehr gewagt zu sein. Dass sich ein KO_2 beim Behandeln des KO mit Ozon oder Wasserstoffsperoxyd bilde, habe ich an einem andern Orte wahrscheinlich zu machen gesucht. Da die Schwefelungsstufen eines Metalles so häufig mit dessen Oxydationsgraden parallel gehen und es ein KS_2 wie ein KS_4 giebt, so dürfte auch dieser Umstand die Existenz von KO_2 und KO_4 wahrscheinlich machen, und nicht unmöglich wäre es, dass das bekannte KO_3 nur eine secundäre Oxydationsstufe des Kaliums, nämlich $= KO_2 + KO_4$ ist.

Schliesslich will ich noch eine übersichtliche Vergleichung der Zersetzungsverhältnisse der Uebermangansäure, des Wasserstoffsperoxydes und des Ozons anstellen.

1) Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt allmählig die Uebermangansäure in Mangansperoxydhydrat, Sauerstoff und Wasser, das Wasserstoffsperoxyd in Sauerstoff und Wasser, das Ozon wahrscheinlich in die gleichen Bestandtheile.

2) Bei erhöhter Temperatur findet die Zersetzung dieser Verbindungen viel rascher statt.

3) Kohlenpulver zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur alle drei Materien sehr schnell, ohne dass sich hierbei Kohlensäure bildete.

4) Phosphor zerlegt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Phosphorsäure und phosphoriger Säure.

5) Jod zersetzt unter den gleichen Umständen die drei Materien unter Bildung von Jodsäure (bei Anwesenheit von Wasser).

6) Eine Anzahl der oxydirbaren Metalle bis auf das Silber herab bewerkstelligen schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zerlegung der drei Sauerstoffverbindungen.

7) Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und ölbildendes Gas zersetzen die drei Materien bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich.

8) Schweflige Säure zerstört sie ebenfalls augenblicklich unter Bildung von Schwefelsäure.

9) Untersalpetersäure, wie auch das Stickoxydgas, zerstören sie sofort unter Bildung von Salpetersäure.

10) Jodkalium zerstört sie augenblicklich unter Ausscheidung von Jod, Bildung von Kaliumsuperoxyd und jodsaurem Kali.

11) Gelbes Blutlaugensalz zerlegt alle drei unter Bildung des rothen Cyanides.

12) Eine Anzahl von Schwefelmetallen zerstören sie unter Bildung von schwefelsauren Salzen.

13) Durch eine Reihe organischer Materien werden die drei Materien ebenfalls zersetzt, namentlich durch die organischen Pigmente, indem letztere gebleicht werden.

14) Die Guajacölösung, indem sie sich bläuet, zerstört ebenfalls die in Rede stehenden Substanzen.

XXXVI.

Beiträge zur galvanischen Vergoldung.

Von

Max., Herzog von *Leuchtenberg*.

(*Bullet. de St. Pétersb.*)

In meinem Mémoire: „Verfahren, bei Vergoldungen und Versilberungen auf galvanischem Wege die Quantität Gold und Silber kennen zu lernen,“ *) beschrieb ich die Methoden, nach welchen man die Quantitäten dieser Metalle bestimmt; seit der Zeit unterliess ich nicht, über die galvanische Fällung dieser edlen Metalle in der technischen Anwendung derselben Versuche anzustellen, und glaube, dass vorliegende Mittheilung einiger von mir erhaltenen Resultate in Betreff dieser Vergoldung für die kaiserliche Academie der Wissenschaften nicht ohne Interesse sein werde.

Bei der Fällung der Metalle auf galvanischem Wege erfordert kein Metall so viel Aufmerksamkeit als das Gold, weil bei diesem Metall es nicht allein hinreichend ist, dasselbe in gewünschter Quantität auf die Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes zu fällen, sondern es wird auch noch verlangt, dass die Goldschicht sowohl in Hinsicht der Farbe, als auch der Geschmeidigkeit alle Eigenschaften des reinen Goldes besitze. Besonders in Betreff der Farbe muss die Vergoldung allen Forderungen des Geschmacks der Zeit genügen.

Um diesen Bedingungen zu entsprechen, muss man Folgendes kennen: 1) das quantitative Verhältniss des Goldes zu den Salzen in der Auflösung, d. h. zu $KCl + KCy + K\dot{H}$, oder richtiger gesagt, zum neutralen schwefelsauren Kali, in welches Salz alle hier angegebene Verbindungen des Kali's durch gehörige Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt werden können; 2) das Verhältniss der zu vergoldenden Oberfläche zu der Stärke des galvanischen Stromes und zu der Stärke der Goldauflösung; 3) das Verhältniss der Grösse der Oberfläche der Anode zu der zu vergoldenden Oberfläche und zu dem Goldgehalte in 1 Decilitre Auf-

*) *Bullet. phys.-math. V. p. 28.* Dies. Journal XXXVI, 363.

lösung, und endlich 4) das Verhältniss der Grösse der Oberfläche der Anode und des zu vergoldenden Gegenstandes zu der Stärke des galvanischen Stromes. Alle diese vier Verhältnisse üben, sowohl für sich als auch in Verbindung, einen grossen Einfluss auf die quantitative und qualitative Fällung des Goldes aus und bedingen die Zeit, während welcher die Vergoldung am vortheilhaftesten, was die Farbe und Dauerhaftigkeit betrifft, beendigt werden kann.

Bekanntlich nimmt man zur Bereitung der Goldauflösung einen Theil Gold, löst es in Königswasser auf, dampft die Auflösung bis zur Trockene ab, übergiesst die trockene Masse mit einer Lösung von 1 Theil kaustischem Kali in Wasser, und zu der so gebildeten Fällung von Goldoxyd (gemischt mit einer Auflösung von Chlorkalium) giesst man eine Auflösung von $2\frac{1}{2}$ Th. Cyankalium und 1 Th. kaustischem Kali in Wasser; darauf wird die Flüssigkeit, nachdem sie etwas erwärmt worden ist, filtrirt. Hieraus folgt nun, dass, wenn die auf diese Art bereitete Goldauflösung bis zur Trockene abgedampft, die trockene Masse mit Schwefelsäure befeuchtet, darauf geglüht und gewogen wird, sich Chlor- und Cyankalium, so wie auch das kaustische Kali in ein neutrales schwefelsaures Kalisalz verwandeln, welches, mit metallischem Gold gemischt, im Platintiegel nachbleibt.

Die Normal-Goldauflösung (so benenne ich eine nach oben angegebener Methode bereitete Goldauflösung, die noch nicht zur Vergoldung angewendet worden ist) nach der früher beschriebenen Zersetzung, giebt, wenn man die oben angeführten Theile nach Gewicht in Grammen berechnet, $\text{Gold} + \overset{\text{K}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}} = 7,37 \text{ Grm.}$ Wenn die geschmolzene Masse ausgesüsst wird, so löst sich das schwefelsaure Kali auf und in dem Rückstande bleibt genau 1 Grm. Gold nach, folglich ist das Verhältniss zwischen Gold und dem Salze, das bei der Behandlung durch Schwefelsäure ($\overset{\text{H}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}}$) erhalten wird, wie 1 : 6,37. Bei dem Versuche erwies sich dieses Verhältniss wie 1 : 6,4.

Um alle oben angeführten Verhältnisse auszumitteln, wurden 8 Nummern Auflösungen gemacht, welche sich dadurch unterschieden, dass der Goldgehalt in jeder Auflösung verschieden war (die Normalauflösung wurde nämlich mit verschiedenen Quantitäten Wassers verdünnt). Auf diese Weise erhielt ich die Auflösungen mit folgendem Goldgehalte in 1 Decilitre:

Nro. 1.	2,1900	Grm.
„ 2.	1,0950	„
„ 3.	0,5475	„
„ 4.	0,2433	„
„ 5.	0,1216	„
„ 6.	0,0405	„
„ 7.	0,0243	„
„ 8.	0,0012	„

Das Verhältniss des Goldes zu den Salzen blieb jedoch in allen diesen Nummern gerade so, wie es in der Normalauflösung sein muss.

Ein silberner Gegenstand von 3 Quadr.-Werschok Oberfläche wurde mit jeder Nummer der Auflösungen für sich bei einerlei Umständen in Hinsicht der Stärke des Stromes, der Zeit und der Grösse der Anode vergoldet, wobei sich Folgendes erwies: 1) Dass, bei übrigens gleichen Umständen, mit einem Bunsen'schen Paare die quantitative Fällung des Goldes der Stärke der Goldauflösung direct proportional ist; 2) dass die Auflösung Nro. 1 zu concentrirt war, so dass die Farbe des auf 3 Quadr.-Wersch. Fläche gefällten Goldes nicht gut ausfiel und die Fällung des Goldes so rasch vor sich ging, dass man, sogar bei Verminderung der Oberfläche der Anode bis zur blossen Berührung mit der Goldauflösung, die Vergoldung mit Mühe leiten konnte; 3) dass die Auflösung Nro. 5 mit einem Bunsen'schen Paare nicht mehr vergoldet, wenn auch die Oberfläche der Anode so vergrössert wird, dass sie mit der zu vergoldenden Fläche gleich wird; 4) dass aber die Fällung des Goldes aus den Auflösungen Nro. 5, 6, 7 und 8 bei zwei Bunsen'schen Paaren wieder anging und in geradem Verhältniss zu der Stärke der Auflösungen und zu der Grösse der Oberfläche der Anoden, wie es mit den vier ersten Auflösungen war, erfolgte.

Hieraus ersieht man nun, dass, je schwächer die Goldauflösung ist, um so grössern Widerstand sie dem Strome leistet und daher eine verhältnissmässig verstärkte Batterie (Vermehrung der Anzahl der Paare), eine vergrösserte Oberfläche der Anoden erfordert, aber dass, beim normalen Verhältnisse des Goldes zu den Salzen, das Gold, wie schwach die Auflösungen auch sein mögen, mit Berücksichtigung oben angeführter Umstände, in gewünschter Farbe gefällt werden könne. Daher erklären sich auch

die erfolglosen Resultate Vieler, die sich mit galvanischer Vergoldung beschäftigen, die, um einen grossen Gegenstand zu vergolden, die Quantität Gold berechneten, das sie dazu brauchen und in Goldauflösung verwandelt hatten, jedoch nachher bei der Operation, um den Gegenstand ganz mit der Lösung zu bedecken, die bereitete Goldauflösung mit vielem Wasser verdünnen mussten, da ihnen aber keine starke Batterie und keine grosse Oberfläche der Anoden zu Gebote stand, sich über den Unterschied in der Wirkung der Goldauflösung wunderten, welche im concentrirten Zustande, bei vorläufiger Probe, mittelst Anwendung eines schwachen Stroms schön vergoldete, nachher aber, stark verdünnt, dem Zwecke nicht entsprach, zu welchem sie bereitet wurde.

Schon oben habe ich angeführt, dass die Goldauflösung von 2,19 Grm. Gold in 1 Decilitre zu stark war und dass sie deshalb beim Versuche mit einem Gegenstand von 3 Quadr.-Werschok Oberfläche für untauglich befunden wurde. Dieser Nachtheil kann jedoch beseitigt werden, wenn, bei sonst gleichen Umständen in Betreff der Stärke des Stromes und der Grösse der Oberfläche der Anoden, gleichzeitig die Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes vergrössert wird, was ich später umständlicher auseinandersetzen werde.

Bei meinen vorläufigen Versuchen im Kleinen, was sich auch später in der hiesigen galvanoplastischen Anstalt im Grossen bewährt hat, erwies es sich, dass, wenn man den hohen Werth des Goldes und, in Folge dessen, die Kostbarkeit der concentrirten Goldauflösungen, welche in diesem Zustande leichter durch die Einwirkung der Luft zersetzt werden, berücksichtigt, wenn man ferner den schädlichen Einfluss der concentrirten Lösungen wegen ihrer alkalischen Eigenschaft auf das Kautschuk, womit der Boden und die Wände der Behälter bedeckt sind, in Anschlag bringt, die Goldauflösungen sich am besten bewähren, welche 1 bis 0,25 Grm. Gold in 1 Decilitre enthalten. Das oben Angeführte bezieht sich nur auf die Normal-Goldauflösung, bei welcher eine zuweilen röthlich ausfallende Vergoldung dadurch beseitigt werden kann, dass man entweder den Gegenstand noch einige Zeit in der Auflösung hält, dabei aber den Strom schwächt, die Oberfläche der Anode vermindert, oder die zu vergoldende Oberfläche vergrössert. Mit Berücksichtigung dieser Bedingungen

erhält man eine schöne matte Vergoldung, welche der mit Mühe durch Färbung erhaltenen Feuervergoldung nicht im geringsten nachsteht.

Dieses ist aber nicht der Fall bei Vergoldungen mit Auflösungen, in welchen sich das quantitative Verhältniss des Goldes zu den Salzen und dem kaustischen Kali bedeutend verändert hat, dadurch, weil ein Theil des Goldes schon aus der Lösung gefällt ist. In solchen Auflösungen ist es nicht hinlänglich, das Gold mittelst der Probe in 1 Decilitre zu bestimmen, sondern auch unumgänglich, das Verhältniss des Goldes zu der Salzmasse oder vielmehr zu dem neutralen schwefelsauren Kali auszumitteln. Der Versuch zeigte Folgendes: In der Normalauflösung verhält sich das Gold zu $\text{K}\ddot{\text{S}}$, in welche KCl , KCy und KH durch Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt wird, wie 1 : 6,4. Je mehr aber Gold aus der Auflösung durch den galvanischen Strom reducirt wird, desto mehr verändert sich auch das Verhältniss desselben zu den Salzen, folglich also auch zu dem schwefelsauren Kali, welches man aus diesen Salzen erhält. Eine Goldauflösung mit welcher schon eine längere Zeit vergoldet wurde, die jedoch, wie die Probe zeigte, noch 0,025 Grm. Gold in 1 Decilitre enthielt, erwies sich als zum weitem Gebrauch für untauglich, und bei Anwendung eines bedeutend starken Stroms wurde das Gold nur langsam mit einer unreinen, dunkeln Farbe gefällt. Die Concentrirung dieser Auflösung durch Abdampfen bis zu 0,085 Grm. Goldgehalt in 1 Decilitre machte dieselbe nicht brauchbarer. Die Probe zeigte in derselben das Verhältniss des Goldes zu den Salzen ($\text{KCl} + \text{KCy} + \text{KH}$) wie 1 : 100, oder, wenn diese Salze in schwefelsaure Verbindungen verwandelt werden, wie 1 : 134, woraus leicht ersehen wird, dass man bei gut geleiteten galvanischen Vergoldungen nicht allein auf die Stärke der Auflösung, sondern auch auf das Verhältniss des Goldes zu den Salzen (bis zu einem gewissen Grade) Acht geben muss.

Durch Versuche ist es mir gelungen, auszumitteln, dass man mit einer Auflösung von 0,7 bis 0,6 Grm. Gold in 1 Decilitre mit Erfolg bis zu einem Goldgehalte von 0,8 Grm. vergolden kann. Hierbei muss ich aber die Bemerkung machen, dass bei 0,1 Grm. Goldgehalt in 1 Decilitre Auflösung die Farbe der vergoldeten Oberfläche nicht mehr schön, sondern schmutzig roth

ist, und dass das Gold überhaupt von dieser Zeit an mit einem Stich in's Rothe gefällt wird.

In Folge des oben Angeführten müssen auch in der Probir-methode der Goldauflösungen Aenderungen vorgenommen werden, welche dahin zielen, dass bei der Probe nicht allein die Quantität des Goldes, sondern auch das Verhältniss des Goldes zu den Kalisalzen bestimmt werde. Dieses erreicht man, wenn man die Goldauflösung in einem Platintiegel abdampft, die trockene Masse mit Schwefelsäure versetzt, den Ueberschuss der Säure durch Wärme vertreibt und darauf den Tiegel wägt. Das Gewicht des Goldes, so wie dessen Verhältniss zum K²S, erhält man durch sorgfältiges Auswaschen des Goldes und Wägen desselben. Man wird mir freilich dagegen sagen, dass die Aenderung des Verhältnisses des Goldes zu den Salzen nur dann stattfinden kann, wenn die Vergoldung mit Platinanoden ausgeführt wird, dass aber mit Goldanoden solches nicht stattfindet. Man wird mir die Bemerkung wiederholen (dies. Journal 1846, Bd. XXXVII, S. 448: „Ueber galvanische Vergoldung und Versilberung“), dass man bei Anwendung von Goldanoden aus dem Gewichtsverluste derselben, gerade wie bei der galvanischen Fällung des Kupfers, die Quantität des gefällten Goldes bestimmen kann, denn daselbst wird ausdrücklich gesagt: „Das einfachste und von den Praktikern in grösserem Maassstabe auch gewöhnlich angewandte Verfahren ist, mit Gold- und Silberanoden zu arbeiten etc. etc.“

In der hiesigen galvanoplastischen Anstalt, in welcher jährlich gegen 1000 Pud (circa 363 Centner) Kupfer gefällt werden, sind im Laufe dieses Jahres 300 Pfund Silber zu Silberauflösungen angewandt, und gegenwärtig befinden sich in der Anstalt drei Behälter mit Goldauflösung: zwei, von 1400 Litres Rauminhalt jeder, worin gegen 40 Pfund Gold enthalten sind, und der dritte, von 2700 Litres, enthaltend auch gegen 40 Pfd. Gold *); es wird täglich eine Fläche von 7 Quadr.-Mètres (10850,41 Quadr.-Zoll) vergoldet. Diese Daten, glaube ich, berechtigen mich, zu behaupten, dass eine galvanoplastische Anstalt alle Mittel anwenden muss, um mit mehr Erfolg und übereinstimmend mit dem jetzigen Standpuncte dieses Industriezweiges zu arbeiten.

*) Im Verlaufe eines Monats bleiben aus 80 Pfund Gold noch gegen 20 Pfund in der Auflösung.

Mein Mémoire: „Ueber die Bildung und die Bestandtheile eines schwarzen Niederschlags an der Anode bei der Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom“ *) giebt eine genügende Antwort darauf, ob man durch den Gewichtsverlust der Anode einen richtigen Schluss über die Quantität des gefällten Metalls machen kann, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, dass ein oftmaliges Herausnehmen der Anoden aus der Auflösung und Wägen derselben im technischen Sinne unmöglich ist. Die silbernen Anoden bedecken sich immer während der Arbeit mit Cyan- und Chlorsilber, überdiess löst sich an der Anode weniger Metall auf, als an der Kathode niedergeschlagen wird. Dieselben Umstände finden auch statt, wenn man mit Goldanoden arbeitet, denn auch hier bildet sich immer eine Fällung von einer noch nicht ausgemittelten Zusammensetzung, welche man vor dem Wägen abspülen musste; ausserdem ist es nicht denkbar, dass Gold ohne den geringsten Silbergehalt zu finden sei. Die Nothwendigkeit, die Quantität des zur Vergoldung von Gegenständen angewandten Goldes genau und schnell zu bestimmen, zwang, von dem Gebrauch der Goldanoden abzustehen, welche, indem sie die Arbeiter in Versuchung bringen, zugleich ein bedeutendes todes Capital bilden, welches, zur Goldauflösung verwendet, die Production vergrössern kann. Das Abspülen, Trocknen und nachherige Wägen der Anoden würden die Arbeiten unaufhörlich unterbrechen, was in einer gut organisirten Anstalt nicht stattfinden darf, während dagegen das Abnehmen der Goldauflösung zur Probe im Augenblick geschehen ist, selbst ohne den weitem Gang der Vergoldung zu stören.

Oben wurde angeführt, dass die Farbe des gefällten Goldes mit Erschöpfung der Auflösung bis 0,1 Grm. Gold in 1 Decilitre sich zu verändern anfängt. Solche Auflösungen und sogar schwächere, z. B. von 0,05 oder 0,03 Grm. Gold in 1 Decilitre, werden in der galvanoplastischen Anstalt zur ersten Vergoldung angewandt, sodann wird die schliessliche Vergoldung mit einer sehr wenig erschöpften Auflösung ausgeführt, und hier gerade wird die Farbe der Vergoldung erhöht, so wie auch die Dauerhaftigkeit vermehrt. Allmählig häufte sich in der Anstalt sehr viel von sogenannter verdorbener Goldauflösung, welche in guss-

*) *Bullet. phys.-math. V, p. 376.* Dies. Journal XXXIX, 290.

eisernen Kesseln bis zur Trockene abgedampft wurde, und die so erhaltene trockene Masse in Tiegeln geschmolzen. Das hierbei reducirte und geschmolzene Gold wurde nach dem Erkalten von der Salzmasse getrennt, welche zur grössern Sicherheit nach vorläufiger Probe weiter behandelt wurde, um die letzten Antheile des Metalls, das noch nachbleiben könnte, auszuscheiden.

Die Coaks-Eisenbatterien, welche ich im März 1845 in einem Artikel: „Vorläufige Anzeige über neue galvanische Batterien“ *) beschrieben habe und welche bis jetzt ausschliesslich bei der Vergoldung und Versilberung gebraucht worden sind, wirken eine ganze Woche ununterbrochen; man ladet dieselben gewöhnlich am Montage auf die ganze Woche. Den Tag über dienen diese Batterien zur Vergoldung und Versilberung, zur Nacht schliesst man die Leitungsdrähte **) derselben mit den erschöpften Goldauflösungen von z. B. 0,025 Grm. Gold in 1 Decilitre. Auf diese Art fällt ich bei dem vorläufigen Versuche mit 2 Paaren in Zeit von 24 Stunden aus 1 Litre der verdorbenen Auflösung alles darin enthaltene Gold, welches anfangs auf die Kathode niederfiel, nachher aber von ihr in Gestalt eines rothschwarzen Pulvers abfiel; hierbei fiel mit dem Golde zugleich auch Eisen und Kupfer, welche sich gewöhnlich in den erschöpften Auflösungen vorfinden. Das Eisen kommt in sehr geringer Quantität vor und rührt vom Cyankalium her; das Kupfer aber kommt grösstentheils in die Flüssigkeit durch die Auflösung der Drähte, an welchen die Anoden befestigt werden und die aus Unachtsamkeit der Arbeiter zuweilen in die Flüssigkeit getaucht werden. Die schliesslich so behandelte Goldauflösung giesst man vorsichtig mit einem Siphon ab, wäscht die Goldfällung mit reiner Salpetersäure aus, sammelt es auf ein Filter, und nach gehörigem Aussüssen und Trocknen schmilzt man es oder verwendet es gleich zur Bereitung neuer Goldauflösungen.

Bei einer gut organisirten galvanischen Vergoldung, wie verschieden die zu vergoldende Oberfläche auch sein mag, muss die Stärke des Stroms zur Grösse der Anode so beschaffen sein, dass

*) *Bullet. phys.-math. IV, p. 69.*

**) An den positiven Pol hängt man in die Auflösung eine schmale Platinanode, und an dem negativen wird eine Platinanode von 10—15 Mal grösserer Oberfläche, als die Kathode ist, angebracht.

man an derselben eine Gasentwicklung bemerkt; die Oberfläche der Anode und die Stärke des Stroms sind zu gross, wenn zu gleicher Zeit an dem zu vergoldenden Gegenstande Gas entwickelt wird. In diesem Falle befindet sich die Vergoldung ausserhalb der Bedingungen des normalen Zustandes in Hinsicht der Farbe der Vergoldung; man muss daher entweder den Strom, durch Verminderung der Anzahl Paare, schwächen, oder die Oberfläche der Anode vermindern, oder auch endlich die zu vergoldende Oberfläche vergrössern. Nur Uebung kann hier die Beobachtung aller vortheilhaften Bedingungen leiten, denn ein bestimmtes Zahlenverhältniss ist in diesem Falle schwer auszumitteln, weil sich die Auflösung jeden Augenblick verändert und in Folge dessen sich auch das gegenseitige Verhältniss der zu vergoldenden Oberfläche zu der Grösse der Oberfläche der Anoden und zu der Stärke des Stromes verändert. Uebrigens zeigte der Versuch Folgendes: Eine Normalauflösung von 0,84 Grm. Gold in 1 Deciliter vergoldete rasch (bei zwei gewöhnlichen Bunsen'schen Paaren und bei Anwendung von Platinanoden von 0,125 Quadr.-Werschok) die Oberfläche eines silbernen Gegenstandes von 28,161 Quadr.-Werschok. Nach Verlauf von 30 Minuten erschien die Vergoldung mit einer in's Rothe stehenden Farbe, weshalb das eine Paar abgenommen wurde. Das übrig gebliebene Paar vergoldete im Verlauf von 75 Minuten denselben silbernen Gegenstand mit sehr schöner Farbe, wobei man aber zur Anode eine Platinplatte von 0,75 Quadr.-Werschok nahm. Im Laufe dieser Zeit wurden auf den zu vergoldenden Gegenstand 0,97 Grm. Gold gefällt.

Ist die Normalauflösung ziemlich schwach, z. B. 0,2 Goldgehalt in 1 Deciliter, und der zu vergoldende Gegenstand nach Volumen ziemlich gross, weil ein bedeutender Theil der Oberfläche desselben nicht zu vergolden ist (daher mit Lack überstrichen), und der Strom so stark, dass bei der Vergoldung die Gasentwicklung an dem zu vergoldenden Gegenstande sogleich bemerkt wird; so geht die Vergoldung schlecht vor sich, die Farbe des gefällten Goldes ist dunkel und man hat Ursache zu glauben, dass sich die Vergoldung ausserhalb der Bedingungen des gehörigen Ganges der Arbeit befindet. In diesem Falle vergrössert man die zu vergoldende Oberfläche dadurch, dass man in die Goldauflösung andere zur Vergoldung vorbereitete Gegenstände hinein legt. Wenn hierdurch die Gasentwicklung an dem zu vergoldenden Gegen-

stande verschwindet, die Vergoldung selbst aber zu langsam vor sich geht, so vergrössert man die Oberfläche der Anode durch Anbringen von Platinanoden an mehreren Stellen, welche mit dem negativen Pol in Verbindung stehen. Hat man auf diese Art die Fällung des Goldes beschleunigt, so kann es doch zuweilen vorkommen, dass die Vergoldung etwas röthlich ausfällt; dann wird nach Verlauf einiger Zeit durch Verminderung der Oberfläche der Anoden die Farbe der Vergoldung belebt. Um dahin zu gelangen, ist es zuweilen vortheilhaft, am Schlusse der Operation die Stärke des Stromes durch Wegnahme eines Paares zu schwächen. Das hier angeführte Beispiel von 0,2 Grm. Goldgehalt findet übrigens bei sehr ungünstigen Umständen bei der Vergoldung statt. Ausser den oben angeführten Manipulationen aber, um die Operation im Fall der Noth in gehörigen Gang zu bringen, bleibt noch ein Mittel übrig: dieses Mittel ist, die Goldauflösung reichhaltiger, z. B. von 0,5 Grm., zu machen, was entweder durch Hinzufügen einer concentrirten Goldauflösung, oder durch Abdampfen der wirkenden Flüssigkeit bewerkstelligt werden kann. Ich muss aber hierbei bemerken, dass in einer mehr concentrirten Goldauflösung (von 0,6 bis 0,7 Grm.) das gehörige Verhältniss zwischen der zu vergoldenden Oberfläche, der Oberfläche der Anode und der Stärke des Stromes selbst leichter und schneller herzustellen ist.

XXXVII.

Colossale magneto-elektrische Maschine zum Versilbern und Vergolden.

Von

J. Hamel.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Zu den interessantesten, im letztverflossenen Decennium in England gemachten, grossartigen technischen Anwendungen von Resultaten wissenschaftlichen Forschens gehört das Vergolden und Versilbern metallener Sachen auf nassem Wege und zwar nach

drei Methoden: 1) das Vergolden durch blosse Eintauchung; 2) das Versilbern und Vergolden mittelst der galvanischen Batterie, und 3) durch magneto-elektrische Maschinen.

Indem ich beabsichtige, der Classe eine Notiz über eine colossale magneto-elektrische Maschine vorzulegen, die in England gebaut wird und von der man erwartet, dass sie jede Stunde beinahe ein Pfund (russisches Gewicht) Silber absetzen werde, was also in einem Tage und einer Nacht mehr als ein halbes Pud ausmachen würde, so will ich als Einleitung an das Geschichtliche der Einführung der erwähnten technischen Proceduren erinnern.

Alle Methoden der Vergoldung und Versilberung auf nassem Wege sind der Reihe nach zuerst in Birmingham fabrikmässig, d. h. im Grossen, ausgeübt worden.

Die Personen daselbst, auf deren Fabriken die nasse Vergoldung durch einfache Eintauchung, so wie die Versilberung und Vergoldung mit der Batterie, zuerst eingeführt worden, sind George Richards Elkington und sein Vetter, zugleich auch Schwager, Henry Elkington.

Ihre oder vielmehr James Elkington's (des Vaters von George Richards Elkington) frühere Fabrik von Brillen (worunter auch patentirte pantoskopische waren) und von allerhand Toys befand sich in St. Pauls Square Nro. 43, und hier begann die Vergoldung auf nassem Wege, nämlich durch blosse Immersion, versuchsweise schon 1834, fabrikmässig aber 1836. Das hier der Classe vorgelegte Muster der Vergoldung von Knöpfen durch Eintauchung datirt sich von 1836.

Bei Ausmittelung des besten technischen Verfahrens, besonders in Bezug auf den in der Praxis so bewährten Gebrauch des Kali-Bicarbonats, hatten die Herren Elkington den Rath des im April 1843 verstorbenen John Woolrich, Lehrers der Chemie in Queens College zu Birmingham, benutzt. Ihre ersten Versuche 1834 waren mit ammoniakalischer Goldlösung gemacht worden.

Diese neue Methode, ohne Quecksilber und ohne Feuer zu vergolden, erregte ein grosses Aufsehen. Sie war vorzüglich anwendbar auf die vielfältigen kleinen Bijouterie-Gegenstände und metallenen Knöpfe, die damals in Birmingham in weit grösserer Menge als jetzt verfertigt wurden. Für's Vergolden von Knöpfen und von allerhand Geschmeide wurden jährlich ungemein grosse

Summen gezahlt. Kein Wunder also, dass eine ökonomische Vergoldungsmethode die Fabricanten solcher Artikel sehr interessiren musste*).

George Richards und Henry Elkington erhielten ihr erstes Privilegium über Vergoldung durch Goldlösung mit zweifach-kohlensaurem Kali (oder Natron) am 24. Juni 1836. Sie richteten sich zur ausgedehnteren Ausübung der neuen Industrie in Newhall Street, wo sich auch jetzt ihre grosse Fabrik befindet, unter der Firma: G. R. Elkington *and Comp.* ein und nannten sich: *Water-Gilders*, wörtlich: Wasser-Vergolder.

In Frankreich liessen sie sich diese Vergoldungsmethode ebenfalls patentiren. Sie ward dort für sie durch Herrn Elambert, den Schwager ihres Associé's, des Bijoutiers Moullé *frère* (Rue Chapon Nro. 1), erst allein, späterhin, aber in Verbindung mit dem grossen Bijouterie-Fabricanten Charles Christofle (Rue Montmartre Nro. 76) ausgeübt. Elambert vergoldete bisweilen drei bis vier Pud kleiner Geschmeideartikel in einem Tage.

Im Jahre 1837 hatten die Elkingtons sich auch ein Patent für Versilberung durch einfache Immersion geben lassen, welche Methode aber keine fabrikmässige Anwendung fand. Die Vergoldung hingegen betrieben sie sehr stark und mit grossem Vortheil; sie verbrauchten im Jahre 1839 wöchentlich gegen fünf Pud Kali-Bicarbonat.

Anfangs 1840 entschlossen sie sich, um ein Patent auf das Vergolden und Versilbern durch den galvano-elektrischen Strom anzuhalten, ob man gleich damals noch keine praktisch erprobte Methode für diesen Process ausgemittelt hatte. Sie konnten hoffen, während der sechsmonatlichen Frist, welche zur Eingebung einer detaillirten Beschreibung des Verfahrens gestattet wird, eine

*) Man hat mir erzählt, dass die Neugier der Birminghamer Bijoutiers, zu erfahren, wie auf der Fabrik der Herren Elkington ohne Quecksilber vergoldet werde, so gross gewesen sei, dass sie auf allerlei und mitunter sehr sonderbaren Wegen sich davon Kenntniss zu verschaffen gesucht hätten. Einige von ihnen sollen sich auf den, damals neuen, von Goodwyn gebauten Thurm der in der Mitte von St. Pauls Square stehenden Kirche (St. Pauls Chapel) begeben und mit Fernröhren das Treiben in der Elkington'schen Fabrik zu erforschen gesucht haben. — Ein sonderbarer Versuch, chemische Compositionen und Operationen kennen zu lernen!

gute Methode kennen zu lernen. Der Zufall wollte auch, dass in Birmingham, gerade noch zur rechten Zeit für sie, eine solche entdeckt ward, welche sie annahmen und die sich sodann von England aus allgemein verbreitet hat.

Bekanntlich wurde in England der Galvanismus zuerst in Bezug auf chemische Wirkung einer Prüfung unterworfen. Cruikshank und auch Nicholson hatten schon 1800 die Absetzung von Silber und von Kupfer aus ihren Lösungen am negativen Pol beobachtet (Nicholson's *Journal* 1800). Da aber die von den Polen der volta'schen Säulen in die zu untersuchenden Flüssigkeiten gebrachten Leiter damals gewöhnlich nur dünne Drähte waren, so ward die so dichte Ansetzung des reducirten Metalls an denselben nur in sofern notirt, als man fand, dass der Kupferknopf schwer vom Drahte zu trennen sei. Zu näherer Beobachtung der so intimen Anlage und des richtigen Gegenbildes auf der Ansatzfläche des ausgeschiedenen Kupfers gab weit später die Daniell'sche Einrichtung der Batterie Anlass, und erst im Jahre 1836 machte Warren de la Rue auf diese mikroskopisch genaue Aehnlichkeit durch den Druck aufmerksam. Er schrieb am 15. September: „So vollkommen ist das auf diese Weise gebildete Kupferblatt, dass es nach seiner Abnahme die Politur und den Abdruck auch von der geringsten Schramme der Platte, auf welcher es sich abgesetzt hat, enthält“ (*London and Edinburgh Philosophical Magazine for* 1836).

An das, was hier in St. Petersburg Herr Dr. Jacobi in Bezug auf Galvanoplastik (d. h. das auf die genaue Anlegung gegründete, so interessante Verfahren, cohärentes Kupfer in Platten oder sonst gegebenen Formen unmittelbar aus Kupferlösungen auf galvanischem Wege zu produciren) geleistet hat, brauche ich die Classe nicht zu erinnern. Sie weiss es, Herr Jacobi hat das Verfahren selbst beschrieben (Die Galvanoplastik, 1840) und ist schon längst ein thätiges Mitglied der Classe.

Auch will ich hier nicht von Spencer's ersten Leistungen in dieser Branche oder von dem, was Jordan und Andere darin gethan haben, sprechen. In England ward damals unter Elektrotypie dasselbe verstanden, was man bei uns mit dem Namen Galvanoplastik bezeichnete, nämlich die Absetzung von Kupfer aus seiner Lösung in Säure. Ich beabsichtige hier nur einen Blick auf das Geschichtliche der Einführung der galvanischen und mag-

netischen Versilberung und Vergoldung metallener Sachen, was in England *Electro-plating* und *Electro-gilding* genannt wird. Bei diesen delicates technischen Operationen, wo die aus den Lösungen abzusetzenden Metalle mit der Oberfläche anderer Metalle auf untrennbare Weise auf das Solideste verbunden werden müssen, waren Schwierigkeiten zu überwinden, die bei der einfachen Deposition von Kupfer aus der Vitriollösung auf Formen, von denen dieser Kupferansatz abgenommen wird, nicht stattfanden, und hierin ward Spencer's Bemühung nicht mit Erfolg gekrönt, wie er selbst mir sowohl als auch den Herren Elkington bezeugt hat. Er schrieb im August 1840: „Man hat oft bei mir angefragt, ob es mir gelungen sei, andere Metalle wie Kupfer galvanisch abzusetzen. Man konnte freilich in Berücksichtigung der zahlreichen, von mir gemachten Experimente und der Länge der auf dieselben verwendeten Zeit erwarten, was auch der Fall ist, dass ich den elektro-chemischen Process auf fast alle Metalle, Gold und Silber einbegriffen, versucht haben müsse. Wenn aber weder die erhaltenen Resultate, noch die besonderen Modificationen der Verfahrensart von mir bekannt gemacht worden sind, so ist der einfache Grund hiervon der, dass nichts erzielt war, wovon ich glaubte, dass es mit Nutzen und Vortheil angewendet werden könne.“

Dieses offene Geständniss legte Spencer in Liverpool ab, als so eben in Birmingham die seitdem in der Praxis so sehr bewährte Versilberungs- und Vergoldungsmethode erfunden worden war. Ehe ich mich weiter darüber auslasse, will ich bemerken, dass es an Versuchen im Laboratorium und an Hinweisungen auf die Möglichkeit der galvanischen Vergoldung und Versilberung auch schon früher keineswegs gefehlt hat. Bereits im J. 1805 hatte Brugnatelli silberne Medaillen mittelst ammoniakalischer Goldlösung vergoldet (*Philosophical Magazine*, 1805). Edmund Davy erwähnte 1830 ganz in der Kürze des Vergoldens und Versilberns durch Galvanismus (*Philosophical Transactions for 1831*). Später machte, wie wohl bekannt, de la Rive in Genf vielfältige Versuche rücksichtlich der galvanischen Vergoldung mit Goldchlorid, welche Methode aber ihre Nachtheile hat. Es war Birmingham vorbehalten, ein Verfahren zu ermitteln, welches mit Vortheil im Grossen in die Fabrikwerkstätten eingeführt werden konnte.

Diessmal war es nicht John Woolrich, der den besten Rath ertheilte. Er hatte wohl, während er sich hauptsächlich beschäftigte, Sachen aus Eisen durch die Batterie mit Kupfer zu bedecken, um sie vor Rost zu schützen, auch mehrere Gold- und Silberlösungen in Bezug auf ihre Tauglichkeit zum galvanischen Vergolden und Versilbern geprüft, glaubte auch im Gebrauch der Sulfit ein gutes Verfahren gefunden zu haben; es ward aber ein besseres entdeckt.

Ein anderer Liebhaber der Chemie in Birmingham, der Chirurg John Wright, hatte vielfältige Versuche gemacht, die eigentlich zum Zweck hatten, eine von der durch die Elkingtons für die Immersionsvergoldung patentirte verschiedene Goldlösung aufzufinden, um eine Concurrrenz zu bilden. Unter Anderem versuchte er die Cyanverbindungen und fand ihre Wirkung ganz vorzüglich. Bald darauf erfuhr er, dass die Elkingtons um ein Patent angehalten hatten, den Galvanismus zum Vergolden und Versilbern anzuwenden. Er probirte sein Goldcyanid mit der Batterie und erhielt ein vortreffliches Resultat. Nun versuchte er auch Silbercyanid und es erfolgte eine Versilberung, wie sie bis dahin nie hatte galvanisch hervorgebracht werden können. Die Herren Elkington, welche unterm 25. März 1840 um ihr Patent eingegeben hatten, sahen die von Wright galvanisch vergoldeten und versilberten Sachen. Sie fanden an ihnen gerade das, was sie zu erzielen wünschten, und überzeugten sich, dass auf eine solche Versilberungsmethode eine grosse Fabrik-Industrie begründet werden könne. Sie kauften daher dem Herrn Wright das Geheimniss seines Verfahrens für eine bedeutende Summe ab und hatten gerade noch Zeit, die von ihm ausgefundene Methode in die Specification des von ihnen verlangten Privilegiums einzutragen. Das Patent erhielt am 25. Septbr. 1840 das Siegel und war nun eines der werthvollsten der gegenwärtig bestehenden Fabrik-Privilegien geworden.

Wright's Methode, bei der galvanischen Versilberung und Vergoldung Cyanverbindungen zu gebrauchen, hat sich bis auf den heutigen Tag als bewährt erwiesen. Diese Verbindungen werden, mit seltenen Ausnahmen, allgemein, in England, Frankreich, bei uns und überall angewendet. Dem Erfinder aber war es nicht lange vergönnt, den Lohn seiner erfolgreichen Thätigkeit zu geniessen. Er verlor den Verstand und endete seine be-

dauerwürdige Existenz im Mai 1844. John Wright's Verdienst in Bezug auf die neue Versilberungs- und Vergoldungsmethode scheint mir nicht allgemein genug bekannt und gewürdigt zu sein.

Die Herren Elkington säumten nicht, den Gebrauch der Cyanide auch einem in Frankreich verlangten Privilegium einzuverleihen. Sie erhielten dasselbe am 29. Septbr. 1840 *). Herr Ruolz liess sich bald darauf auch ein Privilegium für die Anwendung verschiedener Cyanverbindungen geben, was denn zu langen Discussionen, zu Prüfungen von Seiten des Instituts und verschiedener Behörden Anlass gegeben hat. Der Streit endete in einer Vereinigung der Interessen, indem die Elkingtons einwilligten, das Vergolden und Versilbern durch die Batterie mit Christofle und Ruolz in Paris zusammen zu betreiben.

Die Herren Elkington hatten sich anfangs mit dem Versilbern und Vergolden der Erzeugnisse anderer Fabricanten beschäftigt. Da sie jedoch bald merkten, dass diese Fabricanten ihre Waare, besonders Sachen in neuem Geschmack, zumal aber solche, die in Menge für ausländische Märkte angefertigt werden, nicht gern zu ihnen brachten, aus der natürlichen Besorgniss, dass ihnen Andere die Façon absehen würden, so glaubten sie besser zu thun, aus Versilberern und Vergoldern selbst Fabricanten zu werden. Sie nahmen 1844 einen Herrn Mason zum Associé, ihre Firma ward: Elkington, Mason and Comp. und sie erbauten die grosse, jetzt dreihundert Arbeiter beschäftigende Fabrik zur Anfertigung von allerhand Sachen aus Nickelkupfer (d. h. Neusilber), die sie dann galvanisch mittelst der Cyanide versilbern und vergolden. Es werden zuweilen in allen ihren Versilberungskasten zusammen im Verlauf von vierundzwanzig Stunden gegen sieben russische Pfund Silber deponirt.

In London (Moorgate Street Nro. 45) haben sie auch ein Etablissement, wo hauptsächlich alte Kupferplaquésachen neu versilbert werden (*replating*).

Ausserdem haben die Herren Elkington zwei Fabricanten in Birmingham gegen Zahlung die Erlaubniss erteilt, nach ihrer

*) Bekanntlich hat Herr Perrot, erst lange nachher, darzuthun gesucht, dass er schon vor Ausstellung dieses Privilegiums, namentlich im August 1840, elektro-chemisch vergoldet und versilbert habe.

Methoden mittelst der Batterie, sowohl für sich als für Andere, zu versilbern und zu vergolden. Diese sind John und Charles Ratcliff, Fabricanten von Candelabern, Lampen u. dergl. m. in Suffolk Street Nro. 140, so wie John Yates, Fabricant von Löffeln aus allerhand weissen Metallcompositionen in Coleshill Street.

Ich komme nun zur Einführung der magnetischen Maschinen in Birmingham, muss aber doch beiläufig bemerken, dass Herr Sturgeon der Erste war, der mittelst seiner magnetischen Maschine, aber nur sehr im Kleinen, keineswegs fabrikmässig, Metalle absetzte.

Während der bereits erwähnte John Woolrich sich mit Depositionsversuchen von Kupfer und anderen Metallen durch die galvanische Batterie beschäftigte, liess sich einer seiner Söhne, John Steven, zu ähnlichen Experimenten eine magneto-elektrische Inductions-Maschine machen. Die Rechnung über diese Maschine von J. Hurlow ist vom 9. Mai 1836. Schon 1839 will J. S. Woolrich recht gelungene Versilberungsversuche gemacht haben und 1841 war er mit denselben bereits so weit gediehen, dass er die Methode einer fabrikmässigen Betreibung und daher des Patentirens werth hielt. Er bekam sein Privilegium im Mai 1842 und richtete seine Fabrik in Great Charles Street Nro. 162 ein, wo sie auch noch besteht und wo eine kleine, sehr einfache Dampfmaschine mehrere magnetische Maschinen in Bewegung setzt.

Der erste Fabricant in Birmingham, welcher von Hrn. Woolrich die Erlaubniss, nach seiner Methode magneto-elektrisch zu arbeiten, erkaufte, war Hr. Thomas Prime jun., ein Fabricant von Löffeln und Gabeln aus Neusilber in Northwood Street Nro. 18. Seine grosse Maschine mit vier starken Magneten fing im Februar 1844 an zu arbeiten. Sie setzte, als ich sie sah, anderthalb bis zwei Unzen Silber in einer Stunde ab; jetzt soll sie aber so verbessert sein, dass drei bis vier Unzen stündlich deponirt werden. Ich besitze nicht nur Muster von versilberten Löffeln und Gabeln, die von Hrn. Prime für mich aus der Lösung herausgehoben wurden, sondern auch Deposite von Kupfer auf figurirten Formen.

Die zwei kreisförmigen kupfernen Welthemisphären, die ich hier der Classe vorzulegen die Ehre habe, sind im Januar 1845 mittelst Herrn Prime's magneto-elektrischer Maschine abgesetzt,

wie solches auch von ihm selbst auf der beigelegten Karte bezeichnet ist.

Der zweite Fabricant in Birmingham, welcher von Herrn Woolrich die Erlaubniss, mittelst magnetischer Maschinen zu versilbern, bekam, war der Plaqué-Fabricant John Gilbert in Bath Row Nro. 8, der dritte Richard Ford Sturges in Lichfield Street Nro. 26, Fabricant von Sachen aus verschiedenen weissen Metallcompositionen.

Die Sheffielder Fabricanten bedienen sich auch schon seit etwa zwei Jahren Herrn Woolrich's magnetischer Maschinen. Der erste war William Briggs, der Inhaber der Furnivalworks in Furnival Street, einer grossen Fabrik von Gegenständen aus Plaqué und allerhand Metallmischungen. Nach ihm schafften sich auch die Herren Hutton und Sons, Fabricanten plattirter Sachen in High Street, ferner Roberts und Slater, Smith und Ridley und endlich Broadhead *and* Atkin, Besitzer der North Street Works, Woolrich'sche magnetische Maschinen an.

Was mehr als alles Andere zu Gunsten der von Hrn. Woolrich zum Versilbern und Vergolden eingeführten magnetischen Maschinen spricht, möchte sein, dass die Herren Elkington, ungeachtet ihres vortheilhaften Privilegiums für die Batterieversilberung und Vergoldung, Woolrich sein Patentrecht abgekauft haben und gegenwärtig durch ihn in ihrem Etablissement eine wahrhaft colossale magnetische Maschine aufstellen lassen. Sie hat acht hufeisenförmige Magnete, deren jeder aus zwölf Blättern zusammengesetzt ist, welche von der Linie der Polen bis zum äussersten Rande des Bogens dritthalb Fuss Länge, dabei dritthalb Zoll Breite und zusammen vier Zoll Dicke haben. Der Zwischenraum oder die Oeffnung zwischen den Polen beträgt sechs Zoll. Diese acht Magnete werden zwischen zwei kreisförmigen gusseisernen Scheiben mittelst messingener Vorrichtungen so gehalten, dass alle Pole gegen ein Centrum hingewendet sind, wo die Axe des dritthalb Fuss im Durchmesser haltenden Rades befindlich ist, welches an seiner Peripherie nicht weniger als sechzehn Armaturen mit fast sechs Zoll langen, umwickelten, dritthalb Zoll dicken Eisen-Cylindern trägt, die zwischen den Polen der Magnete mit einer Geschwindigkeit von siebenhundert und mehr Revolutionen in der Minute herumfliegen. Hr. Woolrich

glaubt, dass die Kraft eines Pferdes beinahe hinreichen werde, um das die Armaturen tragende Rad zu drehen.

Die hier beschriebene Maschine wird jetzt bald bei den Herren Elkington aufgestellt werden. Sollte auch Hr. Woolrich in seinem Enthusiasmus zu weit gehen, wenn er erwartet, dass sie sechzehn bis zwanzig Unzen Silber in der Stunde, also bis dreiviertel Pud jeden Tag, deponiren werde, so wird dieser Riesenapparat doch immer mehr leisten als alle bisherigen magnetischen, zu elektrolytischen Arbeiten bestimmten Maschinen. Man hat in Birmingham bei Erbauung eines so grossen magnetischen Apparats die Anfertigung von metallischen Copien antiker und anderer interessanter Gegenstände mit zur Hauptabsicht.

Auf Fabriken, wo beständig grosse Quantitäten Metall, sei es Silber oder Kupfer, deponirt werden, besonders wenn dabei schon zu anderen Zwecken eine Dampfmaschine vorhanden ist, dürften die Magnete wohl den Batterien vorzuziehen sein. Jedoch möchte es auch in sehr grossen Anstalten vortheilhafter sein, anstatt einer so mächtigen Maschine, wie die für die Herren Elkington erbaute, zwei oder mehrere kleinere zu haben.

Noch muss ich hier erwähnen, dass der sich durch seine Liebe zur Wissenschaft auszeichnende Haupteigenthümer der berühmten Zeug-Druck-Fabrik zu Primrose bei Clitheroe, Herr James Thomson, als ich ihn im vorigen Jahre nach dreissig Jahren wieder besuchte, eben bei Hrn. Woolrich eine magnetische Maschine bestellt hatte, um sie dem bekannten Archäologen Hrn. Dr. Emil Braun in Rom als Beweis seiner Erkenntlichkeit für ihm erwiesene Aufmerksamkeiten zu schenken. Diese Maschine ist bereits nach Rom abgegangen, und so kann also jetzt ein kleiner Wasserfall an der Tiber für uns metallische Copien der mannigfaltigen merkwürdigen Erzeugnisse alter römischer Kunst anfertigen.

Schliesslich wünsche ich noch darauf hinzuweisen, welchen wohlthätigen Einfluss die Anwendung der Elektrolyse zum Vergolden und Versilbern in Birmingham gehabt und welche eine bedeutende Abänderung in mehreren technischen Operationen dieselbe hervorgebracht hat.

Ich habe schon auf die grosse Quantität Gold, die in Birmingham auf's Vergolden geht, hingewiesen. Eine verhältnissmässige, sehr bedeutende Menge Quecksilber, die bei der alten

Vergoldungsmethode zur Auftragung des Goldes in Form eines Amalgams gedient hatte, musste durch's Feuer in Dampfgestalt wieder abgetrieben werden. Diese Dämpfe nun, in die Lungen der am Heerd beschäftigten Arbeiter gezogen, verursachten das bekannte fürchterliche Zittern und Zucken aller Glieder, Speichelfluss und andere Krankheiten. — Dank den von den Elingtons und von J. S. Woolrich eingeführten Vergoldungsmethoden, dass man mir bei meinen letzten Besuchen in Birmingham nicht ein einziges solcher kläglichen Opfer der Quecksilbervergoldung zeigen konnte, deren ich früher so viele — und jedesmal mit schwerem Herzen — gesehen hatte.

Bekanntlich war lange Zeit eine der Hauptindustrien dieser Fabrikstadt die Verfertigung von Plaqué, wozu mit einem Silberblatt belegtes Kupfer ausgewalzt und die Bleche in Stahlformen mittelst Stampfen in die gewünschten Gefässe oder Verzierungen umgebildet wurden. Diese Plaquéverfertigung ist nun fast gänzlich durch die neue Versilberungsmethode vermittelst der Batterie und der magnetischen Maschinen verdrängt worden, und an ihrer Stelle hat sich ein anderer, noch nicht alter Industriezweig ungemein stark ausgebreitet, nämlich die Gewinnung des Nickelmetalls und die Bereitung der weissfarbigen Mischung dieses Metalls mit Kupfer, der man schon früher in Deutschland den Namen Neusilber gegeben hatte. Aus dieser Metallmischung verfertigt man jetzt alle die mannigfaltigen Sachen, welche früher aus mit Silber belegtem Kupfer (Plaqué) gestampft wurden, und versilbert sie dann durch elektrische Wirkung. Ein grosser Vortheil hierbei ist, dass die Farbe der Nickelkupfermischung der des Silbers, womit sie bedeckt wird, nahe kommt, dahingegen beim Plaqué die Unterlage roth ist. Die der Abreibung mehr ausgesetzten Stellen können leicht durch die magnetische Maschine oder die Batterie stärker versilbert werden als der übrige Theil und, was vorzüglich wichtig ist, die Ränder, so wie die Schnitte bei durchbrochener Arbeit, sind überall mit Silber bedeckt, was beim Plaqué nicht der Fall war, daher denn auch durchbrochene Arbeit aus letzterem gar nicht gemacht werden konnte, indem hier das rothe Kupfer in jedem Durchschnitt sichtbar geworden wäre. Eben so konnte man auch keine gravirte Arbeit aus Plaqué verfertigen, keine feinen Sachen, Blätter und dergleichen. Jetzt kann Vieles durch Guss dargestellt und alles aus magnetisch oder galvanisch

versilbertem Nickelkupfer gemacht werden, was früher aus solidem Silber gearbeitet wurde.

Die Menge Nickel, die gegenwärtig in Birmingham und Sheffield zu der neuen Industrie verbraucht wird, ist so gross, dass kaum genug geliefert werden kann. Man durchsucht Europa und Amerika nach Erzen, welche dieses Metall liefern. Der Preis des Nickels stieg während meiner letzten Anwesenheit in England von drei und einem halben und vier Schilling auf neun Schilling das Pfund.

Es giebt in Birmingham gegenwärtig zwei grosse Fabriken zur Gewinnung von Nickel, die denn auch gleich die Mischung, das Neusilber, zusammensetzen. Die ältere, bekanntere Fabrik ist die von Evans *and* Askin in George Street, St. Pauls. Da Askin das Neusilbermachen in Deutschland gelernt hatte, so wurde es *German Silver* (deutsches Silber) genannt und heisst auch noch so. Die andere, neuere Fabrik in Adderley Street ist seit dem vorigen Jahre das Eigenthum von Herrn Schletter *and Company*. Letztere liefert schon drei bis vier Centner Nickel wöchentlich und zehn bis zwölf Centner Neusilber täglich.

Diese ausgedehnte Nickelgewinnung hat wiederum in Birmingham die Anfertigung von sehr reinem Kobaltoxyd im Grossen nach sich gezogen, und daher kommt es, dass jetzt das Blau des englischen Porcellans, Steinguts und der Fayence so vorzüglich schön ist.

XXXVIII.

Versuche über Fäulniss und Gährung.

Von

O. Döpping und **H. Struve**.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

In diesem Journal (Jahrg. 1844, Bd. XXXI, Hft. 7, S. 429) erschien ein Aufsatz von Dr. Helmholtz unter dem Titel: „Ueber das Wesen der Fäulniss und Gährung,“ der für die jetzigen verschiedenen Ansichten über jene Zersetzungen von der grössten

Wichtigkeit sein würde, wenn er sich in seinem ganzen Umfange bestätigte. Von diesem Gesichtspuncte ausgehend, unternahmen wir eine Reihe von Versuchen, die theils nach den Angaben von Helmholtz, theils aber auch mit Abänderungen angestellt wurden.

Bevor wir aber zur Aufzählung und Beschreibung unserer Versuche übergehen, wird es nicht unpassend sein, einen kurzen Auszug aus dem Aufsätze von Helmholtz zu geben.

Helmholtz bediente sich bei Anstellung seiner Versuche folgender sehr einfachen Methode: „Ein Glaskolben, der verschiedene organische Substanzen, Theile von Thieren, Fleischstücke, klare Leimlösung oder Traubensaft enthielt, wurde durch einen ganz mit Siegelack überzogenen Kork verschlossen, durch welchen 2 dünne, rechtwinklig gebogene, dicht neben einander verlaufende Glasröhren führten, deren eine in eine enge Spitze ausgezogen, die andere aber horizontal in einem rechten Winkel abgebogen war, um als Saugrohr zu dienen. Nachdem die Flüssigkeit des Kolbens so weit zum Kochen gebracht war, dass aus beiden Röhren die Dämpfe stark ausströmten, wurde die eine durch Siegelack geschlossen und die andere während des Erkaltes des Kolbens durch eine Spiritusflamme an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt, und nach vollständiger Erkaltung wurde mit der Flamme bis zum Ende des Rohrs allmählig hinabgegangen und das letztere gleichfalls mit Siegelack verschlossen. Die dabei einströmende Luft war meist bald nach der vollendeten Abkühlung vollständig ihres Sauerstoffs beraubt, wie ich mich durch Untersuchung derselben mittelst Phosphor überzeugte. Waren die angewandten Flüssigkeiten klar, z. B. Glutininlösungen, so entstand dabei ein ganz geringer Niederschlag; übrigens blieb die Flüssigkeit ungeändert. Um nun neuen Sauerstoff hinzuzubringen, erhitzte ich die beiden neben einander laufenden Röhren an einer Stelle, öffnete dann beide Enden und sog leise durch das zweite gebogene Rohr die Luft aus dem Kolben aus, wobei von aussen neue durch die enge Oeffnung des ersten langsam einströmte und die erhitzte Stelle desselben passirte. Auf diese Art konnten beliebige Quantitäten Luft in beliebigen Zwischenzeiten hineingeschaft werden. Die einzige Veränderung, die an den organischen Materien sichtbar wurde, war eine geringe Vermehrung des Niederschlages; übrigens waren dieselben selbst in den heissesten

Zeiten des Sommers nach 8 Wochen an Geruch, Geschmack und in ihrem Verhalten gegen Reagentien unverändert; liess man aber auch nur eine geringe Menge unausgeglühter Luft ein, oder war der Verschluss des Kolbens nicht ganz fest, so entstand meist schon nach 2 bis 4 Tagen Fäulniss in ihren Erscheinungen mit Infusorienbildung.“

Da diese Versuche den bisherigen Ansichten über die zur Fäulniss und Gährung nothwendigen Bedingungen und zumal dem bekannten Versuche von Gay-Lussac ganz widersprechen, so stellte Helmholtz noch nach einer anderen Methodé die Versuche an. Er schloss Fleisch, Leimlösung, Traubensaft, ausgekocht, ein und bewirkte durch einen mittelst Platindrähte hindurchgeleiteten elektrischen Strom eine Wasserzersetzung; aber auch hier war das entwickelte Sauerstoffgas nicht im Stande, Fäulniss oder Gährung hervorzubringen. Auf diese Versuche gestützt, folgert nun Helmholtz, dass die Fäulniss oder Gährung weder durch den Sauerstoff, Stickstoff, noch durch das Ammoniak, welches in der Luft ist, erregt werden kann, da diese durch die Siedehitze nicht verändert werden, sondern dass sie entweder durch in der Luft verbreitete Exhalationen fauliger Substanzen oder durch Keime organischer Wesen, auf deren allgemeine Verbreitung man aus den Erscheinungen scheinbarer *generatio aequivoca* schliessen muss, bewirkt wird. Um dieses zu entscheiden, überband Helmholtz eine Oeffnung einer tubulirten Vorlage mit einem Stück Blase und leitete aus der anderen eine Glasröhre mit ausgezogener Spitze heraus, brachte die zu untersuchende Substanz in der Vorlage zum Sieden, erhitzte während des Abkühlens derselben das Rohr, schmolz es endlich zu und setzte die Blase in eine fäulnissfähige Flüssigkeit oder in Wasser. Oder er füllte auch ein etwas weites Reagirgläschen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, erhitzte es dann vorsichtig bis 100° C. und stellte es nach vollendeter Abkühlung umgekehrt in eine andere Flüssigkeit. Es zeigte sich, dass es ganz einerlei ist, ob man die Flüssigkeit absperrt oder nicht, Fäulniss tritt mit den gewöhnlichen Erscheinungen ein, nur mit dem Unterschiede, dass das Ansehen einer so faulenden Flüssigkeit ein anderes ist. Diese bleibt nämlich vollkommen klar; Fleischstücke zerfliessen nicht zu einem dünnen Brei, sondern behalten trotz der von ihnen ausgehenden Gasentwicklung vollständig ihre Structur, sogar bis

zu den Querstreifen der Primitivbündel, werden consistenter, wie ganz hartgekochtes Eiweiss, und bei der mikroskopischen Untersuchung finden sich nicht die geringsten Spuren von Infusorien- oder regelmässigen feinen vegetabilischen Bildungen.

Dieselben Versuche stellte nun Helmholtz mit Weinmost an, wobei er die den eingeschlossenen Most abschliessende Blase in eben solchen gleichfalls ausgekochten Most stellte. Letzterer ging in 36—48 Stunden in heftige Gährung über, die in 8 Tagen grösstentheils vollendet war; der abgesperrte Most dagegen zeigte durchaus keine Veränderung, keine Hefenbildung und keine Gasentwicklung. Durch Endosmose vermehrte sich sein Volumen etwas und er nahm einen leicht weinigen Geruch und Geschmack an; entfernte man die äussere Flüssigkeit, so nahm sein Volumen nicht weiter zu, auch war im Verlauf von 8 Tagen durchaus keine weitere Veränderung zu bemerken. Wurde nach Verlauf dieser Zeit das Gefäss geöffnet, so trat die Gährung später nicht so leicht ein wie in ganz frischem Most, entwickelte sich aber sehr schnell beim Zusatz der geringsten Menge gährender Flüssigkeit. Zuletzt macht Helmholtz noch allgemeine Schlussfolgerungen aus seinen Versuchen, allein diese übergehen wir, da es uns hier nur um die Thatsachen zu thun ist, und wenden uns somit zu den von uns ausgeführten Versuchen.

Wir gingen von dem Grundsatz aus, dass man nur dann ein ganz richtiges Einsehen über die zur Fäulniss und Gährung nothwendigen Ursachen erhält, wenn man organische Substanzen unter verschiedene Bedingungen bringt und dann vergleichende Beobachtungen anstellt. Deswegen stellten wir in der Regel mit einer und derselben Substanz folgende drei Versuche an. Es wurde

- 1) die Substanz mit Wasser dem Einfluss der Luft ausgesetzt;
- 2) die Substanz mit Wasser bis zum Sieden erhitzt und dann beim Erkalten mit gewöhnlicher Luft in Berührung gebracht, doch nachher der Luftzutritt gehindert;
- 3) wurde die Substanz mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, beim Erkalten ausgeglühte Luft hinzugelassen und nach erfolgter Abkühlung der Zutritt der Luft gehindert.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass bei allen unseren Versuchen die Temperatur nahezu eine und dieselbe war, nämlich

die Stubenwärme, im verflossenen heissen Sommer zwischen 18 und 25° C.

In allen Versuchen gaben wir ungefähr gleich grosse Quantitäten gährungs- oder fäulnissfähiger Stoffe in Kolben von weissem Glase von 2 Pfund Inhalt, so dass diese bis auf $\frac{2}{3}$ mit Flüssigkeit angefüllt waren, und verschlossen sie dann mit besonders dazu ausgesuchten Korkstöpseln. Durch jeden Kork führten wir zwei Glasröhren, die entweder wie in *A* oder wie in *B* angegeben wird, construirt waren. *A*) Es mündeten beide Röhren gleich am unteren Ende des Korkes. *B*) Die eine Röhre ist so nach unten hin verlängert, dass sie fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Nach oben hin gingen die Röhren, sowohl in *A* als in *B*, erst einige Zoll in die Höhe, und dann bogen sie sich rechtwinklig nach entgegengesetzten Seiten hin. Somit haben wir in *A* ganz dieselbe Vorrichtung, die Helmholtz anwendete, aber in *B* hatten wir den Vortheil erreicht, dass die später durch diese Röhre hineingehende Luft durch die ganze Flüssigkeit erst hindurchstreichen musste und diese dadurch mit der Luft in innigere Berührung kam. Die Korke überzogen wir mit Wachs, anstatt wie Helmholtz mit Siegelack, und schlossen die eine von den Röhren durch einen mit Wachs überzogenen Kork, während die andere jedesmal zugeschmolzen wurde.

Versuche mit Fleisch.

Wir verwendeten zu diesen Versuchen Fleisch, das wenig fett war und schon sich zu zersetzen angefangen hatte, wie man durch den Geruch erkennen konnte. Nach dem Kochen verschwand der Geruch vollkommen. In diesen Versuchen waren die Verschlussröhren nach *A* angebracht.

I.

Fleisch wurde mit Wasser und Rohrzucker, ohne es zu erhitzen, dem Zutritt der Luft ausgesetzt. Nach einigen Tagen zeigten sich einzelne Gasblasen, das Fleisch schwamm oben und hatte schon zum Theil seine frühere Festigkeit verloren. Die Flüssigkeit war schleimig geworden, besass eine saure Reaction und verbreitete einen Geruch nach altem Käse. Unter dem Mikroskope sah man nur unbelebte Organismen, die die Form theils

von runden, theils von länglichen Zellen zeigten. In einem Zeitraume von neuen 7 Tagen hatte weder die Gasentwicklung, noch der Geruch, noch die saure Reaction zugenommen. Unter dem Mikroskope zeigten sich kleine längliche, aneinandergereihte Zellen. Als wir diese Organismen mit denen, die sich bei der Fäulniss der Hefe erzeugen, verglichen, konnten wir nur den Unterschied beobachten, dass zwischen den zellenförmigen Gebilden der Hefe kleine schwarze Punkte mit Leben herumschwammen. Zehn Tage später war Alles noch eben so.

II.

In einem Kolben wurde Fleisch mit Wasser bis zum Sieden erhitzt und darin eine halbe Stunde erhalten. Dann liessen wir den Kolben erkalten und bewirkten durch Erhitzen der offenen Glasröhre, dass nur ausgeglühte Luft hinzutrat. Durch Unachtsamkeit war aber während einiger Augenblicke die Lampe ausgegangen, die zur Erhitzung der Röhre diente, und wir müssen diesen Versuch als einen solchen ansehen, in welchem möglicher Weise gewöhnliche Luft zum Stoff getreten ist. Nach dem Erkalten des Kolbens wurde die zweite Glasröhre zugeschmolzen. Das Eiweiss war während des Kochens vollständig geronnen und hatte sich theils mit dem Fleisch auf dem Boden abgelagert, theils aber auch mit einem Schaum, der sich beim starken Kochen bildete, oben am Halse des Kolbens abgesetzt. Die Flüssigkeit zeigte eine schwache Opalisation. In einem Zeitraume von 12 Tagen liessen sich keine äusseren Veränderungen wahrnehmen, und nun gaben wir von Neuem ausgeglühte Luft hinein. 12 Tage später hatten sich die physikalischen Eigenschaften scheinbar eben so wenig verändert. Das Fleisch lag mit seiner ursprünglichen rothen Farbe auf dem Boden des Kolbens. Beim Oeffnen des Kolbens verbreitete sich ein Geruch nach altem Käse und die oben am Halse abgelagerte Masse sah braun aus und roch stark. Die Flüssigkeit reagirte schwach sauer. Unter dem Mikroskope zeigten sich Fettkugeln in reichlicher Menge, auch noch andere kugelförmige Gebilde, aber ohne Leben.

III.

In einem Kolben wurde Fleisch mit einer Rohrzuckerlösung eine halbe Stunde lang gekocht und dann der Kolben so ge-

geschlossen, dass nur ausgeglühte Luft hineintreten konnte. Nach dem vollständigen Erkalten opalisirte die Flüssigkeit nur ein wenig. Allein schon nach einigen Tagen war dieses stärker geworden und beim Oeffnen zeigte sich eine schwach saure Reaction, aber sonst weder Gasentwicklung, noch Bildung von Organismen, noch liess sich irgend ein Geruch wahrnehmen. Nun wurde der Kolben erhitzt und wie das erste Mal geschlossen. Während der nächstfolgenden 7 Tage waren keine Veränderungen zu bemerken und es wurde wieder neue Luft, d. h. ausgeglühte, hineingegeben. 10 Tage später bemerkten wir eine deutliche Veränderung am Schaume, der sich oben am Halse des Kolbens beim Kochen abgesetzt hatte, indem dieser eine braune Farbe angenommen hatte. Da hier schon offenbar eine Veränderung eingetreten war, so brachten wir jetzt am Kolben die Schlussröhren *B* an und liessen wieder ausgeglühte Luft hineintreten. 3 Wochen später wurde noch einmal die Luft im Kolben erneuert. Nachdem dieser Versuch so von seinem Anfange an 3 Monate gestanden hatte, wurde der Kolben geöffnet. Es verbreitete sich dabei ein starker Geruch nach altem Käse und die Flüssigkeit reagirte schwach sauer. Unter dem Mikroskope konnten wir ausser Fettkugeln nichts bemerken, eben so wenig eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas durch einen mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifen. Ein Theil der Flüssigkeit, mit Kali gekocht, entwickelte kein Ammoniak, da sich um einen mit Essigsäure benetzten Glasstab keine Nebel bildeten.

Versuche mit Leim.

I.

Eine Leimlösung wurde in einem Kolben längere Zeit gekocht und erkaltete darauf so, dass durch die Schlussröhre nach *A* gewöhnliche Luft hineinströmte. Beim Betrachten dieser Lösung unter dem Mikroskope fanden sich hier einzelne kugelförmige Gebilde, die wohl schon von der technischen Bereitung des Leimes herkommen mochten. Nach 7 Tagen war die Lösung etwas trüber und schwach sauer geworden, wobei sie einen unbedeutenden Geruch verbreitete. Keine Gasentwicklung war bemerkbar. Beim Untersuchen unter dem Mikroskope zeigten sich runde und längliche Zellen von verschiedener Grösse in viel reich-

licherer Menge als früher und zwischen diesen kleine schwarze Punkte, aber ohne Bewegung. Nach 10 Tagen reagirte die Lösung noch immer schwach sauer, der Geruch war aber unangenehmer geworden. Mit dem Mikroskope waren ausser den früheren Gebilden noch runde schwarze Körperchen mit kurzem Schwanze zu beobachten, jedoch auch bei diesen bemerkten wir nicht das geringste Anzeichen von Leben. Die Flüssigkeit entwickelte Schwefelwasserstoffgas, das man an einem mit Bleizucker benetzten Papiere erkennen konnte. Ausserdem hatten sich noch im Halse und in den Schlussröhren des Kolbens kleine weisse, wie es schien, krystallinische Schuppen abgesetzt; allein alle Versuche, diese in noch reichlicherer Menge zu erzeugen, blieben fruchtlos. Von dieser Zeit an veränderte sich die Lösung nicht bedeutend, nur dass der Geruch noch unangenehmer wurde.

Ganz dieselben Erscheinungen boten sich uns bei einem solchen zweiten Versuche dar, in welchem wir den Kolben zweimal mit ausgeglühter Luft erfüllten. Es war aber bei Anstellung dieses Versuches unterlassen worden, den Kork mit Wachs zu überziehen, und deswegen führen wir ihn nicht besonders auf.

II.

Eine Lösung von Hausenblase wurde in einem Kolben längere Zeit hindurch gekocht und dann mit den Schlussröhren *A* so verschlossen, dass nur ausgeglühte Luft hineintreten konnte. Nach 10 Tagen erkannten wir die eingetretene Zersetzung durch den Geruch, der ganz derselbe wie bei der Leimlösung war. Somit sahen wir diesen Versuch als beendigt an.

Versuche mit Rosinen.

I.

Zu diesem, wie zu den zwei folgenden Versuchen, wurden gute Rosinen erst mit kaltem Wasser abgewaschen und, in kleine Stücke zerschnitten, mit lauwarmem Flusswasser in einer Reibschale zerrieben. Nach einiger Zeit ward die Flüssigkeit von den Hüllen abgossen. Ein Theil dieser Flüssigkeit, welcher der Einwirkung der Luft ausgesetzt wurde, fing schon nach 20 Stunden an zu gähren, was sich durch eine schwache Gasentwicklung kund gab. In der Flüssigkeit, die trübe aussah, waren

schon gleich beim Zerreiben einige zellenförmige Gebilde mittelst des Mikroskopes beobachtet worden.

II.

Ein anderer Theil desselben wässerigen Auszuges wurde in einem Kolben gekocht und dann liessen wir ihn so erkalten, dass durch die Schlussröhren nach A unausgeglühte Luft hineinströmte. Die Röhren blieben offen. Nach 7 Tagen reagirte die Flüssigkeit sauer, aber keine Gasentwicklung war dabei zu bemerken. Mit Hülfe des Mikroskopes beobachteten wir in der Flüssigkeit dieselben organischen Gebilde wie in der faulenden Leimlösung; auch diessmal bemerkten wir nicht das entfernteste Anzeichen von Bewegung. 10 Tage später trat Schimmelbildung ein; sonst waren keine weiteren Veränderungen zu beobachten.

III.

Ein dritter Theil desselben Rosinen-Auszuges wurde in einem andern Kolben längere Zeit hindurch gekocht und dann während des Erkaltens des Kolbens nur ausgeglühte Luft hineingelassen. Bei diesem Versuche ist noch zu bemerken, dass die eine Glasröhre, die in den anderen Versuchen durch einen mit Wachs überzogenen Kork geschlossen wurde, hier erst senkrecht nach unten gebogen war und durch Quecksilber abgesperrt wurde. Die andere Röhre wurde wie früher zugeschmolzen. Die Flüssigkeit sah trübe aus und einige Flocken schwammen in derselben herum. Nach 7 Tagen war keine Veränderung zu bemerken und wir gaben jetzt neue ausgeglühte Luft hinein. 10 Tage später war weiter keine Veränderung eingetreten.

Versuche mit Stachelbeeren.

I.

Zu diesen drei Versuchen wurden grosse rothe Stachelbeeren genommen, die besonders dazu ausgesucht waren, und in einer Reibschale zerrieben. Ein Theil davon, in einem Kolben, ohne ihn zu erhitzen, hingestellt, trat schon nach 24 Stunden in die weinige Gährung. Bei der Untersuchung der Flüssigkeit mit dem Mikroskope zeigten sich darin Zellen in reichlicher Menge. Bei der Vergleichung dieses Saftes aber mit dem einer frischen un-

verletzten Stachelbeere beobachteten wir auch in dem letzteren dieselben zellenförmigen Gebilde, die sich durch nichts unterschieden.

II.

In diesem Versuche wurden die zerquetschten Beeren mit Wasser in einem Kolben bis zum Sieden erhitzt und dann mit unausgeglühter Luft in Berührung gelassen. Nach einigen Tagen zeigten sich gar keine Anzeichen von Veränderungen, nur fing die Flüssigkeit an, stärker zu opalisiren. 14 Tage später trat Schimmelbildung oben am Korke ein und die Flüssigkeit verbreitete einen stark sauren Geruch. Mit Hülfe des Mikroskopes konnten wir in der Flüssigkeit keine deutlich organisirte Gebilde nachweisen.

III.

Nach dem Kochen der Stachelbeeren in einem Kolben mit den Schlussröhren nach *B* liessen wir ausgeglühte Luft hineinströmen; die Flüssigkeit zeigte hier ganz dieselben Erscheinungen wie im vorigen Versuche, nur dass hier auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich eine starke Schimmelbildung eingestellt hatte.

Versuche mit Weintrauben.

Ganz eben so, wie mit Stachelbeeren, wurden auch hier drei vergleichende Versuche angestellt.

I.

Weintrauben, zerdrückt und den gewöhnlichen Bedingungen zur Gährung ausgesetzt, gaben im vollkommensten Maasse alle Erscheinungen der weinigen Gährung.

II. und III.

Beim Zusammenbringen des gekochten Weintraubensaftes mit sowohl unausgeglühter, als auch mit ausgeglühter Luft traten gleiche Zersetzungserscheinungen ein. Es hatte sich nämlich beim Kochen der Flüssigkeiten oben am Halse der Kolben etwas abgelagert und dieses zeigte deutliche Veränderungen. Ausserdem verbreiteten die Flüssigkeiten einen stark sauren Geruch. Da diese gleichen Veränderungen schon nach 14 Tagen eingetreten waren, so wurden somit diese Versuche als beendet angesehen.

Nachdem wir durch diese Versuche glaubten dargelegt zu haben, dass alle stickstoffhaltigen Substanzen schon durch den Einfluss von ausgeglühter Luft Zersetzungen erleiden und dass nur durch den Einfluss der Siedehitze alle Erscheinungen verlangsamt und verändert werden, gingen wir zur Beantwortung folgender Frage über: In wie weit ist unmittelbare Berührung zwischen den in Zersetzung begriffenen und den noch zu zersetzenden Substanzen zur Zersetzung der letzteren erforderlich? Nach den Versuchen von Helmholtz ist zur Gährung unmittelbare Berührung nöthig, während diese bei der Fäulniss nicht erforderlich ist. Um dieses zu erforschen, stellten wir folgenden Versuch an:

Traubenzucker *) wurde in destillirtem Wasser gelöst, diese Lösung filtrirt und mit ihr ein Cylinderglas, das oben einen starken Rand hatte, fast ganz angefüllt. Darauf wurde über die Oeffnung des Glases eine vollkommen unversehrte Blase so gebunden, dass sie sich ungefähr 4 Zoll tief sackförmig in's Cylinderglas hineinsenkte. Eine andere Blase, in welcher eine oben und unten offene, $\frac{1}{2}$ Fuss lange und $\frac{1}{4}$ Zoll breite Glasröhre luftdicht eingebunden war, wurde durch diese Glasröhre mit einem Gemisch von Hefe und Zuckerlösung gefüllt. So vorgerichtet, stellten wir diese zweite Blase in die erste hinein, und zwar so, dass die Glasröhre fast senkrecht nach oben stand. Der ganze Apparat wurde an einen warmen Ort gestellt und in die erste Blase ein Thermometer hineingegeben, das während 24 Stunden zwischen 17° und 30° C. schwankte. Bald nach dem Füllen der zweiten Blase traten in ihr die gewöhnlichen Erscheinungen der geistigen Gährung ein. Durch *Exosmose* und *Endosmose* drang aus ihr Flüssigkeit in die erste Blase und durch diese in's Cylinderglas. Dieses Eintreten der Flüssigkeit liess sich theils durch die Volumenzunahme, theils aber und noch deutlicher durch die verschiedene Lichtbrechung in den einzelnen Schichten beobachten, weil die Flüssigkeiten ein verschiedenes specifisches Gewicht hatten. Zu gleicher Zeit bildeten sich an der Blase des Cylinder-

*) Es ist jedoch hier zu bemerken, dass der Traubenzucker, den wir benutzten, nicht ganz stickstofffrei war, indem wir beim Verbrennen desselben mit Natronkalk den Stickstoff als Platinsalmiak nachweisen konnten. Eine Lösung dieses Zuckers aber, für sich an einen warmen Ort hingestellt, erlitt nicht die geringste Veränderung, selbst nachdem die Lösung vier Wochen gestanden hatte.

glases einige Gasbläschen, die immer reichlicher wurden, aber ganz verschwanden, als die geistige Gährung in der zweiten Blase beendigt war. Die zweite Blase wurde nach 24 Stunden mit frischer Zuckerlösung und Hefe angefüllt, und sowie hier die Gährung eintrat, bemerkten wir nicht nur an der ersten Blase einige Gasblasen, sondern auch vom Boden des Cylinderglases stiegen in reichlicher Menge Gasbläschen empor. Mit einem Worte, alle Erscheinungen der geistigen Gährung zeigten sich im vollsten Sinne. War aber wieder aller Zucker in der zweiten Blase zersetzt, so trat auch im Cylinderglase Ruhe ein; sowie aber in jenem wieder durch neue Substanzen die Gährung eingeleitet war, so zeigte sie sich sofort wieder im Cylinderglase und hörte auch mit jener wieder auf. Hierbei drang nach und nach immer mehr Flüssigkeit in das Cylinderglas. Als wir jetzt die sackförmige Blase vom Cylinderglase abnahmen, verbreitete die Flüssigkeit einen stark sauren Geruch. Bei der Untersuchung der Flüssigkeit mittelst des Mikroskopes fanden wir in derselben eine reichliche Menge von Hefezellen. Nach Beendigung dieses Versuches überzeugten wir uns wieder, dass beide Blasen vollkommen unversehrt geblieben waren.

Diese unerwartete Thatsache veranlasste uns, noch einige Abänderungen bei diesem Versuche anzubringen.

Wir stellten ganz eben so den Versuch wie oben an, nur dass wir den Traubenzucker erst in Wasser lösten, dann filtrirten und darauf bis zum Sieden erhitzen. Diese ganz heisse Lösung wurde in's Cylinderglas gegossen und augenblicklich mit der Blase überbunden. Nach dem Erkalten des Inhaltes stellten wir, eben so wie beim ersten Versuche, die zweite Blase, mit Zuckerlösung und Hefe gefüllt, in die erste; allein so oft wir auch die zweite Blase mit neuen Materialien zur Gährung beschicken mochten, so sah man doch in dem Cylinderglase nicht die geringsten Anzeichen einer Gährung. Es trat nur nach und nach durch *Exosmose* und *Endosmose* Flüssigkeit in's Cylinderglas. Nachdem wir 6 Mal die zweite Blase von Neuem beschickt hatten, untersuchten wir den Inhalt des Cylinderglases und fanden ihn, sowohl seinen physikalischen Eigenschaften nach, als auch zufolge der Betrachtung durch das Mikroskop, ganz eben so wie beim ersten Versuche. Sollte nun vielleicht im ersten Versuche die Gährung eingeleitet worden sein, weil im Glase gewöhnliche Luft

vorhanden war? Um diese Frage zu entscheiden, stellten wir zwei neue Versuche ganz eben so wie den vorigen an, mit Ausnahme dass wir ein Cylinderglas benutzten, welches unten am Boden mit einem Hahn versehen war. Durch diesen Hahn gaben wir nach dem Erkalten der Traubenzuckerlösung in dem einen Versuche Sauerstoffgas, aus chlorsaurem Kali entwickelt, hinein, während im anderen Versuche gewöhnliche Luft hinzugelassen wurde. Der Erfolg war derselbe. Obgleich wir viele Male die zweite Blase von Neuem anfüllten, traten nicht die geringsten Andeutungen von Gährung auf, wenn gleich wieder Flüssigkeit durch *Exosmose* und *Endosmose* in's Cylinderglas drang.

Eine Erklärung dieser Versuche zu geben, wagen wir nicht, denn erst müssen andere Versuche dieser Art angestellt werden, und somit wenden wir uns zum letzten Theile unserer Arbeit.

Helmholtz zweifelt an der Richtigkeit der bekannten Gährungsversuche von Gay-Lussac und zwar ohne sich von der Unrichtigkeit jener Facta durch eigene Experimente unter Beobachtung der Bedingungen, die jener ausgezeichnete französische Chemiker angiebt, überzeugt zu haben. Aus diesem Grunde unternahmen wir eine Wiederholung jener Versuche. Bevor wir zu diesen übergehen, sei uns hier gestattet, theils einen Auszug aus jener Arbeit von Gay-Lussac zu geben, theils andere Arbeiten, die mit dieser im innigsten Zusammenhange stehen, in historischer Folge aufzuführen.

Durch das Verfahren von Appert, Früchte und Säfte Jahre lang ohne Zersetzung aufzubewahren, wurde Gay-Lussac veranlasst, seine wichtigen Gährungsversuche anzustellen. Diese und die Schlussfolgerungen aus denselben finden wir zusammengestellt in dem Aufsätze: „*Extrait d'un mémoire sur la fermentation, par M. Gay-Lussac*“*).

Dort heisst es:

„*D'après ces divers résultats, j'ai regardé comme très probable que le moût de raisin récemment obtenu ne fermenterait point si on écrasait le raisin sans le contact de l'air. En conséquence, j'ai pris une cloche dans laquelle j'ai introduit de petites grappes de raisin, parfaitement intactes, et après l'avoir renversée sous le mercure, je l'ai remplie cinq fois de suite de*

*) *Ann. de Chém.* 1810, T. LXXVI, p. 245.

gaz hydrogène, pour chasser les plus petites portions d'air atmosphérique: après cela j'ai écrasé le raisin dans la cloche au moyen d'une tige de fer, et je l'ai exposé à une température de 15 à 20°. Vingt-cinq jours après la fermentation ne s'étoit pas manifestée; tandis qu'elle s'étoit déclarée le jour même dans du moût auquel j'avois ajouté un peu d'oxigène. Pour m'assurer que c'étoit à cause de l'absence de ce gaz que la fermentation ne s'étoit pas manifestée dans la première cloche, j'y ai introduit un peu d'oxigène et peu de tems après elle a été très vive. J'ai remarqué dans ces deux dernières expériences, que l'oxigène étoit absorbé presque complètement; mais je ne puis affirmer s'il s'est combiné avec le carbone ou avec l'hydrogène. J'ai obtenu un volume de gaz acide carbonique, cent vingt fois plus considérable que celui de gaz oxigène, que j'avois ajouté au moût de raisin; d'où il est évident que si l'oxigène est nécessaire pour commencer la fermentation, il ne l'est point pour la continuer; et que la plus grande partie de l'acide carbonique produit, est le résultat de l'action mutuelle des principes du ferment, et de ceux de la matière sucrée. Dans une autre expérience du même genre que la précédente, la fermentation s'est déclarée au bout de vingt-un jours, mais le raisin étoit très avancé: d'ailleurs une portion du même moût mis en contact avec un peu d'oxigène, avoit fermenté trente six heures après avoir été préparé. Ainsi il est encore évident, par cette expérience que le gaz oxigène favorise singulièrement le développement de la fermentation.“

Weiterhin schreibt Gay-Lussac in derselben Abhandlung: „On pouvoit bien s'attendre, d'après ce qui précède, qu'on feroit naître la fermentation dans le moût de raisin obtenu sans le contact de l'air, en y faisant plonger les deux fils d'une pile galvanique. C'est en effet ce qui est arrivé; mais une conséquence qu'on peut en déduire, c'est qu'il est probable que c'est en augmentant l'énergie électrique des diverses substances, qui sont en contact, que l'électricité atmosphérique favorise si puissamment l'acescence du lait, du bouillon etc.“ *).

*) Diese beiden Stellen haben wir aus jenem Aufsätze wörtlich citirt, um jedem Irrthume zu entgehen, da leider in manchen chemischen Handbüchern diese Versuche entweder mit wenigen Worten, oder, was noch schlimmer ist, unrichtig erwähnt sind. So giebt Thénard in seinem *Traité de Chimie élémentaire*, 7. Edit. 1829, T. II, p. 155

Einige Jahre nach den Versuchen von Gay-Lussac bemerkte Dumont *), dass verschiedene Obstarten, wie Herz- kirschen, Trauben, Birnen, in einer Atmosphäre von Kohlensäure aufbewahrt, nach und nach in Gährung gerathen. Diese Erfahrungen prüfte Döbereiner **) im Sommer 1821. Er setzte in drei graduirten, mit Quecksilber gesperrten Glasröhren 1) eine reife Kirsche, 2) eine kleine Traube Johannisbeeren und 3) zwei reife Weinbeeren mit Kohlensäure in Berührung. Hier stellte sich nun eine merkwürdige Erscheinung dar: Jede der genannten Früchte absorbirte nämlich in Zeit von wenig Stunden etwas mehr als ihr gleiches Volumen Kohlensäure, ohne in ihrem Umfang vergrössert zu werden, und nach ungefähr 24 Stunden ging jede derselben in Gährung über, unter Entwicklung einer Menge von Kohlensäure, deren Raum nach wenig Tagen den der anfangs absorbirten Säure viele Mal übertraf und sich noch weiter um Vieles vergrösserte, als die Früchte in der Röhre durch ein gebogenes Eisen zerquetscht worden waren. Aus diesen Versuchen zieht Döbereiner den Schluss, dass in den Versuchen von Gay-Lussac die Function des Sauerstoffs wohl keine andere als Kohlensäurebildung gewesen sei. Da einige Chemiker an der Wahrheit dieser Versuche zweifelten, so wiederholte sie Döbereiner ***) und gelangte zu demselben Resultate wie früher. Gmelin †) bestätigte auch diese Versuche, indem bei ihm Kirschen, in einer Atmosphäre von Kohlensäure aufgehängt, bei 20° nach 8 — 10 Tagen in Weingährung übergingen. Im Jahre 1835 unternahm Cagniard Latour ††) eine genaue Untersuchung

an, dass Gay-Lussac nicht, wie oben steht, Wasserstoffgas, sondern Kohlensäure benutzt habe. Fechner dagegen führt diese Stelle in seinem Repertorium der organischen Chemie, 1827, Bd. III, S. 1571 richtig an. Gmelin wieder erwähnt in seinem Handbuche der theoretischen Chemie, 1829, Bd. II, S. 1102 gar nicht, welche Gasart Gay-Lussac benutzt habe, um die atmosphärische Luft aus dem Apparate zu verdrängen, sondern sagt: „Traubensaft bei abgehaltener Luft über Quecksilber ausgedrückt, hält sich 25 Tage ohne Gährung etc.“

*) Joh. Trommsdorff's Neues Journal der Pharmacie, 1819, Bd. III, S. 568.

**) Gilbert's Annal. der Physik, 1822, Bd. LXXII, S. 430.

***) Schweigger's Journal f. Chem. u. Phys. 1828, Bd. LIV, S. 418.

†) Gmelin's Handbuch d. theoret. Chemie, 1829, Bd. II, S. 1103.

††) Dies. Journal, 1836, Bd. VIII, S. 415 u. 1839, Bd. XVI, S. 347.

über die Erscheinungen und Natur der Weingährung. Er prüfte und bestätigte, wie wir aus folgender Stelle sehen, den Versuch von Gay-Lussac. Es heisst dort: „So habe ich z. B. länger als 14 Tage über Quecksilber nach seinem (Gay-Lussac's) Verfahren Traubensaft aufbewahrt, den ich zu diesem Zwecke aus einer Traube ausgedrückt hatte, die unter einer mit Wasserstoff angefüllten Glocke eingeschlossen war. Nach Verlauf dieser Zeit untersuchte ich unter dem Mikroskope ein wenig von dem Absatze, welchen der Saft abgegeben hatte, und fand ihn beinahe amorph. Als ich aber eine ähnliche Untersuchung anstellte, nachdem ich, nach dem Einbringen von ein wenig Sauerstoff unter die Glocke, die Weingährung des Traubenmostes bewirkt hatte, so fand ich in dem Absatze viele Kügelchen. Man ist daher versucht, zu vermuthen: 1) dass die Körner dieser kleinen Pflanzen einen Theil von der Substanz des Absatzes bilden; 2) dass sie noch kein Keimungsvermögen haben, wenn sie in den Körnern der Traube eingeschlossen sind, und 3) dass dieses Keimungsvermögen sich entwickelt, sobald sie dem Einflusse des Sauerstoffgases ausgesetzt werden, und dass sie durch diesen Anfang der Entwicklung befähigt werden, als Hefe zu wirken.“

Einige Jahre später stellte Theodor v. Saussure*) Versuche über die Bedingungen zur Gährung an. In seinem Aufsatze sagt er: „Ich erhielt fast dasselbe Resultat; denn der Most, welcher nach Gay-Lussac's Verfahren in der Mitte des Octobers bereitet war, fing erst ohne Luftzutritt am Ende des folgenden Aprils zu gähren an.“

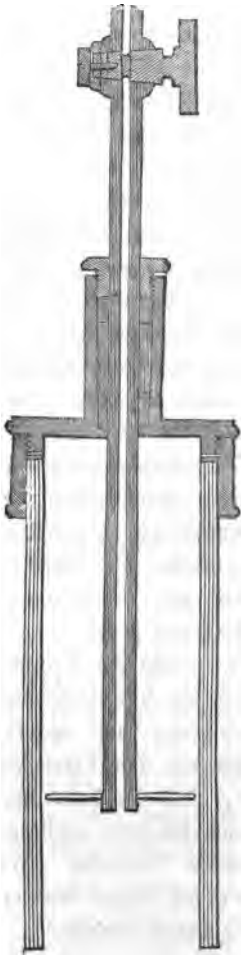
Ferner schreibt dort Saussure: „Ich habe behauptet, dass die Anwesenheit von Sauerstoffgas nothwendig ist (wenn man Gay-Lussac's Verfahren anwendet), um die Gährung des Mostes zu bewirken. Döbereiner hat angenommen, dass die Kohlensäure dieselbe Wirkung erzeugt. Meine Resultate widersprechen dieser Behauptung, denn nach dem Verfahren von Gay-Lussac erhaltener Most gohr nicht nur nicht nach 9 Monaten mit der Hälfte seines Volumens Kohlensäure, sondern er widerstand der Gährung auch, als ich zu dieser Zeit Sauerstoffgas zusetzte.“

*) Dies. Journal, 1841, Bd. XXIV, S. 47.

Andere Arbeiten, die auch mit dieser Frage in Verbindung stehen, sind uns nicht bekannt, und somit gehen wir zur Beschreibung unserer eigenen Versuche über.

Zu den beiden ersten Versuchen, die wir schon im Sommer des vergangenen Jahres anstellten, bedienten wir uns eines Glas-cylinders, der oben mit einem doppelten Hahne zu verschliessen war. In diesen Cylinder gaben wir einige Weinbeeren, sperrten ihn dann durch Quecksilber und liessen 6 Stunden lang einen Strom von trockenem Wasserstoffgas durch den Apparat strömen. Um aber ja alle atmosphärische Luft aus dem Cylinder zu verdrängen, wurde zu wiederholten Malen der Hahn so lange geschlossen, bis der ganze Cylinder mit Wasserstoffgas angefüllt war, und erst dann wieder geöffnet. Während eines Zeitraums von 6 Stunden liessen wir so das Gas durchströmen. Um den Strom dann zu unterbrechen, wurde die Gasentbindungsröhre in dem einen Versuche unter dem Quecksilber abgebrochen, im zweiten Versuche aber zugeschmolzen. War dieses geschehen, so wurden die Beeren zerpresst. Hierzu hatten wir eine Art Stempel in den Cylinder gegeben, welcher aus einem dicken Glasrohre, das am oberen Ende mit einer eisernen runden Platte versehen war, bestand. Gegen diese Platte wurde der Cylinder mit den Beeren gedrückt. In beiden Versuchen trat nach einigen Tagen eine Zunahme des Gasvolumens oder, mit anderen Worten, Gährung ein. Allein da wir weder vor den Versuchen noch nach denselben uns überzeugt hatten, dass wirklich unser Cylinder während mehrerer Tage vollkommen luftdicht schliesse, so legten wir kein grosses Gewicht auf diese Versuche. Wir führen sie hier indess auf, weil wir weiter unten zeigen werden, dass sie in keinem Widerspruche mit den späteren stehen.

Bevor wir zu diesen Versuchen zurückkehrten, liessen wir uns einen zweckmässig eingerichteten Apparat anfertigen. Dieser besteht, wie die Figur auf nächstfolgender Seite zeigt, aus einem $\frac{1}{2}$ Fuss langen Glas-cylinder von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser von starkem weissem Glase, der an einem Ende mit einer Messing-einfassung, deren Deckel auszuschrauben ist, verschlossen wird. In der Mitte dieses Verschlusses befindet sich eine $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Stopfbüchse, durch welche ein $\frac{3}{4}$ Fuss langer und 2 Linien dicker Stempel von Stahl hindurchgeht und, hermetisch umschlossen, sich auf und ab bewegen lässt. Dieser Stempel ist seiner ganzen Länge



nach durchbohrt und trägt an dem Ende, welches sich innerhalb des Cylinders befindet, eine abzuschraubende Stahlplatte, die einen etwas kleinern Durchmesser als das Innere des Cylinders hat, während am anderen Ende ein Hahn angebracht ist, der die Durchbohrung vollkommen schliesst. Vom hermetischen Verschlusse der Stopfbüchse und des Hahns haben wir uns besonders durch mehrtägige Versuche überzeugt. Bei Anstellung unserer Versuche verfahren wir folgendermaassen. Der Stempel wurde so weit in den Cylinder hinabgedrückt, bis dass die Stahlplatte frei wurde und mit der Hand leicht abgeschraubt werden konnte. Alsdann wurden 12 bis 14 einzelne, ganz unversehrt Weinbeeren *) in den Cylinder hineingegeben, die Stahlplatte wieder angeschraubt und der Stempel so weit vorsichtig zurückgezogen, bis die Stahlplatte auf die Hälfte des Cylinders kam. Auf diese Weise vorgerichtet, wurde der Cylinder in ein Gefäss mit Quecksilber gestellt (das Quecksilber war vorher gut gereinigt und filtrirt worden) und zwar von einem messingenen Gestell so gehalten, dass er nirgends die Wände des andern Gefässes berührte. Alsdann öffneten wir den Hahn des Stempels, brachten das Ende der Gasentbindungsröhre in den Cylinder hinein, doch nur so, dass es eben hineinreichte, und liessen entweder Wasserstoffgas oder Kohlensäure, beide Gasarten im trocknen Zustande, ununterbrochen rasch durch den Apparat streichen. Um ja alle Luft zu vertreiben, beobachteten wir hier eben dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei den früheren Versuchen dieser Art.

*) Die Weintrauben, die wir zu diesen Versuchen benutzten, sind aus Malaga hierher gebracht.

Dieses Durchströmen des Gases dauerte 3—5 Stunden. Wollten wir es unterbrechen, so schlossen wir erst den Hahn und nahmen dann die Gasleitungsröhre heraus. Nachdem wir hierdurch glaubten alle atmosphärische Luft aus dem Cylinder verdrängt zu haben, zerpressten wir die Beeren dadurch, dass wir den Stempel ganz in die Höhe zogen und die Weinbeeren einem starken Drucke zwischen der Messingfassung und der Stahlplatte aussetzten. Die Hüllen der Weinbeeren platzten und der Saft sammelte sich auf der Oberfläche des Quecksilbers an, während die Schalen von der Stahlplatte zurückgehalten wurden. Den Stempel stiessen wir nachher nicht wieder hinunter.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln haben wir folgende drei Versuche ausgeführt, wobei wir bemerken, dass das Zimmer, in welchem der Apparat aufgestellt war, eine Temperatur von 15—25° C. hatte.

Erster Versuch. Hier wurde, wie Gay-Lussac angiebt, Wasserstoffgas zum Verdrängen der Luft benutzt, nur mit dem Unterschiede, dass wir es 5 Stunden lang durch den Apparat streichen liessen. 36 Stunden nach dem Zerdrücken der Beeren bemerkten wir eine Vergrösserung des Gasvolumens im Cylinder und diese ging ununterbrochen weiter. Als nach Verlauf von 8 Tagen der Cylinder fast ganz angefüllt war, liessen wir das Gas durch Oeffnen des Hahns entweichen, fingen es aber zugleich über Quecksilber auf. Dieses bewerkstelligten wir dadurch, dass wir eine gebogene Glasröhre durch eine Kautschukröhre mit dem Stempel in Verbindung setzten. Damit keine Luft hineinkommen konnte, war die Glasröhre vorher ganz mit Wasser angefüllt. Zu dem so aufgefangenen Gase brachten wir ein Stück Aetzkali, das rasch die Kohlensäure absorbirte. Zweimal füllte sich während 15 Tagen der Cylinder mit Gas, und nachdem wir zum zweiten Male das Gas hatten entweichen lassen, schritten wir zur Untersuchung des Inhaltes des Cylinders. Sowohl der Saft als die Hüllen der Beeren gaben gleich durch den Geruch und noch deutlicher durch den Geschmack die Gegenwart des Weingeistes zu erkennen. Nichtsdestoweniger unterwarfen wir einen Theil des Saftes der Destillation und das so erhaltene Destillat zogen wir noch über Aetzkalk ab. Hierdurch erhielten wir eine Flüssigkeit, die beim Erhitzen bis zum Kochen einen Dampf ausstieß, der sich beim Hinzubringen eines brennenden Spanes entzündete;

also nichts Anderes sein konnte als Weingeist. Es blieb uns jetzt nur noch übrig, den Saft mit dem Mikroskope zu untersuchen. Hierbei wurden wir von der unerwarteten Thatsache überrascht, dass wir keine Hefenzellen in diesem Traubensaft auffinden konnten, obgleich er doch gegohren hatte.

Zweiter Versuch. Anstatt Wasserstoffgas liessen wir 4 Stunden lang Kohlensäure durch den Apparat strömen. Sonst verfahren wir ganz eben so wie im ersten Versuche. 48 Stunden nach dem Zerpressen der Beeren trat eine Volumenzunahme des Gases im Cylinder ein. Dabei haben wir nicht bemerken können, dass erst eine Volumenverminderung stattfand, wie wir doch nach den Versuchen von Döbereiner erwarten sollten. Nach 16 Tagen wurde der Versuch als beendet angesehen und bei der Untersuchung des Saftes verhielt er sich in allen Stücken ganz eben so wie im ersten Versuche.

Dritter Versuch. Bevor wir diesen Versuch einleiteten, hatten wir den Stempel von Stahl mit einem von Messing vertauscht und uns darauf wieder überzeugt, dass der Apparat vollkommen luftdicht schliesse. Sonst wurde eben so verfahren wie im ersten Versuche. Wasserstoffgas strich 3 Stunden durch den Cylinder. Dann wurde wie früher der Apparat geschlossen und die Beeren zerpresst. Es trat auch hier nach 48 Stunden Gährung ein und ging ununterbrochen 3 Wochen hindurch von Statten. Bei der Untersuchung des Saftes bot er ganz dieselben Erscheinungen dar wie in den anderen Versuchen.

Diese Versuche widersprechen dem ersten Anscheine nach vollkommen dem von Gay-Lussac, stimmen aber mit den Behauptungen von Helmholtz überein; allein dem ist nicht so. Wir behaupten durch diese Erfahrungen nicht, die Thatsachen eines Gay-Lussac umzustossen, sondern stellen die Ansicht auf, dass es einen wesentlichen Unterschied zwischen Weintrauben gibt, je nach der Reife und je nach der Zeit, während welcher sie, von der Rebe abgepflückt, unter dem Einflusse der Luft gelegen haben. Diese Behauptung, die hier in St. Petersburg durch keine Experimente bewiesen werden kann, ist nur zu entscheiden durch Versuche, angestellt in einer Gegend, in der man die Weintrauben in den verschiedenen Stufen ihrer Reife von der Rebe unmittelbar pflücken kann.

Betrachtet man den Saft einer Weintraube, die ganz unverletzt gewesen war, mit dem Mikroskope, so besteht er aus einer Flüssigkeit, in der eine amorphe Masse und zweierlei Arten von Krystallen herumschwimmen. Hin und wieder zeigen sich aber in jener amorphen Masse einzelne Zellen, die das äussere Ansehen von Hefenzellen haben. Ganz dieselbe Beschaffenheit behält der Weintraubensaft bei, wenn die unverletzten Beeren längere Zeit liegen oder in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäure zerpresst, gährten, wie durch unsere Versuche gezeigt worden ist. Sowie aber die geringste Verletzung der äusseren Hülle der Beeren stattgefunden hat, geht eine Umbildung im Innern der Beere vor sich. Besieht man einige Zeit später den Saft unter dem Mikroskope, so beobachtet man sowohl in der Flüssigkeit, als auch vorzüglich in der amorphen Masse Zellen in reichlicher Menge und zwar in den verschiedensten Stufen ihrer Entwicklung, nämlich vom kleinen Punkte bis zur Grösse der gewöhnlichen Hefenzelle.

Aus diesen Beobachtungen glauben wir mit Recht folgenden Schluss ziehen zu müssen. Die Gährung der Trauben wird nicht durch die Hefenzellenbildung bedingt, diese ist nur eine secundäre Erscheinung, die hervorgebracht wird durch die Einwirkung der Luft auf den Traubensaft. Die Gährung des Traubensaftes erfolgt auf gleiche Weise in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas wie in einer von Kohlensäure.

A n h a n g.

Aufmerksam gemacht durch Berzelius's Jahresbericht für 1845 auf die Wichtigkeit der Gährungsversuche von Brendecke, unternahmen wir eine Wiederholung derselben.

Bevor wir zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehen, erwähnen wir hier: 1) dass der Traubenzucker, den wir zu allen Versuchen benutzten, beim Verbrennen mit Natronkalk eine geringe Verunreinigung mit irgend einem stickstoffhaltigen Körper zeigte, aber für sich in Wasser aufgelöst weder die Erscheinungen einer Gährung, noch die irgend einer andern Zersetzung darbot; 2) dass die Kolben, nachdem sie bis auf $\frac{2}{3}$ mit Flüssigkeiten angefüllt waren, an einem warmen Orte einer Temperatur ausgesetzt wurden, die gewöhnlich in 24 Stunden zwischen 17° und 40° C. wechselte.

Erster Versuch. In kleine Stücke zerschnittenes Papier wurde mit Kalilauge so lange behandelt, bis dass die Lauge sich nicht mehr färbte, und dann mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Dieses so gereinigte Papier wurde in einem Glaskolben mit einer Zuckerlösung sich selbst unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft überlassen. Während der ersten 8 Tage zeigten sich bei einer Temperatur von 15° C. gar keine Veränderungen. Allein nachdem der Kolben darauf 2 Tage lang in jener oben angeführten höheren Temperatur (17° bis 40° C.) gestanden hatte, trat eine ziemlich starke Gasentwicklung ein, so dass das Gas aufgefangen werden konnte. Nach einigen Tagen kam die Flüssigkeit wieder zur Ruhe, und als wir den Stöpsel öffneten, verbreitete sich augenblicklich ein ziemlich starker Geruch nach Buttersäure. Die Untersuchung des aufgefangenen Gases zeigte, dass es grösstentheils aus Kohlensäure bestand. Die Frage, ob weingeistige Gährung eingetreten war, oder nicht, entschieden wir in diesem Versuche, wie in allen späteren, nach folgender Methode. Ein Theil der Flüssigkeit wurde in einer Retorte so lange destillirt, bis ungefähr eine Unze Flüssigkeit übergegangen war. Dieses ganz klare Destillat reagierte sauer und besass den Geruch, den die Flüssigkeit im Kolben vor der Destillation hatte. Diese Flüssigkeit wurde einer zweiten Destillation über Aetzkalk unterworfen und das jetzt Uebergegangene hatte jede saure Reaction und jeden Geruch verloren und verhielt sich wie reines Wasser. Keine Spur von Weingeist zeigte sich.

Zweiter Versuch. Dieser Versuch ist ganz eben so wie der erste angestellt, nur dass anstatt des Papiers mit Kalilauge gereinigte Strohstücke angewendet wurden. Auch hier trat 2 Tage nach dem Zusammenbringen mit der Zuckerlösung vollkommene Gährung unter Entwicklung von Kohlensäure ein. Die Flüssigkeit färbte sich gelb. Einige Tage später trat wieder Ruhe ein und beim Öffnen des Kolbens verbreitete sich nur ein sehr schwacher Geruch. Durch Destillation wurde ein saures Destillat erhalten, aber nicht Weingeist.

Dritter Versuch. Gewöhnliche Holzkohle wurde, nachdem sie in ein grobes Pulver verwandelt, mit Salzsäure und dann mit Wasser gut ausgekocht war, einer Traubenzuckerlösung zugesetzt und in einem Kolben sich selbst und dem Zutritt der Luft überlassen. Es zeigten sich während 14 Tagen, bei der

Temperatur zwischen 17° bis 40° C., nicht die mindesten Veränderungen, obgleich täglich zweimal der Inhalt gut umgeschüttelt wurde. Nachdem wir jetzt aber einige Tropfen einer weinsauren Ammoniumoxydlösung hinzugesetzt hatten, trat unter schwacher Gasentwicklung die Erscheinung der Gährung ein. Dabei färbte sich die Flüssigkeit gelblich. Auch in diesem Versuche trat eine saure Gährung ein.

Vierter Versuch. Gut ausgewaschene Schwefelblumen mit einer Traubenzuckerlösung hingestellt, brachten während 14 Tagen gar keine Veränderungen hervor. Nach einem Zusatz von einigen Tropfen einer weinsauren Ammoniumoxydlösung bemerkten wir nach 2 Tagen die Erscheinungen der Gährung, wobei ein Theil des Schwefels durch die entweichenden Gasblasen in die Höhe gehoben wurde. Bei dieser Gährung entwickelte sich Schwefelwasserstoff, was durch das augenblickliche Schwarzwerden eines mit Bleizuckerlösung befeuchteten Papierstreifens erkannt werden konnte. Nach anderen 2 Tagen kam auch hier Alles in Ruhe und die Flüssigkeit verbreitete einen eigenthümlichen Geruch. Durch Destillation erhielten wir eine saure Flüssigkeit, aber keine Spur von Weingeist.

Aus diesen 4 Versuchen müssen wir den Schluss ziehen, dass wir die Thatsachen von Brendecke dem Wesentlichsten nach bestätigen können. Die Unterschiede zwischen Brendecke's und unseren Resultaten bestehen darin, dass wir in keinem Versuche die gewöhnliche weingeistige Gährung hervorbringen konnten und dass bei den beiden ersten Versuchen die Gegenwart von weinsaurem Ammoniumoxyd nicht erforderlich war.

XXXIX.

Butteressigsäure.

J. Nickles hat die Untersuchung der von Nöllner (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII, 209) als Pseudoessigsäure beschriebenen, aus rohem Weinstein entstehenden Säure wieder aufgenommen, welche später von Berzelius für ein Gemenge aus Essigsäure und Buttersäure erklärt worden war. Es scheint aus der

Untersuchung hervorzugehen, dass Essigsäure und Buttersäure unter noch unbekanntem Verhältnissen sich zu einer Säure vereinigen, welche charakteristische, von beiden einzelnen Säuren verschiedene Eigenschaften besitzt, die sich aber auch sehr leicht wieder in Buttersäure und Essigsäure zu trennen scheint.

Die Säure ist eine ölartige, bei 140° siedende, nach Schweiss riechende Flüssigkeit. Mit Kali und arseniger Säure destillirt, giebt sie Alkarsin. Das Barytsalz bildet schöne Prismen mit rhombischer Basis. Es hat die Formel $C_6 H_5 O_3 + BaO$; entsprechend ist die Zusammensetzung des Silbersalzes $C_6 H_5 O_3 + AgO$.

Die freie Säure ist zusammengesetzt wie die Metacetonsäure $C_6 H_6 O_4$. Beide Säuren zeigen indessen bedeutende Verschiedenheiten. Die Metacetonsäure ist in Wasser nur wenig löslich, die Butteressigsäure in allen Verhältnissen; Metacetonsäure bildet mit Natron und Silberoxyd Salze, die sich mit den essigsauren Salzen derselben Basen zu Doppelsalzen vereinigen; die butteressigsauren Salze von Natron und Kali krystallisiren getrennt u. s. w.

XL.

Ueber die Bildung von Metacetonsäure und Buttersäure bei der Fäulniss der Erbsen und Linsen.

Von

Dr. B. Böhme.

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Erdmann hatte ich im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung über die Fäulnissproducte verschiedener Samen unternommen, welche sich an die früher von den Herren Professoren Erdmann und Marchand über diesen Gegenstand ausgeführte Arbeit anschliessen sollte. Eingetretene Umstände, welche die Vollendung der unternommenen Arbeit unmöglich machten, zwingen mich, statt der beabsichtigten genauern Ermittlung jener Producte, die wenigen, bis jetzt gewonnenen Thatsachen bekannt zu machen, welche wenigstens zeigen, dass unter jenen Producten Metacetonsäure und

Buttersäure vorzugsweise auftreten. Die mit Wasser der Sonne ausgesetzten Linsen und Erbsen wurden, nachdem die Fäulniss eingetreten war, von der Flüssigkeit getrennt. Letztere wurde mit Schwefelsäure versetzt, um die gebildeten Säuren vom Ammoniak, das reichlich in der Flüssigkeit enthalten war, zu trennen, und destillirt. Das Destillat wurde mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, abgedampft und zur Krystallisation befördert. Die aus dem von Linsen gewonnenen Destillate erhaltenen Krystalle zeichneten sich durch ihre Vollkommenheit aus, wurden indessen bei der geringen Menge nicht in hinreichend reinen Individuen erhalten, um gemessen werden zu können. So viel sich nach dem Augenmaass mit Hülfe der Loupe erkennen liess, waren die Krystalle Segmente von Rectanguläroctaëdern. Aus der abgedampften Mutterlauge zog Weingeist nur eine Spur eines amorphen Salzes aus. Die sirupdicke wässerige Mutterlauge trocknete über Schwefelsäure zu einer glasigen amorphen Masse ein, die beim Zerreiben ein weisses Pulver gab. Das erstere, gut krystallisirte Barytsalz der Säure aus gefaulten Linsen wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Nach zweimal wiederholter Krystallisation gab die erste Portion der dritten Krystallisation von:

- I. 1,03 bei 100° getrocknetem Salze beim Erhitzen mit Schwefelsäure und nachherigem Glühen 0,849 schwefelsauren Baryt = 54,1 p. C. Baryt;
- II. 1,004 Salz mittlerer Portionen der dritten Krystallisation gaben 0,808 schwefelsauren Baryt = 52,9 p. C. Baryt;
- III. 1,382 Salz letzter Portionen der dritten Krystallisation gaben 1,098 schwefelsauren Baryt = 52,2 p. C. Baryt.

Das Salz II. wurde, mit Kupferoxyd gemischt, im Sauerstoffstrome verbrannt.

1,4215 Salz gaben 0,469 Wasser und 1,01 Kohlensäure, oder, bei Berücksichtigung der im Baryt zurückgehaltenen Kohlensäure, 23,4 Kohlensäure und 3,66 Wasserstoff.

Das Salz III. gab, auf dieselbe Weise verbrannt, von

1,2505 Salz 0,988 Kohlensäure und 0,4135 Wasser, oder, mit der im Baryt hinterbliebenen Kohlensäure, 25,5 Kohle und 3,6 Wasserstoff.

Die Formel $C_6 \frac{H_5}{Ba} O_4$ erfordert:

	Berechnet:	I.	II.	III.
C ₆	= 25,4	„	23,4	25,5
H ₅	= 3,5	„	3,66	3,6
Ba	= 54,0	54,1	52,9	52,2

Die Salze hatten sämmtlich, selbst nach der letzten Krystallisation, den unverkennbarsten und anhaftenden Geruch der Buttersäure; es zeigen ferner die Analysen bei grosser Annäherung zur Zusammensetzung der Metacetonsäure zugleich, dass verschiedene Beimengungen die Resultate abändern mussten, unter welchen Buttersäure und das amorphe Salz der Mutterlauge mit Bestimmtheit genannt werden können.

Die folgende Analyse des Silbersalzes setzt bei den schwankenden Resultaten der vorigen die Existenz der Metacetonsäure als Hauptmenge der in dem Barytsalze enthaltenen Säuren ausser Zweifel. Das vorige Barytsalz wurde, nachdem es einige Mal umkrystallisirt war, in der Kälte mit salpetersaurem Silber aus seiner Lösung gefällt. Der körnige, hierdurch entstandene Niederschlag löste sich beim Sieden des Wassers auf und nahm eine bräunliche Farbe an, wenn die Temperatur sich dem Siedepuncte näherte. Er roch stark nach Buttersäure, und wenn er sich gelöst hatte, wurde die siedende Flüssigkeit filtrirt, um eine geringe Menge reducirtes Silber abzuschneiden. Diese Operation wurde zweimal wiederholt und es scheint, dass hierdurch vorzugsweise die Beimengungen der Metacetonsäure zerstört wurden. Das Salz schied sich beim Erkalten in schwach gebräunten, krystallinisch feinkörnigen Massen aus und blieb bei raschem Trocknen im Dunkeln ziemlich weiss, so dass die durch die Erhitzung eingetretene Veränderung auf die Resultate der Analyse keinen wesentlichen Einfluss haben konnte. Es enthielt, bei 40° längere Zeit getrocknet, 60,0 p. C. Silber.

1,164 Salz gaben 0,878 Kohlensäure und 0,305 Wasser oder 20,6 p. C. Kohle und 2,9 p. C. Wasserstoff.

Die Rechnung nach der Formel $C_6 \frac{H_5}{Ag} O_4$ erfordert:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₆	= 19,6	20,6
H ₅	= 2,7	2,9
Ag	= 60,1	60,0
O ₄	= „	„
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Das analysirte Silbersalz hatte immer noch einen schwachen Buttersäuregeruch.

Das mit kohlenurem Baryt gesättigte Destillat der Erbsen hinterliess einen Salzurückstand, der in Weingeist fast ganz löslich war. Aus dieser Lösung wurde ein in fettglänzenden Schuppen krystallisirtes Barytsalz gewonnen, welches beim Uebergiessen mit Schwefelsäure einen starken Geruch nach Buttersäure und beim Uebergiessen mit Schwefelsäure und Weingeist den des Buttersäureäthers entschieden entwickelte. Die mit den zu geringen Mengen, um sie durch Umkrystallisiren gehörig reinigen zu können, angestellten Verbrennungen zeigten, dass sie noch bedeutende Beimengungen enthielten, indem sie sowohl unter einander als von der Zusammensetzung des buttersauren Baryts abwichen. Die Mutterlauge von diesem krystallisirten Salze trocknete über Schwefelsäure zu einer glasigen Masse ein, welche ein Gemenge verschiedener Salze ist. Eine Reihe von Versuchen mit den Säuren, durch Uebertragen derselben aus dem Barytsalze auf andere Metalloxyde krystallisirbare Salze darzustellen, blieb fruchtlos. Es wurde eine Verbrennung der zu Pulver zerriebenen, bei 100° vollkommen getrockneten Masse vorgenommen, welche folgende Zahlen gab:

- I. 2,439 Salz gaben 1,31 Kohlenäure und 0,6 Wasser;
- II. 1,86 Salz gaben 1,601 schwefelsauren Baryt = 56,6 Baryt.

Mit Berücksichtigung der vom Baryt zurückerhaltenen Kohlenäure enthielt das Salz demnach:

Kohlenstoff	18,1
Wasserstoff	2,7
Baryt	56,6.

XLI.

Verbindung von Wismuthoxyd, Kali und Weinsäure.

Dieselbe ist von Schwarzenberg (Annal. der Chem. u. Pharm. 1847, Febr.) untersucht worden.

Wismuthoxyd, durch Digeriren von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd mit Kali erhalten, wurde mit Weinstein gekocht, so dass noch Wismuthoxyd überschüssig blieb. Das Filtrat wurde im

Wasserbade concentrirt, wobei sich ein schweres, weisses, krystallinisches Pulver absetzte. Dieses Pulver wird durch Wasser zersetzt. Die Analyse des bei 100° getrockneten Pulvers gab die Formel: $C_8 H_2 O_8 + Bi O_3, KO$, entsprechend der Zusammensetzung des bei 190° getrockneten Brechweinsteins.

XLII.

Rechtfertigung der Methode, den Harnstoff aus der Quantität des aus ihm erzeugten Ammoniaks quantitativ zu bestimmen.

Von

W. Heintz.

In einem Aufsatze, betitelt: „Die physiologische Bedeutung der Harnbereitung und die Wirkung der Diuretica,“ bespricht Herr Professor Krahmer in Halle die von mir angegebene Methode, den Harnstoff quantitativ zu bestimmen. Er wirft ihr zunächst vor, dass sie zu zeitraubend und kostbar sei. Den Chemikern wird es neu sein, dass man anfängt, die Güte einer Methode nach ihrer Kostbarkeit oder Langwierigkeit zu beurtheilen.

Hiernächst greift Hr. Krahmer auch noch die Genauigkeit meiner Methode an, indem er sich jedoch nur auf drei von ihm angestellte Harnstoffbestimmungen bezieht, welche sehr abweichende Resultate gegeben haben. Dass die sechs ersten Bestimmungen, welche Hr. Krahmer anführt, nichts für seine Ansicht beweisen, ist klar, denn sie sind nicht mit verschiedenen Portionen eines und desselben Harnes ausgeführt worden. Aber ich bin kaum zweifelhaft, den Fehler erkannt zu haben, welchen derselbe wenigstens bei diesen Versuchen gemacht hat. Bei allen sechs Versuchen wurde nämlich so wenig Platin erhalten, dass unmöglich dadurch aller vorhandene Harnstoff repräsentirt sein kann. Der zum vierten Versuch angewendete Harn könnte darnach z. B. nur 1,5 p. M. Harnstoff enthalten. Mir ist solcher Harn noch nicht vorgekommen. Da nun der Harnstoff jedenfalls durch Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wer-

den kann, wie schon Dumas nachgewiesen hat, so liegt nichts näher, als die Annahme, dass Hr. Krahmer entweder eine zu geringe Hitze angewendet hat, so dass er die vollständige Zersetzung des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak nicht erreichen konnte, oder dass er die Hitze zu sehr gesteigert hat, wodurch natürlich Ammoniak verloren gehen musste.

Sollte nicht derselbe Fehler, wenigstens zum Theil, sich auch in die drei folgenden Versuche eingeschlichen haben, welche mit einem und demselben Harn angestellt worden sind? Es gehört freilich einige, wenn auch nur wenige, Ueberlegung und Uebung dazu, den Temperaturgrad zu treffen, bei welchem aller Harnstoff, aber noch kein schwefelsaures Ammoniak zersetzt wird. Jedenfalls sind jedoch die Differenzen, welche sich bei den Versuchen des Hrn. Krahmer herausgestellt haben, nur ihm selbst, nicht aber der Methode zuzuschreiben, wie er ja auch selbst zugeibt, dass die erwähnten Fehler bei grösserer Aufmerksamkeit und Uebung zu vermeiden gewesen wären. Wie hätte es sonst geschehen können, dass *nicht ein einziger* meiner Versuche, bei welchem kein durch eine Zufälligkeit veranlasster Verlust stattgefunden hatte, ein so evident gegen dieselbe zeugendes Resultat geliefert hat, wie die des Hrn. Krahmer? Selbst ein neuer Versuch, der von mir angestellt wurde, nachdem ich länger als ein Jahr nicht Gelegenheit hatte, meine Methode anzuwenden, bestätigt die Genauigkeit derselben.

Ich erhielt nämlich aus 7,1785 Grm. Harn 0,345 Grm. Platin; 6,8995 Grm. desselben Harns lieferten dagegen 0,326 Grm. Platin. Diese Zahlen entsprechen einem Gehalt des Harns von 14,61 p. M. und 14,36 p. M. Harnstoff.

Darin aber stimme ich mit Hrn. Krahmer vollkommen überein, dass man fehlerhafte Resultate nach dieser Methode erhält, wenn man dieselbe mit Unaufmerksamkeit und Unkenntniss anwendet. Dieser Tadel trifft jedoch bekanntlich jede analytische Methode.

Auch selbst aus meiner eigenen Arbeit sucht Hr. Krahmer nachzuweisen, dass die Methode nicht immer zu richtigen Resultaten führe, indem er sich auf meine Angabe stützt, dass mir drei Platinwägungen missglückt seien. Ich halte es für überflüssig, Hrn. Krahmer darüber zu belehren, was man unter einem missglückten Versuche versteht. Jeder Chemiker weiss,

dass missglückte Versuche nichts beweisen können. Hr. Krahmer glaubt sie jedoch als Beweismittel benutzen zu dürfen!

Was aber die Aeußerung des Hrn. Krahmer betrifft: „Wie viel (Versuche) mögen missglückt sein, die er unerwähnt gelassen hat!“, so kann ich darauf nur erwidern, dass derselbe es sich hoffentlich nicht recht klar gemacht hat, was der Sinn seiner Worte ist. Denn eine Anklage des wissenschaftlichen Betruges, die in jenen Worten offenbar liegt, sollte kein ehrenhafter Mann, ohne zugleich vollgültige Beweise zu liefern, in die Oeffentlichkeit bringen.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die Harnstoffbestimmungen, welche Hr. Krahmer in dem oben erwähnten Aufsatz liefert, sämmtlich unrichtig sind, da er sich einer Methode bedient hat, nach welcher man erwiesenermaassen die verschiedensten Resultate, niemals aber das richtige erhält.

XLIII.

Chinesische Metallurgie.

Kupferlegirungen, Messing, Weisskupfer, Gongs und Tam-Tams.

Von

Stanislaus Julien.

(*Compt. rend. XXIV, p. 1069.*)

Man macht von dem Rothkupfer zum Guss und zur Darstellung von Gefässen und Instrumenten nur nach der Verwandlung desselben in Messing Gebrauch. Durch Verbindung desselben mit einer gewissen Menge Arsenik erhält man das *pé-tong* oder Weisskupfer, welches zweimal schwerer zu bearbeiten ist als Messing und wovon die Reichen allein Gebrauch machen. Alles Messing, welches aus Kupfer und Galmei erzeugt wird, kann warm gehämmert werden; hat man aber statt des Galmei japanisches Blei angewendet, so muss man es kalt schlagen.

Um das Kupfer zur Darstellung musikalischer Instrumente geeignet zu machen, legirt man es mit Zinn (20 auf 100). Diese

Instrumente werden aus einem einzigen Stücke ohne Löthung gefertigt. Bei Darstellung kupferner Geschirre von runder oder quadratischer Form vereinigt man die einzelnen Theile durch Löthung oder Nietung. Von ersterer unterscheidet man zwei Arten, die kleine Löthung, welche vermittelt, gefeilten Zinnes ausgeführt wird, und die grosse, zu welcher man gepulvertes Glockengut (aus 80 Kupfer, 20 Zinn) anwendet. Diess Pulver wird auf der Löthstelle mit einem Brei aus Reis, dem es zuvor beigemischt worden, befestigt, dieser aber dann durch einfaches Abspülen wieder weggenommen. Die Kupferfeile bleibt zurück. Zur Löthung silberner Gefässe bedient man sich des Feilstaubes von Rothkupfer (?).

Will man ein Kupfer-Instrument treiben, z. B. ein *Tching*, gewöhnlich *Lo* genannt (ein *Gong*, *Tam-Tam* mit plattem Boden), so ist es nicht nöthig, dasselbe zuvor in eine gerundete Form zu giessen; man kann es, ohne weitere Vorbereitung, unmittelbar schlagen. Will man jedoch ein *Tcho*, eine Kupfertrommel (*Tam-Tam*) treiben, oder Becken (*Ting-ning*), so giesst man zuerst das Metall in die Form einer runden Platte, darauf bearbeitet man es mit dem Hammer.

Bei der Bearbeitung eines Gongs oder Tam-Tams bedient man sich des Ambosses nicht, die Masse oder die Platte von Metall wird auf die Erde gelegt. Soll das Instrument von grossem Durchmesser werden, so placiren sich mehrere Arbeiter um dasselbe und schlagen dasselbe mit gesteigerten Schlägen. Das Arbeitsstück dehnt und erweitert sich hierbei und zugleich erklingen aus dem Körper des Instruments schwirrende Töne, welche von allen kalt geschlagenen Puncten ausgehen. Wenn die Mitte des Tam-Tams in eine Wölbung ausgetrieben worden ist, giebt ihm ein geschickter Arbeiter nach und nach die verlangte Qualität des Tones, indem er es fortwährend kalt schlägt. Man kann ihm nach Belieben zwei Arten von Tönen geben, den weiblichen (scharfen) und den männlichen (tiefen); aber man muss hierbei genau bis auf ein Hunderttheil, ja fast bis auf ein Tausendtheil, den Grad der Höhlung oder der inneren Ausbauchung berechnen.

Wenn das Messing den Hammer verlassen hat, zeigt es eine mattweisse Farbe; die Feile bringt seine natürliche Farbe wieder zum Vorschein.

XLIV.

Verfahren der Chinesen, um das Email der Porcellanvasen zu craqueliren (*craquelier*).

Von

*Stanislaus Julien.**(Compt. rend. T. XXIV, p. 1069.)*

In China wie in Europa suchen die Liebhaber von Porcellan begierig, selbst um hohe Preise, die Vasen mit weissem oder bläulichem Grunde, deren Email auf tausendfältige Weise zerrissen ist (*craquelé*), bald ausserhalb, bald ausserhalb und innerhalb, und die man unter der Bezeichnung *vases craquelés* kennt. Es ereignet sich bei uns manchmal, dass bei einem Brande von drei- bis vierhundert Porcellanvasen sich eine oder zwei finden, deren Email theilweise derartig zerrissen ist; aber bis jetzt konnte man diess Zerreißen nicht im Grossen und auf eine unfehlbare Weise durch einen ganzen Ofen hervorbringen, obgleich man die Ursache kannte; sie beruht in der ungleichen Zusammenziehung des Emails und der Porcellanmasse.

Die Chinesen erreichen diess durch ein sehr einfaches Verfahren. Die königliche Bibliothek besitzt unter dem Titel: *Kin-té-tschin-tao-lou* (Geschichte der Töpfereien und Porcellanarbeiten der kaiserlichen Manufactur zu Kin-té-tschin) ein chinesisches Werk, in welchem sich über diesen Punct folgende Details finden.

Tsoui-khi oder *vases craquelés*. Diese Vasen, welche unter der Dynastie der Song du Sud (zwischen 422 und 477) fabricirt worden sind, bestehen aus einer groben, harten Masse, sie sind dick und plump. Man hat sie von reisweisser und blassblauer Farbe. Um die feine Zertheilung der Glasur zu erlangen, mischt man *hoa-chi* (Speckstein) mit der Masse der Glasur; nachdem das Gefäss der Einwirkung des Feuers angesetzt gewesen ist, bekommt das Email eine unendliche Zahl feiner Risse, welche nach allen Seiten laufen und eine Art zusammenhängendes Netz bilden, als ob das Gefäss in unzählige Stücke zersprungen wäre. Man nimmt darauf dicke Tinte oder Blut und füllt damit diese

Risse an, darauf trocknet und säubert man das Gefäss. Oft werden derartige einfarbige Vasen noch mit blauen Blumen bemalt.

Der Verfasser des citirten Werkes versichert, dass man in der kaiserlichen Manufactur Kín-té-tschín diese Gefässe vollkommen nachahmt.

XLV.

**Ueber eine neue Methode, schweflige Säure
von Kohlensäure zu trennen und erstere in
einem Gasgemenge nachzuweisen.**

Von

J. Persoz.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XX, 254.)

Im Jahre 1838 theilte ich der Academie mit, wie vortheilhaft man eine gesättigte Auflösung von jodsaurem Kali anwenden könne, um aus einem Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure alle schweflige Säure zu entfernen, indem man sie in Schwefelsäure verwandelt. Da jedoch die Auflösung des jodsauren Salzes, gleichviel von welcher Concentration sie sei, immer ein ihr gleiches Volumen Kohlensäuregas absorhirt, so muss man, um das Verhältniss der schwefligen Säure in einem Gasgemenge zu erfahren, vom Volumen des Gemenges abziehen: 1) das Volumen der Kohlensäure, und 2) das der angewendeten jodsauren Kalilösung. Haben wir z. B. ein Gasgemenge von

100 Cubikcentimeter Kohlensäure
und 50 „ „ schwefliger Säure,

das Volumen der Mischung also 150 Cubikcentimeter,

so werden, wenn man 2 Cubikcentimeter der jodsauren Kalilösung anwendete, als Rückstand 98 Cubikcentimeter Kohlensäure bleiben, was zusammen 100 ausmacht; von den 150 Cubikcentimetern abgezogen, giebt die Differenz 50 Centimeter schwefliger Säure.

Wenn man sich anstatt der jodsauren Kalilösung eines Stärkekleisters bedient, welchen man mit feingepulvertem jodsaurem

Kali oder Natron überstreut hat, und einen damit überzogenen Glasstab in die graduirte Röhre bringt, die beide Gasarten gemengt enthält, so ist ein Fehler durchaus nicht möglich. Wenn das Volumen des Gemenges aufhört abzunehmen und die schweflige Säure vollständig absorhirt scheint, so hat man nur nöthig, den Glasstab herauszunehmen und das zurückbleibende Gas zu messen. Um aber sicher zu sein, dass keine Spur schwefliger Säure mehr vorhanden sei, bringt man in die graduirte Röhre mit Hülfe eines Glasstabes ein wenig Stärkekleister, den man mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium bereitet hatte. Der Kleister wird sich augenblicklich blau färben, wenn das Gas noch die geringste Menge schwefliger Säure enthält.

Dieses Reagens lässt sich jedesmal mit Vortheil anwenden, wenn es sich darum handelt, schweflige Säure wie in den Zersetzungsproducten von Sauerstoffverbindungen des Schwefels, oder in denen, die durch die Einwirkung des Schwefels auf gewisse Oxyde und Salze oder der Schwefelsäure auf Metalle und organische Substanzen entstehen, nachzuweisen.

Literatur.

- Untersuchungen über die Galle und ein Wort über Proteïn, von G. J. Mulder, Prof. an der Universität zu Utrecht. Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt von Dr. A. Völcker. Frankfurt a. M., Verlag der Schmerber'schen Buchhandlung. 1847.
- J. Dumas's Handbuch der angewandten Chemie. Aus d. Französischen von Dr. L. A. Buchner jun. 37. Lieferung mit Bogen 11—20 des 8. und letzten Bandes. Nürnberg 1847, bei J. L. Schrag.
- Ueber einige neue chemische Verbindungen, von J. v. Liebig und F. Wöhler (aus dem 3. Bande der Abhandlungen d. königl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen). Göttingen 1847, in der Dietrich'schen Buchhandlung.
- Etymologischer chemischer Nomenclator der neuesten einfachen und daraus zusammengesetzten Stoffe, wie auch einiger anderen chemisch-physikalischen Benennungen. Entworfen und gesammelt von D. P. H. Schmidt, Dr. der Ph. Nro. VI. Lemgo u. Detmold 1847, Meyer'sche Hofbuchhandlung.

XLVI.

Ueber die Beziehung zwischen der Salpeterbildung und der Fruchtbarkeit des Bodens.

Von

Friedrich Kuhlmann.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 223.*)

In den verschiedenen Abhandlungen, die ich über die Resultate der Anwendung von stickstoffhaltigen Substanzen und Salzen, entweder jedes für sich oder mit einander, bei der Fruchtbarmachung des Bodens, veröffentlichte, theilte ich meine Ansichten mit Zurückhaltung, ich möchte fast sagen mit Aengstlichkeit mit. Diese Zurückhaltung wurde nicht allein durch die Wichtigkeit und Schwierigkeit der aufgestellten Fragen erheischt, als auch durch bereits veröffentlichte Meinungen der Autoritäten unserer Wissenschaft. Es lag jedoch für mich etwas Ermuthigendes darin, dass oft die widersprechendsten Ansichten, selbst oft nur absolute Ideen aufgestellt wurden und der Experimentalweg, den ich eingeschlagen hatte, meinen Schlüssen immer als Controle zur Seite stand.

Wahrscheinlich werde ich, indem ich in allgemeine Betrachtungen eingehe, um dadurch meine Schlüsse weiter zu verfolgen, auf mancherlei Widerspruch stossen; dieses soll mich aber nicht abschrecken, da ich Hoffnung habe, einen der wichtigsten Zweige der Pflanzenphysiologie zu erweitern und einiges Licht über die Vorgänge der Agricultur zu verbreiten.

Es beschäftigte mich zuerst die Frage:

In welchem Zustande wird der Stickstoff des Düngers von den Pflanzen assimilirt?

Damit der Stickstoff von den Pflanzen assimilirt werden könne, muss er sich den Pflanzen in passender, aufgelöster und alkalischer Form darbieten. Bei Trockenheit ist die Vegetation, selbst bei Vorhandensein von Dünger, schwach, eben so wenn das Erd-

reich sauer ist, wenn es gleich auflösliche, stickstoffhaltige Stoffe enthält.

Ich nehme an, dass, wenn die Erde durch neutrale stickstoffhaltige organische Substanzen fruchtbar gemacht wird, die fruchtbarmachende Wirkung dieser Substanzen dadurch bedingt wird, dass sich bei ihrer Zersetzung kohlen-saures Ammoniak bildet. Dasselbe gilt auch von den salpetersauren Salzen, denn meiner Ansicht zufolge muss die Salpetersäure, um kräftig zu wirken, durch die desoxydirende Einwirkung der fauligen Gährung in Ammoniak umgewandelt werden. Es war der Hauptzweck meiner Arbeit, diese letztere Annahme zu beweisen.

Meine agronomischen Versuche thaten auf bestimmte Weise dar, dass die salpetersauren Salze auf die Vegetation auf gleiche Weise wie die Ammoniaksalze wirken; es liegt mir nun daran, festzustellen, dass diese Aehnlichkeit der Einwirkung durch die Umstände bedingt wird, unter welchen die Einwirkung der salpetersauren Salze sich darstellt, wenn letztere in Form von Dünger angewendet werden.

Es ist bekannt, dass eine grosse Anzahl Pflanzen, wie der Borretsch, das Löffelkraut, der Tabak, in ihrem Saft ziemliche Mengen von Salpeter enthalten und dass man denselben wieder in anderen Pflanzenarten nicht trifft, die auf demselben Terrain und ganz in der Nähe der oben genannten Pflanzen standen *).

Das fortwährende und beständige Vorkommen des Salpeters in diesen Pflanzen musste auf die Vermuthung führen, dass der Stickstoff der Salpetersäure durch den Organismus der Pflanzen nicht zur Bildung stickstoffhaltiger Stoffe verwendet werde.

Ich kann diese Ansicht nicht vollkommen theilen, da ich glaube, dass die Stoffe, die den Saft bilden, in dem Organismus der Pflanzen eben so tiefe Veränderungen erleiden als die Salpetersäure bei ihrer Zersetzung.

Man muss in jedem Falle annehmen, dass die salpetersauren Salze, weil sie sich stets in ihrem Saft finden, den oben erwähnten Pflanzen sehr nützlich sind, eben so wie die phosphorsauren Salze für die Camilien und das Kali für den Weinstock.

Wenn aber die Analyse der Pflanzensäfte uns gezeigt hat, dass sich darin im Allgemeinen Ammoniaksalze befinden, so muss

*) Liebig's Chemie, angewendet auf Agricultur, S. 63 u. 304.

man aus den oben angeführten Gründen annehmen, dass, wenn die salpetersauren Salze zur Fruchtbarmachung des Bodens beitragen, die Salpetersäure, ehe sie von der Pflanze absorbiert wird, öfters in dem Boden selbst in Ammoniak übergeht. Um die grosse Wichtigkeit der salpetersauren Salze für die Cultur im Allgemeinen zu bestätigen, müsste man diese Salze der desoxydirenden Einwirkung der fauligen Gährung unterwerfen. Wenn es mir gelingt, zu zeigen, dass diese Umwandlung stattfindet, so hoffe ich, dass Liebig mit mir einsehen wird, welchen heilsamen Einfluss auf die Vegetation die salpetersauren Salze an sich oder durch das bei ihrer Zersetzung erzeugte Ammoniak ausüben.

In einer Arbeit über die Salpeterbildung, die ich im Jahre 1838 der Academie überreichte, lehrte ich, mit welcher Leichtigkeit Salpetersäure, unter Mitwirkung des Platinschwammes, in Berührung mit Wasserstoff oder anderen desoxydirenden Körpern in Ammoniak umgewandelt werden kann. Meine Versuche beschränkten sich damals darauf, die Körper in Gas- oder Dampf- form aufeinander einwirken zu lassen.

Analoge Reactionen finden statt, wenn man dieselben Körper im flüssigen Zustande oder -als Gase im *statu nascenti* aufeinander einwirken lässt. Wenn man nämlich den Stickstoff der Salpetersäure mit Wasserstoffgas im *statu nascenti* zusammenbringt, so verwandelt sich dieser Stickstoff in Ammoniak.

Die Ammoniakbildung durch die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Zinn war bekannt, als ich in einer Abhandlung in den *Annales de Chimie et de Physique LXXVII, p. 209* zeigte, dass diese Ammoniakbildung nicht als einziger Fall dastehe, sondern dass sie das Resultat der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf alle diejenigen Metalle sei, die das Wasser zersetzen.

Als andere Quelle von Ammoniakbildung auf Kosten des Stickstoffs salpetersäurehaltiger Körper erwähne ich noch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das schwefelsaure Eisenoxydul und endlich die Bildung eines basisch-schwefelsauren Eisens und Ammoniaks, das Berzelius darstellte.

Die folgenden Untersuchungen haben zum Zweck, meine Versuche vom Jahre 1838 zu vervollständigen. Dabei werde ich die Reactionen, die bis jetzt nur ausnahmsweise unter Umständen bestätigt waren, auf ein allgemeines Gesetz beziehen. In den Resultaten dieser neuen Versuche suche ich auch eine Stütze für

meine Ansicht, bezüglich der Rolle, welche die salpetersauren Salze in der Fruchtbarmachung des Bodens spielen.

Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak.

a) Wenn man einige Stückchen Salpeter in Schwefelsäure, die mit 5 — 6 Theilen Wasser verdünnt ist und mit Zink in Berührung steht, wirft, im Augenblick, wo sich Wasserstoff entwickelt, so wird das Entwickeln schwächer und hört selbst ganz auf, bis sämtliche Säure des salpetersauren Salzes in Ammoniak umgewandelt ist. War die Schwefelsäure concentrirter, so ist die Einwirkung weit heftiger; es findet bedeutende Temperaturerhöhung statt und es bildet sich zwar eine ziemlich grosse Menge Ammoniak, ein grosser Theil des Stickstoffs aber entweicht als Stickstoffoxyd. Alle salpetersauren Salze zeigen dasselbe Verhalten, in jedem Falle findet man in der Flüssigkeit, worin die Reaction stattfand, eine ansehnliche Menge schwefelsaures Ammoniak.

Wenn man anstatt der Schwefelsäure verdünnte Salzsäure anwendet, so finden dieselben Reactionen, nur schneller und heftiger statt. Das Zink kann durch Eisen und durch jedes andere Metall, das unter Mitwirkung einer Säure das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, ersetzt werden.

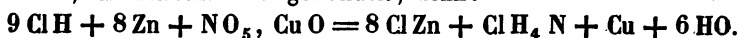
b) Bringt man ein salpetersaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure und Schwefeleisen zusammen, so wird die Salpetersäure des Salzes in Ammoniak umgewandelt und es setzt sich dabei Schwefel ab, ehe Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet.

c) Wenn man anstatt verdünnter Schwefelsäure und des Schwefeleisens Chlorwasserstoffsäure und Schwefelantimon nimmt, so findet dieselbe Erscheinung statt.

Bei allen diesen Reactionen bildet sich ein Aequivalent Ammoniak und 5 Aequivalente Wasser auf ein Aequivalent zersetzter Salpetersäure. Acht Aequivalente Wasserstoff werden also zur Bildung dieser Verbindungen gebraucht. Es ist bemerkenswerth, dass die desoxydirende Wirkung nur dann stattfindet, wenn die Salpetersäure des Salzes in unmittelbarer Berührung mit Körpern steht, die Wasserstoff entwickeln.

d) Wenn man ein salpetersaures Metalloxyd, dessen Metall durch Zink fällbar ist, wie z. B. das Kupfer, in ein Gemenge von Zink und Chlorwasserstoffsäure bringt, so wird das Zink äusserst schnell aufgelöst und das desoxydirte Metall gefällt; die Salpeter-

säure wird hierbei, ohne dass irgend Wasserstoffentwicklung stattfindet, in Ammoniak umgewandelt; denn:



e) Wenn man salpetersaures Kali zu einer Auflösung von Schwefelarsenik in Aetzkali bringt und das Gemenge einige Tage lang einer gelinden Wärme aussetzt, so wird die Salpetersäure des Salzes zum Theil in Ammoniak umgewandelt sein.

f) Wenn man salpetersaures Kali in einer Auflösung von Schwefelkalium löst und allmählig Schwefelsäure bis zum Ueberschusse zusetzt, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass sich aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Kali Ammoniak entwickelt.

g) Wenn man eine schwache Lösung von salpetersaurem Kali mit Eisenoxydulhydrat oder Zinnoxidulhydrat zusammenbringt und einige Tage bei gelinder Wärme stehen lässt, so bildet sich gleichfalls eine nicht unbedeutende Menge Ammoniak auf Kosten des Stickstoffs der Salpetersäure.

h) Wenn man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Chlorantimon, in der sich salpetersaures Kali befindet, leitet, so findet auch Ammoniakbildung statt.

Alle diese Reactionen zeigen mehr als zur Genüge, mit welcher Leichtigkeit und Schnelligkeit die Salpetersäure in den salpetersauren Salzen, bei Vorhandensein von Wasserstoff im *statu nascenti*, oder von gewissen Körpern, die leicht Sauerstoff aufnehmen, sich in Ammoniak umwandelt. Bei Mitwirkung von Zeit schliessen sich zahlreiche andere Resultate an die oben angeführten an.

Nachdem ich nun alle diese Thatsachen angeführt habe, kann wohl kaum noch ein Zweifel über die Art und Weise der Zersetzung der salpetersauren Salze im Boden unter der desoxydirenden Einwirkung der faulen Gährung übrig bleiben.

Uebrigens ist es Thatsache, dass die faule Gährung, als desoxydirendes Agens betrachtet, die stärksten Verwandtschaften aufzuheben im Stande ist.

Eine Kraft, die in stehenden Gewässern schwefelsauren Kalk in Schwefelcalcium umwandelt und die das Eisenoxyd des Thons zersetzt, ist jedenfalls im Stande, eine so wenig stabile Säure, wie die Salpetersäure, zu zersetzen.

Bei der faulen Gährung wirkt ohne Zweifel der Wasserstoff oft in seiner Verbindung mit Schwefel als desoxydirendes Mittel. Die Wirkung dieses Mittels ist um so kräftiger, je anhaltender

sie ist, weil es sich im Wasser löst und, an Basen gebunden, zu seiner Austreibung nur der Kohlensäure der atmosphärischen Luft bedarf.

Wenn meine Ansichten in Bezug auf diesen Punct richtig sind, so muss sich das fruchtbarmachende Princip der Pflanze hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich, als kohlen-saures Ammoniak darbieten; in der Flüchtigkeit dieses Salzes liegt allerdings ein Uebelstand für die Agricultur, gegen welchen man sich nur schwierig ganz verwahren kann. Ohne Zweifel ist es gut, beim Aufbewahren des Düngers die Anhäufung von kohlen-saurem Ammoniak zu vermeiden, was dadurch geschieht, dass man es mittelst Säuren und verschiedener salziger Körper in chlorwasser-stoffsäures oder schwefelsäures Salz umwandelt; da aber die Vegetation nur unter dem Einflusse einer alkalischen Reaction stattfindet, so werden nach dieser Methode die Ammoniak-salze, sobald sie der Erde übergeben werden, wieder zu kohlen-sauren Salzen werden, da sich im Boden stets kohlen-saurer Kalk und Bittererde befinden. Die Landwirth sollte also den Dünger nicht in zu grosser Menge aufhäufen oder in dem Dünger die stickstoffhaltige Substanz unter solche Umstände versetzen, dass sie sich nur langsam zersetzen kann, und zugleich der Erde die nöthige Porosität ertheilen, um den flüchtigen Stoff mit Leichtigkeit zurückzuhalten. Auf diese Weise erklärt sich die Wirksamkeit kohlehaltiger Substanzen und der Dammerde, die einem zu grossen Verluste an ammoniakalischen Bestandtheilen vorbeugen; dasselbe gilt auch bei thonigem Erdreiche von dem Aufwühlen der Erde und Hinzusetzen von Sand, Steinkohlenasche, Mergel, Torf, mit Kalk gemengt u. s. w. Für sandigen Boden möchte es rathsam sein, thonige Erde hinzuzusetzen, weil der sandige Boden von der Wärme leicht durchdrungen wird und in Folge dessen schnell das Wasser und mit ihm die flüchtigen, ammoniakalischen Stoffe verliert.

Aus Vorstehendem ist zur Genüge zu ersehen, dass die Luft einen grossen Theil der fruchtbarmachenden Bestandtheile, die der Landwirth dem Boden übergiebt, aufnimmt; diese Stoffe werden zwar durch den Regen dem Boden wieder zugeführt, entgehen aber dadurch dem persönlichen Interesse des Landwirthes, der sie mit vielen Kosten anschaffte, und verbreiten sich über ein gemeinsames Interesse nicht etwa auf das Areal einer Ge-

meinde, sondern, in Betracht der grossen Beweglichkeit der Luft, über den ganzen Erdball und zum grossen Theil über das Meer.

Von welchem Einflusse ist die Salpeterbildung auf die Fruchtbarmachung der Erde?

Gegen die Annahme, dass das Gedeihen der Vegetation durch die Anwendung von stickstoffhaltigem Dünger bedingt sei, könnte man wohl den wichtigen Einwand aufstellen, dass in gewissen, äusserst fruchtbaren Gegenden der Boden entweder keinen oder nur wenig Dünger verlangt und er doch fortfährt, reiche Ernten zu liefern.

Folgende Betrachtungen gingen meiner Annahme zuvor:

Die Atmosphäre nimmt alle Ammoniakverdunstungen auf und führt so in alle Länder die Bedingungen der Fruchtbarmachung. Es wäre nun wohl möglich, dass diese Bedingungen für einige Länder ausreichen, für andere nicht.

Gasparin sagt in seinem vortrefflichen *Cours d'Agriculture*, dass die Luft in warmen Gegenden, wo natürlich das Verdampfen des Regens weit schneller geschieht, in grösserer Menge Ammoniak enthalten soll. Diesem Umstande ist es, nach ihm, zuzuschreiben, dass die südlichen Länder fruchtbarer sind und, je mehr man sich dem Süden nähert, die Anwendung des Mistes weniger allgemein wird.

An diese Ursache reiht sich eine andere, nicht minder wichtige.

Zu gleicher Zeit, als ich annahm, dass thierische Substanzen und selbst salpetersaure Salze erst dann als Dünger wirken können, wenn sie im Boden eine Zersetzung erlitten haben, die die salpetersauren Salze in Ammoniaksalze umwandelt, habe ich auch die feste Ueberzeugung gewonnen, dass die Fruchtbarkeit des Bodens von einer Reaction abhängt, die die umgekehrte ist, welche die salpetersauren Salze in Ammoniaksalze verwandelt; diese Reaction wandelt die Ammoniaksalze in salpetersaure Salze um und die Umwandlung findet in den oberen Theilen eines Terrains von geeigneter chemischer Zusammensetzung und unter den Bedingungen von Feuchtigkeit und passender Temperatur statt.

Meiner Ansicht zufolge sind also zwei wohl unterschiedene Einwirkungen zu betrachten, die eine oberflächliche geschieht unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft und dient, das

fruchtbarmachende Element durch Salpeterbildung zu fixiren; die andere entsteht durch die Reaction, die das Salz in einer gewissen Tiefe durch die desoxydirende Kraft der faulen Gährung erleidet.

Cavendish zeigte, dass sich der Sauerstoff der Luft direct mit Stickstoff verbinden könne; wenn es ferner wahr ist, dass in tropischen Ländern die directe Bildung der Salpetersäure durch die so zahlreichen und kräftigen elektrischen Entladungen erklärt werden kann; so bin ich nicht weniger fest davon überzeugt, dass der grösste Theil der in jenen Gegenden entstandenen Salpetersäure das Resultat der Oxydation des Ammoniaks ist.

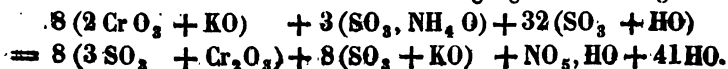
Im Jahre 1838 habe ich hinlänglich, bei Gelegenheit meiner Versuche über die Eigenschaften des Platinsehammes, bewiesen, dass in der Oxydation des Ammoniaks, welches von sich zersetzenden, stickstoffhaltigen, organischen Substanzen, die im Boden enthalten sind, herrührt und dem Boden wieder durch den Regen zugeführt wird, die einfachste und beweisende Erklärung der natürlichen Bildung der Salpetersäure liegt.

Diese Theorie der Salpeterbildung wurde bald allgemein von allen Chemikern angenommen, und wenn die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure noch irgend eines neuen Beweises bedarf, so werden selbst die Ungläubigsten durch das Folgende überzeugt werden.

Eben so, wie bei der Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak, benutzte ich nicht mehr die gegenseitige Einwirkung der Dämpfe und der Gase, sondern ich suchte mich den Bedingungen zu nähern, unter welchen die Umwandlungen in der Natur stattfinden. Ich suchte die Oxydation der Elemente des Ammoniaks durch Sauerstoff im *statu nascenti* zu bewerkstelligen.

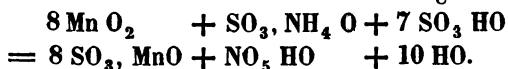
Umänderung des Ammoniaks in Salpetersäure.

A. Wenn man in einer Retorte ein Gemenge von zweifachchromsaurem Kali, concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak erwärmt, so wird das Ammoniak des schwefelsauren Ammoniaks in Salpetersäure verwandelt, die überdestillirt. Es entwickelt sich nur viel Sauerstoff, so lange nicht genug schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist. Der Vorgang dabei ist folgender:



B. Wenn man ein Gemenge von salpeter- oder chlorsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhitzt, so wird das Ammoniak gänzlich in salpetrigsaures Gas verwandelt.

C. Wenn man ein Gemenge von Mangansuperoxyd, schwacher Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak erhitzt, so destillirt Salpetersäure, und eben so, wie im ersteren Falle, findet keine merkliche Sauerstoffentwicklung statt, so lange noch Ammoniak umzuwandeln ist. Die Reaction ist folgende:



D. Lässt man in der Wärme concentrirte Schwefelsäure auf ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd oder Mennige mit Schwefelammonium einwirken, so entweicht Salpetersäure und es bildet sich schwefelsaures Bleioxyd.

E. Wenn man Schwefelsäure auf ein Gemenge von Baryumsuperoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak einwirken lässt, so entwickeln sich Sauerstoff und Dämpfe von Salpetersäure. Die Bildung der Salpetersäure bietet jedoch in diesem Falle keine besondere Schärfe dar, da der Baryt von aller Salpetersäure nur mit der grössten Schwierigkeit getrennt werden kann. Erhitzt man den Baryt bei einer sehr hohen Temperatur, um alle Elemente der Salpetersäure zu entfernen, so sintert er dergestalt, dass er bei Bereitung des Superoxydes keinen Sauerstoff mehr absorhirt.

Ich versuchte, Baryt von Salpetersäure zu befreien, indem ich darauf in der Wärme trocknes Wasserstoffgas einwirken liess; diese Reaction bewirkt aber die Bildung von Baryumoxydhydrat, welches sich nicht in Superoxyd verwandeln lässt.

Wasserstoffsuperoxyd würde ebenfalls keine besseren Resultate geben, da nach der gewöhnlichen Bereitungsart dieses Körpers er nothwendigerweise Salpetersäure enthält, die durch den Baryt zurückgehalten wird.

F. In den im Jahre 1838 veröffentlichten Versuchen über die Salpeterbildung gab ich an, dass, wenn man ein Gemenge von atmosphärischer Luft mit Ammoniakgas durch ein glühendes Porcellanrohr leitet, etwas Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd erzeugt wird. Es kann also die Oxydation des Ammoniaks schon

durch die blosse Einwirkung der Wärme und des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft erhalten werden, um so leichter wird daher die Oxydation vor sich gehen, wenn Ammoniak mit Körpern, die leicht ihren Sauerstoff abgeben, wie die Superoxyde, in Berührung kommt. Ich fand jedoch, dass dasjenige Oxyd, welches unter diesen Umständen am besten einen Theil seines Sauerstoffs abgibt, das Mangansuperoxyd, nur dann die Bildung von Salpetersäure bewirkt, wenn der Stickstoff schon mit einem andern Körper verbunden ist.

Bei genauerer Untersuchung über diese verschiedenen Reactionen fand ich, dass sich das Mangansuperoxyd vor Allem dazu eignet, den Sauerstoff der Atmosphäre auf das Ammoniak überzutragen. Denn, wenn man nach der ersten Reaction mit dem Superoxyde MnO_2 , welches durch die Verwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure-Oxydul MnO liefert, Luft in die Röhre leitet, in welcher der Versuch vorgenommen ward, so geht das erhaltene Oxydul schnell in Oxydoxydul Mn_3O_4 über, welches immer noch auf Ammoniak einwirken und Salpetersäure bilden kann. Dasselbe Manganoxyd kann also stets als Hülfsmittel zur Uebertragung des Sauerstoffes der Luft auf das Ammoniak dienen.

Vorstehende Untersuchungen vervollständigen also die vom Jahre 1838, die hinsichtlich der Theorie der Salpeterbildung nicht vollständig zu nennen war. Die meisten Chemiker zweifeln nicht mehr an der Oxydation des Ammoniaks, zahlreiche Beispiele von langsamer Verbrennung hatten schon darauf hingeleitet, diese Art und Weise der Salpetersäurebildung anzunehmen. Die Verwandlung des Holzes in Dammerde, des Alkohols in Essig, Chevreul's Untersuchung über die Gallussäure und das Hämatoxylin, Döbereiner's Untersuchung über die Pyrogallussäure gehören zu den Beispielen langsamer Verbrennung. Collard de Martigny zufolge verwandelt sich das Ammoniak in Berührung mit atmosphärischer Luft und Kalkhydrat direct in Salpetersäure. Alle diese Resultate konnten nicht überraschen, da Theodor von Saussure durch sehr interessante Versuche gezeigt hat, dass gewisse Körper, wie der Humus, die Dammerde, Korn, Baumwolle, Seide, Holzfaser, ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse des Wassers verschwinden machen.

Und ganz neuerdings erregte Dumas die Aufmerksamkeit der Chemiker durch die merkwürdige Umwandlung des Schwefelwasser-

stoffs in Schwefelsäure unter der Mitwirkung der Porosität leinener oder baumwollener Zeuge.

Wir wollen sehen, ob diese Thatsachen uns erklären können, worin der Unterschied in der Fruchtbarkeit der Erde eines Landes, in Vergleich zu einem andern, liegen könne.

Wenn die an der Oberfläche des Bodens stattfindende Salpeterbildung eine Bedingung ist, um die stickstoffhaltigen Substanzen zum Gedeihen der Vegetation zu fixiren, so ist es klar, dass, wo die Bedingungen zur Salpeterbildung günstig sind, auch die Bedingungen zur Fruchtbarkeit der Erde grösser sein müssen, und zwar in dem Grade, dass, wenn man allem Verluste an Stickstoff vorgebeugt, das ganze Ammoniak, welches uns die Atmosphäre liefert, zum Wachsthum der Pflanze verwendet werden kann. Uebrigens ist es bekannt, wie langsam die Salpeterbildung in den nördlichen Gegenden vor sich geht, während sich in den südlichen Gegenden der Salpeter äusserst schnell erzeugt. Man muss jedoch nicht ausschliesslich die Erscheinungen bei der Salpeterbildung der Temperatur zuschreiben, es würden dadurch die Bedingungen der Fruchtbarkeit zum Vortheile der warmen Himmelsstriche zu sehr generalisirt werden. Damit die Salpeterbildung vor sich gehe, müssen die abwechselnden Bedingungen von Feuchtigkeit und gewisse mineralische Substanzen gegeben sein; letztere liefern dann Basen, die fähig sind, sich mit Salpetersäure zu verbinden, und zwar in dem Maasse, als das Ammoniak in salpetersaures Ammoniak bis zur völligen Umwandlung übergeht.

Alle diese Bedingungen finden sich in den Salpeterplantagen Ceylons, Persiens, Indiens und China's und auch in einem Theile der südlichen Provinzen Spaniens in hohem Grade vereinigt. Diese Bedingungen finden sich ohne Zweifel auch auf den Kreidebänken der Touraine, des Saintonge und des Roche-Guyon im Oisedepartement. Wahrscheinlich lässt sich auch die Bildung von salpetersauren Natronschichten in Peru auf ähnliche Bedingungen zurückführen.

Gewisse Landstriche bieten nun ausschliesslich die Bedingungen zur Salpeterbildung und nicht diejenigen, welche die Vegetation begünstigen; auf diese Weise entstehen die natürlichen Salpetergruben; wenn aber in denselben, der Salpeterbildung so günstigen, Gegenden Porosität des Bodens, Abwesenheit zu gros-

ser Mengen mineralischer Substanzen, Feuchtigkeit und überhaupt alle Bedingungen zur Zersetzung der salpetersauren Salze in Ammoniak vorhanden sind, so ist die Vegetation thätig und wird gewissermaassen unterhalten, ohne dass man nöthig hätte, den Verlust an Stickstoff, welchen der Boden jährlich durch die Ernte erleidet, wieder auszugleichen.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die Gegenwart einer gewissen Menge von Kali, Natron oder Kalk als kohlen saure Salze zu einer der Hauptbedingungen zur Salpeterbildung gehöre. Ich zeigte, dass alle Kalksteine neuerer Formation Kali enthalten, dass jedoch verwitterter Feldspath die reichlichste Quelle dieses Alkali's zu sein scheint. Die Wirksamkeit der Anwendung von Kalk in den feuchten Ländern des Nordens beruht zum Theil darauf, dass der Kalk das Kali aus den Thonarten freimacht, und vielleicht auch, dass er die Salpeterbildung begünstigt.

Vergleicht man nun die Langsamkeit der Salpeterbildung in den nördlichen Gegenden mit der Schnelligkeit, mit welcher sich der Salpeter in den südlichen Himmelsstrichen bildet, so wird man leicht einsehen, welchen Aufwand an Ammoniak oder stickstoffhaltigem Dünger der Landwirth im Norden zu machen hat, um eine gute Ernte zu erzielen, und welche Verluste er durch die Langsamkeit, mit welcher sich das Ammoniak temporär als salpetersaures Salz fixirt, und durch die Leichtigkeit, mit der es sich verflüchtigt, zu erleiden hat. Es scheint fast, als hätte die Vorsehung den Landwirth, der unter der brennenden Sonne einer südlichen Gegend zu arbeiten gezwungen ist, unterstützen und ihm einen Theil seiner Arbeit abnehmen wollen.

Ich will diese schon an sich so langen Betrachtungen nicht noch weiter ausdehnen und glaube hinlänglich gezeigt zu haben, auf welche Weise die salpetersauren Salze der Vegetation förderlich sind und welche innige Beziehung zwischen der Salpeterbildung und der Fruchtbarmachung des Bodens besteht, was der wesentlichste Gegenstand dieser Abhandlung war.

Ich musste diesem Gegenstande um so mehr meine ganze Aufmerksamkeit zuwenden, als ich seit mehreren Jahren von dem Nutzen überzeugt war, den der Landbau von den salpetersauren Salzen und vorzugsweise von dem Chilialpeter ziehen könnte, und in Folge dessen um Befreiung aller Abgaben für die sal-

petersauren Salze bei ihrer Einfuhr nach Frankreich nachsuchte und vom Gouvernement mein Gesuch bewilligt ward.

Ich hoffe, dass man den Resultaten meiner Versuche, die ich zur Stütze meiner Theorien anstellte, einige Aufmerksamkeit schenken wird; man wird einsehen, dass die Leichtigkeit, mit welcher ich Ammoniak in Salpetersäure umwandelte, Europa eines Tages völlig unabhängig von Meeresverbindung in Bezug auf seine Salpeterzufuhr stellen wird, und dass, wenn Krieg uns in den Fall einer Continentalblockade stellen sollte, wir zur Herstellung der Kriegsmunition Indien und Peru füglich entbehren können, denn es wird in Frankreich nie an thierischen Stoffen und Mangan-superoxyd fehlen. Unter anderen Umständen und durch umgekehrte Reaction haben wir in den salpetersauren Salzen Peru's und Indiens eine reichliche Quelle von Ammoniak, wenn wir den Wasserstoff und vorzüglich den Schwefelwasserstoff benutzen wollen, der bei so manchen industriellen Operationen verloren geht und der so äusserst nachtheilig auf die Gesundheit einwirkt.

XLVII.

Analyse des Kalbs- und Schafharnes.

Von

H. Braconnot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 238.*)

Ein Landwirth, der wohl gründlich die Resultate des Landbaues kannte, aber nicht das Mindeste von den inneren Vorgängen verstand, deren sich die Natur zur Erlangung jener Resultate bedient, sprach eines Tages in einer Agriculturgesellschaft über den Nutzen des Kochsalzes und wie sehr zuträglich dasselbe den jungen Thieren sei, denn, setzte er hinzu, die Milch im natürlichen Zustande enthält Kochsalz. Ich entgegnete ihm darauf, dass die Milch keine andere Chlorverbindung als Chlorkalium enthielte, welches in Folge seines angenehm salzigen und ein wenig bitterlichen Geschmacks sich besser zum Reizmittel eigne

eben so im Fleische der Thiere könnte kein Kochsalz sein, welches durch den Urin der Herbivoren zum Theil abgeschieden wird.

Der Baron Daurier beschäftigt sich jedoch in diesem Augenblicke mit höchst sorgfältigen, ich möchte fast sagen, überflüssigen Untersuchungen, die zum Zwecke haben, festzustellen, ob das Chlornatrium, mit dem Futter der Herbivoren vermischt, die Fettbildung begünstige. Er veranlasste mich, die Menge des Salzes zu bestimmen, die in dem Urine eines acht Tage alten Kalbes von einer Kuh, die niemals Salz erhielt, enthalten sein könnte. Dieser Urin schien mir ausserordentlich von dem Kuhharn abzuweichen, ich nahm deshalb einige Versuche vor, um seine wahre Beschaffenheit kennen zu lernen. Er war frisch des Morgens gelassen, fast farblos und vollkommen klar wie reines Wasser, ohne Geschmack und ohne Geruch, selbst als er zum Abdampfen der Wärme ausgesetzt wurde, und röthete Lakmuspapier. Mit Säuren gemischt, zeigte sich keine auffallende Veränderung, während Kuhharn, dessen alkalische Eigenschaft entschieden ist, mit Säuren lebhaft aufbraust und Hippursäure fallen lässt, die in dem Kalbsharn durchaus nicht vorkommt. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen reichlichen käsigen Niederschlag von Chlorsilber. Chlorcalcium, oxalsaures Ammoniak und Kalilösung geben, ausser nach Verlauf von 24 Stunden einen leichten Niederschlag, keine Trübung.

Doppelt-kohlensaures Kali bewirkt keine Veränderung, einfach- und doppelt-kohlensaures Ammoniak aber geben nach einiger Zeit geringe Niederschläge, die unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinen. Kalkwasser trübt den Harn kaum, es erscheint ein unbedeutender flockiger Niederschlag, der auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure sogleich wieder verschwindet. Galläpfelaufguss bewirkt in dem frischen Harn einen weissen, zertheilten Niederschlag, der, wenn er sich gesetzt hat, ziemlich reichlich erscheint, in Alkohol löslich ist und die Eigenthümlichkeit hat, beim Erwärmen zu verschwinden, und wieder zu erscheinen, sobald die Flüssigkeit erkaltet. Der Kalbsurin ist frisch geruchlos, 24 Stunden lang aber einer mässigen Wärme ausgesetzt, verbreitet er einen ausserordentlich hervortretenden Stallgeruch, trübt sich und setzt eine animalische Substanz in weissen Flocken ab. In diesem Zustande ist der Harn ohne alle Reaction auf Reagenzpapiere und wird nur schwach durch Galläpfelaufguss ge-

trübt; späterhin verschwindet der Stallgeruch und macht einem fauligen, moschusähnlichen Platz; in diesem Zustande bläut der Harn geröthetes Lakmuspapier. Wird der Rückstand, welchen man durch's Abdampfen des Kalbsurins erhält, in einem silbernen Tiegel geglüht, so scheint letzterer nicht anzulaufen, ein Beweis, dass in der thierischen Substanz kein Schwefel enthalten ist, der wahrscheinlich durch die Thätigkeit der Nieren in Schwefelsäure umgewandelt wurde. Es bleibt eine Kohle zurück, die, mit Wasser ausgezogen, eine Auflösung von deutlich salzigem, ein wenig bitterem, doch keineswegs alkalischem Geschmacke giebt, obgleich sie geröthetes Lakmuspapier bläut. Wenn sie abgedampft wird, so setzen sich cubische Krystalle ab, die mit einer kleinen Menge eines anderen Salzes, in Prismen krystallisirt, gemengt sind. Werden diese Krystalle in wenig Wasser gelöst, so wird in der Auflösung durch Chlorbaryum ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, durch Chlorplatin ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid erzeugt. Werden diese Niederschläge mit verdünntem Alkohol zusammengerührt und filtrirt, so lässt sich in dem Filtrat nur auf eine unsichere Weise Chlornatrium nachweisen. Ausserdem enthält der Salzurückstand noch etwas phosphorsaures Kali, denn Kalkwasser bewirkt in der Lösung einen flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk.

500 Grm. Kalbsharn, durch Abdampfen auf das Zwanzigstel ihres Volumens reducirt, liessen beim Erkalten Krystalle in feinen, weissen Nadeln von perlmutterartigem Ansehen absetzen; sie wurden von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet, ihr Gewicht betrug 0,09 Grm. Anfänglich glaubte ich, diese Krystalle beständen aus Hippursäure, doch sah ich bald meinen Irrthum ein, denn als ich sie in einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre erhitzte, nahmen sie eine grauliche Farbe an und gaben nur Ammoniak, nicht aber Benzoësäure. Brachte man die Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, so verschwanden sie, ohne Rückstand zu lassen. Vor dem Löthrohre schmolzen sie zu einer undurchsichtigen, weissen, emailartigen Perle. Mit verdünnter Essigsäure behandelt, lösten sie sich fast gänzlich bis auf einen geringen Rückstand, welcher, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, eine gelbe Lösung gab, in welcher Kaliumeisencyanür einen Niederschlag von Berlinerblau hervorbrachte und oxalsaures Ammoniak Spuren von oxalsaurem Kalk niederschlug.

Ausserdem nahmen diese perlmutterartigen Krystalle, mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd behandelt, vor dem Löthrohre eine dunkelröthliche Färbung an, woraus folgt, dass sie nur aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestanden, mit Spuren von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Eisen. Anfangs glaubte ich, letzteres könnte von dem Gefässe herrühren, in welchem der Harn aufgefangen worden war, doch überzeugte ich mich, dass dazu eine völlig reine Glasschale angewendet worden war. Uebrigens erscheint das Vorkommen des Eisens im Kalbsharne keineswegs überraschend, wenn man sich erinnert, dass schon Pfaff und Schwartz in der Kuhmilch phosphorsaures Eisen fanden. Folglich kommen phosphorsaure Ammoniak-Talkerde und phosphorsaures Eisen, die bis jetzt nicht in dem Harne der ausgewachsenen Herbivoren angetroffen wurden, in dem Kalbsharne vor. Nachdem der Urin von den Salzen getrennt worden war, wurde er bis zum Erscheinen des Salzhäutchens abgedampft; beim Erkalten schieden sich Krystalle von Chlorkalium, gemengt mit schwefelsaurem Kali, aus. Das Ganze, bei gelinder Wärme eingetrocknet, gab einen gelblichen Rückstand, 3,01 Grm. wiegend. Gegen Reagenzpapiere verhielt es sich neutral und zog Feuchtigkeit aus der Luft. Dieser Rückstand wurde durch Behandeln mit warmem Alkohol zum Theil aufgelöst. Die Flüssigkeit, abgedampft, bestand nach dem Erkalten zu einer gelblichen, krystallisirten Masse, aus Harnstoff bestehend, mit einer ziemlich bedeutenden Menge einer animalischen Substanz verbunden; zuerst hielt ich letztere dem Kalbsharne für eigenthümlich, doch scheint sie ein beständiger Begleiter des Harnes aller Säugethiere zu sein.

Umsonst versuchte ich es, diese noch so wenig bekannte Substanz für sich darzustellen; Alles, was ich erkennen konnte, war, dass einer ihrer wesentlichsten Charaktere ist, mit Galläpfelaufguss einen weissen, zertheilten, reichlichen Niederschlag zu erzeugen, der, wenn er einer mässigen Hitze ausgesetzt wird, augenblicklich verschwindet und beim Erkalten sogleich wieder erscheint. Dieser weisse Niederschlag ist in Alkohol löslich; für sich hingestellt, wird er etwas pechähnlich; beim Trocknen wird er durchsichtig wie der Niederschlag, der durch Fällen der Gallerte mit Tannin entsteht; mit Wasser befeuchtet, wird er wieder undurchsichtig und weiss, wie er es ursprünglich war, und lässt sich in der Wärme wieder auflösen, worauf er sich beim Erkal-

ten abermals abscheidet. Diese thierische Substanz, so wie sie hier mit Harnstoff gemengt ist, scheint nicht geeignet, mit Thonerde und Eisenoxyd eine Verbindung einzugehen; denn wenn man dazu die schwefelsauren Salze dieser Basen bringt und die Basen durch Ammoniak abscheidet, so wird die filtrirte und von dem Ueberschusse des Alkali's befreite Flüssigkeit mit Galläpfelaufguss wie zuvor einen Niederschlag geben. Besonders der menschliche Harn giebt mit Galläpfelauszug bei niederer Temperatur nach einiger Zeit einen reichlichen, weissen, zertheilten Niederschlag, dessen Eigenschaften genau dieselben wie die so eben beschriebenen sind. So lange, bis diese dem Harne eigenthümliche Substanz nicht näher untersucht ist, werde ich sie mit dem Namen *thierische Harnsubstanz (matière animale urineuse)* bezeichnen.

Es ist wohl leicht begreiflich, dass ich nicht genau ihre Quantität in dem Kalbsharne bestimmen konnte, eben so wenig wie die des mit ihr verbundenen Harnstoffes. Zwar hat Bousingault, um das Gewicht des letztern in dem Harne der Herbivoren zu erhalten, den Vorschlag gemacht, den Stickstoffgehalt des Harns zu bestimmen, aber dieser geistreiche Chemiker hat die thierische Harnsubstanz nicht beachtet, obwohl sich dieselbe darin in merklicher Menge befindet. Wurde der Rückstand des abgedampften Kalbsharnes durch Alkohol von dem Harnstoffe und der thierischen Harnsubstanz befreit, so blieb doch von letzterer etwas zurück, welches der Einwirkung des Alkohols widerstand, was vielleicht eine Folge der sie begleitenden Salze war, mit welchen sie eine Art von Verbindung eingeht, wenn man nicht eine andere, in Alkohol unlösliche thierische Substanz annehmen will. Sie wird jedoch ebenfalls durch Galläpfelaufguss gefällt und der in Alkohol lösliche Niederschlag löste sich bei Anwendung der geringsten Wärme auf und schied sich beim Erkalten wieder ab. Unabhängig von der thierischen Harnsubstanz und dem Harnstoffe findet sich in dem alkoholischen Extracte des Kalbsharnes in geringer Menge auch eine organische Säure, denn wenn man das Extract in einem Platintiegel verbrennt, so bleibt eine alkalische Kohle zurück, die geröthetes Lakmuspapier bläut und kohlen-saures Kali enthält.

Um die Quantität des im Kalbsharne enthaltenen Chlorkaliums zu bestimmen, wurden 50 Grm. Harn mit Salpetersäure gemischt; salpetersaures Silberoxyd gab 0,31 Grm. Chlorsilber oder auf

1000 Theile Harn 6,2 Grm., entsprechend 3,22 Grm. Chlorkalium.

Die Kuhmilch enthält übrigens auch Chlorkalium und zwar nach Berzelius in dem Verhältnisse von 1,7 Grm. auf 1000 Theile, nach Pfaff und Schwartz nur 1,35 Grm.

100 Grm. Kalbsharn gaben 0,06 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,44 Grm. schwefelsaures Kali auf das Litre.

In 1000 Theilen des Harnes eines von der Muttermilch genährten Kalbes sind enthalten:

	Grammen.
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	0,18
Chlorkalium	3,22
schwefelsaures Kali	0,44
thierische Harnsubstanz } Harnstoff	2,36
phosphorsaures Eisen	
phosphorsaurer Kalk	} Spuren
phosphorsaures Kali	
verbrennliche Säure, an Kali gebunden	
Kieselerde	
Schleim	}
Chlornatrium (?)	
Wasser	993,80
	<hr/> 1000,00.

1000 Theile Kuhharn enthalten nach Boussingault *):

	Grammen.
Harnstoff	18,48
hippursaures Kali	16,51
doppelt-kohlensaures Kali	16,12
milchsaures Kali	17,16
kohlensaure Talkerde	4,74
kohlensauren Kalk	0,55
schwefelsaures Kali	3,66
Chlorkalium	1,52
Kieselerde	Spuren
Phosphorsäure	0,00
Wasser und unbestimmte Substanzen	921,32
	<hr/> 1000,00.

Man sieht, dass der Kalbsharn in seiner Zusammensetzung beträchtlich von dem Kuhharn abweicht. Ohne Zweifel werden sich ähnliche Unterschiede finden lassen, wenn man den Harn junger Thiere mit dem Harn ausgewachsener vergleicht.

Der Schafharn.

Als ich erkannt hatte, dass das Chlorkalium ein wesentlicher Bestandtheil des Kalbsharnes sei, konnte ich annehmen, dass es

*) *Annal. de Chim. et de Phys.* XV, 106.

auch in dem Harn der ausgewachsenen Herbivoren vorkomme. Und den Untersuchungen von Rouelle, Fourcroy, Vauquelin und Chevreul zufolge ist diess auch in der That der Fall, Boussingault jedoch nimmt darin nur Chlornatrium an *). Ich war bemüht, das letztere in dem Schafharn nachzuweisen, und unterwarf ihn der folgenden Untersuchung: Geröthetes Lakmuspapier wurde durch ihn gebläuet, besonders wenn er durch Abdampfen concentrirt worden war. Er war von bernsteingelber Farbe und ohne Geruch; giesst man aber eine Säure hinzu, so verbreitet er einen Kothgeruch, braust auf und setzt Hippursäure ab. Galläpfelaufguss bewirkt einen weissen, zertheilten Niederschlag, dem ähnlich, der durch dasselbe Reagens in dem menschlichen oder Kalbsharne erzeugt wird. Salpetersaures Silberoxyd und Chlorbaryum bilden Niederschläge. Oxalsäures Ammoniak trübt die Flüssigkeit. Auch durch Chlorcalcium wird der Harn getrübt; allmählig bildet der Niederschlag einen Absatz von krystallinischem Aussehen, der durch Gruppen von rhomboëdrischen Krystallen von kohlen-saurem Kalk gebildet scheint, die keinen phosphorsauren Kalk enthalten.

50 Grm. Schafharn, mit Salpetersäure angesäuert, gaben mit Chlorbaryum einen Niederschlag, der Hippursäure und Eisenoxyd enthielt. Wurde er der Rothglühhitze ausgesetzt, so nahm er eine blassgelbe Ockerfarbe an. Er wog in diesem Zustande 0,25 Grm., die 0,187 schwefelsaurem Kali entsprechen. Mein Zweck ging hauptsächlich darauf hinaus, die Menge der in dem Urin enthaltenen Chloralkalien zu bestimmen; 50 Grm. des Harns wurden deshalb abgedampft und der Rückstand in einem Platintiegel geglüht. Die Kohle wurde ausgewaschen, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd

*) Die Methode, die ich bei der Untersuchung der Asche des Urins anwendete, bestand darin, die Basen und die Säuren besonders zu bestimmen. Die in dem Resultate erwähnten Salze waren durch Berechnung gefunden. Meine Analysen läugnen durchaus nicht die Abwesenheit einer Spur von Chlorkalium, das Vorhandensein von Chlornatrium ist aber keineswegs zweifelhaft. Durch Ausziehen der Salzlösungen erhielt ich bei verschiedenen Versuchen Krystalle von Kochsalz. Noch erwähne ich, dass zu der Zeit, als ich meine Analysen ausführte, unser Vieh jeden Tag eine ziemlich starke Portion Chlornatrium erhielt.

gefällt. Der getrocknete Niederschlag betrug 0,59 Grm. Chlorsilber, was 0,31 Grm. Chlorkalium entspricht.

Die in Wasser löslichen Salze, die durch Glühen der abgedampften 50 Grm. Schafharn erhalten worden waren, wogen 0,81 Grm.; sie bestanden aus Chlorkalium, kohlen-saurem und schwefelsaurem Kali. Dieser Salzrückstand brauste, mit Essigsäure übergossen, lebhaft auf; das getrocknete Gemenge wurde mit Alkohol behandelt, welcher das essigsäure Kali löste; dieses, bis zum Rothglühen erhitzt, hinterliess 0,3 Grm. kohlen-saures Kali. Ich bemühte mich, Chlornatrium in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande aufzufinden, es war mir aber unmöglich, auch nur eine Spur dieses Salzes nachzuweisen.

Eben so suchte ich die Gewichtsmenge der Salze des Harnes zu bestimmen, der von einem Vieh herrührte, welches täglich 15 Grm. Chlornatrium erhielt. 50 Grm. dieses Urins, der nach acht Tagen gesammelt und, wie oben angegeben, behandelt worden war, gaben mir einen Salzrückstand, der nach dem Glühen 1,96 Grm. wog, während 50 Grm. Harn im normalen Zustande 0,81 Grm. lieferten. Diese 1,96 Grm. bestanden aus 0,30 Grm. kohlen-saurem Kali, 0,32 Grm. Chlorkalium, 0,187 Grm. schwefelsaurem Kali und 1,163 Grm. Chlornatrium, woraus folgt, dass der Harn eines Schafes, welches Kochsalz erhielt, auf das Litre 23,26 Grm. dieser Substanz enthält.

100 Grm. Schafharn im normalen Zustande, durch Abdampfen concentrirt, gaben einen weissgelblichen, sehr zertheilten Bodensatz, der nach starkem Trocknen 0,14 Grm. wog. Dieser Niederschlag ist in verdünnter Schwefelsäure unter lebhaftem Aufbrausen gänzlich löslich. Löst man ihn in Salzsäure und setzt ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure hinzu, so fallen Spuren von schwefelsaurem Kalk. Wird die Flüssigkeit zur Trockene abgedampft, so bleibt ein Talkerdesalz zurück, das mit Kaliumeisen-cyanür einen blauen Niederschlag von Berlinerblau erzeugt, woraus zu folgen scheint, dass das Eisen einen wesentlichen Bestandtheil des Harns der Herbivoren und vielleicht auch des Harns anderer Thiere ausmacht.

In einem Litre Schaffharn fand ich:

	Grammen.	
Chlorkalium	6,13	
schwefelsaures Kali	3,74	
kohlensaure Talkerde	1,40	
Harnstoff		} eine unbestimmte Menge.
thierische Harnsubstanz		
hippursaures Kali		
zweifach-kohlensaures Kali		
kohlensauren Kalk		
Schleim		
Eisenoxyd		

XLVIII.

Ueber das Pektin.

Von

E. Soubeiran.

(*Journal de Pharmacte XI, 417.*)

Bekanntlich wurde das Pektin von Braconnot entdeckt, der auch eine ausführliche Untersuchung dieses Körpers lieferte. Frémy nahm 1840 diese Untersuchung wieder auf.

Nach Frémy ist das Pektin keineswegs in seinem Verhalten sich gleich; frisch gefällt, geht es mit dem essigsauern Bleioxyd keine unlöslichen Verbindungen ein; wird aber seine Auflösung einige Tage lang aufbewahrt, so erhält es die Eigenschaft, letzteres Salz zu fällen. Seine anfänglich schwache Sättigungscapazität nimmt mehr und mehr zu und wird erst constant, wenn man das Pektin längere Zeit hindurch sieden liess; dann verbindet es sich mit 15 bis 25 p. C. Bleioxyd.

Frémy beobachtete ferner, dass die Quantität Pektin, die in irgend einer Frucht enthalten ist, durch Kochen zunimmt; er sucht diess eigenthümliche Verhalten in der Eigenschaft der Säuren, einen Theil der Fruchtzellen selbst in Pektin zu verwandeln. Das Pektin findet sich noch nicht in den grünen Früchten; wenn aber, nach Frémy, die aufgeschwollenen und weichen Zellen zerreißen und der Saft austritt, so wirkt er auf die äussere Zellensubstanz und bedingt so ihre Umänderung in Pektin und

süsse Materie. Frémy glaubt, dass diese umänderungsfähige Zelle wohl eine Verbindung des Pektins mit Kalk sein könne.

Ich gehe nun zu meinen eigenen Beobachtungen über. Vor ungefähr 6 Monaten legte ich die hauptsächlichsten Resultate meiner Untersuchung in der dritten Ausgabe meines „*Traité de pharmacie*“ nieder. Da sich aber dieses Buch nur in den Händen weniger Chemiker befindet, halte ich es nicht für überflüssig, diese Untersuchung zu beschreiben und die Schlüsse anzuführen, die ich daraus zog. Die Erfahrungen, die ich bei der Extraction von sauren Säften im Grossen gemacht hatte, erweckte in mir Zweifel in alle Angaben, die bis heut zu Tage über diesen Gegenstand bekannt waren. Es war dieses der erste Anlass zu der Untersuchung, die ich im Folgenden beschreiben will.

Untersuchung der Quitten.

Nicht völlig reife Quitten wurden geschält und auf einem Reibeisen in Brei verwandelt, so dass das Kerngebäude der Frucht nicht angegriffen wurde. Der filtrirte Saft wurde bis zum Sieden erhitzt, abermals durchgeseiht und nach dem Abkühlen mit einer grossen Menge Alkohol gemischt; ich erhielt auf diese Weise nur eine äusserst geringe Menge des gallertartigen Stoffes. Die zurückbleibenden Trester, die mir den Saft gegeben hatten, wurden einige Minuten lang mit Wasser gekocht. Die Flüssigkeit war noch schwach sauer und gab mir mehr Gallerte als die ursprüngliche Flüssigkeit. Die Wärme hatte also die Auflösung des gallertartigen Stoffes befördert. Die Quantität des letztern wurde noch beträchtlicher, als ich die Trester der vorhergehenden Operation, die durch wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser aller löslichen Stoffe beraubt waren, einer neuen Kochung mit Wasser unterwarf, das mit Salzsäure angesäuert worden war.

Vollkommen reife Quitten gaben selbst durch directe Fällung ihres kalt erhaltenen Saftes nur eine sehr geringe Menge Pektin; es ist übrigens bekannt, dass man weit mehr Pektin erhält, wenn man die Früchte mit Wasser sieden lässt; man befolgt deshalb dieses Verfahren auch zur Darstellung der Quittengelée.

Eine wässerige Abkochung reifer Quitten wurde filtrirt und mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wurde ausgepresst und mit Alkohol gewaschen, um jede Spur von Säure zu entfernen. Durch kaltes destillirtes Wasser wurde er alsdann in eine klare

Auflösung von Pektin und in eine in Wasser unlösliche Substanz getrennt. Letztere hatte folgende Eigenschaften: Sie war geschmack- und geruchlos, löste sich nicht in kaltem Wasser, sondern quoll darin auf. Wasser, mit welchem man sie hatte sieden lassen, gab beim Vermischen mit Alkohol einen unbedeutenden gallertartigen Niederschlag. Liess man sie mit Wasser sieden, das durch Citronensäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war, so löste sie sich fast vollständig, und wenn man das Sieden längere Zeit hindurch fortsetzte, so wurde die Gallerte, die Alkohol daraus abschied, gänzlich in Wasser löslich.

Wenn man auf die unlösliche, gallertartige Substanz Ammoniak einwirken lässt, so schwillt sie allmählig an und löst sich endlich auf; die Auflösung, mit einer Säure gesättigt, giebt eine Gallerte von Pektinsäure. Mit Kali oder Natron geht diese Umwandlung noch schneller vor sich.

Ein Versuch wurde folgendergestalt angestellt: Reife Quitten wurden gerieben und mit destillirtem Wasser gewaschen; der Rückstand, mit destillirtem Wasser zum Sieden erhitzt und mit Alkohol gefällt, gab eine so geringe Menge gallertartigen Stoff, dass ich auf eine weitere Untersuchung verzichten musste. Darauf liess man denselben Rückstand mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser sieden und dieses Mal gab Alkohol eine reichliche Menge gallertartigen Stoff, welcher, nachdem die Säure durch wiederholtes Waschen mit Alkohol entfernt worden war, sich als fast völlig löslich in kaltem Wasser erwies; beim Trocknen und nochmaligen Behandeln mit Wasser liess es eine ziemliche Menge unlösliches Pektin zurück; eben so, wenn man die Auflösung des frisch gereinigten Pektins abdampfte, schieden sich Häutchen aus, die sich in Wasser nicht lösten.

Vorstehende Untersuchung führte zu folgenden Schlüssen:

- 1) Der Quittensaft, selbst in den reifen Früchten, enthält nur eine sehr geringe Menge Pektin;
- 2) wenn man Quitten mit Wasser sieden lässt, oder wenn man nach Abscheidung des Quittensaftes das Mark mit angesäuertem Wasser siedet, so löst sich eine grosse Menge des gallertartigen Stoffes auf, der indess nicht gänzlich aus löslichem Pektin besteht; behandelt man letztern mit kaltem Wasser, so bleibt ein unlöslicher Rückstand, welcher durch Sieden mit schwachen Säuren in lösliches Pektin umgeändert wird.

Das unlösliche Pektin existirt in den natürlich vorkommenden sauren Säften oder in den Flüssigkeiten, die man durch Sieden der Früchte mit angesäuertem Wasser erhielt, in aufgelöstem Zustande; aber sowie es gefällt und durch wiederholtes Waschen von aller Säure befreit wurde, ist es in die ihm eigene Unlöslichkeit zurückgeführt. Es wird auch von löslichem Pektin aufgelöst, aber nur dann, wenn es aus einem sauren Saft frisch gefällt wurde und noch nicht den Grad von Cohäsion angenommen hat, den es durch Austrocknen erreicht.

Unlösliches Pektin lässt sich durch Behandeln mit siedendem Wasser nur schwierig und unvollkommen in lösliches Pektin umwandeln, es ist in schwachen Säuren leicht löslich, kann aber nur durch lange fortgesetztes Sieden vollständig in lösliches Pektin umgewandelt werden.

Die Versuche, die ich mit Aepfeln anstellte, bestätigen diese Resultate und fügen den schon erhaltenen neue hinzu.

Versuche mit Aepfeln.

Vollkommen reife Reinetten wurden auf einem Reibeisen zerrieben und ausgepresst; der filtrirte Saft wurde mit Alkohol gefällt, wodurch ein gallertartiger Niederschlag von Pektin entstand; nach dem Trocknen dieses Pektins und nochmaligem Behandeln mit Wasser löste es sich darin nur zum Theil.

Die Aepfeltrestern wurden mit destillirtem Wasser gewaschen, darauf liess man sie 2 Minuten lang in Wasser sieden, das durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war. Beim Vermischen der Flüssigkeit mit Alkohol entstand ein Niederschlag, der wie der vorige in Wasser nicht vollständig löslich war; wurde der Rückstand einem abermaligen Sieden in mit Salzsäure angesäuertem Wasser 10 Minuten lang unterworfen und mit Alkohol gefällt, so schlug sich Pektin nieder, das dieses Mal in Wasser völlig löslich war.

Es ist aus diesem zu ersehen, dass alle Resultate, die ich mit den Aepfeln erhielt, ganz mit den bei den Quitten erhaltenen übereinstimmen.

Letzten 14. März nahm ich einen ähnlichen Versuch mit sehr reifen Reinetten vor; diese Aepfel wurden zerrieben und ausgepresst und aus dem Saft mit Alkohol das Pektin gefällt; letzteres war in Wasser nicht gänzlich löslich, es löste sich aber

und wandelte sich in lösliches Pektin durch Sieden mit Wasser um, das ich durch Citronen- oder Chlorwasserstoffsäure angesäuert hatte. Nachdem eine erwärmte Säure auf das unvollkommene Pektin eingewirkt hat, scheidet sich in der Form von Flocken eine braune Substanz ab, die, auf Kohlen verbrannt, einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch verbreitet und in ihren Eigenschaften dem Albumin gleicht. Die Aepfeltrestern wurden mehrmals mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen und darauf 10 Minuten lang mit destillirtem Wasser gekocht; die Flüssigkeit war nicht sauer und enthielt kein Pektin aufgelöst.

Dieselben Trestern, die mit Wasser vollständig ausgezogen waren, blieben 48 Stunden lang in kaltem, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser; in diesem Falle fällte Alkohol in Wasser lösliches Pektin. Dieser Versuch bestätigt den schon festgestellten Unterschied zwischen den beiden Zuständen des Pektins: in dem einen löst es sich mit Leichtigkeit, während es in dem andern sich unauflöslich erweist. Der Uebergang aus dem ersten in den zweiten geschieht unter dem Einflusse säurehaltigen Wassers.

Versuch mit Johannisbeeren.

Völlig reife Johannisbeeren wurden in Leinwand gewickelt und mit einer Presse allmählig zerquetscht. Der ablaufende Saft war vollkommen klar. Er wurde erwärmt, um das Albumin zu coaguliren, durchgeseiht und darauf mit Alkohol gefällt. Das ausgeschiedene Pektin, als es mit Wasser behandelt wurde, theilte sich in einen löslichen Theil und dieser war der beträchtlichste, und in eine kleine Quantität einer Substanz, die fast gänzlich aus unlöslichem Pektin bestand.

Wenn man den Rückstand der Johannisbeeren mit destillirtem Wasser wäscht und sie darauf mit Wasser sieden lässt, das man durch Citronensäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, so erhält man eine Flüssigkeit, die, nachdem sie filtrirt worden ist, mit Alkohol einen reichlichen Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag, einer nochmaligen Behandlung mit Wasser unterworfen, theilt sich in lösliches und in unlösliches Pektin. Letzteres war beim Sieden in säurehaltigem Wasser löslich und verwandelte sich durch Alkalien in pektische Säure.

Eben so wie die Quitten und Aepfel liefern auch die Johannisbeeren das Pektin in zwei verschiedenen Zuständen, nur mit dem Unterschiede, dass in den Johannisbeeren die Menge des aufgelösten Pektins beträchtlicher ist.

Ich fasse die wichtigsten Thatsachen in Folgendem zusammen:

Der Saft aus noch nicht reifen Früchten enthält kein aufgelöstes Pektin, es lässt sich in dieser Zeit das Pektin aus dem Fleische der Früchte durch blosses Sieden mit säurehaltigem Wasser ausziehen.

Der Saft reifer Früchte enthält Pektin und auch das Mark hält eine beträchtliche Menge desselben zurück; ein Theil kann schon durch die Einwirkung säurehaltigen Wassers in der Kälte entzogen werden, der andere aber erst durch Sieden mit angesäuertem Wasser.

Es lassen sich aus diesen Beobachtungen folgende Schlüsse ziehen:

dass entweder ein Theil des Pektins nicht entwickelt und unlöslich in der Frucht ist, oder dass dieses Pektin in Verbindungen steht, die erst durch die Säure zerstört werden.

1) Das Pektin kommt in den Früchten in verschiedenen Cohäsionszuständen vor, das Zellengewebe ist der Anfangspunct von Zuständen, welche mit dem löslichen Pektin enden. Der Uebergang von dem einen in den andern geschieht durch die allmähliche und langsame Umwandlung während des Actes des Reifens oder findet unvollständig durch einfaches Sieden mit Wasser statt, vollständig durch Hinzutreten saurer Flüssigkeiten. Das lösliche Pektin verhält sich demnach zum Gewebe wie die thierische Gallerte zu dem Zellengewebe.

2) Der zweiten Hypothese zufolge ist das in dem Gewebe befindliche Pektin mit den Kalksalzen verbunden, die es seiner Auflöslichkeit berauben; die Säuren wirken demnach so, dass sie diese Verbindung zerstören und das Pektin frei machen. Das war auch im Jahre 1840 Frémy's Meinung; allein dadurch wird keineswegs erklärt, warum die Säuren, die in den unreifen Früchten vorkommen, das Pektin durch blosser, kalte Berührung mit den Geweben nicht auflösen, warum das Sieden mit Wasser allein die Auflösung bewirkt, und hauptsächlich warum es der Dazwischenkunft saurer Flüssigkeiten in der Wärme bedarf, um die

Auflösung vollständig zu machen. Noch habe ich hinzuzufügen, dass es mir ungeachtet aller Versuche nicht gelang, jene Verbindung des Pektins mit den Kalksalzen darzustellen.

Die Oxalsäure, die so kräftig auf Kalksalze einwirkt, kann in der Kälte unlösliches Pektin nicht in lösliches verwandeln; wendet man dabei Wärme an, so bedarf es einer ziemlich langen Zeit zu einer vollständigen Umänderung. Diese Umstände sind jedenfalls dem Abscheiden des Kalkes günstig, doch braucht die vegetabilische Materie einer langen Zeit zu ihrer Umwandlung.

Diese Darstellungsart des Pektins durch die Kleesäure bietet einen merkwürdigen Umstand dar. Die filtrirte saure Auflösung wird nicht mehr durch Oxalsäure gefällt; nachdem man aber durch Alkohol gefällt hat, giebt das so erhaltene Pektin eine Auflösung, in welcher Oxalsäure von Neuem oxalsauren Kalk fällt, und erst nachdem man das Pektin auf ähnliche Weise mehrmals behandelt hat, kann es völlig frei von Kalk dargestellt werden. Dieses oxalsaure Pektin unterscheidet sich durch seine physikalischen Eigenschaften von dem löslichen Pektin, das noch Kalk enthält. Während letzteres durch Fällen mit Alkohol eine feste, zusammenhängende Gallerte liefert, zieht sich das oxalsaure Pektin, wenn man es auf Leinwand zum Abtröpfeln bringt, zu einer wenig zusammenhängenden Gallerte zusammen, die viel mehr Schleim als Gallerte zu sein scheint. Die Salze scheinen in der That wesentlich nothwendig zur Bildung des gewöhnlichen Pektins zu sein und ich schreibe ihnen die Ursache des Unterschiedes zu, den ich so eben beschrieb.

Schliesslich erwähne ich noch eines Versuches, der uns das Gewebe in seiner grössten Reinheit zeigt, in welchem es der auflösenden Einwirkung der Säure widersteht, durch Alkalien aber schnell verändert wird. Ich rieb Reinetten, wusch das Mark mit destillirtem Wasser, liess es darauf mit salzsäurehaltigem Wasser sieden; der Rückstand wurde abermals gewaschen und mit angesäuertem Wasser gekocht; dieses Mal bewirkte Alkohol durchaus keinen Niederschlag in der Flüssigkeit, das zurückbleibende Mark war gänzlich von Pektin befreit und doch bildete sich, wenn dieser Brei mit Ammoniak zusammengebracht wurde, pektische Säure in reichlicher Menge. Ich wiederholte denselben Versuch, nur mit dem Unterschiede, Oxalsäure anstatt der Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, und erhielt ein gleiches Resultat. Um zu erklären,

aus welcher Substanz die pektische Säure sich bilden könne, nehme ich an, dass ein Theil der Zellen zwar schon die Zusammensetzung des Pektins hat, aber in der Metamorphose noch nicht so weit vorgeschritten ist, um in Pektin, das sich in Säuren löst, übergegangen zu sein, und sich unter dem Einflusse der Alkalien in pektische Säure umwandelt. Es gäbe daher für das Pektin aufeinander folgende Aggregatzustände, die sich mit denen des Stärkemehls in seinen verschiedenen Zuständen als Amidon, lösliches Amidon und Dextrin vergleichen lässt.

Welcher Meinung man nun auch huldige, jedenfalls muss man der zuerst von Frémy beschriebenen Aufstellung beipflichten, dass das Pektin unter verschiedenen Zuständen, in Bezug auf seine Auflöslichkeit, vorkommt, dass es zum Theil schon gebildet als unlösliches Pektin in den Fruchtsäften existirt, in welchen es mittelst der Säuren erhalten wird. Es zeigt seine eigenthümlichen Eigenschaften, wenn es gefällt und durch Waschen mit Alkohol von aller Säure befreit wurde.

Noch füge ich hinzu, dass ich in verschiedenen Cohäsionszuständen eine ähnliche Verbindung bei dem Pektin gefunden habe. Meine Untersuchungen führen merkwürdigerweise zu der alten, von Frémy aufgestellten Formel; in der letzten Zeit aber gab mir mit Oxalsäure dargestelltes Pektin veränderliche und sehr verschiedene Resultate. Uebrigens gelang es mir nicht, Pektin von constanter Sättigungscapacität zu erhalten. Ich verzichte vorläufig, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, da uns Frémy in einer neuen Untersuchung eine Erledigung desselben verspricht.

Die Umwandlung des Pektins in pektische Säure unter Mitwirkung der Alkalien geschieht mit so viel Klarheit, dass es unnöthig erscheint, sich ferner noch damit zu beschäftigen. Nicht eben so ist es mit dieser Umwandlung, wenn sie unter der Einwirkung der Gährung stattfindet; diese Umstände sind noch nicht hinreichend untersucht und hauptsächlich wohl deshalb, weil man die pektische Säure von dem Schaume des gegohrenen Johannisbeerensaftes nicht trennen konnte; ich wurde deshalb veranlasst, folgende Versuche anzustellen.

Ich überliess vollkommen klaren Saft reifer Johannisbeeren der Gährung. Der Saft wurde dargestellt, indem ich die Johannisbeeren direct unter die Presse brachte, ohne sie vorher zerquetscht

zu haben. Die Gährung geht nicht besonders günstig von Statten. Ehe der Saft gehörig geklärt ist, hat er einen weinigen Geschmack angenommen, der seine Anwendung erschwert. Der Schaum, der sich auf seiner Oberfläche abscheidet, liefert entweder keine oder nur sehr wenig pektische Säure; zuweilen findet sich diese Säure nicht, zuweilen wird sie am Boden des Gefässes gefällt gefunden. In diesem Falle scheint ihre Menge immer kleiner zu sein, als sie es eigentlich durch die Veränderung sämmtlichen Pektins, das ursprünglich in dem Saft enthalten war, sein müsste. Dieses Pektin und pektische Säure sind vielleicht in Frémy's metapektische Säure übergegangen. Die Aehnlichkeit letzterer Säure mit der Aepfelsäure hat mir noch nicht erlaubt, diese Frage zu entscheiden. Es bleibt jedoch festgestellt, dass der Verlauf der Gährung des Johannisbeerensaftes unter diesen Umständen ein unvollkommener ist. Diese Erscheinung ist längst in der Praxis bekannt, man pflegt deshalb allgemein dem Johannisbeerensaft Kirschsafft zuzusetzen; der Gang der Gährung wird dadurch vollkommen regelmässig, das Gemisch beider Säfte behält anfänglich ganz seine Durchsichtigkeit, bald beginnt aber eine schwache Gährung und nach 12 bis 15 Stunden geseht das Ganze an einem kühlen Orte zu einer klaren Gallerte, die einen durchsichtigen Saft von höchst angenehmem Geruch und Geschmack ablaufen lässt. Ich untersuchte die abgeschiedene Gallerte und fand sie aus fast reiner pektischer Säure bestehend, in welcher man höchstens eine Spur unlösliches, nicht umgewandeltes Pektin vermuthen könnte.

Bekanntlich erstreckt sich die Einwirkung des Kirschsafftes nicht allein auf die Johannisbeeren, sondern sie lässt sich auch mit Nutzen auf die Säfte mehrerer anderer Früchte anwenden. Worin die Wirkung des Kirschsafftes besteht, ist nicht ermittelt.

Wenn das Ferment in der Bewegung der Gährung des Fruchtsafftes die Umwandlung des Pektins zu gleicher Zeit mit der Umwandlung des Zuckers bewirkt, so könnte es vielleicht sein, dass der Kirschsafft reicher an stickstoffhaltiger Materie wäre, als jeder andere Saft, und demzufolge den anderen Säften einen Stoff zubrachte, mit dem sie selbst nicht ausreichend versehen sind.

XLIX.

Ueber die Zusammensetzung des Thymian-
öles.

Von

L. Doveri aus Florenz.*(Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 174.)*

Das rohe Thymianöl ist von braunrother Farbe, es setzt bei längerem Aufbewahren Stearopten an den Wänden des Gefässes, in welchem es aufbewahrt wird, ab. Wird es durch ein- oder zweimaliges Destilliren rectificirt, so erscheint es als eine klare, äusserst leichte, gelbe Flüssigkeit; die zuletzt übergehenden Theile sind zuweilen blassgrün gefärbt. Sein Geruch ist stark und eigenthümlich und ähnelt nur dann dem Thymian, wenn eine kleine Menge des Oeles in der Luft verbreitet ist; es röthet schwach Lakmuspapier.

Wenn man rectificirtes Thymianöl einer vorsichtigen Destillation unterwirft und die übergehenden Producte fractionirt, so gelingt es, Oele von verschiedenem Siedepuncte abzuscheiden. Das Oel fängt bei ungefähr $+ 150^{\circ}$ an zu sieden, die Temperatur steigt darauf bis auf $+ 175^{\circ}$, bleibt längere Zeit auf diesem Grade und steigert sich dann allmählig bis auf $+ 180^{\circ}$, so dass das von $+ 175^{\circ} - 180^{\circ}$ überdestillirende Product als eins und dasselbe betrachtet werden kann. Hat die Flüssigkeit die Temperatur von 180° erreicht, so nimmt sie äusserst schnell zu und es beginnt zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge der Flüssigkeit überzudestilliren. Bei $+ 230^{\circ}$ bleibt das Thermometer stehen und zwischen $+ 230^{\circ} - 235^{\circ}$, als der letzten Grenze der Temperatur bei der Destillation des Thymianöles, erhält man noch eine ziemlich beträchtliche Menge des Productes.

Diese Resultate veranlassten mich, das erste und das letzte Product der Destillation als wohl unterschiedene und homogene Producte zu betrachten. Der Siedepunct des erstern liegt zwischen 175 und 180° , der des letztern zwischen 230 und 235° . Die Zwischenproducte sind demnach nur Gemenge beider.

Das erste Product (Siedepunct zwischen 178 und 180°).

Bei der Analyse gab mir das Product folgende Resultate:

I. 0,271 Grm. Substanz gaben 0,855 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

Man berechnet daraus:

C	86,0
H	10,9
O	3,1
<hr/>	
	100,0.

II. 0,163 Grm. Substanz gaben 0,515 Kohlensäure und 0,158 Wasser,

entsprechend:

C	86,1
H	10,7
O	3,2
<hr/>	
	100,0.

III. 0,110 Grm. Substanz gaben 0,346 Kohlensäure und 0,109 Wasser,

daraus:

C	85,7
H	11,0
O	3,3
<hr/>	
	100,0.

IV. 0,215 Grm. Substanz gaben 0,638 Kohlensäure und 0,217 Wasser,

daraus:

C	85,5
H	11,2
O	3,3
<hr/>	
	100,0.

Das Mittel dieser Resultate ist:

C	85,8
H	10,9
O	3,3
<hr/>	
	100,0.

Daraus folgt die Formel:



Diese Formel stimmt völlig mit den durch Berechnung erhaltenen Resultaten:

C	=	85,7	204
H	=	10,9	26
O	=	3,3	8
			<hr/>
			238.

Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes desselben Productes nach Dumas's Methode.

Gewicht des leeren Ballons	54,847
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	55,332
Differenz	0,485.

Capacität des Ballons	245 Cubikcentimeter,
Temperatur des Bades	260°
Temperatur der Atmosphäre	12°
Barometerstand	0,764 Metre,
zurückgebliebene Luft	0,00 Cb.C.,
gefundene Dichtigkeit	4,801.

Die durch Berechnung gefundene Dichtigkeit = 8,314, die allerdings sehr von der durch den Versuch gefundenen abweicht.

Die Abweichung dieser Resultate überzeugte mich, dass das analysirte Product kein alleiniges und bestimmtes, sondern ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit einem sauerstoffhaltigen Oele sei.

Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure.

Trocknes chlorwasserstoffsaures Gas wird begierig von dem ersten Product der Destillation des Thymianöles absorhirt, es erhitzt sich dabei und färbt sich braun. Nach Verlauf mehrerer Stunden ist die Flüssigkeit gesättigt und verbreitet alsdann reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Wenn man die überschüssige Säure mittelst eines Stromes trockner Kohlensäure vertreibt, so erhält man eine sehr bewegliche, rothbraune Flüssigkeit von angenehmem, campherartigem Geruche, die, wenn man sie einige Grade unter Null abkühlt, was in einer Mischung von Kochsalz und Eis geschieht, zu einer festen Masse geseht. Bei gewöhnlicher Temperatur kehrt die Masse in den flüssigen Zustand zurück. Als ich das Product in zwei wohl verschlossenen Flaschen einen Monat und länger aufbewahrte, so bemerkte ich an den Wänden der einen Flasche einige kleine, weisse, prismatische Krystalle. Setzte ich die Flüssigkeit einer Kälte von $- 17^{\circ}$ aus, was durch eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaurem Natron bewerkstelligt wurde, so erstarrte sie fast ganz zu einer Masse; brachte man dieselbe auf einen neuen Ziegelstein, so blieben an der Oberfläche eine Menge kleiner, weisser Krystalle zurück, während ein anderer Theil der

Masse, der wieder flüssig geworden war, von dem Ziegelstein absorbirt wurde. Die weissen, getrockneten Krystalle entzündeten sich, wenn sie auf dem Platinblech erhitzt wurden, und brannten mit weisser, rauchender Flamme, ohne den mindesten Rückstand zurückzulassen. Seitdem machte ich die Beobachtung, dass die Bildung dieser Krystalle durch die Gegenwart einer geringen Menge Feuchtigkeit begünstigt werde.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure.

Die wasserfreie Phosphorsäure zeigt keine merkwürdige Einwirkung auf dieses Oel. Das Gemenge erhitzt sich etwas und nach zwei aufeinander folgenden Destillationen gab mir das Product dieselben Zahlen wie das Thymianöl.

0,169 Grm. Substanz gaben 0,533 Kohlensäure und 0,174 Wasser, woraus die Zahlen folgen:

C	86,0
H	11,4
O	2,6
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100,0.

Das Oel hatte jedoch dabei seinen Geruch verändert, der angenehmer und dem ätherischen Petersilienöl ähnlich geworden war.

Das zweite Product (Siedepunct bei 230°).

Dieses Product ist dichter als das erstere; während jenes flüssig wie Terpentinöl ist, ist dieses von der Consistenz eines fetten Oeles. Der Geruch ist stärker als der des ersteren. Es röthet Lakmuspapier.

Bei der Analyse gab es mir folgende Resultate:

I. 0,176 Grm. Substanz gaben 0,508 Kohlensäure und 0,159 Wasser,
daraus:

C	78,7
H	10,0
O	11,3
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100,0.

II. 0,167 Grm. Substanz gaben 0,482 Kohlensäure und 0,155 Wasser,

daraus:

C	78,7
H	10,3
O	11,0
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100,0.

III. 0,199 Grm. Substanz gaben 0,575 Kohlensäure und 0,182 Wasser,

daraus:

C	78,7
H	10,2
O	11,1
	<hr/>
	100,0.

IV. 0,218 Grm. Substanz gaben 0,630 Kohlensäure und 0,195 Wasser,

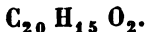
daraus:

C	78,8
H	9,9
O	11,3
	<hr/>
	100,0.

Das Mittel dieser Resultate ist:

C	78,7
H	10,0
O	11,3,

woraus man die Formel berechnet:



Bei der Berechnung liefert die Formel folgende Resultate:

C =	79,4	120
H =	9,9	15
O =	10,7	16
	<hr/>	<hr/>
	100,0	151.

Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes.

Erster Versuch.

Gewichtszunahme des Ballons	0,571 Grm.
Inhalt des Ballons	245 Cb.C.
Temperatur des Bades	272°
Temperatur der Atmosphäre	9°
Barometerstand	0,750 Metre,
zurückgebliebene Luft	0,0
gefundene Dichtigkeit	5,511.

Zweiter Versuch.

Gewichtszunahme des Ballons	0,511 Grm.
Inhalt des Ballons	218 Cb.C.
Temperatur des Bades	281°
Temperatur der Atmosphäre	0,754 Metre,
zurückgebliebene Luft	0,0
gefundene Dichtigkeit	5,546.

Die aus der Formel berechnete Dichtigkeit ist 5,270.

Dass das Resultat des Versuchs grösser war, hat nach Cahours's Beobachtungen darin seinen Grund, dass man das Oel

bis auf 80 — 100° über seinen Siedepunct hätte erhitzen müssen, um ein genaues Resultat zu erlangen. Wollte man aber das Thymianöl so weit erhitzen, so würde es wesentlich zersetzt werden.

Einwirkung der Salpetersäure.

Salpetersäure wirkt lebhaft auf das sauerstoffhaltigere Product des Thymianöles ein; es entwickeln sich rothbraune Dämpfe und zu gleicher Zeit Kohlensäure. Leitet man die sich entwickelnden Dämpfe durch Kalkwasser, so wird dasselbe merklich getrübt. Wenn man nach beendigter Einwirkung durch häufiges Waschen mit Wasser den Ueberschuss an Salpetersäure wegnimmt, so bleibt eine weiche, harzige, orangegelbe Substanz von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche zurück.

Wird diese Substanz bei 120° getrocknet, so wird sie zwar härter, bleibt jedoch pechartig. Sie löst sich, besonders in der Wärme, in Alkohol und wird durch Wasser aus ihrer weingeistigen Lösung in gelbbraunen Flocken gefällt. Unter Mitwirkung der Alkalien löst sie sich in Wasser und bildet rothbraune Flüssigkeiten, die die Eigenschaft haben, beim Schütteln wie Seifenwasser zu schäumen; durch Zusatz von Mineralsäuren fällt daraus ein Harz in Gestalt gelber Flocken nieder.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure.

Wenn man wasserfreie Phosphorsäure mit dem sauerstoffreicheren Thymianöle mischt, so findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Die Flüssigkeit nimmt eine weinrothe Farbe an und wird sirupartig. Bei der Destillation liefert sie ein Product, das, ein oder zwei Mal über wasserfreier Phosphorsäure und dann über Wasser destillirt, eine leichte, sehr flüssige, weisse, helle Flüssigkeit von Naphtageruch darstellt. Ihr Siedepunct ist weit niedriger als der des Oels, von welchem sie abstammt, meist nicht viel über 175°.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,171 Grm. Substanz gaben 0,527 Kohlensäure und 0,160 Wasser,

daraus:

C	84,0
H	10,3
O	5,7
	100,0.

II. 0,169 Grm. Substanz gaben 0,522 Kohlensäure und 0,154 Wasser,

daraus:

C	84,2	
H	10,0	
O	5,8	
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	
	100,0.	

Diese Resultate geben die Formel:



oder

C ₂₀	=	84,5	120
H ₁₄	=	9,8	14
O	=	5,7	8
		<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
		100,0	142.

Man sieht aus diesen Analysen, dass das untersuchte Product das Oel ist, welches bei 230° siedet und dem 1 Aequivalent Wasser entzogen wurde, denn:



Die Entziehung dieses Aequivalents Wasser geht nur schwierig von Statten. Bringt man das letztere Product mit wasserfreier Phosphorsäure zusammen, so erhitzt es sich nur wenig, es findet jedoch immer eine gewisse Temperaturerhöhung statt, die beweist, dass die Phosphorsäure einwirkt. Nach zwei oder drei Destillationen gelang es mir, nur eine kleine Menge eines kohlenwasserstoffhaltigen Products zu erhalten, dessen Siedepunct mir nicht über 180° zu liegen schien und mir bei der Analyse folgende Resultate gab:

0,280 Grm. Substanz gaben 0,917 Kohlensäure und 0,261 Wasser,

daraus:

C	89,2	
H	10,0	
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	
	100,0.	

Wenn man die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes nach der Formel:



berechnet, so findet man:

C	=	90,0	120
H	=	9,7	13
		<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
		100,0	133.

Diese Zahlen kommen den durch den Versuch gefundenen so nahe, um daraus die Existenz des Kohlenwasserstoffes



schliessen zu können.

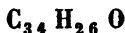
Dieser Kohlenwasserstoff ist also als das Radical des Thymianöles, das bei 230° siedet, zu betrachten.

Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper in dem Thymianöle selbst, im freien Zustande, existirt, wenigstens glaube ich es nach der Analyse des ersten Oeles, dem ich die Formel gab:

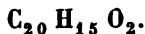


Wahrscheinlich ist es nur ein Gemenge dieses Kohlenwasserstoffes mit einem seiner Hydrate. Die Resultate, die ich bei der Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes erhielt, und die Thatsache, dass Chlorwasserstoffsäure zwei verschiedene Arten künstlichen Campher erzeugt, wovon die eine flüssig und die andere fest ist, unterstützen meine Annahme.

Das Thymianöl, wie es im Handel vorkommt, besteht also aus zwei wohl unterschiedenen Producten; der Siedepunct des einen liegt bei 175°, der des andern bei 235°. Das erste, das durch die Formel:



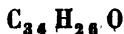
ausgedrückt werden kann, scheint vielmehr ein gleichförmiges Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit einem sauerstoffhaltigen Oele zu sein; die Formel des zweiten ist:



Ich erhielt diese Zahlen zugleich durch die Analyse und durch die Dichtigkeit des Dampfes.

Die Dichtigkeit des Dampfes lässt sich durch die Zahl 5,511 ausdrücken, bei der Temperatur von 31° über dem Siedepunct.

Das eine wie das andere Product scheinen von einem Kohlenwasserstoff $C_{20} H_{13}$ abzustammen und sind als dessen Hydrate zu betrachten; das erste mit der Formel:



wäre demnach nur ein Gemenge dieses Kohlenwasserstoffes mit einem seiner Hydrate.

Man erhält den Kohlenwasserstoff durch Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf das sauerstoffreichste Product des Thymianöles ($C_{20} H_{15} O_2$).

L.

Ueber den Tolubalsam.

Von

E. Kopp.*(Journ. de Pharm. XI, 425.)*

Die Zusammensetzung des Tolu- und Perubalsams wurde zuerst von Plantamour festgestellt und später von Frémy und Deville bestätigt. Letzterer beschäftigte sich unter Anderem mit den Producten der trocknen Destillation des Tolubalsams und wir verdanken ihm die Entdeckung des Benzoëns und der von diesem abgeleiteten Körper, — Körper, die dem Benzin analog sind. Muspratt und Hoffmann verwandelten das Nitrobenzoën in ein künstliches, sehr merkwürdiges Alkaloid, des Toluidin.

Die von mir unternommene Untersuchung bestätigt die meisten der von Jenem erhaltenen Resultate.

Der Tolubalsam besteht:

- 1) aus einer geringen Menge Tolen: $C_{10} H_8$;
- 2) aus freier Zimmtsäure: $C_{18} H_8 O_4$;
- 3) aus einem in Alkohol leicht löslichen Harze (α): $C_{36} H_{19} O_8$;
- 4) aus einem in Alkohol wenig löslichen Harze (β): $C_{18} H_{10} O_3$,
oder richtiger: $C_{36} H_{20} O_{10}$.

1) *Tolen*. Dieser Kohlenwasserstoff wurde genau nach der von Deville angegebenen Methode dargestellt. Er ist farblos, sehr flüssig, von stechendem, schwach pfefferartigem Geschmacke und von einem Geruche, der an den des Elemiharzes erinnert. Seine Dichtigkeit beträgt bei $+ 10^\circ C.$ 0,858; sein Siedepunkt liegt zwischen 154 und 160° . Wird er in einem nicht fest verschlossenen Glase längere Zeit aufbewahrt, so verharzt er sich allmählig und färbt sich. Deville gab ihm die Formel:



Meinen Analysen zufolge, die übrigens nur wenig von Deville's differiren, würde die Formel:



für das Tolen passender sein und sie entspricht auch besser seinem Siedepuncte.

2) *Zimmtsäure*. Die freie Säure des Tolubalsams ist nur Zimmtsäure, was auch schon von Frémy beobachtet wurde. Er bewies es durch die Analyse und durch die Umwandlung dieser Säure in Nitrozimmtsäure, die in Alkohol sehr wenig löslich ist, während die Benzoësäure und Nitrobenzoësäure darin leicht löslich sind. Die davon verschiedenen Resultate Deville's rühren wahrscheinlich daher, dass er Säuren untersuchte, die durch die Destillation des Balsams oder aus Auszügen desselben mit concentrirten alkalischen Laugen entstanden waren. Ich fand, dass unter solchen Umständen die Harze des Tolubalsams sich zu einem grossen Theil in Benzoësäure umwandeln. Werden die Harze vorsichtig mit Aetznatron destillirt, so liefern sie reines Benzoën und einen kohligen Rückstand, der eine ziemlich beträchtliche Menge benzoësaures Natron enthält (der Siedepunct des Protoneitrobenzoëns ist bei $+ 230^{\circ}$). Zimmtsäure mit kalter concentrirter Aetznatronlauge gemischt und mit Chlorgas behandelt, geht über in Chlorzimmtsäure:



Wird jedoch durch zu lebhaftes Einwirken die Temperatur gesteigert, so entwickelt sich nach Stenhouse ein chlorhaltiges Oel und es bildet sich Chlorbenzoësäure:

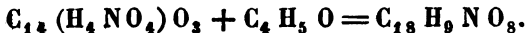


Beide Säuren ähneln sich sehr, letztere ist aber in Wasser und Alkohol löslicher und ihre Salze leichter krystallisirbar. Sie wird ebenfalls durch Behandeln von Benzoësäure mit kaustischem Natron im Ueberschusse und Chlor dargestellt.

Wenn man Zimmtsäure mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so verwandelt sie sich zuerst in Nitrozimmtsäure, dann in Benzoësäure und endlich in Nitrobenzoësäure.

Zimmt- und Benzoësäure verwandeln sich gleichfalls, obschon schwierig, in Nitrozimmt- und Nitrobenzoëäther. Dabei wird jedoch fast immer ein grosser Theil des Aethers zersetzt und die Säuren werden frei.

Der Nitrobenzoëäther ist fest, farblos, glänzend, von gewürzhaftem Geruch und etwas bitterem Geschmack. Er krystallisirt in schönen Tafeln, die dem System der geraden rhomboïdischen Säule angehören. Sein Schmelzpunkt ist bei $+ 47^{\circ}$, sein Siedepunkt bei $+ 296^{\circ}$. Er ist leicht darzustellen, indem man einen Strom chlorwasserstoffsäures Gas durch eine weingeistige Lösung der Nitrobenzoësäure leitet. Seine Formel ist:



Wird Nitrozimmtsäure in einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium gelöst, so wird sie, wenn man die Temperatur ein wenig steigert, reducirt. Nächst einem Absatze von Schwefel bilden sich zwei wohl unterschiedene Stoffe, von denen einer, von krapprother Farbe, der Classe der Harze, der andere der der Alkaloïde angehört. Der letztere ist farblos, fest, in Warzen krystallisirend, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet schwer krystallisirbare Salze.

3) Das *Alphaharz*: $C_{36} H_{19} O_8$. Es ist von brauner Farbe, in der Kälte zerbrechlich, durchscheinend, glänzend; das Pulver bäckt schon bei $+ 15^{\circ}$ zusammen und schmilzt völlig bei $+ 60^{\circ}$. Concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth. In Kalilauge gelöst und der atmosphärischen Luft ausgesetzt, oxydirt es sich leicht und verwandelt sich in das β -Harz. Bei der trocknen Destillation liefert es Benzoën und Benzoësäure; es löst sich leicht in Alkohol und Aether auf.

4) Das *Betaharz*: $C_{18} H_{10} O_5$ ist von bräunlich-gelber Farbe, matt, geruch- und geschmacklos, über $+ 100^{\circ}$ wenig schmelzbar und in Alkohol und Aether wenig löslich. Es verändert sich weniger leicht als das vorhergehende. Schwefelsäure färbt es violett. Aetzkalilauge löst es mit dunkelbrauner Farbe auf.

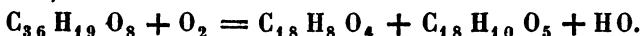
Das Gemenge beider Harze mit Salpetersäure behandelt, liefert an gasförmigen Producten: Kohlensäure, salpetrigsaure Dämpfe und Stickstoffoxyd; an flüchtigen Producten: Benzoylwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure und eine kleine Menge Benzoësäure; als Rückstand bleibt eine gelbe, flockige Masse, die aus Benzoësäure besteht, welche an einen gelben Farbstoff von harziger Natur gebunden ist, der ihr die Eigenschaft raubt, zu krystallisiren. Dieser Stoff begleitet sie in allen ihren Verbindungen, selbst in dem Aether ist er enthalten. Er begünstigt die Bildung basischer

Salze. Durch die Einwirkung der Wärme, besonders durch die Destillation, wird diese harzige Substanz zerstört und die Benzoësäure wird auf diese Weise vollkommen rein erhalten.

Das Harz liefert ungefähr ein Drittheil seines Gewichts an Benzoësäure.

Die Zusammensetzung des Tolubalsams scheint sehr einfach zu sein.

Ursprünglich besteht der Balsam aus der weichen, harzigen Substanz $C_{36}H_{19}O_8$ oder der, welche sie bildet. Unter dem Einflusse der Luft verwandelt sich dieses Harz in Zimmtsäure und in β -Harz:



In der That hat man beobachtet, dass mit dem Alter der Tolubalsam hart wird und eine grössere Menge Zimmtsäure enthält.

Das Harz $C_{18}H_{10}O_5$ kann gleichfalls Benzoësäure liefern, denn:



vielleicht entsteht das Tolen aus dem Kohlenwasserstoff, doch ist es wahrscheinlicher, dass er sich, bei Einwirkung oxydirender Körper, in den harzigen Farbstoff oder auch in Wasser und Kohlensäure umwandelt.

LI.

Eine neue Reihe von Schwefelsäuren.

Von

M. E. Plessy.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XX, 162.)

Bei der Untersuchung über die Reaction, welche die Chlor- und Schwefelverbindungen in Berührung mit Wasser ausüben, machte ich mehrere neue Beobachtungen, die mich veranlassen, eine neue Reihe von Schwefelsäuren aufzustellen.

Bei meiner ersten Abhandlung, in welcher ich nur meine neuen Säuren und ihre Salze betrachtete, hielt ich mich keineswegs bei der Reaction auf, wodurch sie hervorgebracht werden,

obgleich dieselbe die Aufmerksamkeit der Chemiker noch nicht rege gemacht hatte. Ich fand, dass z. B. Schwefelchlorür und Schwefelchlorid jedes für sich eine Säure zu bilden im Stande ist, ohne jedoch zu prüfen, ob unter gewissen Umständen sich nicht ähnliche Producte bilden möchten. Ich hatte immer mit einem Ueberschusse an schwefliger Säure gearbeitet und nicht versucht, was im entgegengesetzten Falle eintreten würde.

Neuere Untersuchungen haben diese Fragen von Neuem angeregt, die nicht ohne Wichtigkeit sind. Zuerst suchte ich die Säure kennen zu lernen, die sich aus dem Schwefelchlorür, Wasser und schwefliger Säure bildet.

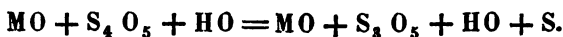
Diese Säure erzeugt sich in grosser Menge, wenn man das von mir früher angegebene Verfahren befolgt *).

Sie ist leicht zu reinigen und es wurde mir leicht, ihre Eigenschaften von Neuem zu studiren.

Dass sie sich in Langlois's Säure umwandelt, habe ich vollständig dargethan. Da diese Umwandlung allein einigermaassen meine zweifach-geschwefelte Unterschweifelsäure unterscheidet ($S_4O_5 + HO$), so stellte ich mir die Frage, ob letztere Säure nicht gleichfalls in Langlois's Säure verwandelt werden könne.

Zweifach-geschwefelter unterschweifelsaurer Baryt ($BaO + S_4O_5 + 2HO$), nach Fordos's und Gélis's Methode dargestellt, wurde in concentrirter Lösung 8 bis 10 Tage lang ruhig stehen gelassen. Das Salz hatte sich zersetzt, und unter den Zersetzungsproducten, die nach Fordos und Gélis aus schwefliger Säure, Schwefel und Schwefelsäure bestehen, fand ich in beträchtlicher Menge einen Körper, der sich den Forschungen jener Chemiker entzogen hatte und der die Säure Langlois's war.

Wenn die Säure von Fordos und Gélis unter dem Einflusse der Wärme und einer Base ein Aequivalent Schwefel verliert, so bildet sie den Anfangspunct einer Reihe, in welche sie gehört. Diese Umwandlung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Vielleicht ist die Säure S_3O_5 einer ähnlichen Zersetzung fähig; sie würde dann die Säure S_2O_5 Gay-Lussac's und Welter's geben.

*) Dies. Journ. XXXVI, 239.

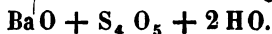
Es folgt daraus, dass die Säure, die durch die Zersetzung des Schwefelchlorürs in Berührung mit Wasser und schwefliger Säure entsteht, mit der zweifach-geschwefelten Unterschweifelsäure verwechselt werden kann; sie giebt jedoch mit mehreren Reagentien verschiedene Reactionen. Dieses mochte wohl darin seinen Grund haben, dass Fordos und Gélis ihre Säure nicht absolut frei von geschwefelter Unterschweifelsäure darstellen konnten. Ihre Säure, nach der von ihnen gegebenen Vorschrift bereitet, wird unter Vorhandensein einer Base erzeugt, die Schwefel zu fällen strebt und folglich die Bildung einer gewissen Menge von Langlois's Salz veranlasst. Nur durch Sieden der freien Säure ist man im Stande, die Verbindung S_4O_5 in völliger Reinheit zu erhalten; wenn diese Verbindung nur eine Spur von Langlois's Säure enthält, so bietet sie alle die von Fordos und Gélis angegebenen Eigenschaften dar.

Die Säuren S_3O_5 und S_4O_5 verhalten sich gegen Metalllösungen nicht auf die Weise, wie Fordos und Gélis es angeben, denn mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid kann man beide sehr gut unterscheiden.

Mit Schwefelchlorür erhält man stets nur zweifach-geschwefelte Unterschweifelsäure, gemischt mit einfach-geschwefelter Unterschweifelsäure.

Anstatt so zu verfahren, wie es früher geschah, verminderte ich die Menge der schwefligen Säure, indem ich den Gasstrom unterbrach, als ich das Schwefelchlorür hinzubrachte. Auf diese Weise brachte ich in 1500 Grammen einer Auflösung von schwefliger Säure 150 Grammen Schwefelchlorür auf einmal, und ohne noch Gas hindurchzuleiten, wurde das Ganze stark geschüttelt. Die Producte blieben dieselben; es erzeugte sich Langlois's Säure, die durch die Wärme zerstört wurde, und ich erhielt ein Barytsalz, das nach einfachem Austrocknen zwischen Löschpapier oder an der freien Luft 2 Aequivalente Wasser enthielt.

Es kann daher durch die Formel ausgedrückt werden:



Es ist zweifach-geschwefelter unterschweifelsaurer Baryt nach Fordos und Gélis.

Wird dieses Salz unter der Luftpumpe oder über Schwefelsäure ausgetrocknet, so verliert es ein Aequivalent Wasser und wird: $BaO + S_4O_5 + HO$.

In diesem Zustande stellt es ein Salz dar, dessen Zusammensetzung ich schon in einer frühern Arbeit kennen lehrte.

Die so eben beschriebenen Beobachtungen waren mir bei Untersuchung der Zersetzungsproducte des Schwefelchlorids von grosser Hülfe; auf sie ist gewissermaassen die Arbeit basirt, die ich im Folgenden vorlege.

*Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelchlorid in Berührung mit Wasser *).*

Schwefelchlorid zersetzt sich bei Gegenwart von überschüssiger schwefliger Säure dergestalt, dass ein Theil des Chlors durch letztere Säure entrissen wird, indem sie an dasselbe Sauerstoff abgibt. In der Flüssigkeit findet man nur die Producte der Zersetzung des Schwefelchlorürs.

Wenn aber im Gegentheil Schwefelchlorid im Ueberschuss mit schwefliger Säure vorhanden ist, so bildet sich eine neue Säure; es kann auf keine Weise die Bildung der Säuren mit 5 Aequivalenten Sauerstoff auf 3 und 4 Aequivalente Schwefel verhindert werden.

Ich verfuhr nun mit dem Schwefelchlorid, Wasser und schwefliger Säure folgendermaassen:

Es wurde destillirtes Wasser mit schwefliger Säure gesättigt und, ohne ferner Gas hindurchzuleiten, zu 1500 Grm. der Auflösung 150 Grm. Schwefelchlorid auf zweimal zugesetzt.

Nach beendigter Reaction trennt man die Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w. mittelst kohlsaurem Bleioxyd nach der in einer frühern Abhandlung beschriebenen Methode. Die von den fremdartigen Körpern gereinigte Säure wird sorgfältig concentrirt, und zwar nicht, wie es bisher geschah, durch Sieden, sondern im luftleeren Raume bei einer Temperatur von 30—40°.

Die concentrirte Säure wird darauf mit kohlsaurem Baryt gesättigt.

Durch Filtriren trennt man eine Auflösung eines löslichen Barytsalzes, die, ausser zweifach-geschwefeltem unterschwefelsaurem Baryt, zwei verschiedene Producte liefert.

1) Wenn auf Zusatz von absolutem Alkohol, um das neue Product abzuschneiden, keine Fällung von Schwefel stattfindet, so

*) Dieses Chlorid wurde aus dem Schwefelchlorür durch Hindurchleiten von Chlor im Ueberschusse dargestellt.

behandelt man das neue Product mit Wasser und darauf mit Alkohol, um es von dem Salze von Fordos und Gélis zu befreien, welches es fortwährend begleitet, und erhält so ein Salz, dessen Analyse schon in einer frühern Arbeit gegeben wurde und durch Glühen 52,3 p. C. schwefelsauren Baryt hinterlässt. Beim Austrocknen dieses Salzes über Schwefelsäure bleibt ein Rückstand von 54,3 p. C.

2) Wenn aber in der Auflösung ein Niederschlag von Schwefel gebildet wird, so gelingt es nicht immer, das vorige Product zu erhalten. Wenn man sich aber bestrebt, den Schwefelabsatz so reichlich als möglich zu machen, so geht eine Umwandlung vor sich, welche der ähnlich ist, die das zweifach-geschwefelte unterschwefelsaure Salz erleidet, und es bildet sich ein neues Salz, welches, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und langsames Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt, beim Glühen 50,48 p. C. Rückstand hinterlässt.

In Betracht also der Mengen des durch Glühen erhaltenen schwefelsauren Baryts hat man zwei verschiedene Producte:

- 1) ein Salz, das 52,3 p. C. schwefelsauren Baryt giebt, und
- 2) ein Salz, das 50,48 p. C. liefert.

Wenn die beiden Salze im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden, so wird aus den eben angegebenen Zahlen

- | | |
|-----------------|-------------------------|
| 1) 54,3 p. C. } | } schwefelsaurer Baryt. |
| 2) 52,53 „ } | |

In einer früher veröffentlichten Abhandlung gab ich die Zusammensetzung des ersten dieser beiden Salze an. Das zweite wurde der Analyse unterworfen. Ich stellte sie mit getrocknetem Salze an, das 52,53 p. C. Rückstand liess.

Der Schwefel wurde wie immer als schwefelsaurer Baryt gewogen und der Sauerstoff aus der erhaltenen Menge Chlorwasserstoffsäure berechnet, die ich als Chlorsilber wog.

1 Grm. Salz gab, mit Chlor behandelt, 2,622 Grm. schwefelsauren Baryt, das ist 5 Mal mehr, als durch Glühen erhalten wurde, wenn der Schwefel bei dieser Säure zu der Base in demselben Verhältnisse steht als bei der Säure $S_5 O_6$.

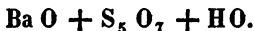
Hinsichtlich des Sauerstoffs ist es nicht derselbe Fall; ich erhielt 5,174 Grm. Chlorsilber als Mittel zweier Analysen. Diese Quantität Chlorsilber entspricht für 5 Aequivalente des gefunde-

nen Schwefels, dem Versuche zufolge, 8 Aequivalenten Sauerstoff, man muss aber in dem Salze 7 annehmen.

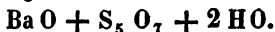
Die durch den Versuch gefundenen Zahlen entsprechen, zu Procenten berechnet, folgender Zusammensetzung:

Schwefel	36,24
Base	34,48
Wasser und Sauerstoff	29,28
	100,00.

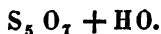
Es lässt sich daraus die Formel bilden:



Salz, welches nicht unter der Luftpumpe getrocknet worden ist und 50,5 p. C. schwefelsaures Salz hinterlässt, hat dieselbe Zusammensetzung, plus einem Aequivalente Wasser, und wird durch die Formel ausgedrückt:



Wenn man das Salz genau durch diejenige Menge Schwefelsäure zersetzt, die zum Fällen der Base nothwendig ist, so erhält man die Säure $\text{S}_5 \text{O}_7$ im freien Zustande. Sie ist einbasisch und hat folgende Formel:



Die Salze der neuen Säure sind alle in Wasser löslich; man erhält sie durch Zersetzen der Barylösung durch die schwefelsauren Salze der Basen, auf welche man die neue Säure übertragen will. Die Auflösungen dieser Salze werden bei Luftzutritt schnell verändert und können nicht durch Temperaturerhöhung concentrirt werden, denn beim Erwärmen werden sie ebenfalls zersetzt.

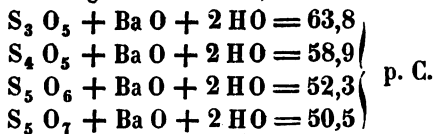
Werden die krystallisirten Salze der neuen Säure der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so verlieren sie Wasser, darauf schweflige Säure und Schwefel und es bleibt ein schwefelsaures Salz zurück. Folgende Gleichung mag den Vorgang hierbei erklären:



Die Säure $\text{S}_5 \text{O}_7$ verändert sich bei gehöriger Concentration nicht, wird aber durch Sieden augenblicklich zerstört. Sie ist farblos und verbreitet einen Geruch, der weder dem des Schwefels, noch dem der schwefligen Säure ähnelt. Der Geschmack ist entschieden sauer, sie röthet stark Lakmuspapier und zersetzt die kohlen-sauren Salze.

Die Säure $S_5 O_7$ wird durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, da sie sich zugleich mit diesen Säuren erzeugt. Salpetersäure zersetzt sie unter Absetzen von Schwefel. Uebrigens verhält sie sich gegen Metalllösungen wie die zweifachgeschwefelte Unterschwefelsäure.

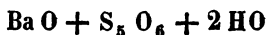
Die Säuren, die durch Reaction aus dem Schwefelchlorid entstehen, unterscheiden sich durch ihre Sättigungscapacität besser als durch irgend etwas Anderes. Die Quantität schwefelsaurer Baryt, die ein Salz dieser Säuren hinterlässt, lehrt uns, welche Säure das Salz enthielt, und wird so gewissermaassen ein charakteristisches Kennzeichen für diese Säure. Die erhaltenen Rückstände der löslichen Barytsalze von Säuren, die aus dem Schwefelchlorid dargestellt wurden, sind:



Sollte man jetzt nicht ohne weiteres die Säure $S_5 O_7$ neben die Säure $S_5 O_6$ stellen und an das Vorhandensein einer neuen Reihe von Schwefelsäuren glauben, in welchen der Schwefel constant wäre und nur der Sauerstoff variierte und die der Reihe der Säuren mit 5 Aequivalenten Sauerstoff entgegengesetzt wäre? Ich meinerseits war nicht dieser Ansicht und zog es vor, über das Vorkommen der Säure $S_5 O_6$, als einer einfachen, Zweifel zu hegen. Wenn man nach dem, was früher gesagt wurde, in Betrachtung zieht, dass diese Säure und ihr Salz die Säure $S_5 O_7$ erzeugt, indem sie ein Aequivalent Schwefel verliert, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt, so sieht man ein, dass die Formel dieser Säure verdoppelt werden muss, oder dass letztere als ein Doppelsalz zu betrachten sei, in welchem sich nothwendigerweise eine mehr geschwefelte Verbindung als die Säure $S_5 O_7$ befinden muss.

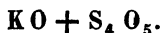
Wenngleich es mir nicht gelang, diese neue Verbindung isolirt darzustellen, so glaube ich doch, dass über ihre Existenz kein Zweifel mehr stattfinden kann, da die Erzeugung der Säure $S_5 O_7$ dadurch so vollständig erklärt wird.

Das Barytsalz wurde durch schwefelsaures Kali zersetzt; ersteres hat die Formel:



und lässt 52,3 p. C. Rückstand. Der entstandene schwefelsaure Baryt wurde durch ein Filter getrennt und zu der wässrigen Lösung absoluter Alkohol zugesetzt. Unabhängig von der Menge des angewendeten Alkohols erhält man stets ein Salz, das niemals weniger als 57 p. C. schwefelsaures Kali beim Glühen hinterlässt.

Dieses Salz ist wasserfrei und ist nichts Anderes als zweifach-geschwefeltes unterschwefligsaures Kali, dessen Formel in der Gestalt, unter welcher es erhalten wurde, ist:

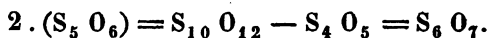


Es ist also jetzt festgestellt, dass die Säure, welcher wir in unserer vorigen Arbeit die Formel $\text{S}_5 \text{ O}_6$ gaben, keine einfache ist. Mit Baryt verbunden, giebt sie ein Doppelsalz, aus welchem man die Elemente durch die angewendeten Mittel abscheiden kann, ohne irgend Zersetzung zu bewirken, oder Schwefel zu fällen, wobei man das Salz der Säure $\text{S}_5 \text{ O}_7$ erhält.

Wenn die Formel:



mit 2 multiplicirt und vom Producte das eine der durch den Versuch gefundenen Elemente abgezogen wird, so bestimmt man das andere:

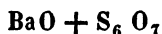


Absoluter Alkohol, selbst in grosser Menge zugesetzt, fällt kein Kalisalz der Säure $\text{S}_6 \text{ O}_7$. Ich betrachte deshalb die Existenz dieser Säure als nicht ungewiss.

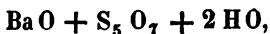
Was uns mehr als irgend etwas Anderes nöthigt, sie anzunehmen, ist die Bildung der Säure $\text{S}_5 \text{ O}_7$. Wirklich bemerkt man, dass sich diese Säure bildet, wenn ein Schwefelabsatz ohne Entwicklung schwefliger Säure erfolgt.

Augenscheinlich rührt der Schwefel von der Säure $\text{S}_6 \text{ O}_7$ her, aber so, wie die Säure $\text{S}_3 \text{ O}_5$ von der Säure $\text{S}_4 \text{ O}_5$.

In ihren Barytsalzen konnten die Säuren $\text{S}_6 \text{ O}_7$ und $\text{S}_4 \text{ O}_5$ nicht abgeschieden werden, weil man zu diesem Zwecke hätte Alkohol zusetzen müssen und in diesem Falle Schwefel gefällt worden wäre, ehe sich Krystalle bilden konnten. Und es scheidet sich dann nicht



ab, sondern das Salz:



dessen Analyse weiter oben angeführt wurde.

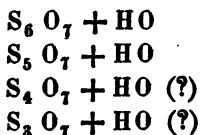
Die Umwandlung der Säure $S_6 O_7$ in die Säure $S_5 O_7$ hat durchaus nichts Auffallendes, da es gegenwärtig bestätigt ist, dass die zweifach-geschwefelte Unterschweifelsäure eine ähnliche Umwandlung erleiden kann. Kurz, die Bildung der Säure $S_5 O_7$ scheint mir eine Garantie für das Dasein der mehr Schwefel enthaltenden Säure zu sein.

Ich ziehe aus Vorstehendem folgende Schlüsse:

Ich glaube zwei Glieder einer neuen Reihe einbasischer Säuren des Schwefels dargestellt zu haben.

Jedes Glied der Reihe unterscheidet sich von dem folgenden durch ein Aequivalent Schwefel, während der Sauerstoff constant bleibt.

Die ganze Reihe könnte aus vier Gliedern gebildet werden, deren Formeln folgende sind:



Classification der Sauerstoffverbindungen des Schwefels nach einem zusammengesetzten Radicale.

Die Sauerstoffverbindungen eines einfachen Körpers lassen sich leicht in Bezug auf das niedrigste Oxyd des einfachen Körpers darstellen. Ich sollte meinen, dass Formeln, welche die Beziehung, die zwischen den Säuren des Schwefels und der unterschweifigen Säure als dem niedrigsten Oxyd besteht, ausdrücken, von den Chemikern günstig aufgenommen würden. Solche Formeln könnten vorläufig als Nomenclatur dienen.

Wenn in der folgenden Tabelle die Säuren des Schwefels als unterschweifige Säure plus Sauerstoff angenommen werden, so glaube ich doch nicht, dass sie auch auf diese Weise zusammengesetzt seien, ich glaube aber, dass es nicht ganz unpassend sei, sie als von der unterschweifigen Säure abgeleitet zu betrachten.

Um die folgende Tabelle zu verstehen, ist es nothwendig, die unterschweifige Säure als das Radical aller Säuren des Schwefels anzusehen und ferner die neuen Säuren und die aus 5 Aequivalenten Sauerstoff und 2, 3 und 4 Aequivalenten Schwefel bestehenden als Verbindungen der schwefeligen Säure mit der unter-

schwefligen Säure zu betrachten. Die Ansicht kann auch in der That angenommen werden, denn ich selbst machte die Erfahrung, dass die Säure von Langlois sich beim Hindurchleiten von schwefligsaurem Gas durch ein unterschwefligsaures Salz erzeugt. Wenn andererseits Chlorschwefel bei seiner Zersetzung in Berührung mit Wasser unterschweflige Säure giebt, so versteht sich von selbst, dass diese Säure, mit schweflicher Säure zusammengebracht, sich mit derselben in mehreren Verhältnissen verbindet und man anstatt eines Productes mehrere erhält.

Wie dem auch sei, so muss ich noch bemerken, dass in unserer Tabelle die unterschweflige Säure als dem Cyan, dem Wasserstoff und dem Kohlenwasserstoff ähnlich zu betrachten ist und dass die Erhöhung des Atomgewichts die Bildung neuer Verbindungen bedingt.

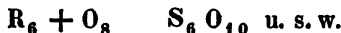
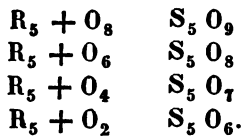
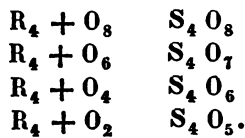
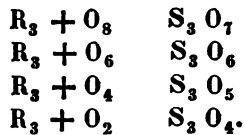
Um in den Säuren des Schwefels unterschweflige und schweflige Säure zu finden, müssen ihre gegenwärtigen Formeln mit 2 multiplicirt werden, und wir finden dann, dass das Product das Radical $R = S_2 O_2$ eine gewisse Anzahl Mal plus Sauerstoff enthält.

Wir haben:

Schwefelsäure	$S_2 O_6 - S_4 O_{12} = R_2 + O_8$
schweflige Säure	$S_2 O_4 - S_4 O_8 = R_2 + O_4$
unterschweflige Säure	$S_2 O_5 - S_4 O_{10} = R_2 + O_6$
Säure von Langlois	$S_3 O_5 - S_6 O_{10} = R_3 + O_4$
Säure von Fordos und Gélis	$S_4 O_5 - S_8 O_{10} = R_4 + O_2$
Neue Säuren	$\left. \begin{array}{l} S_6 O_7 - S_{12} O_{14} = R_6 + O_2 \\ S_5 O_7 - S_{10} O_{14} = R_5 + O_4 \end{array} \right\}$

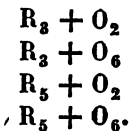
Für den Sauerstoff hat man hier die Exponenten 2, 4, 6, 8; wenn man endlich jedem der Radicale R_2, R_3 u. s. w. Sauerstoff mit seinem Exponenten hinzufügt, so füllen wir die leeren Stellen aus, die die vorstehende Tafel zu lassen scheint, und kommen zu folgenden Formeln:

$R_2 + O_8$	$S_2 O_6$
$R_2 + O_6$	$S_2 O_5$
$R_2 + O_4$	$S_2 O_4$
$R_2 + O_2$	$S_2 O_3$



Ich begnüge mich, fünf Gruppen zu bilden; in der ersten Gruppe, deren Form R_2 ist, haben wir drei bekannte Säuren, die vierte $S_2 O_3$ ist es noch nicht, doch betrachtet Berzelius ihre Existenz als wahrscheinlich.

Noch ist zu bemerken, dass die Glieder, in welchen das Radical einen ungeraden Exponenten und der Sauerstoff den Exponenten 6 oder 2 hat, nicht vorkommen; diese Glieder sind:



So ist $R_3 + O_6$, oder mit anderen Worten, schweflige Säure dreimal, keine eigenthümliche Säure.

$R_5 + O_2 = S_5 O_6$. Diese Säure ist, wie man sah, keine einfache; es liesse sich vielleicht daraus der Schluss ziehen, dass die Glieder $R_3 + O_2$ und $R_5 + O_6$ nicht möglich sind und dass man die Salze der Säuren $S_3 O_5$ und $S_3 O_7$ nicht erhalten kann.

In der zweiten Gruppe, von der Form R_3 , kommen die geschwefelte Unterschweifelsäure $S_3 O_5$ und die Säure $S_3 O_7$ vor, die unserer neuen Reihe angehört.

In der vierten Gruppe haben wir zuerst die schweflige Säure viermal. In einer Reihe, wie wir sie bilden wollen, müssen die Glieder nothwendigerweise Multipla der vorhergehenden Glieder sein,

Nach der schwefligen Säure kommt die Säure $S_4 O_7$, eine hypothetische Säure, die der neuen Reihe angehört; darauf die Verbindung $S_4 O_6$, ein multiples Glied von $S_2 O_3$, und es endigt die Gruppe mit der zweifach-geschwefelten Unterschweifelsäure $S_4 O_5$.

Weiter unten finden wir die neue Säure $S_3 O_7$.

Ich will diese Bemerkungen nicht weiter verfolgen. Was ich sagte, wird hoffentlich hinreichen, den Zweck der aufgestellten Tabelle zu verstehen.

LII.

Ueber die beiden Varietäten der arsenigen Säure.

Von

Bussy.

(*Compt. rend. XXIV, p. 774.*)

Der Verfasser ermittelte zur Bestimmung der arsenigen Säure ein neues Verfahren, welches auf die Anwendung titrirter Flüssigkeiten gegründet ist. Es dient nämlich hierzu das übermangansaure Kali, dessen sich schon Margueritte zur Bestimmung des Eisens bedient hat.

Wenn man einer Lösung von arseniger Säure eine Auflösung von übermangansaurem Kali zufügt, so wird die arsenige Säure in Arseniksäure übergeführt und die rothe Farbe des Reagens verschwindet. Die Flüssigkeit beginnt nicht eher sich zu färben, als bis die Umwandlung der arsenigen Säure in Arseniksäure vollständig erfolgt ist.

Man operirt auf folgende Weise:

Man bringt in einen Kolben mit flachem Boden von ungefähr einem Litre Gehalt 10 Cubikcentimeter der zu untersuchenden Lösung, fügt 100 Cb.C. destillirtes Wasser und 5 Cb.C. mit dem gleichen Volumen Wasser zuvor verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu. Man fügt nun mit Vorsicht von der Probenflüssigkeit hinzu, bis die Flüssigkeit sich zu färben beginnt; die Menge des angewendeten Reagens giebt die Menge der arsenigen Säure an.

Die zu untersuchende Flüssigkeit muss so stark verdünnt werden, dass zu der Probeflüssigkeit nicht mehr als 20—25 Cb.C. erfordert werden, und letztere selbst wieder so verdünnt sein, dass 0,01 Grm. arseniger Säure 8—15 Cb.C. zu entfärben vermag. Es wurde zuerst festgestellt, dass die beiden von den Chemikern angenommenen Modificationen der arsenigen Säure (die glasige und die opake) für das gleiche Gewicht die gleiche Menge übermangansaures Kali zersetzen und dass demzufolge die Differenzen in ihrer Löslichkeit nicht in einer Verschiedenheit der Oxydation begründet sind. Bei der Untersuchung über die Löslichkeit der beiden Modificationen gelangte man zu folgenden Schlüssen.

1) Die glasige Säure, weit entfernt, weniger löslich zu sein, als die opake, wie diess gewöhnlich angenommen wird, ist im Gegentheil bei weitem löslicher in Wasser als die letztere; diese Differenz findet statt ungefähr in dem Verhältniss 3 zu 1, bei einer Temperatur von 12—13 Grad, so dass Wasser, welches 36—38 Grm. glasiger Säure löst, kaum 12—14 Grm. opaker Säure aufzunehmen vermag.

2) Die glasige Säure löst sich viel schneller als die opake.

3) Weder die eine noch die andere dieser Säuren hat eine ihr streng eigenthümliche Löslichkeit.

4) Die opake Säure verwandelt sich durch ein längeres Sieden in Wasser in glasige Säure, sie erlangt also auch denselben Grad von Löslichkeit wie die glasige Säure, von welcher 110 Grm. in einem Litre Flüssigkeit gelöst werden können.

5) Unter Einfluss des Wassers und einer niedern Temperatur verwandelt sich die glasige in opake Säure; eine Solution der glasigen Säure zeigt demnach nach einiger Zeit einen geringern Sättigungsgrad, indem opake Säure sich absetzt.

6) Die Mischung beider Varietäten der Säure in derselben Auflösung erklärt die beobachteten Anomalien in der Löslichkeit der arsenigen Säure, welche in der That keinen Widerspruch gegen die Gesetze der Chemie darbieten.

7) Die Zertheilung, welche die Auflösung der opaken Säure erleichtert, ohne indessen ihre Löslichkeit zu erhöhen, vermindert beträchtlich die der glasigen Säure und in dem Grade, dass die zum feinsten Pulver präparirte Säure in der Kälte nicht merklich löslicher ist, als die opake Säure, ohne Zweifel in Folge einer

Umbildung, welche sie entweder während des Präparirens oder bei der Berührung mit Wasser erleidet.

8) Die durch Einwirkung von Ammoniak matt gewordene Säure und die aus Wasser krystallisirte verhalten sich gegen Wasser gleich und scheinen derselben Varietät anzugehören.

9) Unter dem Einflusse verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst sich die opake Säure langsamer als die glasige. Dieser Umstand, welcher auch die Natur der während der Auflösung gebildeten Producte modificirt, erklärt, weshalb die von Rose bei der Krystallisation der glasigen Säure beobachteten Lichtphänomene sich im Allgemeinen nicht mit derselben Intensität bei der Lösung der opaken Säure zeigen.

10) Die Differenz, welche man bei der Reaction beider arseniger Säuren auf Lakmustinctur bemerkt hatte, ist nur scheinbar. Wenn die opake Säure Lakmus nicht röthet, so liegt diess in ihrer geringen Löslichkeit und überdiess in der Langsamkeit ihrer Auflösung, während die glasige Säure, deren Lösung schnell erfolgt, die Tinctur unmittelbar röthet. Macht man aber den Versuch vergleichend und überlässt das Gemisch von gepulverter Säure und Lakmustinctur sich selbst, so sieht man die Flüssigkeit sich nach und nach röthen und nach Verlauf von 3 oder 4 Tagen jeden Unterschied verschwinden.

LIII.

Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Chlorkiesel und über eine neue Verbindung des Chlors, Schwefels und Siliciums.

Von

Isidor Pierre.

(*Compt. rend. T. XXIV, p. 814.*)

Wenn man durch ein rothglühendes Porcellanrohr Schwefelwasserstoff und dampfförmigen Chlorkiesel leitet, so wirken beide Substanzen aufeinander; es erzeugt sich reichlich Chlorwasserstoffsäure, welche mit dem Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs

entweicht, und ein wenig Chlorkiesel, welcher sich der Reaction entzieht.

Lässt man die Producte dieser Reaction durch eine in kaltes Wasser getauchte U förmige Röhre gehen, so condensirt sich darin eine rauchende Flüssigkeit von einem stechenden, stinkenden Geruche, welcher an Schwefelwasserstoff und Chlorschwefel erinnert. Die so erhaltene Flüssigkeit ist etwas milchig trübe von ausgeschiedenem Schwefel. Achtundvierzig Stunden lang in einem wohlverschlossenen Glase bei Seite gesetzt, lässt sie diesen trübenden Schwefel niederfallen; dabei setzen sich auch an die Wände des Gefässes sehr durchsichtige Krystalle von citronengelber Farbe an, welche reiner Schwefel in kleinen, schiefen Prismen mit rhombischer Basis ohne eine Modification sind.

Die condensirte Flüssigkeit besitzt demnach die Eigenschaft, Schwefel zu lösen und denselben in Krystallen auszuscheiden, welche den auf trockenem Wege erhaltenen gleich sind. Die Kleinheit dieser Krystalle erlaubte nicht, die Winkel zu bestimmen. In dem äusserst geringen Absatze des Porcellanrohres fanden sich keine merkliche Spuren von Schwefelkiesel.

Die condensirte Flüssigkeit wurde aus einer mit einem Thermometer versehenen Tubulatretorte aus einem Oelbade destillirt, wobei die ersten Partien, welche zwischen 60 und 80 Grad übergingen, zurückgegossen wurden; diese bestanden aus Chlorkiesel, gemischt mit einer kleinen Quantität Chlorosulphür. Es ging darauf eine durchsichtige, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit über von einem Geruche nach Chlorkiesel und Schwefelwasserstoff.

Das specifische Gewicht derselben bei 15° beträgt ungefähr 1,45, ist also ein wenig geringer als das des Chlorkiesels. Bringt man die Substanz in Wasser, so erfolgt eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff und ein leichter Absatz von Schwefel. Sie siedet erst bei einer Temperatur über 100°. Die geringe Menge der Flüssigkeit liess eine genaue Bestimmung des Siedepunctes nicht zu.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Chlor	65,79 *)	65,81		
Schwefel	„	„	15,05	„
Kiesel	„	„	„	19,54.

*) Die Analysen I. und III. wurden mit einem Destillationsproducte angestellt, welches früher gewonnen war als dasjenige, welches zu den

Die Formel $\text{Cl}_2 \text{S Si}$ würde, wenn man 266,82 als das Aequivalent des Kiesels annimmt, fordern:

Chlor	65,47
Schwefel	14,83
Kiesel	19,70.

Man wird diese Substanz, als zu demselben Molecülärtypus gehörend wie der Chlorkiesel, betrachten müssen, und als abgeleitet von letzterem durch Substitution eines Aequivalents Schwefel für ein Aequivalent Chlor. Jede andere Hypothese führt zu einer sehr verwickelten Formel; mag man als Aequivalent des Kiesels 266,82, 177,84 oder 88,92 annehmen, welchen Zahlen die Formeln Si O_3 , Si O_2 , Si O für Kieselsäure entsprechen, es ist sehr schwer, sich für eine zu entscheiden. Ich glaubte, dass die Bestimmung der Dampfdichte einige Hülfe bei Aufklärung dieser Frage leisten könne; ich habe den Versuch ausgeführt und die Zahl 4,78 bei 214 Grad erhalten.

Die berechnete Dichtigkeit des Dampfes nach der Formel $\text{Cl}_2 \text{S Si} = 3$ Volumina ist 5,00. Da mir nach den Analysen nur eine sehr geringe Menge der Substanz für diese Bestimmung übrig blieb, so hinderte diess die Erreichung der erforderlichen Genauigkeit und die Wiederholung derselben. Aber auch in der vorliegenden Gestalt zeigt die Bestimmung, dass man eine andere Condensation als die des Chlorkiesels nicht annehmen kann.

Ich glaube, dass die Summe der aufgeführten Eigenschaften den Namen: *Kiesel-Chloro-Sulphür*, welchen ich für diesen Körper vorschlage, rechtfertigen wird. Die Entdeckung desselben wird vielleicht die bis jetzt noch schwankende Wahl zwischen den 3 Formeln für die Kieselsäure Si O_3 , Si O_2 , Si O und den 3 correspondirenden Formeln für den Chlorkiesel erleichtern.

Analysen II. und IV. diene. Die Uebereinstimmung der Resultate zeigt hinreichend, dass die Analysen mit einem genau bestimmten und homogenen Körper angestellt wurden.

LIV.

Ueber die Zusammensetzung des bei verschiedenen Temperaturen krystallisirten Ammoniak-Nitrates.

Von

T. Townsend Harris.*(Comptes rendus XXIV, p. 816.)*

Diese Versuche wurden unter der Leitung des Hrn. Pelouze angestellt, um die Menge des Krystallwassers, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirtes und aus einer stark concentrirten Lauge bei 100 Grad ausgeschiedenes Salz einschliesst, zu bestimmen. Bei diesen Versuchen wurde das von Pelouze (*Compt. rend. XXIV*) angegebene Verfahren zur Analyse der Nitate vermittelt übermangansauren Kali's angewendet *).

Die ersten Versuche wurden mit Salz angestellt, welches bei 15° krystallisirt war. Die Krystalle waren gut ausgebildet und isomorph mit Kalinitrat. Es ist bekannt, dass diess Salz wasserfrei ist, also die Formel NH_4O , NO_5 besitzt; es sind demnach die erhaltenen Resultate mehr Proben der Genauigkeit des Verfahrens, als Bestätigungen der vorhandenen Analysen. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier unter Anwendung eines grossen Druckes getrocknet. Das Verfahren war folgendes: Eine bestimmte Menge reines Eisen wurde durch Auflösen in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure in Chlorür umgewandelt; darauf ward, nach Anleitung der Methode, eine solche Quantität Nitrat zur Auflösung gefügt, dass nur ein Theil des Chlorürs dadurch in Chlorid übergeführt wurde, und nun die völlige Oxydation vermittelt einer Auflösung von übermangansaurem Kali von bestimmtem Gehalte ausgeführt.

Erster Versuch.

2 Grm. Eisen wurden in überschüssiger Säure gelöst und 0,900 Grm. Nitrat hinzugefügt. Es waren 6,5 Cb.C. einer Ueber-

*) Dies. Journal Bd. XL, S. 327.

manganatlösung nöthig, deren Gehalt 61,4 Cb.C. für das Gramm Eisen betrug, um die Oxydation zu vollenden. Die titrirte Flüssigkeit hatte demnach 0,105 Eisen in Chlorid verwandelt: $61,4 : 1000 = 6,5 : 105,0$. Es waren demnach 2,000 — 0,105 = 1,895 Grm. durch das Nitrat höher oxydirt worden. Die Theorie erfordert 0,952 Grm. wasserfreies Nitrat, um 2 Grm. Eisen vom Chlorür zum Chlorid überzuführen: $952 : 2000 = 900 : 1890$; diess entspricht bis auf 5 Milligramm. der Zahl, welche der Versuch ergab; das Salz ist demnach wasserfrei.

Zweiter Versuch.

2 Grm. Eisen;
0,900 Grm. Nitrat;
6,6 Cb.C. übermangansaures Kali. Abweichung von der berechneten Quantität = 3 Milligramm.

Dritter Versuch.

2 Grm. Eisen;
0,854 Grm. Nitrat;
13,9 Cb.C. übermangansaures Kali. Differenz = 2 Milligramm.

Vierter Versuch.

2 Grm. Eisen;
0,950 Grm. Nitrat;
0,4 Cb.C. übermangansaures Kali. Differenz = 1 Milligramm.

Die Uebereinstimmung der Versuche zeigt die Genauigkeit und Schärfe des Verfahrens.

Es wurde nun das aus einer bei 100° abgedampften concentrirten Lösung ausgeschiedene Salz untersucht. Es bildet eine faserige Masse von unbestimmter Form. Nach Davy und Berthollet enthält es 8,3 p. C. Wasser; da aber diese Quantität keinem chemischen Verhältnisse entspricht, so schien es mir evident, dass diess Wasser nicht sowohl mit den Krystallen verbunden, als zwischen ihnen eingeschlossen sei. Ich versuchte demnach das Salz von diesem Wasser zu befreien. Diess wird mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten; erst nach wiederholter, sehr starker Pressung, wobei das Salz jedesmal mehrere Stunden unter der Presse blieb, war dasselbe von dem eingeschlossenen Wasser befreit, und ich gelangte zuletzt dahin, wie die Versuche zeigen, es vollkommen wasserfrei zu machen.

Erster Versuch.

2 Grm. Eisen;
0,850 Grm. Nitrat;
13,2 Cb.C. übermangansaures Kali = 214 Milligrm. Eisen.
2000 — 214 = 1,786 Grm. Differenz mit der Rechnung
= 1 Milligrm.

Zweiter Versuch.

2 Grm. Eisen;
0,900 Grm. Nitrat;
7,1 Cb.C. übermangansaures Kali. Differenz = 5 Milligrm.

Dritter Versuch.

2 Grm. Eisen;
0,900 Grm. Nitrat;
7,0 Cb.C. übermangansaures Kali. Differenz = 5 Milligrm.

Vierter Versuch.

2 Grm. Eisen;
0,850 Grm. Nitrat;
13,2 Cb.C. übermangansaures Kali. Differenz = 1 Milligrm.

Das in der Kälte krystallisirte und das aus einer Lösung bei 100 Grad abgesetzte Nitrat stimmen demnach in der Zusammensetzung überein. Im einen und anderen Falle hat es die Formel: $H_3N, HO, NO_5 = H_4NO, NO_5$, aber es schien mir, dass die Krystallform nicht dieselbe sei.

Die Löslichkeit des Ammoniak-Nitrates wurde bestimmt, indem ein bestimmtes Gewicht der concentrirten Lösung des Salzes, ohne abzdampfen, mit in überschüssiger Säure gelöstem Eisenchlorür zusammengebracht wurde. Diese Methode giebt sehr genaue Resultate., 100 Theile Wasser lösen bei 10 Grad 185 Th. Ammoniak-Nitrat auf.

LV.

Ueber das Chromchlorür.

Von

Jacquelain.*(Compt. rend. XXIV, p. 679.)*

Bei einer grössern Arbeit über die Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Thonerde-Sulphate musste ich mich durch entscheidende Versuche über die Eigenschaften des violetten Chromchlorürs unterrichten.

Einige Eigenschaften dieses Körpers sind der Gegenstand einer Streitfrage zwischen den Herren Pelouze und Péligot geworden; es war für mich nöthig, hierüber eine auf Thatsachen gegründete, möglichst unzweifelhafte Ansicht zu gewinnen.

Ich unternahm die Analyse des violetten Chromchlorürs zuerst, ohne mit ihm irgend eine Waschung vorzunehmen, indem ich es demnach mit kohlsaurem Natron glühte u. s. w. Ich kam dabei zu gleichen Resultaten wie Berzelius und Péligot. Es zeigte sich hierbei, dass diese Methode der Analyse nicht so fehlerhaft sei, als Péligot geglaubt hatte.

Trotz dieser Uebereinstimmung in den Resultaten dieser beiden Chemiker und den meinigen argwöhnte ich, dass das violette, nicht gewaschene Chlorür eine von der durch unsere Analysen ihm beigelegten abweichende Zusammensetzung habe, zumal da die von Péligot ausgeführten Analysen des Chromchlorürs und Chromoxydulacetats mit den vorstehenden Resultaten nicht übereinstimmten.

Durch verschiedene Reinigungsmethoden des violetten Chlorürs gelang es mir, ein Product zu erhalten, welches die äusseren Eigenschaften des nicht gewaschenen violetten Chlorürs zeigte, aber eine von demselben sehr abweichende Zusammensetzung besass. Dieselbe weicht in der Art ab, dass mir die Annahme des Aequivalents von Berzelius 351,8, oder dessen von Péligot 328 *) nicht wohl möglich erscheint. Nach meinen Analysen ist

*) Nach Berlin ist das Aequivalent 328,59.

diese Zahl auf 313 herabgestiegen und das nicht gewaschene violette Chlorür würde eine Verbindung von Chromchlorür und Chromchlorid Cr_2Cl_4 sein.

Für die Einwirkung des Wassers auf das reine Sesquichlorür kann man nach meinen Versuchen folgende Grenzen annehmen:

Bei 90° in 10000 Theilen Wasser, während einer Stunde in einem offenen Gefässe. Lösung: 5 Chlorür;

bei 90° in 10000 Theilen Wasser, während einer Stunde in einem verschlossenen Gefässe. Lösung: 6 Chlorür;

bei 100° in 10000 Theilen Wasser, während einer Stunde im offenen Gefässe. Lösung: 10 Chlorür;

bei 130° in 10000 Theilen Wasser, während einer Stunde im verschlossenen Gefässe. Lösung: 146 Chlorür.

Die Schwefelsäure zersetzt das reine Sesquichlorür langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, unter Entweichen von Chlorwasserstoffsäure und grüner Färbung der sauren Flüssigkeit.

Gelöste reine schweflige Säure in einem verschlossenen Gefässe, in Berührung mit gereinigtem Sesquichlorür, löst dasselbe völlig unter Erzeugung von Schwefelsäure und grüner Färbung der Flüssigkeit.

LVI.

Ueber Doppelcyanüre.

Bei Mittheilung der Abhandlung von Monthiers über diesen Gegenstand (dies. Journ. XLI, 113 [11. Hft.]) ist durch ein Versehen der Redaction unbemerkt geblieben, dass eine ausführliche Untersuchung über die nicht eisenhaltigen Doppelcyanüre, besonders über das Kaliumkupfercyanür, bereits von Rammelsberg (Poggend. Annalen Bd. XXXVIII u. XLII) veröffentlicht worden ist. Die Angaben von Rammelsberg sind weit vollständiger als die des Hrn. Monthiers. Ueberdiess ist das, was Hr. Monthiers von dem Verhalten des Ammonium-Kupfercyanürs angiebt, nicht richtig, denn dabei bildet sich CuCy , welches unter Cyanentwicklung in das von Rammelsberg beschriebene grüne Cyanürcyanid übergeht.

LVII.

Analyse der Asche des Samens, so wie des Strohes der Flachspflanze.

Von

C. Rammelsberg.

Der Samen gab 4,219 p. C. Aschenbestandtheile, das Stroh 3,6 p. C. derselben. 100 Theile derselben enthalten:

	Samen.	Stroh.
Kali	28,34	35,44
Natron	1,63	3,71
Kalkerde	8,45	21,00
Talkerde	13,41	5,57
Eisen- und Manganoxyd	2,00	Fe 1,16 Mn 0,28
Phosphorsäure	44,02	12,13
Schwefelsäure	0,10	6,19
Kohlensäure	1,59	8,55
Salzsäure	0,06	3,48
Kieselsäure	0,40	2,49
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Von diesen Bestandtheilen waren beim Leinsamen 12,5 p. C., beim Stroh 42,14 p. C. in Wasser löslich.

LVIII.

Ueber die Zusammensetzung des Blutes im Scorbut.

Von

Becquerel und Bodier.*(Comptes rendus XXIV, p. 1091.)*

Die Analyse des Blutes wurde in fünf Fällen von ausgebildetem Scorbut gemacht, welcher bei alten Frauen im Hospital de Salpêtrière vorkam. Die Analysen führten zu folgenden Schlüssen:

1) Die Untersuchung des Blutes dieser fünf Kranken liess nicht ein einziges der Zeichen von Auflösung entdecken, welche

von den Alten beschrieben, von ihnen als constant angenommen wurden und als solche unbezweifelte Geltung hatten. Die Zunahme der Alkalität oder Vermehrung der Salze wurde eben so wenig nachgewiesen.

2) Das Blut war bedeutend arm an Blutkügeln und an löslichem Albumin, dem zufolge reicher an Wasser. Diese Verringerung hängt ohne Zweifel von einer bedeutenden Verminderung des Appetits der Kranken ab und darf nicht als die Ursache der scorbutischen Affection betrachtet werden. Es ist gleichwohl merkwürdig, dass bei diesem Zustande der Blutlosigkeit nicht eine Spur von Athemgeräusch im Circulationssystem sich findet.

3) Das Fibrin, welches man vermindert, oder wenigstens in seinen Eigenschaften verändert zu finden erwarten musste, zeigte sich in normaler Menge, oder wesentlich vermehrt und mit den ihm im gesunden Zustande eigenen Charakteren.

4) Die einzige bestimmte Veränderung, welche man nachweisen konnte, war eine beträchtliche Verminderung der Dichtigkeit, welche bei weitem über das der Verringerung der festen Stoffe entsprechende Verhältniss hinausging.

Ist diese Verminderung der Dichtigkeit das Resultat einer Modification der festen Bestandtheile des Blutes, deren Natur noch unbekannt ist? spielt sie eine Rolle bei Erzeugung der Krankheit und ist sie der Ausgangspunct der Blutinfiltrationen? Wir wissen es nicht und beschränken uns darauf, diese Thatsache mitzutheilen, ohne sie zu interpretiren.

LIX.

Ueber die Gegenwart des Eisenarseniats in den Mineralwässern der Pyrenäen.

Von

Lemonnier.

(*Compt. rend. XXIV, p. 629.*)

Ich habe auf unzweifelhafte Weise die Gegenwart des Arsens in den Absätzen der eisenhaltigen Quelle zu Bagnères de Bigorre festgestellt.

Nach genauer Untersuchung der Reagentien, welche zu diesem Versuche dienen sollten, und gewonnener Ueberzeugung, dass dieselben auch nicht die geringste Spur von Arsenik enthielten, wurde der Eisenabsatz mit Schwefelsäure behandelt; es fanden sich in dieser Lösung zwar geringe, aber deutlich erkennbare Mengen Arsenik.

Derselbe wurde mit dem Marsh'schen Apparate, wie dieser von der Commission der Academie abgeändert ist, dargestellt. Der Arsenikring wurde allen von dieser Commission und von den Toxicologen empfohlenen Prüfungen unterworfen.

In demselben Wasser wurde die Gegenwart von Mangan nachgewiesen.

Literatur.

Die chemischen Forschungen auf dem Gebiete der Agricultur u. Pflanzenphysiologie. Ein Supplementband für die Lehrbücher der Agriculturchemie, physiologischen Chemie und der rationellen Landwirthschaft. Mit sorgfältiger Benutzung der Original-Abhandlungen und Schriften ausgearbeitet von Emil Th. Wolff, Dr. der Phil. Leipzig 1847, Verlag von J. A. Barth. (549 Seiten.)

Denkschriften der Gesellschaft für Wissenschaft und Kunst in Giessen. Ersten Bandes erstes Heft. Giessen 1847, bei Ricker. (Ueber den Verfall der Alchemie und die hermetische Gesellschaft, von H. Kopp, u. s. w.)

LX.

Ueber die pyrophosphorsauren Doppelsalze.

Von

J. Persoz.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 315.*)

Die in den letzten Jahren entwickelten theoretischen Betrachtungen über die Molecülärzusammensetzung der Körper haben bei einigen Chemikern die Ansicht erregt, die Phosphorsäure als unter mehreren isomeren Zuständen existirend zu betrachten, in welchen das Molecül PO_5 fähig ist, sich bald mit RO , bald mit $2RO$, bald endlich mit $3RO$ zu verbinden und drei verschiedene Arten von Salzen zu bilden, die die drei verschiedenen Säuren enthalten:

- die einbasische oder Metaphosphorsäure (Graham);
- die zweibasische oder Pyrophosphorsäure (Graham), und
- die dreibasische oder gewöhnliche Phosphorsäure (Graham).

Unter diesen drei Säuren war es vorzüglich die letztere, die gewöhnliche Phosphorsäure, seit langer Zeit bekannt, welcher man nach der gewöhnlichen Betrachtungsweise die grösste Neigung zuschrieb, complexe Verbindungen oder Doppelsalze zu bilden; die Erfahrung hat jedoch diese Ansicht keineswegs bestätigt, und die Fälle, die wir in gegenwärtiger Abhandlung anführen wollen, beweisen, dass vorzugsweise die Pyrophosphorsäure die Eigenschaft hat, Doppelsalze zu bilden, eine Eigenschaft, welche bei der gewöhnlichen Phosphorsäure gar nicht oder nur schwer wahrzunehmen ist.

Im Jahre 1834 schon, nachdem ich die Leichtigkeit erkannt hatte, mit welcher die pyrophosphorsauren Salze Doppelsalze zu bilden vermögen, benutzte ich diese Eigenschaft als Mittel, einige Oxyde zu trennen, das hinsichtlich des Kobalt- und Nickeloxydes darauf beruht, dass das pyrophosphorsaure Kobalt-Ammoniak bei seiner grossen Löslichkeit leicht von Sirupsconsistenz erhalten

werden kann, während das pyrophosphorsaure Nickel-Ammoniak viel weniger löslich ist und sich vollständig in krystallinischer Form aus der Flüssigkeit abscheidet. Endlich lehrte ich in meinem Werke über den Zeugdruck (Paris 1846) Eisenpräparate kennen, die als Beizmittel wirken und die meistens pyrophosphorsaure Verbindungen sind.

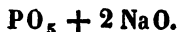
Indessen schien mir die Frage nicht erheblich genug, als ein eigenthümlicher Umstand sie von Neuem arrege. Bei meiner letzten Reise nach Paris im April 1847 wiederholte ein junger Chemiker, Hr. Roseleur, Assistent am Laboratorium Orfila's, vor meinen Augen die Anwendung einer sehr merkwürdigen Vergoldungsmethode, deren Erfinder er ist. Er zeigte, dass phosphorsaures Natron unfähig ist, geeignete Bäder zur Vergoldung zu liefern, während es unmittelbar im höchsten Grade diese Eigenschaft erhält, wenn es zuvor geglüht und dadurch in ein pyrophosphorsaures Salz umgewandelt wurde, welches sich von dem ersten nur durch ein Aequivalent gebundenes Wasser unterschied.

Obgleich ich Hrn. Roseleur zu dem so günstigen Erfolge seiner Untersuchung Glück wünschte, konnte ich ihm doch nicht die Zweifel verhehlen, die bei seiner Erklärung dieser so aussergewöhnlichen und unvorgesehenen Erscheinung, nach welcher er dem phosphorsauren Natron alle Wirksamkeit zuschreibt und dem pyrophosphorsauren hingegen alle abspricht, in mir rege wurden.

Hr. Roseleur sagt in seiner dritten Abhandlung Seite 30: „Das phosphorsaure Natron ist ein Doppelsalz, gebildet aus:



Das pyrophosphorsaure Salz hingegen ein einfaches Salz mit einer eizigen Base:



Ein Aequivalent Gold kann dieses Wasser ersetzen und das Doppelsalz



bilden.“

Die Cyanüre, kohlensauren und schwefligsauren Salze, bei welchen eine grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden, vorkommt, haben in hohem Grade die Eigenschaft, Gold aufgelöst zu erhal-

ten, in der Form, als es sich zur Vergoldung eignet; nichts ist daher natürlicher, als die Bildung eines Doppelsalzes in dem Verfahren des Hrn. Roseleur anzunehmen; dass aber das Goldoxyd dieses Chemikers die Stelle des Wassers einnehmen sollte und dass pyrophosphorsaures Natron, das ein Goldpräparat enthält und sich zum Vergolden eignet, nur gewöhnliches phosphorsaures Salz, in welchem das Goldoxyd ein Aequivalent Wasser ersetzt, sein sollte, ist ein Fall, der mir mindestens zweifelhaft erscheint; in der Absicht, ihn aufzuhellen, habe ich folgende Versuche unternommen, die ich summarisch anführen will.

Bekanntlich fällen die phosphorsauren Alkalien Silbersalze mit gelber Farbe und das auflösliche Product der Zersetzung beider Salze ist immer sauer, selbst wenn das Silbersalz neutral war. Eben so bekannt ist es, dass die pyrophosphorsauren Alkalien das salpetersaure Silberoxyd weiss fällen und dass die Flüssigkeit, in welcher die doppelte Zersetzung vor sich ging, neutral bleibt; dieses sind aber keine Charaktere, durch welche die phosphorsauren Salze von den entsprechenden pyrophosphorsauren unterschieden werden könnten; letztere zeigen Eigenschaften, welche sich neuen Verbindungen eigenthümlicher Art anschliessen und von welchen ich einige Beispiele anführte; diese Eigenschaften trennen sie vollständig von den ersteren.

Ich spreche zuerst von ihrem Verhalten bei Vorhandensein von Salzlösungen.

Wenn man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron oder $\text{Kali PO}_5 + 2 \text{MO} + \text{HO}$ in eine Salzlösung giesst, so entsteht darin mit wenigen Ausnahmen ein im Ueberschuss des fallenden Salzes unlöslicher Niederschlag. Auf diese Weise stellt man die meisten phosphorsauren Salze dar. Mischt man aber im Gegentheile die Auflösung eines pyrophosphorsauren Salzes derselben Basen ($\text{PO}_5 + 2 \text{MO}$) zu einer Salzlösung, so entsteht zwar auch ein Niederschlag, der sich aber vollständig in überschüssigem pyrophosphorsaurem Alkalisalz und zwar mit derselben Leichtigkeit auflöst, mit welcher sich Thonerde, Beryllerde, Chromoxyd, nachdem sie erst gefällt worden, in einem Ueberschusse von Kali oder Natron, Zink-, Kupfer- und Silberoxyd in einem Ueberschusse von Ammoniak auflösen.

Die durch pyrophosphorsaure Salze erzeugten Niederschläge, die am meisten der wiederauflösenden Einwirkung des pyrophos-

phorsauren Alkalisalzes widerstehen, sind solche, die durch kräftige Basen, wie Baryt, Kalk und Silberoxyd, entstehen.

Es gibt auch gewisse Salzlösungen, die durch pyrophosphorsaure Salze nicht getrübt werden; sie enthalten Salze mit ausserordentlich schwacher Base, wie zum Beispiel die Zinn-, Goldsalze u. s. w.

Um dergleichen Erscheinungen zu erklären, muss man die Salzverbindungen als Körper betrachten, die gegeneinander sich als Base und Säure verhalten können und fähig sind, Verbindungen einer höhern Ordnung einzugehen und Doppelsalze zu bilden. Es bleibt nun noch zu beweisen, dass die pyrophosphorsauren Alkalien sich wirklich mit pyrophosphorsaurem Salze verschiedener Basen verbinden können, um Salzverbindungen zu erzeugen, in welchen das eine der unlöslichen pyrophosphorsauren Salze die Stelle des negativen und das andere die Stelle des positiven Elementes einnimmt. In den wesentlichen Modificationen, welche diese Salzverbindungen erleiden, und zuweilen selbst im vollständigen Verschwinden der chemischen und physischen Eigenschaften der sie bildenden Elemente findet sich der erste Beweis davon. So bleibt einerseits in einer Flüssigkeit, die von einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd und pyrophosphorsaurem Natron entsteht, nichts von dem so charakteristischen Geschmacke der Eisenoxydsalze. Selbst die Eisenfarbe ist verschwunden, die Lösung ist völlig farblos geworden.

Während andererseits die gewöhnlichen Eisenoxydsalze durch Schwefelwasserstoff getrübt werden, wobei Wasserbildung, Absetzen von Schwefel und Reduction der Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen stattfindet, so wird durch dasselbe Reagens in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd-Natron keine Trübung bewirkt; die Flüssigkeit färbt sich nur einfach braun und, was noch bemerkenswerther ist und nicht a priori zu schliessen war, Schwefelwasserstoff-Ammoniak erzeugt mit einer solchen Lösung keinen Niederschlag, es findet nur eine dunkelgrüne Färbung, ähnlich der einer Auflösung von mangansaurem Kali, statt.

Bis jetzt glaubte man, nach den von Lasonne und neuerdings von H. Rose veröffentlichten Arbeiten, dass nur der Weinsäure und den fixen organischen Substanzen ausschliesslich die Eigenschaft zukäme, die Oxyde unfällbar zu machen. Jetzt sind wir aber im Stande, nachzuweisen, dass diese Eigenschaft auch

den pyrophosphorsauren Doppelsalzen im hohen Grade eigen ist, denn wenn ein Oxyd, wie z. B. das Eisenoxyd, bei Vorhandensein von Weinsäure durch eine stärkere Base nicht gefällt werden kann, so geschieht dasselbe doch stets durch Hinzubringen eines Schwefelalkali's. Bringt man aber zu pyrophosphorsauren Doppelsalzen, in denen sich Eisenoxyd befindet, ein Oxyd oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so wird das Eisenoxyd nicht gefällt werden. Um dergleichen Erscheinungen zu erklären, muss man annehmen, dass das Eisenoxyd in diesen Salzen eine andere Rolle spielt, als in den gewöhnlichen Eisenoxydsalzen.

In einem gewöhnlichen Eisenoxydsalze ist die Säure *A* das elektro-negative Element, das Eisenoxyd *B* das elektro-positive Element.

In einem Doppelsalze hingegen, z. B. in einem pyrophosphorsauren,

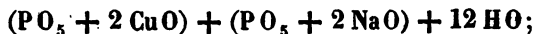
wird *AB* das elektro-negative Element und *A'B'* das elektro-positive Element.

Das Eisen hat also seinen Pol verändert.

Dieses Widerstreben des Eisenoxydes hat indessen nichts Ueberraschendes; es ist bekannt, welche Stabilität ein Körper erhält, indem er in eine Verbindung höheren Grades übergeht; so zersetzt sich z. B. der Rothglühhitze ausgesetzte Schwefelsäure, ist sie aber mit einem Alkali verbunden, so erträgt sie ohne Zersetzung die höchsten Hitzegrade. Fälle dieser Art sind sehr allgemein.

Der Beweis endlich für die wirkliche Verbindung der pyrophosphorsauren Salze ist der, dass es uns gelungen ist, einige derselben in regelmässigen Formen und von bestimmter Zusammensetzung zu isoliren; wir stellten auf diese Weise zwei krystallisirte pyrophosphorsaure Kupferoxyd-Natronsalze dar, die durch folgende Formeln ausgedrückt werden.

Das erstere durch die Formel:



das andere:



In der isolirten Säure dieser Doppelsalze fanden wir alle Eigenschaften der Pyrophosphorsäure wieder, woraus folgt, dass sich diese Verbindungen nicht der Kategorie der Körper:



anschliessen.

Zur Darstellung dieser Salze kann man sich zweier Methoden bedienen. Nach der erstern gießt man nach und nach pyrophosphorsaures Natron oder Kali in eine Salzlösung so lange, als sich noch ein Niederschlag bildet; der letztere, aus unlöslichem pyrophosphorsaurem Salz bestehend, wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron oder Kali, das zur Base dienen soll, zusammengebracht; nach geschehener Auflösung wird das Ganze der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dieser Gang hat das doppelte Unangenehme, dass es erstens schwierig ist, ein unlösliches Doppelsalz zu bilden, ohne eine ansehnliche Menge desselben durch die Waschungen zu verlieren, und zweitens darin, zur Krystallisation geeignete Flüssigkeiten zu erhalten. Die zweite Methode besteht darin, das Chlorür oder das schwefelsaure Salz der Base zu nehmen, welches zur Bildung des unlöslichen pyrophosphorsauren Salzes dienen soll, es in ein Gefäß in *verdünnter* Lösung zu bringen, damit der Niederschlag nicht zu sehr zusammenfalle, und darauf pyrophosphorsaures Alkali nicht nur in hinreichender Menge, um einen Niederschlag zu bewirken, sondern so viel, als zu seiner Wiederauflösung erforderlich ist, zuzusetzen. Ich bemerke hierbei, dass es gut ist, im Augenblicke, wo der Niederschlag zu erscheinen beginnt, mit dem Zusetzen des pyrophosphorsauren Alkali's nachzulassen und das Gefäß zu bewegen; dadurch wird die Auflösung begünstigt und ein Ueberschuss an Base vermieden.

Die Flüssigkeit enthält:

- 1) schwefelsaures Kali oder Natron, oder die Chlorverbindung einer dieser Basen;
- 2) pyrophosphorsaures Doppelsalz;
- 3) das überschüssig angewendete pyrophosphorsaure Salz.

Bewerkstelligt man auf diese Weise die Natronverbindung, da das pyrophosphorsaure Salz dieser Base mit der grössten Leichtigkeit krystallisirt, so ist es das letztere, welches bei der freiwilligen Verdunstung zuerst erscheint, darauf das Chlorür oder das schwefelsaure Salz und endlich das pyrophosphorsaure Doppelsalz.

Wenn man ein pyrophosphorsaures Doppelsalz darstellt, das zur Base Kali hat, so setzt sich zuerst das schwefelsaure Kali oder das Chlorkalium ab, darauf das pyrophosphorsaure Doppel-

salz und den Ueberschuss des angewendeten pyrophosphorsauren Kali's findet man in der Mutterlauge.

Wir treten nach diesen Allgemeinheiten in einige Details ein:

Pyrophosphorsaure Natron-Talkerde ist nur von kurzer Haltbarkeit; die sich selbst überlassene Lösung fängt an sich zu trüben und gesteht zu einer Masse.

Pyrophosphorsaures Uranoxyd-Natron von rein gelber Farbe ist ausserordentlich löslich. Seine Auflösung kann bis zu demselben Grade von Dicke gebracht werden, wie eine concentrirte Lösung von arabischem Gummi, ohne dass sie krystallisirte. Sie wird weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zersetzt.

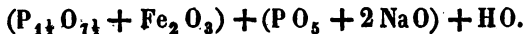
Pyrophosphorsaures Chromoxyd-Kali konnten wir nur in Auflösung darstellen. Ihre Farbe ist genau dieselbe wie eine schwefelsaure Nickeloxydullösung; sie lässt sich übrigens weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium fällen.

Pyrophosphorsaure Natron-Thonerde ist ein farbloses, sehr lösliches Salz, dessen Auflösung direct bis zu einem gewissen Punkte, ohne Zersetzung zu erleiden, concentrirt werden kann; endlich aber trübt sie sich und scheidet pyrophosphorsaure Thonerde ab, die sich bei Gegenwart eines andern pyrophosphorsauren Doppelsalzes mit überschüssiger Base absetzt.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron ist eben so wie das vorhergehende farblos und sehr löslich; seine Lösung kann ohne Trübung bis zur Sirupsconsistenz verdampft werden, es findet aber alsdann eine theilweise Abscheidung wie in dem Thonerdesalze statt. Wir haben seit einem Monat eine Auflösung dieser Art der freiwilligen Verdunstung überlassen, und bis zu diesem Augenblick hat sich die Flüssigkeit weder gefärbt, noch getrübt. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, nimmt die Auflösung eine catechubraune Färbung an, ohne dass sich Schwefel absetzt; Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium erzeugt eine intensiv grüne Farbe, ähnlich der eines mangansauen Salzes. Nach Verlauf einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag, der durch Auswaschen verschwindet, und die Flüssigkeit nimmt eine braungrüne Farbe an.

Ich schloss die Zusammensetzung dieses Salzes aus der Quantität des pyrophosphorsauren Natrons, welches nicht allein zur Fällung einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd,

als auch zur Auflösung des pyrophosphorsauren Salzes, das sich bei dieser Gelegenheit bildet, nöthig war. Hierbei folgt die Formel:



Pyrophosphorsaures Eisenoxydul-Natron besteht nur in Auflösung und selbst seine Auflösung kann nicht lange Zeit an der Luft aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern und durch Schwefelwasserstoff unter einem braunen Absatze eine rothe Farbe anzunehmen. Dieses Salz wird so schnell und so vollständig durch Schwefelammonium gefällt, dass es uns dadurch nicht unmöglich erscheint, Eisenoxydul vom Eisenoxyde zu trennen.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd-Natron. Wie ich schon oben anführte, verbindet sich das pyrophosphorsaure Kupferoxyd in zwei Verhältnissen mit dem pyrophosphorsauren Natron und bildet dadurch zwei völlig unterschiedene, wasserhaltige Salzverbindungen.

Das erstere, von himmelblauer Farbe, ist aus zwei negativen äquivalenten Elementen und zwei positiven äquivalenten Elementen + 12 HO gebildet;

das zweite, hellere, besteht aus zwei negativen Elementen und sechs positiven Elementen + 24 HO.

Das in diesen Salzen enthaltene Wasser wurde aus dem Verluste bestimmt, den sie durch die Einwirkung der Wärme erleiden;

das erstere enthält in 100 Theilen 27,4;

das zweite enthält in 100 Theilen 24,0.

Das Kupfer wurde mit Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer gefällt und in Oxyd verwandelt; es wurden davon in 100 Theilen des Salzes erhalten:

für das erstere eine Menge Oxyd, gleich 20,3 p. C.,

für das zweite eine Menge Oxyd, gleich 9 p. C.

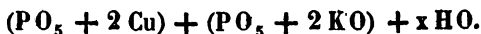
Die Flüssigkeit, aus welcher das Kupfer abgeschieden wurde, giebt, zur Trockne verdampft und mit einem bestimmten Gewichte Bleioxyd gemengt:

mit dem ersten dieser Salze einen Rückstand von phosphorsaurem Salz von 52,3 p. C.,

mit dem zweiten dieser Salze einen Rückstand von phosphorsaurem Salz von 67,0 p. C.

Beim Glühen dieser Salze im Platintiegel bemerkte ich ein Phänomen, das ich nicht mit Stillschweigen übergehen kann. Die erstere dieser Verbindungen, die wir neutral nennen, weil sie aus gleichen Aequivalenten zweier pyrophosphorsaurer Salze besteht, zersetzt sich in der Wärme in ein mehr basisches Doppelsalz, das sich in Wasser löst. Die zweite, die bisher unverändert geblieben war, wurde zum Theil in Folge längeren Glühens unlöslich, und ich sah zu gleicher Zeit das Platin sich mit Kupfer überziehen, wie es ungefähr ein polirtes Eisenblech zeigt, das einige Minuten in eine Kupferlösung getaucht wird.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd-Kali. Dieses Salz ist ausserordentlich leicht löslich und bis jetzt konnte ich nur undeutliche Krystalle erhalten, die mir nicht erlaubten, auf Resultate der Analyse zu zählen; jedoch habe ich Gründe, die mich veranlassen, anzunehmen, dass das pyrophosphorsaure Kali sich dem pyrophosphorsauren Natron ähnlich verhalte, das heisst, dass es mehr als eine Verbindung mit dem pyrophosphorsauren Kupferoxyd eingehen kann. Und in der That, wenn man eine titrirte Flüssigkeit von salpetersaurem Kupferoxyd durch eine ebenfalls titrirte Lösung von pyrophosphorsaurer Kali fällt, so konnte ich aus der Menge des verbrauchten pyrophosphorsaurer Salzes sowohl auf die doppelte Zersetzung des salpetersaurer Salzes, als auch auf die Auflösung eines pyrophosphorsaurer Salzes schliessen, welches enthalten muss:



Da andererseits durch Abdampfen der Flüssigkeit ein Niederschlag von pyrophosphorsaurer Kupferoxyd entsteht, so müssen wir die Bildung einer mehr basischen Verbindung annehmen.

Auflösungen von pyrophosphorsaurer Kupferoxyd-Kali und Natron haben gewisse Eigenschaften, durch welche sie gewiss mit vielem Vortheil in den Künsten Anwendung finden werden; ein Zinkblech kann z. B. längere Zeit in einer dieser Auflösungen verweilen, ohne dieselbe zu trüben; es setzt sich nur ein unbedeutender metallischer Absatz auf dem Bleche ab. Ein vollkommen blankes Eisenblech trübt ebenfalls diese Lösungen nicht und bedeckt sich erst nach Verlauf einiger Tage mit kleinen mikroskopischen, metallischen Krystallen. Die Wichtigkeit dieses Verhaltens lässt sich erst dann einsehen, wenn man die ungeheuren Schwierigkeiten kennt, mit welchen die Kattunfabricanten zu käm-

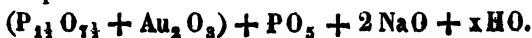
pfen haben, um nach den bis jetzt bekannten Methoden mit Kupfersalzen zu drucken, deren Mitwirkung jedoch zur Zusammensetzung gewisser Farben unerlässlich ist.

Pyrophosphorsaures Goldoxyd-Natron. Wenn man eine Auflösung von Goldchlorid mit einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Kali zusammenbringt, so entsteht kein Niederschlag; in der Wärme verschwindet die gelbe Farbe der Goldsalze wie die der wolframsauren Salze, wenn man sie mit Kali, Natron oder Ammoniak verbindet, wobei eine Verbindung höheren Grades entsteht. Daraus, dass beim Zusammenbringen beider Salze kein Niederschlag eines pyrophosphorsauren Salzes entsteht, woraus man die Auflöslichkeit in pyrophosphorsaurem Alkali beweisen könnte, kann man indess noch nicht schliessen, dass sich keine Doppelsalze bildeten, denn abgesehen von der Analogie, finden sich mehrere Beweise für die Bildung eines complexen Salzes, das als Element das pyrophosphorsaure Goldoxyd hat:



Zuerst können wir durch Alkohol, welcher pyrophosphorsaures Natron nicht merklich, leicht aber Chlornatrium löst, nachweisen, dass alles Chlor aus dem Goldchlorid in das in Alkohol lösliche Chlornatrium übergeht. Da nun das Chlor mit dem Natrium eine Verbindung eingeht, so muss nothwendigerweise das Gold die Stelle des letztern einnehmen, sich oxydiren und endlich ein pyrophosphorsaures Salz bilden. Wenn man andererseits eine titrirte Auflösung von pyrophosphorsaurem Alkalisalz in eine gleichfalls titrirte Lösung von Goldchlorid giesst, so bedarf es, um letzteres zu neutralisiren, einer Quantität pyrophosphorsauren Natrons, die annähernd der entspricht, welche eine äquivalente Menge Eisenchlorid braucht.

Wird endlich das Gemisch einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron mit einer Lösung von Goldchlorid, vor dem Lichte und der Einwirkung organischer Körper geschützt, sich selbst überlassen, so bildet sich allmählig Chlornatrium, pyrophosphorsaures Natron (dasjenige nämlich, das sich im Ueberschusse vorfand) und es bleibt eine sirupdicke Flüssigkeit, die Pyrophosphorsäure, Gold, Natriumoxyd in dem Verhältnisse von 75 Säure, 82 Gold und 26 Natriumoxyd enthält, was annähernd folgender Formel entspricht:



Ich verband ferner die pyrophosphorsauren Alkalien mit dem pyrophosphorsauren Wismuthoxyd, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, Kupferoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinnoxid und Zinnoxidul, Palladiumoxyd, Platinoxid, Beryllerde, Yttererde und Ceroxyd. Die Eigenthümlichkeiten aller dieser Salze werden in einer besonderen Arbeit abgehandelt werden; wir begnügen uns, die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Anwendung, welcher die in gegenwärtiger Abhandlung begriffenen Verbindungen fähig sind, hinzulenken. In Bezug auf ihre Untersuchung müsste ich mich sehr täuschen, wenn sich die pyrophosphorsauren Salze nicht schon in der Natur fänden. Wenn sie bis jetzt noch nicht aufgefunden wurden, so lag wohl der Grund nicht darin, dass man sie nicht gesucht hätte, denn schon Boussingault stellte ihr Vorkommen in Frage, sondern vielmehr, dass man bis jetzt nur unvollkommene Kenntnisse über die Art und Weise ihres Verhaltens gegen alkalische Lösungen hatte. Vor einigen Jahren analysirte ich mit der grössten Sorgfalt das Wasser von Griesbach im Schwarzwalde, konnte mich aber nicht entschliessen, das Resultat dieser Arbeit zu veröffentlichen, da die erhaltenen Quantitäten Substanzen mit den am meisten bekannten Eigenschaften dieses Wassers im Widerspruche standen. Jetzt werde ich durch triftige Gründe zu der Annahme veranlasst, dass dieser Widerspruch in dem Vorhandensein von Doppelsalzen ähnlicher Natur, wie die oben beschriebenen, seinen Grund haben mag.

Die eben angeführten Fälle werden ohne Zweifel hinreichen, Denjenigen, die sich mit Untersuchungen phosphorhaltiger Verbindungen beschäftigen, in Betracht ihres wichtigen Einflusses bei den Erscheinungen des Lebensprocesses die Nothwendigkeit zu zeigen, die Phosphorsäure in allen Arbeiten dieser Art in einen bestimmten Zustand zu bringen, da die Eigenschaften der phosphorsauren und der pyrophosphorsauren Salze sich wesentlich von einander unterscheiden.

Zur Bestimmung des Kupfers auf nassem Wege wendete ich mit vielem Erfolge Pelouze's Verfahren an; ich gewann dabei die Ueberzeugung, dass alle Metalle, deren Gegenwart nach Pelouze ohne allen Einfluss auf das Resultat der Analyse ist, in der That durchaus nicht die Bestimmung des Kupfers beeinträch-

tigen, vorausgesetzt, dass die kupferhaltige Lösung keine Pyrophosphorsäure enthält.

Die pyrophosphorsauren Doppelsalze werden auch einst eine wichtige Rolle in der Heilkunde spielen. Bei Betrachtung der therapeutischen Wirkung der Eisenpräparate erkennen wir bald, dass die wirksamsten und allgemein beliebtesten diejenigen sind, in denen das Eisen maskirt ist (wie im weinsäuren Eisenoxyd). Betrachten wir daher einerseits, dass die Weinsäure das Eisenoxyd weniger gut versteckt als die Pyrophosphorsäure, andererseits, dass letztere, weil sie mit Sauerstoff gesättigt ist, indem sie durch die Circulationswege geht, keinen Sauerstoff mehr absorbiren kann, während das erstere sich immer oxydirt, da endlich die Bestandtheile des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natrons in dem Organismus vorkommen und das Eisenoxyd ein oxydiren- des Mittel ist, so sollte man wohl meinen, dass sie eines Tages durch diese Eigenschaften mit Nutzen in der Medicin würden angewendet werden können.

Den Physiologen liegt es ob, über diese so wichtigen Fragen zu entscheiden. Ich selbst nahm versuchsweise und ohne nur dadurch im geringsten belästigt zu werden, eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd-Natron, das mit 2,5 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt worden war. Ein junges Mädchen von 13 Jahren trinkt seit 14 Tagen täglich von einer Auflösung dieses Salzes und befindet sich dabei vollkommen wohl, der Appetit hat zugenommen und die Kräfte sich vermehrt. Die Zusammensetzung dieses Wassers ist folgende:

32,5 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul werden in einer Porcellanschale mit 5 Grm. Schwefelsäure, 30 Grm. gewöhnlichem Wasser und einer zur Oxydation des Eisenoxyduls erforderlichen Quantität Königswasser zusammengebracht, die Flüssigkeit, um die überschüssige Säure zu verjagen, zur Trockne verdampft und der Rückstand endlich mit so viel Wasser behandelt, dass die Flüssigkeit ein Litre beträgt. Darauf löst man 107 bis 110 Grm. pyrophosphorsaures Natron in einem Litre Wasser, mengt beide Lösungen, und wenn das schwefelsaure Eisenoxyd gehörig dargestellt wurde, so wird dadurch der entstandene Niederschlag vollständig wieder aufgelöst werden.

Ein Litre dieses Wassers enthält also eine Menge Eisen, die 16,25 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul entspricht. Mit destil-

lirtem oder Regenwasser gemischt, trübt es sich nicht; da es aber leicht alkalisch ist, so wird es milchig, wenn man es mit Kalksalze enthaltendem Wasser zusammenbringt.

Ihre Anwendung auf die Künste betreffend, so haben wir schon oben von dem Vortheil gesprochen; mit welchem das pyrophosphorsaure Kupferoxyd-Kali in der Zeugdruckerei angewendet werden könnte.

Vielleicht liessen sich auch das pyrophosphorsaure Zinnoxid und Zinnoxidul bei Bereitung vieler Farben anwenden, bei welchen die Zinnverbindungen so wichtig sind.

Wenn ich nichts über die Moleculärzusammensetzung sage, so geschieht es, weil ich mich seit mehreren Jahren mit einer allgemeinen Arbeit über diesen Gegenstand beschäftige, und ich behalte mir die Betrachtungen, die ich eigentlich hier zu machen hätte, auf einen andern Augenblick vor.

LXI.

Ueber ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Phosphors.

Von

Rüwsky.

(*Compt. rend. XXIV, 681.*)

Die Auffindung eines schnellen und sichern Verfahrens zur Bestimmung des Phosphors schien eine für die analytische Chemie nicht unwichtige Aufgabe, da der bisherige Weg schwierig und langwierig war; die Lösung derselben ist mir gelungen.

Ich schlug den von Gay-Lussac vorgezeichneten Weg, die Bestimmung mittelst titrirter Flüssigkeiten auszuführen, ein. Dabei beschränkte ich mich auf die Bestimmung der Phosphorsäure, da alle Phosphorverbindungen sich in diese zurückführen lassen. Als Ausgangspunct diente mir die Beobachtung Gay-Lussac's, dass das Eisenoxydphosphat in Essigsäure unlöslich ist. Es wird demnach der Phosphor in die Form von Eisenoxydphosphat gebracht; diess wird gesammelt und der Eisengehalt

desselben bestimmt, aus dessen Menge sich die Phosphorsäure leicht berechnen lässt. Es wird weder eine Trocknung, noch Glühung oder Wägung vorgenommen; der Gang der Operation ist einfach und sicher; eine Stunde ist reichlich genug zur Ausführung des Versuches.

Die Bestimmung des Eisens geschieht nach der Methode von Margueritte; dem übermangansauren Kali könnte man vielleicht einen andern oxydirenden Körper substituiren; diess würde jedoch bedeutungslos sein, kein Reagens zeigt eine so scharfe Empfindlichkeit und die Schwierigkeit seiner Darstellung ist keineswegs so gross. Ueberdiess hat Margueritte die Beständigkeit dieses wichtigen Reagens hinreichend nachgewiesen. Die Phosphorsäure wird von den sie begleitenden Körpern nach den aus der quantitativen Analyse bekannten Verfahrensarten getrennt. Zur Trennung von der Thonerde wird zweckmässig die von Fresenius angegebene scharfsinnige Methode angewendet.

Das Verfahren ist nun folgendes:

Wenn von der Phosphorsäure alle Basen getrennt sind, mit welchen dieselbe in Essigsäure unlösliche Salze bilden kann, wird der gewöhnlich sauren Flüssigkeit Eisenoxyd-Acetat hinzugefügt *), wovon man einen Ueberschuss anwenden kann. Das Eisenoxydphosphat setzt sich sogleich in Form weisser, leicht in's Gelbe ziehender Flocken ab. Das Präcipitat wird gesammelt und sorgfältig gewaschen; das Phosphat bleibt hierbei rein auf dem Filter zurück, indem alles überschüssige Eisen in die Waschwässer geht. Der Filterinhalt wird nun mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, wobei man Sorge zu tragen hat, dass Alles gelöst werde. Unter Anwendung der von Margueritte angegebenen Vorsichtsmaassregeln wird nun das Eisenoxyd durch schwefligsaures Natron in Oxydul zurückgeführt und dann bestimmt, indem man das gebildete Oxydul durch eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali wieder in Oxyd verwandelt. Aus der be-

*) Statt Eisenoxyd-Acetat anzuwenden, welches unbeständig ist, nimmt man zweckmässig eine Lösung von 100 Grammen Eisenalaun in so viel Wasser, dass das Volumen 1 Litre beträgt. Gleicherweise bereitet man eine ähnliche Auflösung von Natron-Acetat. (Die Theorie verlangt 98 Grammen als äquivalente Menge.) Durch Wechselzerlegung erzeugt man auf diese Art das Acetat in dem Augenblicke, wo es zur Reaction verwendet werden soll.

kannten Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds und der gefundenen Eisenmenge ergibt sich durch eine einfache Rechnung die Menge der Phosphorsäure.

In dem Eisenoxydphosphat, welches sich bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure bildet, ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zum Sauerstoff der Säure wie 3 zu 5, wovon ich mich durch zahlreiche Versuche unmittelbar mit dem reinen Salze überzeugt habe. In allen diesen Versuchen, welche bei wechselnden Mengen von Säure und unter verschiedenen Umständen mit verschiedenen Gewichten angestellt wurden, ergaben sich stets völlig gleiche Zahlen. Es ist hierauf Gewicht zu legen, weil das ganze Verfahren auf der Genauigkeit der Analyse des Eisenoxydphosphats beruht.

Die Einfachheit der Berechnung ergibt sich aus Folgendem:

Analyse des phosphorsauren Natrons:

0,466 Grm. dieses Salzes erforderten 15 Theile der Normalflüssigkeit, deren Gehalt = 54,4 Theile für 0,250 Eisen ist. Es ergibt sich also das Eisen aus der Proportion:
 $54,4 : 0,250 = 15 : x = 0,069$ Eisen.

Im phosphorsauren Eisenoxyd sind aber 700 Eisen auf 900 Phosphorsäure enthalten:

$$700 \text{ Fe}_2 : 900 \text{ PO}_5 = 0,069 \text{ Fe} : x = 0,0887 \text{ PO}_5.$$

1 Gramm phosphorsaures Natron enthält 0,191 Phosphorsäure:

$$0,191 \text{ PO}_5 : 1,0 \text{ NO PO}_5 = 0,0887 \text{ PO}_5 : x = 0,464.$$

Die Rechnung ergibt hier statt der angewendeten 0,466 Grm. NO PO_5 0,464.

Um den Grad der Genauigkeit des Verfahrens zu bestimmen, wurden zahlreiche Versuche mit dem Analytiker unbekanntem Gewichten gemacht. Die erhaltenen Resultate hatten stets eine Genauigkeit bis auf 6—8 Tausendtheile.

LXII.

Ueber das Phosphorchlorid und die von ihm abgeleiteten Körper.

Von

*August Cahours.**(Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 369.)*

Mitscherlich stellte in einer Abhandlung über die Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes mehrerer einfacher und zusammengesetzter Substanzen die Zahl 4,85 als die der Dichtigkeit des Phosphorchlorids in gasförmigem Zustande als ein Resultat auf, das er durch directen Versuch bei einer Temperatur von 185° erhalten hatte. Es entspricht diese Zahl genau sechs Volumen Dampf und diese Art der Theilung steht gänzlich als Ausnahme da.

Die von mir angestellten Beobachtungen, die Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes betreffend, die ich mit mehreren zusammengesetzten Substanzen der organischen Chemie ausführte, lehrten mir, dass die Dichtigkeit mehrerer dieser Verbindungen in gasförmigem Zustande, je nach der verschiedenen Temperatur, bei welcher die Bestimmung geschah, beträchtlich variiren kann, und diesem Umstande schrieb ich die Anomalie zu, welche wir bei dem Phosphorchlorid bemerken.

Bei einigen dieser Substanzen muss man die Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes bei Temperaturen vornehmen, die weit unter ihrem Siedepuncte liegen, um nicht mehr variirende Resultate zu erhalten; einen triftigen Grund dafür anzugeben, war bis jetzt noch nicht möglich. Hat man diese Grenze der Temperatur erreicht, so erhält man Zahlen, die bis zu dem Augenblicke constant bleiben, in welchem das zusammengesetzte Molecül durch die Wärme zerlegt wird und in neue einfachere und folglich haltbarere Verbindungen zerfällt.

Hauptsächlich bei der Essigsäuregruppe lassen sich diese Variationen in ausgedehnten Grenzen wahrnehmen; um also die Dichtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen aufzuzeichnen, könnte

man eine Curve darstellen, deren Ordinaten schnell in dem Maasse abnehmen, als man sich vom Siedepuncte entfernt.

Um die Anomalie, die das Phosphorchlorid zeigt, aufzuklären, bestimmte ich die Dichtigkeit seines Dampfes bei verschiedenen Temperaturgraden und überzeugte mich, dass er bei 140° ungefähr über dem Siedepunct nicht den Grad der Dichtigkeit zeigt, welchen Mitscherlich annahm, und dass von diesem Zeitpuncte an die Zahlen der Dichtigkeit des Dampfes constant bleiben, wie man sich bei Prüfung der erhaltenen Resultate der folgenden Versuche überzeugen kann:

Erster Versuch.

Temperatur der Luft	17°
Temperatur des Dampfes	182°
Gewichtszunahme des Ballons	0,849
Inhalt des Ballons	308 Cb.C.
Barometerstand	0,757 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 6,597 und die gesuchte Dichtigkeit 5,078.

Zweiter Versuch.

Temperatur der Luft	22°
Temperatur des Dampfes	190°
Gewichtszunahme des Ballons	0,837
Inhalt des Ballons	316 Cb.C.
Barometerstand	0,758 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 6,478 und daraus die gesuchte Dichtigkeit 4,987.

Dritter Versuch.

Temperatur der Luft	21°
Temperatur des Dampfes	200°
Gewichtszunahme des Ballons	2,827
Inhalt des Ballons	335 Cb.C.
Barometerstand	0,762 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 6,300 und die gesuchte Dichtigkeit 4,851.

Vierter Versuch.

Temperatur der Luft	20°
Temperatur des Dampfes	203°
Gewichtszunahme des Ballons	1,423
Inhalt des Ballons	230 Cb.C.
Barometerstand	0,752 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet 5,588 und die gesuchte Dichtigkeit 4,302.

Fünfter Versuch.

Temperatur der Luft	21°
Temperatur des Dampfes	250°
Gewichtszunahme des Ballons	0,544
Inhalt des Ballons	358 Cb.C.
Barometerstand	0,751 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,991.

Sechster Versuch.

Temperatur der Luft	19°
Temperatur des Dampfes	274°
Gewichtszunahme des Ballons	0,463
Inhalt des Ballons	353 Cb.C.
Barometerstand	0,759 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,84.

Siebenter Versuch.

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	288°
Gewichtszunahme des Ballons	0,439
Inhalt des Ballons	384 Cb.C.
Barometerstand	0,763 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,67.

Eine zweite Bestimmung, bei einer Temperatur von 289° vorgenommen, gab mir die Zahl 3,690.

Achter Versuch.

Temperatur der Luft	22°
Temperatur des Dampfes	300°
Gewichtszunahme des Ballons	0,404
Inhalt des Ballons	364 Cb.C.
Barometerstand	0,765 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,654.

Neunter Versuch.

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	327°
Gewichtszunahme des Ballons	0,234
Inhalt des Ballons	238 Cb.C.
Barometerstand	0,764 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1,5 Cb.C.,
die Dichtigkeit des Dampfes	3,656.

Eine letzte Bestimmung bei einer Temperatur von 336° gab mir genau dieselbe Zahl 3,656.

Stellt man die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammen, so hat man:

Temperatur.	Dichtigkeit.
182°	5,078
190	4,987
200	4,851
230	4,302
250	3,991
274	3,840
288	3,67
289	3,69
300	3,654
327	3,656
336	3,656.

Bei genauer Prüfung dieser Zahlen wird man bemerken, dass die Dichtigkeiten des Phosphorchlorids eine Curve verfolgen, deren Ordinaten schnell bis zu einem Punkte abnehmen, von welchem ab sie constant bleiben. Diese constante Zahl lehrt uns nebenbei, dass das Molecül des Phosphorchlorids 8 Volumina Dampf giebt.

Denn wir haben in der That:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Volumen Phosphordampf} \quad 4,420 \\ 10 \text{ Volumina Chlor} \quad \quad \quad 24,420 \\ \hline 28,840 \\ \hline 8 \quad \quad \quad = 3,61. \end{array}$$

Betrachten wir das Phosphorchlorid als aus einer Vereinigung von 1 Volumen Phosphordampf und 10 Volumen Chlor, zu 8 Volumen verdichtet, bestehend, so hätten wir eine ungewöhnliche Theilungsart der Molecüle.

Nach der Art und Weise, wie sich das Phosphorchlorid mit gewissen Agentien verhält, wäre es wohl passender, es als eine Verbindung gleicher Volumina Chlor und Phosphorchlorür ohne Verdichtung zu betrachten, eine Art der Verbindung, die sehr gewöhnlich ist.

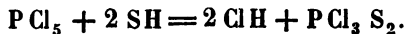
Dieser Hypothese zufolge hätte man:

$$\begin{array}{r} \frac{1}{2} \text{ Volumen Phosphorchlorürdampf} \quad 2,40 \\ \frac{1}{2} \text{ Volumen Chlor} \quad \quad \quad \quad 1,22 \\ \hline 3,62, \end{array}$$

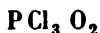
eine Zahl, die sich der durch directen Versuch bei hoher Temperatur gefundenen 3,65 sehr nähert.

Diese Art, die Constitution des Phosphorchlorids anzusehen, scheint mir vollkommen mit den beobachteten Erscheinungen im Einklange zu sein. Sérullas zeigte, dass beim Einwirken von Schwefelwasserstoffgas auf diese Verbindung zwei Molecüle Chlor

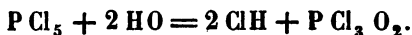
als Chlorwasserstoffsäure, die entweicht, ausgeschieden und durch zwei Molecüle Schwefel ersetzt werden; das neugebildete Product entspricht vollständig dem Phosphorchlorid, was aus der folgenden Gleichung ersichtlich ist:



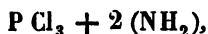
Ferner bewies Wurtz seinerseits, dass, wenn man auf Phosphorchlorid den dem Schwefelwasserstoffe homologen Wasserdampf einwirken lässt, ein Oxychlorür erhalten wird, das sich durch die Formel:



ausdrücken lässt, dessen Bildung sich eben so wie die des vorhergehenden Chlorsulfuretes mittelst folgender Gleichung erklären lässt:



Gerhardt lehrte, dass beim Zusammenbringen von trockenem Ammoniakgas und Phosphorchlorid ein Körper erhalten werde, dessen Formel ist:



der sich ebenfalls vom Phosphorchlorid durch Substitution von 2 Molecülen Chlor durch 2 Molecüle des Körpers NH_2 ableiten lässt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man auf Umwegen die zwei Molecüle Chlor durch 2 Molecüle Brom, Jod oder Cyan wird ersetzen können; leider konnte ich, zahlreicher Versuche ungeachtet, diese Verbindungen nicht darstellen.

Betrachten wir das Phosphorchlorid als eine Verbindung, die durch die Vereinigung gleicher Volumina Chlor und Phosphorchlorür entstanden ist, so ist leicht einzusehen, dass hierbei irgend eine Verdichtung nicht stattfindet; diese Erscheinung ist vollkommen in Uebereinstimmung mit den Volumen-Gesetzen, welche Gay-Lussac für gasförmige Verbindungen aufgestellt hat. Erinnern wir uns bei dieser Gelegenheit einiger Beispiele; bekanntlich entstehen das Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Cyanwasserstoffgas durch die Vereinigung eines Volumens Wasserstoff mit einem gleichen Volumen Chlor, Brom, Jod und Cyan ohne Verdichtung; ein Volumen Stickstoffoxyd enthält ein halbes Volumen Sauerstoff und ein halbes Volumen Stickstoff; Chlorwasserstoff-Ammoniak entsteht gleichfalls durch die Vereinigung gleicher Volumina Chlorwasserstoff und

Ammoniak ohne Verdichtung. Wenn aber, im Gegentheile, beide Gase nicht zu gleichen Volumen in die Verbindung eingehen, so bemerkt man immer eine mehr oder minder beträchtliche Volumenverminderung. Beispiele sind: Wasserdampf, Stickstoffoxydul, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Allerdings sind diese Gesetze nicht ohne Ausnahmen, letztere sind aber höchst selten.

Aus den Fällen, die ich so eben beschrieb, folgt natürlicher Weise, dass das Chlorsulfuret und Chloroxyd, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in Aequivalenten vollkommen dem Chlorid entsprechen, sich von demselben in Bezug auf die Art und Weise der Gruppierung unterscheiden müssen; denn während letzterer Körper 8 Volumina Dampf giebt, geben das Chlorsulfuret und das Chloroxyd nur vier, wie nach den folgenden Zahlen zu urtheilen ist. Beide letztere bieten ausserdem nicht die Anomalien wie das Chlorid, je nach der Temperatur, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wurde, dar.

Das Chlorsulfuret des Phosphors siedet zwischen 126 und 127°, ich begann die Dichtigkeit seines Dampfes bei 168°, d. h. ungefähr bei 35 — 40° über seinem Siedepunct, zu bestimmen, wie man es bei den meisten flüchtigen Substanzen thut; ich erhielt folgende Resultate:

Temperatur der Luft	15°
Temperatur des Dampfes	168°
Gewichtszunahme des Ballons	1,059
Inhalt des Ballons	292 Cb.C.
Barometerstand	0,764 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, giebt 7,747 und die gesuchte Dichtigkeit 5,963.

Eine zweite Bestimmung, bei einer Temperatur von 244° ausgeführt, gab mir:

Temperatur der Luft	15°
Temperatur des Dampfes	244°
Gewichtszunahme des Ballons	0,527
Inhalt des Ballons	183 Cb.C.
Barometerstand	0,765 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, giebt 7,639 und die gesuchte Dichtigkeit 5,879.

Eine letzte Bestimmung, bei einer Temperatur von 298°, gab mir die Zahl 5,878.

Man sieht also, dass in einem Zwischenraume von 130° die Dichtigkeit des Dampfes des Phosphorchlorsulfurets keine wesentliche Veränderung erleidet; es unterscheidet sich demnach dadurch vom Phosphorchlorid und, ausserdem noch hinsichtlich der Gruppierung seiner Molecüle; vorstehende Zahlen entsprechen vier Volumen Dampf. Nehmen wir an, dass diese Verbindung aus einem Volumen Phosphorchlorür und $\frac{1}{6}$ Volumen Schwefeldampf gebildet sei, so hätten wir:

1 Volumen Phosphorchlorürdampf	4,75
$\frac{1}{6}$ Volumen Schwefeldampf	1,11
	5,86,

Durch directen Versuch erhielten wir, wie wir so eben sahen, die Zahl 5,878, die jener sehr nahe kommt.

Das Chloroxyd des Phosphors liefert ähnliche Resultate; der Siedepunct dieses Körpers ist bei 109° und eine erste Dampfdichtigkeitsbestimmung, bei 151° ausgeführt, gab mir:

Temperatur der Luft	17°
Temperatur des Dampfes	151°
Gewichtszunahme des Ballons	0,989
Inhalt des Ballons	305 Cb.C.
Barometerstand	0,755 Millim.,
zurückgebliebene Luft	1 Cb.C.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, erhalten wir die Zahl 6,928 und die gesuchte Dichtigkeit ist gleich 5,334.

Eine zweite Bestimmung, bei einer Temperatur von 215° ausgeführt, gab mir:

Temperatur der Luft	14°
Temperatur des Dampfes	215°
Gewichtszunahme des Ballons	0,508
Inhalt des Ballons	190 Cb.C.,
Barometerstand	0,765 Millim.,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus das Gewicht eines Litres berechnet, giebt die Zahl 6,882 und die gesuchte Dichtigkeit 5,298.

Eine dritte Bestimmung, bei einer Temperatur von 275° ausgeführt, gab mir die Zahl 5,295.

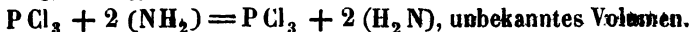
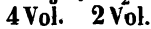
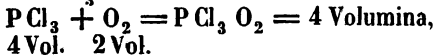
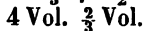
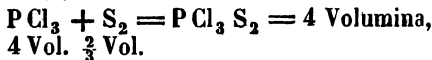
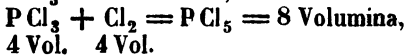
Es folgt daraus, dass die Dichtigkeit des Dampfes des Phosphoroxychlorürs in einem Zwischenraume von 125° keine merkliche Veränderung erleidet. Es verhält sich in dieser Beziehung wie das Chlorsulfuret, dem es auch in Bezug auf die Zusammensetzung gleicht.

Nehmen wir diese Verbindung als aus einem Volumen Phosphorchlorür und einem halben Volumen Sauerstoff zusammengesetzt an, so haben wir:

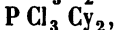
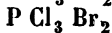
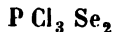
1 Volumen Phosphorchlorürdampf	4,75
$\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff	0,55
	5,30.

Wenn wir das Phosphorchlorid als ein einziges Molecül betrachten, das durch directe Vereinigung eines Molecüls Phosphors mit fünf Molecülen Chlor entstand, so bekommen wir eine Verbindung, die sich, vom mechanischen Standpuncte aus betrachtet, von den andern bekannten Verbindungen unterscheidet und deren Molecül niemals nur 2 oder 4 Volumina Dampf giebt, wie gross auch die Anzahl der Elementarmolecüle sei, die in ihre Verbindung eingehen; es folgt diess wenigstens aus der Prüfung der Dampfdichtigkeit der bis jetzt untersuchten organischen Substanzen. (Eine Ausnahme von dieser Regel würden jedoch die kieselsauren Aether der Aethyl-, Methyl- und Amylreihe sein, die nur ein einziges Volumen Dampf, eben so wie das Chlorsilicium, mit welchem man erstere darstellte, geben.)

Wird aber im Gegentheile das Phosphorchlorid als eine Vereinigung gleicher Volumina Chlor und Phosphorchlorür ohne Verdichtung betrachtet, so begegnet man den gewöhnlichen Combinationsgesetzen, jede Anomalie verschwindet und es ist, dann leicht einzusehen, warum Wasserdampf und Schwefelwasserstoff der Verbindung P Cl_5 nur zwei Molecüle Chlor entreissen können und warum auch die mechanische Constitution der neuen, daraus entstehenden Verbindungen verschieden von der ihrigen ist. Wir würden nun haben:



Folglich lässt sich voraussagen, dass die Verbindungen:



wenn es gelingen sollte, sie darzustellen, die erste 4 Volumina und die drei letzteren 8 Volumina Dampf geben würden.

LXIII.

Ueber die Zusammensetzung der Antimonsalze.

Von

Eugen Pélilot.*(Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 283.)*

Unter den Schlüssen, die man aus der Theorie der chemischen Proportionen zog, war wohl ohne Zweifel einer der wichtigsten und nützlichsten das Gesetz von den einfachen Verhältnissen, die zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base eines Salzes stattfinden. Dieses von Berzelius aufgestellte Gesetz wurde von ihm in folgenden Worten ausgedrückt:

Wenn ein elektro-positives Oxyd sich mit einem elektro-negativen Oxyd, z. B. eine Base mit einer Säure, verbindet, so ist der Sauerstoff der letzteren ein Multiplum nach ganzer Zahl vom Sauerstoff der Base, und gewöhnlich ist diese Zahl zugleich die der Sauerstoffatome des negativen Oxydes; so enthält die Schwefelsäure 3 Atome Sauerstoff, ihre Sättigungscapacität ist gleich einem Drittheil ihres Sauerstoffgehaltes.

Geht man von diesem Gesetze aus und bestimmt man darnach die zur Bildung eines wirklichen Neutralsalzes erforderlichen Mengen von Base und Säure, so wird man darauf hingewiesen, für jede Säure und für jede Base eine constante Sättigungscapacität anzunehmen, so dass, wie Berzelius sagt, die Quantitäten verschiedener Basen, die ein gegebenes Gewicht derselben Säure sättigen, immer dieselbe Menge Sauerstoff enthalten müssen.

Die Dienste, die Berzelius durch dieses Gesetz der Wissenschaft erzeugte, sind unberechenbar; dieses Gesetz war der sicherste Führer, der die Chemiker bei ihren analytischen Untersuchungen leitete.

Nichtsdestoweniger fand sich in der jüngsten Zeit, dass dieses Gesetz nicht allgemein sei; ich zeigte in den Abhandlungen,

die ich über das Uran und seine Verbindungen veröffentlichte, dass das Uransesquioxyd, dessen Formel



ist, Salze bildet, die zwar alle Eigenschaften haben, die man gewöhnlich den Neutralsalzen zuschreibt, obgleich sie sich nur mit einem einzigen Aequivalent Säure verbinden; so ist das schwefelsaure Uransesquioxyd zusammengesetzt: $SO_2 + U_2 O_3 + 3 HO$, das salpetersaure Salz: $NO_5 + U_2 O_3 + 6 HO$, das oxalsaure $C_2 O_3 + U_2 O_3 + 3 HO$ u. s. w. Nach dem Gesetze von Berzelius wären diese Salze dreibasisch und doch sind sie löslich, wie es im Allgemeinen die Neutralsalze sind, und verbinden sich mit andern Neutralsalzen zu Doppelsalzen. Auch giebt es kein Uransalz, das auf ein Aequivalent Oxyd drei Aequivalente Säure enthielte und in Folge dessen durch seine Zusammensetzung dem Berzelius'schen Gesetz über die Zusammensetzung der Neutralsalze Genüge leisten könnte.

Um nun die Resultate meiner Analyse den gewöhnlichen Gesetzen über die Zusammensetzung der Salze anpassen zu können, schlug ich vor, das Uranoxyd als aus einem sauerstoffhaltigen Radical $U_2 O_2$ gebildet zu betrachten, dem ich den Namen *Uranyl* gab; mit einem Aequivalent Sauerstoff verbunden, würde es ein Oxyd geben, das sich, wie andere Oxyde, mit einem einzigen Aequivalent Säure verbinden würde, um ein Neutralsalz zu bilden.

Bei der Untersuchung einer grossen Anzahl von Salzen, die durch Sesquioxyde gebildet wurden, schien es mir, als ob das Sesquioxyd des Antimons, eben so wie das Uransesquioxyd, Salze bildete, deren Zusammensetzung wesentlich von den Salzverbindungen anderer Sesquioxyde, wie des Aluminiums, des Eisens, des Wismuths und des Chroms, abwich. Aus diesem Grunde unternahm ich gegenwärtige Arbeit über die Zusammensetzung der Antimonsalze.

Die Antimonoxyd- oder vielmehr die Antimonsesquioxydsalze sind bis jetzt nur wenig untersucht worden (der Name Oxyd muss für eine Sauerstoffverbindung aufbewahrt werden, die wahrscheinlich noch später gefunden werden wird und deren entsprechende Schwefelverbindung $Sb S$ von Heinrich Rose entdeckt wurde). Ihre Zusammensetzung wurde mehr durch theoretische Annäherungen, als durch directe Versuche ermittelt, ihre

heutzutage angenommene Zusammensetzung ist im Allgemeinen ungenau.

Die Darstellung der Antimonsalze bietet allerdings in Folge der so schwachen Verwandtschaft und der zersetzenden Einwirkung, die das Wasser auf sie ausübt, mannigfache Schwierigkeiten dar. Die Untersuchung ist langwierig, und das Verfahren, welches man anwandte, lässt noch Manches zu wünschen übrig. Man muss sich jedoch um so mehr wundern, dass das Studium dieser Salze bis heute so sehr vernachlässigt wurde, als gerade der Brechweinstein, das einzige Antimonsalz, dessen Zusammensetzung genau bekannt ist, in seiner Zusammensetzung eine bemerkenswerthe Ausnahme von den gewöhnlichen Gesetzen der Zusammensetzung der Salze darbietet; nach der Auflöslichkeit und den Eigenschaften des Brechweinsteins kann er nicht als ein basisch-weinsaures Salz betrachtet werden, während er seiner Zusammensetzung nach auch nicht unter die Neutralsalze zu zählen ist.

Die Antimonverbindungen, die ich untersuchte, sind, ausser den Oxychlorüren, die schwefelsauren, kleesauren, weinsauren Salze dieses Metalls, so wie die Doppelsalze, die durch die beiden letzteren Salze mit dem kleesauren und weinsauren Kali entstehen.

Die Bestimmung des Antimons geschah durch Fällern, entweder als Schwefelmetall durch Schwefelwasserstoff, oder als Oxyd durch kohlsaures Ammoniak; dieses Verfahren kann aber bekanntlich nur angewendet werden, wenn das Antimonoxyd mit einer Mineralsäure verbunden ist. Bei meinen Untersuchungen befolgte ich alle Vorsichtsmaassregeln, die in den Handbüchern der chemischen Analyse angegeben sind, um das Antimon mit Genauigkeit zu bestimmen. Nichtsdestoweniger wird man zuweilen nicht unbedeutende Abweichungen zwischen den erhaltenen Resultaten und den Formeln bemerken; ich konnte diese Abweichungen, die eine Folge der Schwierigkeiten sowohl bei der Bereitung als der Analyse der Salze waren, nicht vermeiden, sie beeinträchtigen übrigens keineswegs die Genauigkeit meiner Analysen.

Ich werde nun in einige Einzelheiten über die Art und Weise der Darstellung der von mir untersuchten Salze eingehen.

Schwefelsaure Antimonsalze.

Wenn man in der Wärme Antimonoxychlorür ($\text{Cl Sb}_2 \text{O}_2$) mit concentrirter Schwefelsäure ($\text{SO}_3 + \text{HO}$) behandelt, so erhält man ein Salz, das sich in Form von Krystallnadeln absetzt, und es entwickelt sich zu gleicher Zeit chlorwasserstoffsäures Gas. Dieses Salz, eben so wie das andere schwefelsaure Salz, von dem ich sprechen werde, kann nur durch längeres Aussetzen im luftleeren Raum oder in der atmosphärischen Luft auf porösen Ziegeln trocken gemacht werden. Bevor man die Krystallmasse auf die Ziegel bringt, müssen dieselben bis zum Glühen erhitzt und in trockner Luft erkalten gelassen werden. Durch diese Art des Austrocknens erhält man Producte, die sehr häufig einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten. Wenn man jedoch von Zeit zu Zeit die Berührungspuncte zwischen der zu trocknenden Substanz und dem porösen Ziegel erneuert und die Salzmasse mehrere Monate darauf lässt, wie ich es bei den schwefelsauren Salzen machte, die ich analysirte, so erhält man endlich Verbindungen von vollkommener Reinheit, welche nicht den geringsten Zweifel über ihre wahre Zusammensetzung zulassen.

Das aus dem Oxychlorür und der Schwefelsäure erhaltene schwefelsaure Salz gab mir folgende Zahlen:

1,660 Grm. schwefelsaures Antimonoxyd gaben 2,220 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 51,9 p. C. Schwefelsäure.

3,042 Grm. schwefelsaures Antimonoxyd gaben 1,530 Grm. Antimonoxyd, entsprechend 50,2 p. C. Antimonoxyd.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wäre demnach:

4 SO_3	=	2000	51,2
$\text{Sb}_2 \text{O}_3$	=	1912	48,8
		3912	100,0

Eine andere Probe gab 53,1 Schwefelsäure und 44,3 Antimonoxyd.

Ein anderes schwefelsaures Salz wurde durch Behandeln des Antimonsesquioxides mit Nordhäuser Schwefelsäure in Form kleiner, glänzender Krystalle erhalten. Nach zehnmonatlichem Verweilen auf dem trocknen Thon lieferte es:

I. 1,687 schwefelsaures Antimonoxyd lieferten 1,064 Grm. Antimonsesquioxyd, entsprechend 63,0 p. C., und 1,757 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 37,1 p. C. Schwefelsäure.

II. 0,658 Grm. schwefelsaures Antimonoxyd gaben 0,423 Grm. Antimonsesquioxyd, entsprechend 64,3 p. C., und 0,670 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 35,0 p. C. Schwefelsäure.

Die Formel:



giebt:

Antimonoxyd 65,6
Schwefelsäure 34,4.

Ausserdem erhielt ich Mengungen beider Körper in verschiedenen Verhältnissen, keine Analyse aber gab mir das Dasein der Verbindung $3 \text{SO}_3 + \text{Sb}_2 \text{O}_3$ zu erkennen, was nach Berzelius neutrales schwefelsaures Antimonoxyd wäre.

Behandelt man die vorhergehenden Salze mit warmem Wasser, so erhält man ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt ist:

	Berechnet.	Gefunden.
$2 \text{Sb}_2 \text{O}_3 =$	3824	88,4
$\text{S O}_3 =$	500	11,6
<hr style="width: 100%;"/>	4324	100,0

Aus 0,781 Grm. basischem schwefelsaurem Antimonoxyd erhielt ich 1,510 Grm. Antimonsesquioxyd, entsprechend 88,6 p. C. Antimonoxyd, und 0,565 schwefelsauren Baryt, entsprechend 11,4 p. C. Schwefelsäure.

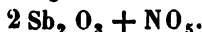
Die Analyse zweier anderer Proben lässt sich sehr gut durch die Formel ausdrücken:



Salpetersaures Antimonoxyd.

Ich erhielt dieses Salz durch Auflösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure in der Kälte und nachheriges Hinzubringen von Wasser in Form perlmutterglänzender Krystalle.

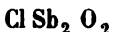
Seine Zusammensetzung ist:



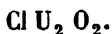
Antimonoxychlorür.

Ich stellte das Algorithmpulver durch Behandeln von Antimonbutter mit kaltem Wasser dar; die Masse war nach einigen Tagen krystallinisch geworden; nach gehörigem Auswaschen hatte sie eine Zusammensetzung, die vollkommen mit den Analysen stimmte,

welche zur Feststellung der Formel dieser Verbindung gedient hatten; diese Formel lässt sich einfach durch folgende ersetzen:



und entspricht dem gelben Uranchlorür:



Beim Behandeln des Antimonsesquichlorürs oder vielmehr des Sesquioxides, das in einem grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure gelöst worden war, mit heissem Wasser erhält man ein anderes Oxychlorür, das beim Erkalten der Flüssigkeit in dichten und glänzenden Krystallen niederfällt; seine Zusammensetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

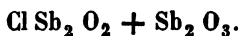
	Berechnet.	Gefunden.	
Cl = 443	10,6	11,1	11,4
4Sb = 3224	77,3	76,5	76,8
O ₅ = 500	12,1		
4167	100,0.		

I. 2,740 Grm. Antimonoxychlorür lieferten 1,242 Grm. Chlorsilber, entsprechend 11,1 p. C. Chlor;

2,200 Grm. Oxychlorür gaben 1,998 Grm. Sesquioxyd, entsprechend 76,5 p. C. Antimon.

II. 3,100 Grm. Antimonoxychlorür gaben 1,432 Grm. Chlorsilber, entsprechend 11,4 p. C. Chlor, und 2,825 Grm. Sesquioxyd, entsprechend 76,8 p. C. Antimon.

Die Zusammensetzung dieses Körpers lässt sich folglich durch folgende Formel ausdrücken:



Weinsaure Antimonoxysalze.

Als ich eine sirupdicke Auflösung von weinsaurem Antimonoxyd, die ich durch Auflösen des Oxydes in Weinsäure erhalten hatte, lange Zeit sich selbst überliess, so erhielt ich zweifachweinsaures Antimonoxyd in voluminösen, durchsichtigen Krystallen, deren Form Herr de la Provostaye so gütig war zu bestimmen*). Die Mutterlauge, die nach der Trennung der Krystalle zurückbleibt, lieferte noch ferner Krystalle durch freiwilliges Verdunsten.

Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser und zerfliesst schon in feuchter Luft.

*) Siehe die folgende Abhandlung.

Die Zusammensetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

		Berechnet.	Gefunden.		
C	=	1200	19,6	18,9	19,0
H	=	200	3,2	3,5	3,5
O	=	2800	46,0		
Sb ₂ O ₃	=	1912	31,2	31,5	„
		<hr/> 6112	<hr/> 100,0		

I. 0,815 Grm. weinsaures Antimonoxyd gaben 0,566 Grm. Kohlensäure, entsprechend 18,9 p. C. Kohlenstoff, 0,263 Wasser, entsprechend 3,5 p. C. Wasserstoff; 0,952 Grm. desselben Salzes gaben 0,348 Antimonsulfür, entsprechend 31,5 p. C. Antimonoxyd.

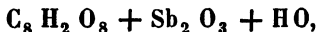
II. 0,703 Grm. weinsaures Antimonoxyd gaben 0,490 Grm. Kohlensäure, entsprechend 19,0 p. C. Kohlenstoff, und 0,227 Grm. Wasser, entsprechend 3,5 p. C. Wasserstoff. Bei 160° verloren 1,688 Grm. weinsaures Antimonoxyd 0,343 Wasser, entsprechend 23,1 p. C.

Verändert man obige Formel in folgende:



so beträgt der Verlust von 12 Aequivalenten Wasser 22,0 p. C. vom Gewicht des Salzes.

Wenn man Alkohol in eine concentrirte Lösung von saurem weinsaurem Antimonoxyd giesst, so erhält man einen Niederschlag, der, bei 160° getrocknet, 16,4 Kohlenstoff und 1,3 Wasserstoff gab, denn 1,460 Grm. mit Alkohol gefälltes weinsaures Antimonoxyd gaben 0,882 Grm. Kohlensäure und 0,182 Grm. Wasser. Die Zusammensetzung dieses Salzes lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



welche 17,2 Kohlenstoff und 1,0 Wasserstoff erfordert.

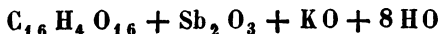
Das von mir untersuchte Salz enthielt ein wenig mehr Wasser, als die Formel erfordert, nicht genug jedoch, um daraus ein Aequivalent mehr zu bilden.

Saures weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Knapp lehrte diese Verbindung kennen, die man durch Mengen von Auflösungen von Weinsäure und Brechweinstein erhält; das von mir untersuchte Salz bestand aus homogenen Krystallen.

- I. 1,666 Grm. des Salzes gaben 1,161 Grm. Kohlensäure, entsprechend 19,5 p. C. Kohlenstoff, und 0,419 Wasser, entsprechend 2,7 Wasserstoff.
- II. 1,670 Grm. Substanz gaben 1,148 Grm. Kohlensäure, entsprechend 18,7 p. C. Kohlenstoff, und 0,415 Wasser, entsprechend 2,7 p. C. Wasserstoff.
- III. 1,535 Grm. Substanz gaben 0,551 Schwefelantimon, entsprechend 31,0 p. C. Antimonsesquioxyd.

Die Formel:



drückt seine Zusammensetzung aus; sie giebt in hundert Theilen:

Kohlenstoff	19,1
Wasserstoff	2,3
Antimonsesquioxyd	30,5.

Knapp nimmt an, dass diese Verbindung ein Aequivalent Wasser weniger enthält.

Oxalsaures Antimonoxyd.

Ich stellte dieses Salz nach vier verschiedenen Methoden dar:

1) durch Sieden einer Lösung von Oxalsäure mit Antimonoxyd, das aus dem Chlorür mit kohlensaurem Ammoniak bereitet worden war; 2) durch Behandeln des Algarothpulvers mit Oxalsäure; 3) durch Vermischen von Chlorwasserstoffsäure mit einer wärmen Auflösung von oxalsaurem Antimonoxyd-Kali, wobei sich das oxalsaure Antimonoxyd in Form eines krystallinischen Pulvers niederschlägt, und 4) durch Zusatz von Oxalsäure zu einer Auflösung desselben Salzes.

Das nach diesen Methoden dargestellte oxalsaure Antimonoxyd ist von einer und derselben Zusammensetzung. Umsonst versuchte ich, durch Variiren der Mengen, andere Verbindungen der Oxalsäure mit dem Antimonoxyde zu erhalten.

Dieses Salz ist krystallinisch, in Wasser unlöslich und wird durch siedendes Wasser in Oxalsäure, die sich auflöst, und in Antimonsesquioxyd zersetzt.

Bei der Analyse gab es mir folgende Zahlen:

- I. 2,963 Grm. oxalsaures Antimonoxyd, aus dem Sesquioxyd und Oxalsäure bereitet, gaben 1,138 Grm. Kohlensäure, entsprechend 10,1 p. C. Kohlenstoff, und 0,130 Grm. Wasser, entsprechend 3,8 p. C.

1,980 Grm. Substanz gaben 1,525 Schwefelantimon, entsprechend 66,7 p. C. Antimonoxyd.

II. 0,943 Grm. oxalsaures Antimonoxyd, aus dem Oxychlorür und Oxalsäure dargestellt, gaben 0,370 Grm. Kohlensäure, entsprechend 10,6 p. C. Kohlenstoff, und 0,044 Wasser, entsprechend 4,5 p. C.

1,004 Grm. desselben Salzes gaben beim Glühen 0,659 Grm. Antimonoxyd, entsprechend 65,6 p. C.

III. 2,129 Grm. oxalsaures Antimonoxyd, aus dem Doppelsalz und Salzsäure dargestellt, gaben 0,831 Grm. Kohlensäure, entsprechend 10,6 p. C. Kohlenstoff, und 0,087 Wasser, entsprechend 4,0 p. C.

Seine Zusammensetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

		Berechnet.	Gefunden.		
C_4	=	300,0	10,2	10,1	10,6
O_6	=	600,0	20,6		
Sb_2O_3	=	1912,9	65,4	66,7	65,6
H_2O	=	112,5	3,8	3,8	4,5
		<u>2925,4</u>	<u>100,0</u>		4,0

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali.

Der Untersuchung dieses Salzes widmete ich vorzugsweise viel Zeit und Sorgfalt, seine Darstellung und seine Analyse bieten die grössten Schwierigkeiten dar.

Bussy lehrte in einer Abhandlung über die Zusammensetzung der oxalsauren Doppelsalze (*Journal de Pharmacie XXIV*, 1838) die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Verbindung kennen, die zuerst von Lassaigne beschrieben wurde und die man durch Einwirkung sauren oxalsauren Kali's auf Antimonoxyd erhält. Eben so wenig als Bussy wollte es mir gelingen, weniger lösliche oxalsaure Doppelsalze zu erhalten, von welchen Lassaigne die Bildung beschrieb; ich habe alle Ursache anzunehmen, dass die eine der von ihm beschriebenen Verbindungen einfaches oxalsaures Antimonoxyd, die andere ein Gemenge dieses Salzes mit oxalsaurem Antimonoxyd-Kali war.

Das Salz, welches ich erhielt, krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Es ist ziemlich löslich und durch eine grosse Menge Wasser zersetzbar. Diese Verbindung ist dieselbe, die von Bussy

beschrieben und analysirt wurde, der ihr folgende Formel unterlegte:



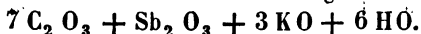
Bussy wurde bei seiner Arbeit darauf hingeletet, dieselbe allgemeine Formel für die oxalsauren Doppelsalze, gebildet aus Kali und Eisensesquioxid, Chromoxyd, Thonerde und Antimonsesquioxid, anzunehmen. Ich nahm natürlich ein lebhaftes Interesse daran, die Analysen des Salzes, welches mir das letztere Oxyd geliefert hatte, zu wiederholen; seine Zusammensetzung war keineswegs im Einklange mit der anderer Antimonverbindungen.

Ich wiederholte mehrmals die Darstellung und die Analyse dieses Salzes; eine erste Reihe von Analysen gab 12,0 — 12,6 Kohlenstoff und 11 — 12 p. C. Wasser; Bussy's Formel erfordert 12,7 Kohlenstoff und 9,5 Wasser.

Die von mir erhaltenen Resultate stimmen hinsichtlich der Wassermenge nicht mit denen Bussy's; übrigens wurde ich veranlasst, meine Kohlenstoffbestimmung als ungenau zu betrachten, da ich diese Bestimmung wie gewöhnlich durch Verbrennen des Salzes mit Kupferoxyd und chloresurem Kali allein vorgenommen hatte. Das oxalsaure Antimonoxyd-Kali enthält drei Aequivalente Kali auf ein Aequivalent Antimonoxyd, demnach muss es einen alkalischen Rückstand lassen, der eine gewisse Menge Kohlensäure auf Kosten derjenigen zurückbehält, die sich während der Verbrennung entwickelt.

Damit die Kohlensäureentwicklung vollständig vor sich gehe, führte ich einige andere Analysen aus, bei welchen ich zu der Substanz 1 bis 2 Grm. Antimonoxyd, nach Dumas's Angaben, brachte. Die erhaltene Menge der Kohlensäure war nun beträchtlich grösser. Was das Wasser betrifft, so schien es mir unter Bedingungen zu variiren, die ich nicht kannte und die mir von der Temperatur, bei welcher das Salz krystallisirt, abhängig zu sein schienen. Diese Unbestimmtheit ist übrigens unbedeutend, sie dreht sich um 2 Aequivalente Krystallisationswasser.

Die Formel des Salzes scheint die folgende zu sein:

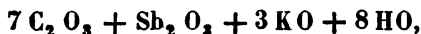


Diese Formel giebt für hundert Theile des Salzes:

Kohlenstoff	13,9
Wasser	9,0
Antimonoxyd	25,7
Kali	23,5.

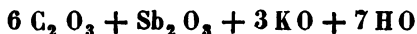
- I. 2,392 Grm. der angewendeten Substanz gaben mir 1,205 Kohlensäure, entsprechend 13,7 p. C. Kohlenstoff, 0,233 Grm. Wasser, entsprechend 9,7 p. C.
- II. 1,831 Grm. Substanz gaben 0,962 Kohlensäure, entsprechend 14,3 p. C. Kohlenstoff, und 0,169 Grm. Wasser, entsprechend 9,2 p. C.
- III. 2,229 Grm. Substanz gaben 1,185 Kohlensäure, entsprechend 14,4 p. C. Kohlenstoff, und 0,226 Wasser, entsprechend 10,1 p. C.
- IV. 2,206 Grm. Substanz gaben 1,135 Grm. Kohlensäure, entsprechend 14,0 p. C. Kohlenstoff, und 0,198 Grm. Wasser, entsprechend 8,9 p. C.
- V. 1,000 Grm. Substanz gaben 0,298 Schwefelantimon, entsprechend 25,7 p. C. Antimonoxyd.
- VI. 2,238 Grm. Substanz gaben 0,687 Grm. Schwefelantimon, entsprechend 26,2 p. C. Antimonoxyd.
- VII. 2,030 Grm. Substanz gaben 0,693 Grm. Schwefelantimon, entsprechend 24,8 p. C. Antimonoxyd.

Andere Analysen gaben mir 12 p. C. Wasser, sie stimmen mit der Formel:



die 13,5 p. C. Kohlenstoff und 11,6 p. C. Wasser erfordert.

Da die Elementaranalyse dieses Salzes noch irgend einen Zweifel zwischen der von mir aufgestellten Formel und der folgenden:



lassen könnte, welche 12,5 p. C. Kohlenstoff und 10,9 p. C. Wasser giebt, so suchte ich alle Ungewissheit zu entfernen, indem ich vergleichungsweise die Menge Alkali bestimmte, die erforderlich ist, um ein genau bestimmtes Gewicht oxalsauren Antimonoxyd-Kali's vollständig zu neutralisiren.

Um diesen Versuch auszuführen, titrirte ich mittelst Schwefelsäure eine sehr verdünnte Kalilösung und goss dann mit einer graduirten Burette nach und nach von dieser Auflösung in oxalsaure Antimonoxydkalilösung, die vorher mit einigen Tropfen Lakmüstinctur geröthet worden war. Ich fand, dass, um eine Flüssigkeit, die 2 Grm. oxalsaures Antimonoxyd-Kali enthielt, völlig zu neutralisiren, man 9 Cubikcentimeter der alkalischen Lösung anwenden musste; die Berechnung gab 8,7 Cubikcenti-

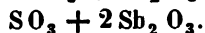
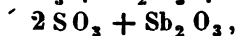
meter mit der von mir aufgestellten Formel und 6,5 mit der, die 6 Aequivalente Oxalsäure enthält.

Ich glaubte mich daher berechtigt, die Formel zu verändern, die diese Verbindung darstellt.

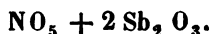
Die Zusammensetzung dieser Salze ist in folgender Tabelle ausgedrückt.

Zusammensetzung der Antimonsalze.

Schwefelsaure Salze.



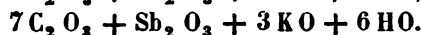
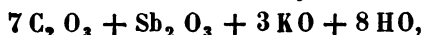
Basisch-salpetersaures Salz.



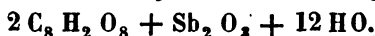
Oxalsaures Salz.



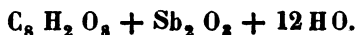
Oxalsaures Antimonoxyd-Kali.



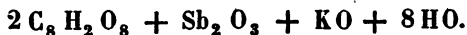
Weinsaures Antimonoxyd, aus Wasser krystallisirt.



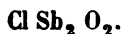
Weinsaures Antimonoxyd, durch Alkohol gefüllt.



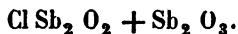
Saurer Brechweinstein (von Knapp).



Antimonoxychlorür (Algarothpulver).



Anderes krystallisirtes Oxychlorür.

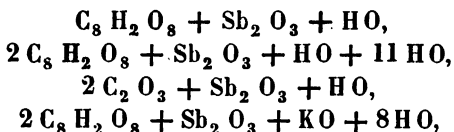


Wenn man die Formeln dieser Salze näher in's Auge fasst, so sieht man zuvörderst, dass keines von ihnen die Zusammensetzung hat, die sie der Theorie nach und den gewöhnlichen Gesetzen der Constitution der Salze zufolge haben müssten. Es war mir nicht möglich, ein Salz zu finden, in welchem 3 Aequi-

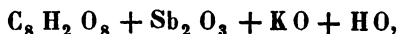
valente Säure mit einem Aequivalent Antimonoxyd verbunden gewesen wären, so dass für die Antimonsalze, eben so wie für die gelben Uransalze, alle Formeln, die in den Aequivalententafeln von Berzelius berechnet worden sind, nicht existiren.

Man sieht übrigens, dass das Antimonsesquioxyd eine bemerkenswerthe Neigung hat, sich mit 1, 2 und 4 Aequivalenten Säure zu verbinden

Folgende Salze lassen sich als aus gleichen Aequivalenten Base und Säure zusammengesetzt betrachten, das Wasser tritt in mehreren von ihnen als Base auf:



und der Brechweinstein:



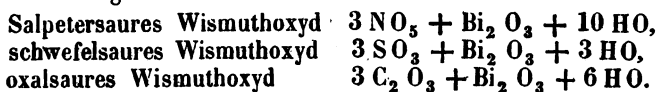
der bekanntlich sich dem neutralen weinsauren Kali und den einfach- oder doppelt-weinsauren Salzen anreihet, deren Formel ich eben angab und die dem Cremor tartari entsprechen.

Ferner haben wir ein zweifach-schwefelsaures wasserfreies Antimonoxyd, das sich mit dem doppelt-chromsauren Kali vergleichen lässt.

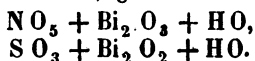
Was das oxalsaure Antimonoxyd-Kali betrifft, so lässt es sich entweder als eine Verbindung von neutralem oxalsaurem Kali mit einem oxalsauren Antimonoxyd, das dem vierfach-oxalsauren Kali und dem vierfach-schwefelsauren Antimonoxyd entspricht, betrachten, oder als ein dreifaches Salz, in welchem drei Aequivalente Krystallwasser die vorhandene Oxalsäure sättigen und ein Salz aus gleichen Aequivalenten Säure und Base bilden.

Nach welcher Ansicht man sich auch hinneige, so geht doch aus meinen Analysen hervor, dass 2 Oxyde mit 3 Aequivalenten Sauerstoff, nämlich das Uran- und Antimonoxyd, Salze bilden können, die sich den Neutralsalzen ähnlich verhalten und sich doch nur mit einem Aequivalent Säure verbinden. Diese Oxyde haben also eine ihnen eigenthümliche Sättigungscapacität, die sich von denen anderer Sesquioxyde, wie der Thonerde, des Chrom- und Eisenoxydes, wesentlich unterscheidet. Ich habe nachgewiesen, dass das Wismuthoxyd sich auf dieselbe Weise wie die letztgenannten Oxyde verhält; ich untersuchte mehrere

seiner Salze und fand ihre Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt:



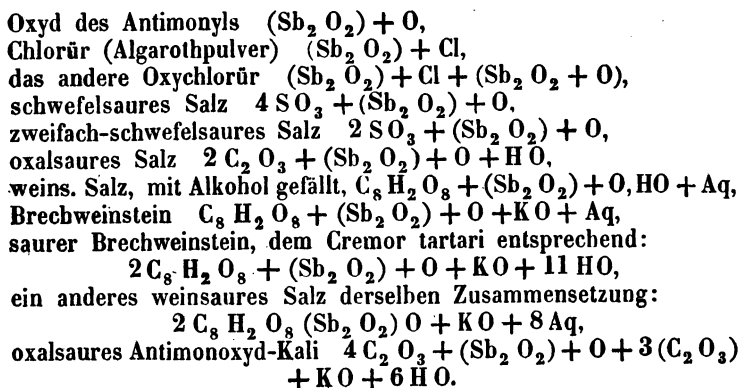
Das salpetersaure und das schwefelsaure Wismuthoxyd, bei ihrer Zersetzung mit Wasser, geben Salzverbindungen von



Letztere beiden Salze unterscheiden sich gleichfalls von den basischen Antimonsalzen, welche 2 Aequivalente Oxyd auf ein Aequivalent Säure enthalten.

Es ist bemerkenswerth, dass die Analogie, die zwischen dem Antimon und dem Wismuth zu bestehen scheint, sich nicht auf die Salzverbindungen erstreckt, welche aus den beiden Sesquioxiden dieser Metalle entstehen.

Die Erklärung der bei der Analyse der Antimonsalze erhaltenen Resultate kann auf verschiedene Weise geschehen; ausser der so eben angeführten, kann man für das Antimonsesquioxid wie für das Uranoxyd eine besondere Bildungsart annehmen, nach welcher zwei Aequivalente Sauerstoff, mit dem Metall verbunden, ein Radical bilden, welches, mit Sauerstoff verbunden, ein Oxyd liefert, das mit einem Aequivalent Säure Neutralsalze liefert; wir haben also:



Die Hypothese eines sauerstoffhaltigen Radicals, welches bei seiner Vereinigung mit Sauerstoff Salze von derselben Form wie die aus den Monoxyden erzeugten Neutralsalze liefert, schien

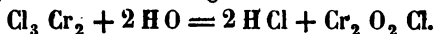
mir vollständig geeignet, die Zusammensetzung der Uran- und Antimonsalze zu erklären.

Allerdings war diese Hypothese den Ansichten Berzelius's gänzlich zuwider; nach der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über das Uran, in welcher er sich angegriffen fühlte, drückt sich der berühmte schwedische Chemiker in seinem letzten Jahresberichte folgendergestalt aus: Die Untersuchungen Péligo's über die Verbindungen des Uranoxydes mit der Weinsäure sind vollkommen mit dem gewöhnlichen Verhalten dieser Säure gegen die Basen der Form R_2O_3 in Uebereinstimmung und würden zu dem Schlusse führen, dass alle Oxyde dieser Form aus einem Atome Sauerstoff und einem Atome des zusammengesetzten Radicals bestehen, das seinerseits aus 2 Atomen des niedrigeren Oxydes gebildet ist. Diese Theorie, sagt Berzelius, ist eher absurd, als ausserordentlich.

Ich erlaube mir einige Bemerkungen gegen dieses Urtheil, das hoffentlich, so streng es auch ist, nicht unwiderruflich sein wird. Zuerst kämpft Berzelius gegen Thatsachen, wenn er zu beweisen sucht, wie er es seit mehreren Jahren macht, dass alle Oxyde, deren Form R_2O_3 ist, Salze von derselben Constitution bildeten. Unter diesen Oxyden sind *mindestens* zwei, nämlich das Uran- und Antimonoxyd, die sich vorzugsweise mit einem oder zwei Aequivalenten Säure verbinden, um einfache oder Doppelsalze zu bilden, sich aber nie mit drei Aequivalenten Säure, wenigstens nach den bis auf den heutigen Tag angestellten Analysen, verbinden.

Die mit diesen Oxyden gebildeten Salze machen folglich eine Ausnahme von dem von Berzelius aufgestellten Gesetze, nach welchem eine beständige Beziehung zwischen dem Sauerstoffe der Säure und dem Sauerstoff der Base einer und derselben Reihe von Salzen obwalten soll. Um diesem Gesetz sein Ansehen zu bewahren, schlug ich vor, anzunehmen, dass in diesen Oxyden nur ein Drittheil des Sauerstoffgehaltes seine Sättigungscapacität bestimme, die andern zwei Drittheile aber in einem hypothetischen Radicale gebunden wären. Ich sehe wohl ein, dass meine Art, die Zusammensetzung dieser Salze zu erklären, nicht allgemein angenommen wird, warum aber spricht Berzelius so darüber ab? Er entwickelt die Gründe nicht, die ihn zu seiner Kritik bewogen. Sicherlich kann es nicht deshalb sein, weil

diese Methode ein Oxyd anzunehmen nöthigt, in welchem der Sauerstoff in zwei verschiedenen Formen vorhanden ist; es könnten zahlreiche, ähnliche Beispiele angeführt werden, dass dieses wohl vorkommen kann. Haben nicht alle Chemiker Laurent's und Regnault's Untersuchungen, bezüglich der Einwirkung des Chlors auf das Naphtalin und die holländische Flüssigkeit, ihren Beifall geschenkt und haben nicht diese Untersuchungen bewiesen, dass in verschiedenen Verbindungen ein Theil Chlor und Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure betrachtet werden muss, während ein anderer Theil mit dem Kohlenstoff das organische Radical bildet? Cahours zeigt in einer neuerlich veröffentlichten Arbeit, dass die Eigenschaften des Phosphorchlorids dahin führen, sich diesen Körper als eine Verbindung von Phosphorchlorür und Chlor zu denken. Ferner bewies ich durch Resultate, die nicht widerlegt wurden, dass aus dem Chromsesquichlorür, einmal in Wasser gelöst, durch salpetersaures Silberoxyd nur zwei Drittheile seines Chlorgehaltes gefällt werden können; diese Erscheinung, die wahrscheinlich nicht lange vereinzelt dastehen wird, beweist auf unzweifelhafte Weise, dass die drei Chloräquivalente in dieser Binärverbindung an das Metall nicht mit gleicher Verwandtschaft gebunden sind, und es kann auch wohl nicht anders seyn, da man durch Zusammenbringen mit Wasser folgende Reaction erhält:



Was für ein Chlorür gilt, kann wohl auch für ein Oxyd gelten, ohne dass man den Vorwurf von Berzelius verdiente.

Uebrigens habe ich noch zu bemerken, dass diese Hypothese über das Vorhandensein sauerstoffhaltiger Radicale nur dann von Nutzen sein kann, wenn das Gesetz von Berzelius über die Constitution der Salze selbst nur der Ausdruck der Wahrheit ist. Nimmt man aber an, dass dieses Gesetz jeder festen Stütze bar ist, dass es zwar zahlreiche Thatsachen aufzuweisen hat, da die grösste Anzahl der Oxyde ein Aequivalent Sauerstoff einschliesst, aber mangelhaft dasteht, wenn es sich darum handelt, es auf eine Classe von Oxyden anzuwenden, die in Folge der jüngsten Untersuchungen über diese bis jetzt nur wenig untersuchten und wenig bekannten Körper immer zahlreicher werden; gelingt es ferner, zu beweisen, dass diese Oxyde sich mit Säuren verbinden, in Verhältnissen, die nur durch einen ihnen eigenthümlichen Charakter bestimmt sind, wie man es heutzutage bei

den einbasischen, zweibasischen u. s. w. Säuren wahrnimmt, und vermögen die Theorien Laurent's und Gerhardt's über die Theilbarkeit der Atome in der Wissenschaft sich geltend zu machen, — so wird die Hypothese dieser Radicale von keinem grösseren Nutzen sein als das angeführte Gesetz, dessen freilich blossgestellte Existenz sie mindestens anerkennen. Ehe diess aber geschieht, fahre ich fort zu glauben, dass die Annahme dieser sauerstoffhaltigen Radicale noch das beste Mittel ist, das Gesetz von Berzelius mit der Zusammensetzung der gelben Uransalze und der Antimonsalze in Einklang zu bringen.

LXIV.

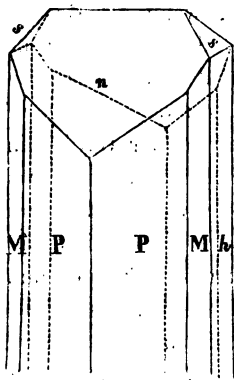
Ueber die Krystallform des weinsauren Antimonoxydes.

Von

F. de la Provostaye.

(*Ann. de Chém. et de Phys. T. XX, p. 302.*)

Das mir von Herrn Péligot übergebene weinsaure Antimonoxyd bestand aus Krystallen, die deutlich genug waren, um ihre Form bestimmen zu können. Sie gehören dem rhombischen Systeme an (gerades rechtwinkliges Prisma). Zwei verticale Prismen, zwei horizontale Prismen und zwei isolirte verticale Flächen bilden seine Begrenzung. Es folgt hier die Aufzeichnung der Flächen und der Winkel:



Aufzeichnung der Flächen:

$$\begin{aligned} M &= \infty P, \\ P &= \infty \overline{P}^{\frac{5}{2}}, \\ h &= \infty \overline{P} \infty, \\ n &= 3 \overline{P} \infty, \\ s &= \overline{P} \infty. \end{aligned}$$

Gemessene Winkel:

Berechneter Winkel:

P : P = 133° 30'

P : h = 133 . 15

M : h = 137 . 0

h : n = 90 . 0

n : n = 76 . 0

s : h = 115 . 0

n : s = 125 . 0

137° 3'

ungefähr mit einer Schwankung von $\frac{1}{2}$ Grad.

Werth der Axen: $\begin{cases} a = 0,9308 \\ b = 0,429. \end{cases}$

LXV.

Ueber eine neue Sauerstoffverbindung des Chroms *).

Von

Barreswill.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 364.*)

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Chromsäure mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Wasserstoffsperoxyd mengt, so bemerkt man ein lebhaftes Aufbrausen in Folge einer Entwicklung von reinem Sauerstoffgase.

Wendet man aber im Gegentheil sehr verdünnte Lösungen an, so sieht man die Flüssigkeit eine prächtig blaue Farbe annehmen, die schneller oder langsamer, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt war, wieder verschwindet.

Betrachten wir zuerst den ersten Versuch, so ist es nicht ganz leicht, eine genügende Erklärung dieser Erscheinung zu

*) Eine kurze Notiz des Verf. über diese Verbindung wurde bereits früher Bd. XXIX, S. 296 mitgetheilt. D. Red.

geben, und man ist fast veranlasst, wie es so oft geschieht, die Mitwirkung der katalytischen Kraft anzunehmen. Bei Beleuchtung des zweiten Versuchs aber erlaubt die oft nur vorübergehende blaue Färbung der Flüssigkeit eine genügendere Erklärung, nach welcher die Sauerstoffentwicklung nicht von einer Zersetzung der Chromsäure, sondern einer von dieser verschiedenen Verbindung herrührt, die nicht sehr haltbar ist, sich bildet und fast zu gleicher Zeit zersetzt.

In der Absicht, eine Erklärung dieses Vorgangs zu suchen, unternahm ich diese Arbeit und war bemüht, zu gleicher Zeit einiges Licht über die sogenannten katalytischen Erscheinungen zu verbreiten, von denen einige, in Folge einer Analogie mit dem Gegenstand, der mir zur Untersuchung vorliegt, hoffentlich sehr einfach durch die gewöhnlichen chemischen Gesetze erklärt werden können, denn bei Betrachtung des Verhaltens des Wasserstoffsperoxydes ist die Bildung eines neuen Körpers durch Oxydation nur von sehr geringer Wichtigkeit, da die charakteristischen Thatsachen dieser Art schon in Thénard's Abhandlung über diesen Gegenstand erwähnt worden sind.

Ich bemerke beiläufig, dass ich bei der Bereitung des Wasserstoffsperoxydes in allen Stücken der vom Entdecker desselben angegebenen Methode, sowohl um diesen Körper rein, als auch um mir ihn schnell im rohen Zustande zu verschaffen, gefolgt bin. Am öftersten bediente ich mich des letztern.

Zuvörderst bemühte ich mich, eine leichte Methode ausfindig zu machen, die blaue Färbung hervorzubringen und ihr Haltbarkeit zu geben; es schien mir folgende Methode die vorzüglichste zu sein:

Ich stellte eine kalt gesättigte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und eine Auflösung von unreinem Wasserstoffsperoxyd dar, das ich durch Auflösen von zerfallenem Baryumsperoxyd in verdünnter und überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhielt; darauf filtrirte ich schnell und mischte allmählig die beiden Flüssigkeiten, indem ich langsam die Lösung des zweifach-chromsauren Kali's in das Wasserstoffsperoxyd goss. Letzteres befand sich in einer Röhre, deren Mündung ich mit dem Finger verschloss und die ich von Zeit zu Zeit umkehrte, um eine möglichst genaue Mischung zu bewirken. Bei dieser Operation ver-

meide ich jede plötzliche Erschütterung, die das Verschwinden der blauen Färbung befördern würde.

Lange Zeit bemühte ich mich, durch irgend ein Mittel die Substanz zu fixiren, welche Anlass zur Entstehung der blauen Farbe giebt; da es mir aber nicht gelang, diesen Körper zu isoliren, so wollte ich mindestens seine Bestandtheile bestimmen und ihm eine Formel geben.

Ich hatte zwei Elemente, die mir zur Berechnung dienen konnten, nämlich das Gewicht des angewendeten zweifach-chromsauren Kali's und die Menge des erhaltenen Sauerstoffs; dann hatte ich durch die Analyse bewiesen, dass die Flüssigkeit, sobald die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, nicht die geringste Spur Chromsäure mehr enthält. Es blieb mir nun noch übrig, einen geeigneten Apparat aufzufinden, und ich wählte dazu Gay-Lussac's und Thénard's Apparat zur organischen Analyse mittelst chlorsaurem Kali, wobei ich nur das Rohr mit einem Ballon von ungefähr einem Viertellitre vertauschte.

Um den Versuch zu wiederholen, hat man folgende Methode zu befolgen:

Der Ballon wird zur Hälfte mit unreinem, sehr saurem Wasserstoffsperoxyd, das nach der oben angegebenen Methode dargestellt worden war, gefüllt und in kaltes Wasser gestellt. Nachdem dieses geschehen ist, bringt man die Leitungsröhre unter eine graduirte, mit Wasser angefüllte Glocke und lässt den Apparat 24 Stunden lang stehen. Nach Verlauf dieser Zeit überzeugt man sich, dass die Glocke nicht die geringste Gasblase enthält. Darauf bringt man durch den Hahn allmählig zweifach-chromsaures Kali hinzu, das vorher in kleine regelmässige Stücke ohne Staub zerschlagen wurde und wovon man eine genau bestimmte Menge nimmt. In dem Maasse nun, als ein kleiner Krystall in die Flüssigkeit fällt, sieht man blaue Streifen entstehen und zugleich findet eine Entwicklung von Gas statt, das sich in der Glocke sammelt. Nachdem alles Salz verbraucht ist, wartet man zwei Stunden, notirt dann das Volumen des entwickelten Gases und lässt es bis zum folgenden Tage stehen, um abermals abzulesen; das Volumen des Gases darf in diesem Zeitraume nicht merklich zugenommen haben, wengleich die Flüssigkeit noch Wasserstoffsperoxyd enthält. Vortheilhaft ist es, die Operation an einem Orte vorzunehmen, an welchem die Temperatur con-

stant ist, wie z. B. in einem Keller, wenn man nicht Gay-Lussac's kleines Gasometer anwendet. So bekam ich folgende Zahlen:

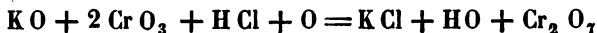
- | | |
|--------|--|
| 1) 152 | } Cubikcentimeter Gas auf 0,5 zweifach-chromsaures Kali. |
| 2) 157 | |
| 3) 150 | |
| 4) 151 | |
| 5) 150 | |
- Nach der Berechnung erhält man 151 (mit dem Aequivalent 350) und 155 (mit dem Aequivalent 328).

Beim Berechnen dieser Zahlen findet man, dass sich auf ein Aequivalent zweifach-chromsaures Kali 4 Aequivalente Sauerstoff entwickelten. Zieht man in Erwägung, dass Chromsesquichlorür zurückbleibt und dass folglich jedes Aequivalent des zweifach-chromsauren Salzes nur 3 Aequivalente Sauerstoff verlor, so lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass das Wasserstoffsperoxyd für jedes Aequivalent des chromsauren Salzes ein Aequivalent Sauerstoff abgab. Addirt man dieses Aequivalent zu den 6 Aequivalenten, die das zweifach-chromsaure Salz schon enthält, so erhält man die Formel:

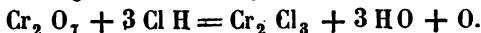


und sie wäre die Formel des blauen Körpers.

Die Gleichung dieser Reaction, durch welche die Säure entsteht, würde alsdann sein:



und die Gleichung der Zersetzung:



Diese Reactionen dürften Manchem vielleicht unwahrscheinlich vorkommen, so lange sie nicht durch Isolirung der Körper bestätigt werden; ich nahm daher die schon aufgegebenen Versuche wieder auf und gelangte glücklicherweise zu einem unverhofften Resultate.

Ich dachte, dass vielleicht diese Zersetzung, die im Wasser so schnell vor sich geht, weniger energisch in einer anderen Flüssigkeit stattfinden möchte, und wurde also veranlasst, die blaue Flüssigkeit mit Aether zu schütteln; im Augenblicke des Mischens entfärbte sich das Wasser und der Aether färbte sich sehr intensiv indigblau; es war leicht, die beiden Flüssigkeiten durch blosses Abgiessen von einander zu trennen. Dieser Versuch benahm mir jeden Zweifel an der Existenz der neuen Ver-

bindung; vergeblich versuchte ich die Flüssigkeit abzdampfen, die blaue Färbung verschwand gegen das Ende des Abdampfens, wo der Aether verdampft war und nur noch Wasser zurückblieb, fast augenblicklich; jedoch blieb, wie auch zu erwarten stand, als Rückstand nicht Chromoxyd, sondern Chromsäure.

Die Formel:



welche ich dieser Verbindung zu geben veranlasst wurde, ist diejenige, welche sich auch bei einem dem Chrom sehr ähnlichen Metalle, dem Mangan, findet. — Ich dachte, die neue Verbindung müsste sich eben so, wie die Uebermangansäure, leicht mit Basen verbinden und dadurch haltbar werden, in diesem Falle war aber meine Voraussetzung durchaus unwahr und es gelang mir nicht, ein Salz mit dieser neuen Chromverbindung zu erzeugen. Im Gegentheil bemerkte ich, dass die blaue, so flüchtige Färbung noch schneller verschwindet, wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde; welcher Natur auch das angewendete Alkali war, Kali, Natron, Ammoniak oder Bleioxyd, das Resultat blieb stets dasselbe, es fand Sauerstoffentwicklung statt und es bildete sich nicht Chromoxyd, sondern ein chromsaurcs Salz. Jedoch gelang es mir, die Verbindung in der ätherischen Lösung mit den vegetabilischen Pflanzenbasen zu verbinden, die ebenfalls in Aether gelöst waren.

Auf diese Weise erhielt ich mit dem Chinin und Strychnin in Aether unlösliche Verbindungen von schmutzig violetter Farbe; diese Verbindungen erzeugten selbst die blaue Farbe wieder, wenn sie in einem Röhrchen bis zu dem Punkte erhitzt wurden, dass sie kein Wasser mehr gaben; ihre Haltbarkeit war jedoch nicht gross und schon einige Stunden nach ihrer Bereitung waren sie vollständig zersetzt.

Dieser Versuch wird hinreichend beweisen, dass zwischen der neuen Verbindung und den Pflanzenbasen eine wirkliche und directe Vereinigung stattfindet, und die mit den mineralischen Basen wenigstens wahrscheinlich machen, allerdings unter Umständen, die ich nicht auffinden konnte; ich schlage für diese neue Verbindung den Namen *Ueberchromsäure* oder *Heptachromsäure* (*acide heptachromique*) vor, der an die ähnliche Sauerstoffverbindung des Mangans erinnert, die ebenfalls aus 2 Aequivalenten Metall auf 7 Aequivalente Sauerstoff zusammengesetzt ist.

Auch mit anderen Metallen versuchte ich, der Ueberchromsäure analoge Sauerstoffverbindungen zu erhalten, aber nur ein einziges gab mir einigermaassen bemerkenswerthe Resultate, nämlich das Vanadin. Als ich statt des chromsauren Kali's vanadinsaures Ammoniak anwendete, so erhielt ich eine blutrothe, haltbarere Färbung, als die durch das Chrom hervorgebrachte blaue; die Menge des zu meiner Verfügung stehenden vanadinsauren Salzes war aber zu gering, um analytische Versuche damit vornehmen zu können.

LXVI.

Ueber das Atomgewicht des Urans.

Von

Eugen Pélégot.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XX, 329.)

Bei meiner ersten Arbeit über das Uran schlug ich unter Anderem vor, durch die Zahl 750 die Zahl 2711 zu ersetzen, die bis jetzt als Atomgewicht des Uranoxyduls galt, das als ein einfacher Körper betrachtet wurde. In Bezug auf den Grad der Genauigkeit des neu angenommenen Atomgewichtes drückte ich mich damals folgendermaassen aus: „dass bei Befolgung aller Vorichtsmaassregeln die Schwankungen bei der Bestimmung des Urans nicht über 3 bis 1 Tausendtheil der angewendeten Substanz ausmachten.“ Wenn derartige Schwankungen auch bei gewöhnlichen Analysen ohne Erheblichkeit sind, so sind sie doch wichtig, wenn es sich darum handelt, das Atomgewicht eines Metalles zu bestimmen, und deshalb stellte ich zahlreiche Analysen an, um das Atomgewicht des Urans genau zu erhalten. Ich entschied mich für die Zahl, welche mir die wahrscheinlichste nach dem Mittel der Resultate meiner Analysen und nach dem Vertrauen, welches ich auf mehrere unter ihnen setzte, zu sein schien.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung meiner Arbeit über das Uran machte Ebelmen die Resultate seiner Untersuchungen über einige Uranverbindungen bekannt, nach welchen er für das Atomgewicht des Urans die Zahl 742,87 bestimmte. Das von Ebel-

men angewendete Verfahren bestand darin, das Gewicht des Uranoxyduls zu bestimmen, das durch Zersetzung des bei 100° getrockneten oxalsauren Uranoxydes entstanden war.

Später untersuchte Wertheim in Mitscherlich's Laboratorium das Doppelsalz aus essigsaurem Uranoxyd und Natron und leitete daraus die Zahl 746,36 ab.

Aus diesen verschiedenen Arbeiten folgt augenscheinlich, dass das wirkliche Atomgewicht des Urans sich zwischen den Zahlen 740 und 750 befinden muss. Berzelius jedoch scheint die Zahl 800 annehmen zu wollen, obgleich diese Zahl durchaus nicht im Einklange mit den in den letzten Jahren ausgeführten Analysen über die Uranverbindungen steht; ich hielt es deswegen nicht für uninteressant, neue Versuche zur genauen Bestimmung des Atomgewichtes des Urans anzustellen.

Zu diesem Behufe führte ich zwei Reihen von Analysen aus, und zwar die eine mit oxalsaurem und die andere mit essigsaurem Uranoxyd. Letzteres Salz wendete ich schon vor vier Jahren an, um aus der Beziehung, die zwischen dem Kohlenstoff und dem Uranoxyd besteht, das Atomgewicht des Urans zu ermitteln.

Eben erwähnte beide Salze sind den anderen Uranverbindungen bei weitem vorzuziehen, weil sie leicht in krystallinischer Form dargestellt werden können, sich nur wenig in Wasser lösen und anscheinend vollkommen rein sind.

Das essigsaure Uranoxyd wird dargestellt, indem man gelbes Uranoxyd (durch vorsichtiges Glühen des salpetersauren Salzes erhalten) mit verdünnter Essigsäure zusammenbringt. Wenn das Oxyd völlig aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit filtrirt, die beim Erkalten schöne gelbe Krystalle von essigsaurem Uranoxyd absetzt.

Oxalsaures Uranoxyd ist bekanntlich so wenig löslich in Wasser, dass es durch doppelte Zersetzung dargestellt werden kann; 100 Theile Wasser lösen nach Ebelmén bei 14° nur 0,8 und bei 100° 3,4 Theile dieses Salzes. Mischt man eine Auflösung von Oxalsäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd oder Chloruran, so erhält man unmittelbar das oxalsaure Salz in reichlicher Menge krystallisirt. Sind aber die Auflösungen heiss und concentrirt, so schlägt sich das Salz zuerst gummiartig nieder, verwandelt sich aber darauf entweder durch längeres Stehen-

lassen oder durch Schütteln der Flüssigkeit in eine krystallinische Masse. Verdünnte und kalte Lösungen geben den Niederschlag sogleich unter der Form eines dichten, krystallinischen, schwer auszuwaschenden Pulvers.

Die folgenden Analysen haben zum Zwecke, die Beziehung zwischen dem Gewicht des Kohlenstoffs des oxalsauren und des essigsauren Salzes festzustellen. Der Kohlenstoff wurde als Kohlensäure bestimmt und das Metall als grünes Uranoxyd.

Der Apparat, welchen ich hierzu anwendete, besteht in einer Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die 25 bis 30 Centimeter lang und an beiden Enden ausgezogen ist; diese Röhre enthält das zu verbrennende Salz.

Vermittelst Kautschukröhren ist das Verbrennungsrohr auf der einen Seite mit einem Gasometer voll Luft oder Sauerstoff verbunden, welcher, ehe er in die Röhre tritt, von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreit wird. Auf der anderen Seite ist die Röhre mit einem zweiten Verbrennungsrohre verbunden, das mit Kupferoxyd gefüllt ist und die Producte der Zersetzung des zu untersuchenden Salzes in Kohlensäure verwandeln soll. Die Anwendung dieses Rohres ist unerlässlich, selbst wenn man nur oxalsaures Uranoxyd verbrennen will, denn ich habe, im Widerspruche mit dem, was in den Lehrbüchern der Chemie über diesen Gegenstand gesagt wird, durch die Erfahrung bestätigt, dass das Gas, welches sich bei der Zersetzung dieses Salzes bildet, nicht reine Kohlensäure ist, sondern aus einem Gemenge der letzteren mit Kohlenoxydgas besteht. Folglich erhält man nach diesem Verfahren nicht Uranoxydul, wie allgemein angenommen wird, sondern ein Oxyd von schwarzer Farbe, das sich seiner Zusammensetzung nach sehr der Pechblende nähert. Die Zusammensetzung kann übrigens nach den Umständen der Operation sehr variiren, da die Uranoxyde durch das Kohlenoxyd in Uranoxydul (das früher angenommene Uran) verwandelt werden.

Die Luft oder der Sauerstoff des Gasometers geht, ehe er in die Verbrennungsröhre gelangt, durch zwei Kaliröhren, welche die Kohlensäure aufnehmen, und einen Kugelapparat, der Schwefelsäure enthält, um das Gas zu trocknen.

An dem mit Kupferoxyd gefüllten Verbrennungsrohre, das, eben so wie das andere, auf einem horizontal liegenden Drahtgitter liegt, befinden sich:

1) eine Uförmige Röhre zum Aufnehmen des Wassers; die eine Seite des Rohres ist mit Chlorcalcium, die andere mit Bimssteinstückchen, welche mit Schwefelsäure getränkt sind, angefüllt;

2) ein zweites Uförmiges Rohr, mit schwefelsäurehaltigen Bimssteinstückchen angefüllt, das zur Controle der Analyse dient; es darf während der Dauer der Operation sein Gewicht nicht verändern und soll darthun, dass die dasselbe durchströmenden Gase völlig trocken sind;

3) ein Liebig'scher Kugelapparat, mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali gefüllt; er dient zum Absorbiren der Kohlensäure;

4) eine Uförmige Röhre; sie enthält auf der einen Seite Bimssteinstückchen, die mit Kalilösung getränkt sind, auf der andern festes Kali, und soll das Wasser und die Kohlensäure auffangen, welche die Gase beim Austreten aus dem Apparat noch enthalten könnten. Bei langsam und gut ausgeführter Verbrennung darf ihr Gewicht nur um einige Milligramme zunehmen.

Dieser Apparat ist nach seinem Princip dem von Prout und Brunner construirten zur Analyse organischer Substanzen ähnlich, ferner schliesst er sich dem von Favre zur Atomgewichtsbestimmung des Zinkes angewendeten an.

Die Analyse selbst wird folgendermaassen ausgeführt:

Die Verbrennungsröhre wird zuerst sorgfältig tarirt, darauf in dieselbe eine Quantität oxalsaures Uranoxyd gebracht, das nicht gewogen zu werden braucht; auch kommt nichts darauf an, ob das Salz bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet worden ist, bei welcher letzteren Temperatur es zwei Drittheile seines Krystallwassers verliert.

Die Mengen Salz, die ich in den folgenden Versuchen anwendete, variiren zwischen 4 und 12 Grammen.

Die beiden Apparate zur Kohlensäureabsorption werden ebenfalls tarirt, so wie das Uförmige Rohr, das schwefelsäurehaltigen Bimsstein enthält und zur Bestätigung des völligen Trockenseins der Gase dient.

Das Rohr, welches das oxalsaure Uranoxyd enthält, ist dergestalt ausgezogen, dass das eine Ende in das mit Kupferoxyd gefüllte Rohr hineingeht, welches ebenfalls an einem seiner Enden ausgezogen ist; beide Röhren werden durch einen conisch

geformten Kautschukverband mit einander verbunden. Die Röhre mit dem Kupferoxyd enthält nicht weit von ihrem ausgezogenen Ende eine gewisse Menge geglühten Asbest, welcher direct das bei der Zersetzung des Salzes entstandene Wasser aufzunehmen bestimmt ist. Ohne diese Vorsichtsmaassregel könnte man sich nur schwierig vor dem Springen der Röhre schützen, was durch das schnelle Hervordringen des Wasserdampfes auf die stark erhitzten Wände der Röhre geschehen würde.

Vermittelst eines kleinen kupfernen Hahnes, der sich zwischen dem zur Reinigung der Luft oder des Sauerstoffs von Kohlensäure bestimmten Kaliapparate und dem mit Schwefelsäure gefüllten, zum Trocknen der Gase dienenden Kugelapparate befindet, wird die Verbindung zwischen dem Verbrennungsrohr und dem Gasometer unterbrochen. Die das Kupferoxyd enthaltende Röhre wird bis zum Glühen erhitzt, dann vorsichtig das Uransalz erwärmt, um es allmählig von seinem Krystallwasser zu befreien, und endlich die Zersetzung begonnen; man hat sich dabei nach der Gasentwicklung zu richten, die sehr langsam geleitet werden muss. Die Zersetzung pflanzt sich allmählig bei einer Temperatur fort, bei welcher das Rohr noch nicht glüht. In dem Maasse, als die Operation fortschreitet, verwandelt sich das gelbe Salz in ein schwarzes Oxyd, das sorgfältig dadurch porös erhalten werden muss, dass man bis zur vollständigen Zersetzung der organischen Substanz die Rothglühhitze vermeidet. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel wird die fernere Oxydation leichter bewerkstelligt.

Sie geht sogleich vor sich, sobald man den Hahn öffnet, durch welchen Luft in die Verbrennungsröhre eintritt. Der Luftstrom wird durch grösseres oder geringeres Oeffnen des kupfernen Hahnes, der sich in der Mitte eines im Gange befindlichen Hebers befindet, regulirt, welcher das Wasser aus einem höher stehenden Gefäss in das untere, mit Luft gefüllte, führt. Eine Mariotte'sche Röhre macht endlich den Wasserstrahl und folglich auch den Luftstrom gleichmässig

Ich bewies durch vielfach wiederholte Versuche, dass es völlig gleichgültig sei, ob man die Wiederoxydation des schwarzen Uranoxydes durch Luft oder durch Sauerstoff bewirkt. Grünes Oxyd, das durch Oxydation mit atmosphärischer Luft entstand, nimmt, wenn es im Sauerstoffstrome erhitzt wurde, an Gewicht nicht zu.

Die Wiederoxydation findet in allen Fällen unter Erglühen statt. Im Augenblicke, wo sie stattfindet, muss die Röhre im Rothglühen erhalten werden.

Nach beendigter Operation lässt man unter fortwährendem Durchstreichen von atmosphärischer Luft den Apparat erkalten und wägt die vorher tarirten Röhren und das gleichfalls tarirte Verbrennungsrohr, welches das grüne Uranoxyd enthält. Auf diese Weise erkennt man die Beziehung, die zwischen dem Gewicht dieses Körpers von völlig bekannter Zusammensetzung und dem Gewicht der Kohlensäure stattfindet. Aus diesem Verhältnisse lässt sich das Atomgewicht des Uranoxydes und folglich auch des Urans ermitteln.

Das von mir angewendete analytische Verfahren vereinigt mehrere Bedingungen in sich, die mir besonders geeignet zur Bestimmung von Atomgewichten schienen. Erstens erlaubt es mir, ziemlich beträchtliche Mengen der zu analysirenden Substanz anzuwenden, und vermindert in Folge dessen die Fehler, die aus der Wage und dem Wägen entspringen könnten; sie bezweckt ferner nur, den einfachen Zusammenhang zwischen dem Gewicht eines Körpers mit völlig bekanntem Aequivalent, wie es bei der Kohlensäure der Fall ist, und einem Oxyde von bekannter Zusammensetzung, wie dem grünen Uranoxyde, zu bestimmen; der mehr oder minder trockene, mehr oder minder hygroskopische Zustand der zu analysirenden Substanz kommt hierbei nicht in Betracht, ferner braucht man das Gewicht derselben nicht zu kennen und ich lege auf letztern Umstand eine um so grössere Wichtigkeit, als ich darin eine der grössten Schwierigkeiten derartiger Untersuchungen sehe; endlich liefert uns dieses Verfahren das Uranoxyd in einem Medium, in welchem es sich nicht verändern kann, da dieses mit atmosphärischem Sauerstoff erzeugte Oxyd in einem mit Luft angefüllten Rohre gewogen wird. Wird das Uran als Uranoxydul bestimmt und wurde letzteres durch Reduction eines höhern Oxydes mit Wasserstoff erhalten, so ist eine schwierig auszuführende Correction anzubringen, wenn das Rohr mit Wasserstoff gefüllt blieb, oder man hat Ursache, eine theilweise Wiederoxydation des Oxyduls zu fürchten, indem man den Wasserstoff durch Luft ersetzt, selbst wenn das Rohr vollkommen abgekühlt war.

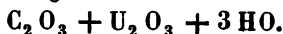
Diese analytische Methode ist so scharf, dass ich durch sie

im Stande war, in den verschiedenen Proben von oxalsaurem Uranoxyd, die ich mir Behufs der Bestimmung des Atomgewichts dieses Metalles dargestellt hatte, Differenzen in der Zusammensetzung nachzuweisen, was mir nach der gewöhnlichen Methode der organischen Analyse rein unmöglich gewesen wäre. Nach letzterem Verfahren kann, der Vervollkommnungen ungeachtet, welche es in der letzten Zeit erfuhr, nicht näher als bis auf 2 bis 3 Tausendtheile die Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge, die eine Substanz enthält, nachgewiesen werden; das Wägen der letztern veranlässt übrigens eine Schwankung, die man mindestens auf ein Tausendtheil zu schätzen hat. Dieser Umstand, der oft auf Rechnung des angewendeten Verfahrens geschrieben wird, verdeckt oft Differenzen in der Zusammensetzung einer organischen Substanz, die zuweilen von dem grössern oder geringern Grade der Reinheit abhängen. Bei der von mir zur Analyse des oxalsauren Uranoxydes angewendeten Methode, die gewiss auch zur Analyse aller oxalsauren Metalloxyde, so wie aller essigsäuren und wahrscheinlich aller organischen Salze dienen kann, drücken sich die Differenzen in der Zusammensetzung der Substanzen in so beträchtlichen Mengen von Kohlensäure aus, dass über den Grad der Reinheit nicht der geringste Zweifel bleiben kann.

Dieses Verfahren lehrte mich auch, welche grossen, unerwarteten Schwierigkeiten die Darstellung des oxalsauren Uranoxyds in reinem Zustande darbietet; ich lenke darauf die Aufmerksamkeit der Chemiker um so mehr, als diese Schwierigkeiten solcher Natur sind, dass bei der Darstellung aller Körper, die zur Aequivalentbestimmung dienen sollen, darauf die grösste Rücksicht genommen werden muss.

Ich brauche wohl nicht erst zu bemerken, dass das Uransalz, welches ich zur Darstellung des oxalsauren Uranoxydes durch doppelte Zersetzung anwendete, kein fremdes Metall enthielt. Um dieses Salz in der grösstmöglichen Reinheit darzustellen, nahm ich bei gewöhnlicher Temperatur bereitete und nicht gesättigte Lösungen von salpetersaurem Uranoxyd oder Chloruran und Oxalsäure und mischte sie in der Wärme. Das oxalsaure Uranoxyd, das beim Erkalten aus der Flüssigkeit herauskrystallisirte, wurde erst durch Abgiessen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit warmem Wasser ausgewaschen und darauf auf einem, vorher mit Salpetersäure gewaschenen Filter gesammelt und bei gewöhn-

licher Temperatur getrocknet. In diesem Zustande ist das oxalsaure Uranoxyd von folgender Zusammensetzung:



Bei 120° getrocknet, verliert es 2 dieser Aequivalente Wasser.

So dargestellt, ist dieses Salz keineswegs rein, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht. Die Verbrennung wurde in dem oben beschriebenen Apparate vorgenommen und gab folgende Resultate:

Erster Versuch.

Kohlensäure	1,879	} Grammen.
grünes Uranoxyd	5,900	

Zweiter Versuch.

Kohlensäure	1,090	} Grammen.
grünes Uranoxyd	3,432	

Dritter Versuch.

Kohlensäure	0,922	} Grammen.
grünes Uranoxyd	2,914	

Vierter Versuch.

Kohlensäure	1,272	} Grammen.
grünes Uranoxyd	3,996	

Aus diesen Versuchen berechnet man das Atomgewicht des grünen Uranoxydes mit Hülfe folgender Gleichung:

$$N : 550 = N' : X.$$

N bezeichnet das Gewicht der durch den Versuch erhaltenen Kohlensäure;

N' das Gewicht des grünen Uranoxydes;

X das Atomgewicht dieses Oxydes;

550 das Atomgewicht der Kohlensäure,

$$(C_2 O_4 = 150 + 400),$$

die durch Verbrennen von einem Aequivalent Oxalsäure ($C_2 O_3$) erhalten wurde.

Da das Aequivalent des grünen Oxydes bekannt ist, so berechnet man daraus das Aequivalent des Urans, indem man 266,6 von diesem Atomgewichte abzieht und von der bleibenden Zahl die Hälfte nimmt; diese Zahl ist das doppelte Aequivalent des Urans.

Bekanntlich ist das Uranoxyd der gelben Salze $U_2 O_3$, das grüne Oxyd, das durch Oxydation des Oxyduls UO an der Luft oder im Sauerstoffstrome entsteht, $U_3 O_4$ oder $U_2 O_2$, nach Ebelmen's

und meinen Versuchen. Ich nahm neue Analysen dieses Oxydes vor und bediente mich dabei zur Reduction des Kohlenoxydes; da sie aber völlig mit meinen älteren Resultaten übereinstimmen, so halte ich für unnöthig, sie hier anzuführen.

Folgende Zahlen stellen das Atomgewicht des grünen Uranoxydes und des Urans dar, wie sie mittelst der eben angegebenen Rechnung gefunden wurden:

	Grünes -Oxyd.	Uranium U.
Erster Versuch:	1726	730
Zweiter Versuch:	1731	732
Dritter Versuch:	1738	735
Vierter Versuch:	1728	730.

Diese Zahlen sind alle beträchtlich geringer, als die von Ebelmen, Wertheim und mir erhaltenen; ich stellte es mir zur Aufgabe, die Ursache dieser Differenzen zu suchen, die entweder in dem angewendeten analytischen Verfahren, oder in der Natur des Salzes ihren Grund haben konnten.

Die analytische Methode, die ich unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausführte, schien mir um so genauer zu sein, als die entstandenen Differenzen nicht in einem Verluste, sondern in einem Ueberschusse an Kohlensäure bestanden, die durch Verbrennung des oxalsauren Uranoxydes erzeugt wurde. Die Reinheit des Salzes lässt hinsichtlich der Darstellungsart nichts zu wünschen übrig; durch wiederholte Waschungen war der Ueberschuss an Oxalsäure und salpetersaurem Uranoxyd entfernt worden und selbst die empfindlichsten Reagentien verriethen keine Spur von Salpetersäure.

In der Besorgniss, dass diese Reagentien unzuverlässig sein möchten, da ich die wirkliche Ursache der Schwankungen zwischen meinen älteren Analysen und den gegenwärtigen nicht kannte, stellte ich eine neue Quantität oxalsaures Uranoxyd, aber nicht mittelst des salpetersauren Salzes, sondern mit dem Chloruran und der Kleesäure dar. Nach hinlänglichem Auswaschen wurde es mir leicht, nachzuweisen, dass das auf diese Weise dargestellte oxalsaure Uranoxyd keine Spur Chlor enthielt.

Bei seiner Analyse erhielt ich:

Fünfter Versuch.

Kohlensäure	1,061	} Grammen.
grünes Uranoyd	3,276	

Daraus findet man durch Berechnung die Zahl 715 für das Atomgewicht des Urans.

Augenscheinlich enthielt dieses Salz einen Ueberschuss an Oxalsäure, der nach vorstehender Analyse 30 bis 40 Milligrammen entspricht. Durch Auflösen in siedendem Wasser und nachherige Reinigung durch neues Krystallisiren erhielt ich:

Sechster Versuch.

Kohlensäure	1,476	} Grammen
grünes Uranoxyd	4,673	

oder die Zahl 1741 für das Aequivalent des Uranoxydes, 737 für das Aequivalent des Urans.

Eine zweite Analyse desselben Salzes gab mir folgende Zahlen:

Siebenter Versuch.

Kohlensäure	1,223	} Grammen,
grünes Uranoxyd	3,859	

was die Zahl 1735 für das Aequivalent des Oxyds und 734 für das Aequivalent des Urans giebt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes war also dieselbe wie die des oxalsauren Salzes, das mir zu den vier ersten Analysen diente.

Ich nahm den Rest des letztern Salzes, das ich, wie oben bemerkt wurde, mit salpetersaurem Uranoxyd dargestellt hatte, sättigte damit siedendes Wasser und analysirte das Salz, welches sich den folgenden Tag aus der Flüssigkeit abgesetzt hatte; ich erhielt:

Achter Versuch.

Kohlensäure	1,456	} Grammen
grünes Uranoxyd	4,649	

und die Zahl 1756 für das Atomgewicht des Oxydes und 745 für das Uran.

Was mir von diesem, durch neues Umkrystallisiren gereinigten Salze übrig blieb, wurde zum dritten Male in siedendem Wasser gelöst; ich erhielt bei seiner Analyse:

Neunter Versuch.

Kohlensäure	1,369	} Grammen
grünes Uranoxyd	4,412	

oder 1772 für das Atomgewicht des grünen Oxydes und 752 für das des Urans.

Das letzte Salz wurde zum vierten Male in siedendem Wasser gelöst und gab nach nochmaliger Krystallisation;

Zehnter Versuch.

Kohlensäure	2,209	} Grammen,
grünes Uranoxyd	7,084	

woraus man die Zahl 1764 für das Atomgewicht des Oxydes und 749 für das Uran berechnet.

Diese letzteren Analysen bestätigen, möglichst annähernd wenigstens, die Zahl 750, welche ich schon früher für das Atomgewicht des Urans vorgeschlagen hatte.

Da es indess möglich war, dass dieses Resultat vielleicht nur eine Folge eines Zusammentreffens zufälliger Umstände sein konnte, so liess ich das mit Oxalsäure und Chloruran erhaltene oxalsaure Uranoxyd dreimal umkrystallisiren; es hatte mir dieses Salz die Zahlen 737 und 734 geliefert. Bei zweimaliger Analyse erhielt ich:

Elfter und zwölfter Versuch.

	I.	II.
Kohlensäure	1,019	1,069
grünes Uranoxyd	3,279	3,447,

was die Zahlen 1769 und 1773 für das Atomgewicht des Oxyds, 751 und 753 für das Uran giebt.

Aus diesen Analysen erhellt zur Genüge, dass, indem man von einem oxalsauren Uranoxyd von anscheinend hinreichender Reinheit ausgeht, durch Auflösungen und nach einander folgende Krystallisationen man endlich ein Salz erhält, das eine merklich geringere Menge Oxalsäure als vorher enthält; ich stellte mir die Frage, ob diese Differenz in der Zusammensetzung eine Grenze habe und wann das Salz als rein zu betrachten sei; es war nämlich zu befürchten, dass durch die wiederholten Auflösungen in so grossen Wassermengen das oxalsaure Uranoxyd verändert und basisch geworden sein könnte.

Um diese Frage zu erledigen, die um so wichtiger ist, als sie wahrscheinlich, im bejahenden Falle, alle Salze, die, wie das vorliegende, in Wasser wenig löslich sind, betrifft, nahm ich das noch übrige oxalsaure Salz von der vorletzten Analyse, löste es auf und liess es noch zweimal krystallisiren.

Nach sechs Mal wiederholtem Umkrystallisiren gab mir das Salz:

Kohlensäure	1,052	} Grammen
grünes Uranoxyd	3,389	

und die Zahl 1770 für das Atomgewicht des Oxydes und 751 für das Uran.

Diese Analyse beweist, dass, wenn das Salz von gehöriger Reinheit ist, seine Zusammensetzung immer dieselbe bleibt.

Das Mittel der sechs letzten Versuche giebt die Zahl 750 für das Aequivalent des Urans.

Wenn man diejenige Zahl bei Seite legt, die die grösste Schwankung zeigte, 745, und das Mittel der fünf anderen nimmt, so erhält man die Zahl 751.

Ich führte ferner mehrere neue Analysen von essigsauerm Uranoxyd aus und bemühte mich, mit Schärfe das Oxyd als grünes Oxyd zu bestimmen; bei meinen älteren Analysen hatte diese Bestimmung noch Manches zu wünschen übrig gelassen. Allerdings kam auf die Bestimmung des Aequivalents des Urans wenig an, da ich dasselbe aus der Menge der in diesem Salze enthaltenen Essigsäure berechnet hatte und letztere genau durch die organische Analyse kannte. Das Gewicht des Oxydes wurde durch Differenz gefunden.

Bei neueren Analysen, die ich anführen will, bestimmte ich das Uran, wie bei den Analysen des oxalsauren Salzes, als grünes Oxyd, das ich durch Glühen des in der Glasröhre befindlichen Salzes in einem Luft- oder Sauerstoffstrome darstellte.

Ich erhielt folgende Resultate:

Gewicht des essigsaueren Uranoxydes.		Gewicht des grünen Oxydes.	
I.	5,061		3,354
II.	4,601		3,057
III.	1,869		1,238
IV.	3,817		2,541
V.	10,182		6,757
VI.	4,393		2,920
VII.	2,868		1,897.

Diese Zahlen geben für das gelbe Oxyd $U_2 O_3$, das in dem essigsaueren Salze enthalten ist:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
67,54	67,68	67,51	67,84	67,63	67,74	67,44.

Das Mittel dieser Versuche ist die Zahl 67,65.

Für den Kohlenstoff und Wasser fand ich:

Kohlenstoff	11,27	11,30	11,30	11,1
Wasser	21,60	21,16	21,10	21,2.

Nimmt man das Aequivalent des gelben Oxydes zu 1800 an,
(750 + 750 + 300)

so hat man für das Salz folgende Zusammensetzung:

C ₄	300,0	11,26
H ₅	62,5	
O ₅	500,0	21,09
U ₂ O ₃	1800,0	67,65
	<u>2662,5</u>	

Sucht man das Verhältniss zwischen diesem Oxyde und dem Kohlenstoffe, so findet man, von 11,27 ausgehend, die Zahl 750; geht man aber von 11,30 aus, die Zahl 747,7.

Bezieht man sich auf das Mittel der Oxydbestimmungen, wobei die Essigsäure aus der Differenz bestimmt wurde, so erhält man genau die Zahl 750 für das Aequivalent des Urans. Diese Zahl erhielt ich gleichfalls bei den Analysen des oxalsauren Uranoxydes, sie muss deshalb als die richtige für das Aequivalent des Urans angesehen werden.

Sie stimmt ziemlich genau mit der von Wertheim erhaltenen, ist aber bedeutend höher als die, welche Ebelmen durch zahlreiche Analysen des oxalsauren Uranoxydes erhielt. Allerdings kannte Ebelmen die Schwierigkeiten nicht, welche die Darstellung dieser Substanz in reinem Zustande darbietet. Um das oxalsaure Salz für seine Analysen darzustellen, liess er das salpetersaure Uranoxyd krystallisiren und zersetzte die Krystalle durch eine siedende Lösung von Oxalsäure, der Niederschlag wurde durch Abgiessen und durch Auswaschen auf einem Filter gereinigt und als vollkommen rein betrachtet, da die genauesten Versuche keine Spur fremdartiger Substanzen nachweisen konnten. Ebelmen hat also das von ihm analysirte Salz nicht mehrmals umkrystallisirt, wodurch allein, den oben erwähnten Erfahrungen zufolge, das Salz völlig zu reinigen ist, wobei es stets gleichmässige Verhältnisse von Oxalsäure und Uranoxyd enthält. Meine ersten Analysen stimmen wohl mit den seinigen, weil bei ihnen das Aequivalent in Folge der überschüssigen Oxalsäure zu gering ausfiel, die späteren aber, die mit einem gereinigten oxalsauren Uranoxyd ausgeführten, werden beweisen, dass das Atomgewicht des Urans zu 750 angenommen werden muss.

LXVII.

Ueber den Unterschied zwischen Quecksilbervergoldung und Vergoldung auf galvanischem Wege.

Von

Barral.

(*Annal. de Chim. et de Phys.* XX, 354.)

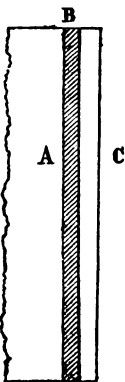
Ich wurde oft veranlasst, ein Urtheil darüber abzugeben, ob irgend ein Gegenstand von Kupfer oder Silber durch Quecksilber oder auf galvanischem Wege vergoldet worden sei. Das Aussehen allein giebt hierüber keinen sichern Aufschluss, selbst der Geübteste würde sich dabei täuschen, wenn es nicht ein chemisches Mittel gäbe, diesen Unterschied festzustellen. Wenn man die dem Versuch zu unterwerfenden vergoldeten Gegenstände entweder in der Kälte oder bei gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so erhält man stets Goldhäutchen, die, wenn die Einwirkung der Salpetersäure nicht zu heftig war, die ursprüngliche Form der damit überzogenen gewesenen Flächen beibehalten. War die Vergoldung nun auf die gewöhnliche Art durch einfaches Eintauchen des Gegenstandes in eine alkalische Goldlösung, oder durch galvanische Zersetzung geeigneter Flüssigkeiten geschehen, so werden in beiden Fällen die Goldblättchen auf beiden Seiten von gelber Farbe sein. Rühren hingegen die Blättchen von Bronze- oder Schmuckgegenständen her, die mittelst Quecksilber vergoldet worden waren, so sind sie auf der innern Fläche, mit welcher sie auf dem Gegenstand auflagen, von mehr oder weniger rothbrauner Farbe.

Diese Eigenschaft, die ich an mehr als sechzig Proben verschiedener Fabriken versuchte, kann als vollkommen sicher betrachtet werden. Es ist mir gelungen, den Grund in dem Verfahren bei der Quecksilbervergoldung selbst aufzufinden.

Ich begann damit, Quecksilbervergoldungen mit bestimmten Mengen Gold vornehmen zu lassen. Die vergoldeten Schmuckgegenstände wurden, wie oben angegeben ist, mit verdünnter

Salpetersäure behandelt und die erhaltenen Goldblättchen, die auf der innern Seite von rothbrauner Farbe waren, gewogen. Das gefundene Gewicht war stets etwas grösser als das des angewendeten Goldes, woraus zu schliessen ist, dass das abgechiedene Gold kein reines war.

Als ich eine hinlängliche Menge solcher Blättchen, die von verschiedenen Proben von Schmuckgegenständen herrührten, gesammelt hatte, brachte ich sie auf die Kapelle und erhielt bei sechs auf einander folgenden Versuchen Goldkörner, die 3 — 4 p. C. weniger wogen als die angewendeten Goldblättchen. Durch Behandeln endlich einiger dieser Blättchen mit Königswasser war es mir leicht, die Gegenwart einer gewissen Menge von Kupfer in den Goldblättchen kupferner Gegenstände, wie Silber in den Goldblättchen von silbernen Gegenständen nachzuweisen. Dieses Verhalten lässt sich vollständig auf folgende Art erklären.



Wenn man Goldamalgam auf den zu vergoldenden Gegenstand A bringt, so bildet sich auf der Oberfläche B ein doppeltes Amalgam von Kupfer und Gold und äusserlich bei C findet sich nur ein reines Goldamalgam.

Setzt man darauf den Gegenstand der Einwirkung der Rothglühhitze aus, so verflüchtigt sich das Quecksilber, A besteht aus Kupfer, B aus Kupfer und Gold und C aus reinem Golde.

Beim Behandeln des vergoldeten Gegenstandes mit Salpetersäure wird A vollständig aufgelöst und B geätzt. Diese Schicht B ist aber eine Legirung, die nach A zu fast ganz aus Kupfer besteht und nur wenig Gold enthält; das Verhältniss des letztern nimmt in dem Maasse zu, als sich die Schicht der äussern Lage C nähert. Auf diese Weise kommt es, dass die Salpetersäure ohne Schwierigkeit das Kupfer an der dem A benachbarten Stelle auflöst und das Gold fein zertheilt zurücklässt; in dem Grade aber, als die Einwirkung nach C fortschreitet, nimmt auch das Verhältniss des Goldes zu, so dass das Kupfer vor dem Auflösen geschützt ist, wie es bekanntlich bei jeder Legirung geschieht, in welcher das Gold vorherrscht. Es ist demnach leicht einzusehen, dass Goldhütchen, die von einem Gegenstand herrühren, der mittelst Quecksilber vergoldet worden ist, bei ihrer Behandlung mit Sal-

petersäure auf ihrer innern Fläche mit einer dünnen Schicht sehr fein zertheilten Goldes bedeckt sein müssen, was ihnen eine rothbraune Färbung ertheilt, und dass die Säure das Gold nach dem Auflösen des Gegenstandes im unreinen Zustande zurücklassen muss.

Bei Gegenständen, die auf elektro-chemischem Wege vergoldet worden sind, überdecken die Goldblättchen das Kupfer oder Silber, ohne dass sich irgend eine Legirung bildet, sie lassen sich als ein Anstrich betrachten, mit dem man auch nur die Oberfläche der Gegenstände überzieht. Die Salpetersäure lässt sie unangegriffen. Damit ist aber keineswegs gesagt, dass Blättchen von Gegenständen, die durch einfaches Eintauchen oder mittelst der Säule vergoldet wurden, immer aus reinem Golde bestehen müssten; im Gegentheile wies ich wiederholt die Gegenwart des Kupfers und vorzüglich des Silbers in den durch die Säule abgelagerten Schichten nach, es ist daher für einen unredlichen Fabricanten leicht, eine Legirung anstatt reinen Goldes zum Niederschlagen anzuwenden; der Abnehmer ist aber ausser Stande, diesen Betrug nachzuweisen.

Meine Erklärung zeigt, dass die neueren Vergoldungen bei gleicher Goldmenge weniger haltbar sein müssen, als die nach der ältern Methode vorgenommenen. Eine einfach aufgelegte Schicht kann natürlicherweise nicht dieselbe Adhärenz darbieten als eine Schicht, die bis zu einer gewissen Tiefe auf den Gegenstand durch die Legirung beider Metalle gelöthet ist. Jedoch muss ich noch hinzufügen, dass auch die neueren Vergoldungen manchen Vorzug vor den älteren haben, was durch meine Untersuchungen bestätigt wurde. Bringt man nämlich die Goldblättchen von der Quecksilbervergoldung zwischen das Auge und das auffallende Licht, so erscheinen sie als ein Sieb mit unzähligen kleinen Löchern, was davon herrührt, dass das Quecksilber verdampfte und in Folge dessen eine unterbrochene Fläche zurückliess. Die durch die Säule niedergeschlagenen Goldblättchen sind im Gegentheile zwar nicht absolut, aber doch hinreichend ununterbrochen und folglich zum häuslichen Gebrauche und vorzüglich zu Gefässen, die mit sauren Nahrungsmitteln in Berührung kommen, sehr den mittelst Quecksilber vergoldeten vorzuziehen.

LXVIII.

Erwiederung auf Herrn W. Heintz's „Rechtfertigung.“

Vom

Professor **Kraher** zu Halle.

Die von Herrn W. Heintz in diesem Journal veröffentlichte „Rechtfertigung der Methode, den Harnstoff aus der Quantität des aus ihm erzeugten Ammoniaks quantitativ zu bestimmen,“ erfordert eine kurze Erwiederung. — Es kann mir dabei nur auf die Sache ankommen! Seit wann, muss ich fragen, halten es die Chemiker für einen wissenschaftlichen Betrug, missglückte Versuche *nicht* anzuführen? misslungene Analysen *nicht* zu veröffentlichen? Betrug wird diess Verfahren, dem allgemeinen wissenschaftlichen Sprachgebrauch nach (dessen Unkenntniss, beiläufig gesagt, nicht dem zur Last fällt, der sich seiner richtig bedient), erst dann, wenn der Fehler als das Rechte, der Irrthum als Wahrheit wissentlich ausgegeben wird. Von einer solchen Beschuldigung enthalten meine von Herrn W. Heintz incriminirten Worte nicht die geringste Andeutung. Sie sprechen nur die Vermuthung aus, Herr W. Heintz möge nicht gleich von Anfang an alle Verhältnisse, die bei der von ihm empfohlenen analytischen Methode von Wichtigkeit sind, richtig erkannt und beurtheilt haben, es möchte ihm vielmehr wohl manche Analyse in ähnlicher Weise wie mir missglückt sein. Diess aber war mir nach meiner Beschäftigung mit dieser Methode und ist mir noch heute so wahrscheinlich, dass ich kein Bedenken trage, es auszusprechen. Sollte ich mich darin geirrt haben, sollte Herr W. Heintz mit einem ihm ganz eigenthümlichen analytischen Instincte sofort das Richtige gefunden haben; desto besser für Herrn W. Heintz, desto schlimmer aber für seine angepriesene analytische Methode. Bei den Chemikern gilt *die* Methode für die beste, welche am unabhängigsten von dem Genie des Analytikers, bei hinreichender Aufmerksamkeit und manueller Fertigkeit genaue Resultate liefert. Für uns Physiologen und Aerzte sind solche Methoden ganz unerlässlich, weil wir zwar, wie jeder Chemiker von Fach, verpflichtet sind, die technischen Operationen bei den Analysen fehlerfrei aus-

zuführen, aber nicht eine vollständige Kenntniss des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Stoffe unter den ungewöhnlichsten Bedingungen besitzen können. Wäre aber das von Herrn W. Heintz empfohlene Verfahren wirklich so bequem, sicher und brauchbar, als er es durch Invective gegen mich beweisen zu können vermeint, so müsste man billig erstaunen, wie es geschehen konnte, dass dem Empfehler selbst bei zehn Untersuchungen dreimal eine Platinwägung missglückte.

Diese Methode scheint mir aber in der That die vom Empfehler ihr ertheilten Lobsprüche kaum zu verdienen. Ich halte es nicht nur für sehr schwierig, sondern in der That für unmöglich, durch sie Resultate zu gewinnen, die man für zuverlässig halten darf, ungeachtet sie vielleicht übereinstimmend sind. Meine Gründe für diese Behauptung sind folgende:

1) Es fehlt der Methode an einer genaueren Bestimmung der zuzumischenden Schwefelsäuremenge, die, wie ich wenigstens aus meinen Untersuchungen schliessen muss, bei stoffreichem und stoffarmem Urin nicht gleich sein sollte. Setzt man demselben zu viel Schwefelsäure hinzu, so wird ihr Uebermaass beim Filtriren unbequem und zerfrisst das Filter. Bei einem zu geringen Zusatze wird nicht aller Harnstoff in Ammoniak zersetzt.

2) Es fehlt an einem genauen Kriterium des Zeitpunctes, wo die Umwandlung des Harnstoffes beendet und doch kein Ammoniak mit den Schwefelsäuredämpfen entwichen ist. Die um diese Zeit etwa im Verhalten der Flüssigkeit auftretenden Veränderungen sind, so weit meine Erfahrung reicht, verschieden je nach der Menge der noch vorhandenen freien Schwefelsäure und der Temperatur der Flüssigkeit. Letztere darf nach den verschiedenen Angaben von Herrn W. Heintz und Herrn Ragsky um mehr als 100° differiren. Ich habe aber in der That keinen Grund, die Angaben von Herrn W. Heintz für die allein richtigen zu halten, abgesehen davon, dass ich kein bequemes und sicheres Mittel kenne, eine sich stets vermindemde Flüssigkeitsmenge constant auf 180° erhitzt zu erhalten.

3) Es fehlt an einem unzweideutigen Zeichen, dass man die hinreichende Menge Chlorplatinlösung zugesetzt habe. Nicht Jedem steht so viel von diesem theuren Reagens zu Gebote, dass es ihm angenehm sein könnte, damit sehr verschwenderisch sein zu müssen. An diesem Uebelstande scheiterten meine ersten Ver-

suche; spätere musste ich wiederholt unterbrechen, um neue Platinlösung von Schönebeck kommen zu lassen, da der Vorrath sämmtlicher hiesiger Apotheken von mir aufgebraucht war. Das ist allerdings kein Fehler der Methode, aber ein Umstand, der ihre Anwendung erschwert.

4) Es scheint unmöglich, die im frischen Urin enthaltenen Ammoniak- und Kalisalze auf die angegebene Weise mit Sicherheit zu bestimmen und zu scheiden, da nicht blos der Salmiak, sondern auch zum Theil das Chlorkalium bei der zum Einäschern des Filters erforderlichen Temperatur sich verflüchtigt, während Kaliumplatinchlorid in der geschmolzenen Masse unzersetzt zurückbleiben kann und beim Auswaschen verloren geht. Diese Uebelstände, deren Beseitigung nicht in meiner Macht lag, mussten mir die zu erhaltenden Resultate so unsicher erscheinen lassen, dass ich vollkommen in meinem Recht zu sein glaubte, bei ohnehin schon sehr zeitraubenden Untersuchungen eine Methode der Harnstoffbestimmungen zu vernachlässigen, deren grössere Genauigkeit problematisch, deren grössere Umständlichkeit und Kostbarkeit aber augenfällig war. Dieser letzte Uebelstand war so offenbar, dass er zu meiner Rechtfertigung auszureichen schien. Ich führte deshalb nur ihn an und vermied es absichtlich, meine Meinung über den *wissenschaftlichen Werth* jener analytischen Methode auszusprechen, weil ich meinen besondern Beruf zu einem solchen Urtheile bereitwillig selbst bezweifle. Der unmotivirte Angriff des Herrn W. Heintz nöthigte mich indess, meine Ansicht vollständig auszusprechen, und ich thue diess um so lieber, weil ich hoffe, dadurch irgend einen *unbefangenen* Chemiker von Fach zu bewegen, meine Bedenken zu prüfen und zu rechtfertigen, oder durch zweckentsprechende Erläuterungen zu beseitigen. Ich weiss mich von der lächerlichen Eitelkeit frei, für eine Autorität und unfehlbar gelten zu wollen. Darum ist mir jede Belehrung und Berichtigung meiner Ansicht erwünscht. Ein unmotivirter Zweifel an der Richtigkeit meines Urtheils kann mich nicht kränken, selbst wenn er unmanierlich ausgesprochen würde. Blosser Widerspruch wird mich aber nie bestimmen, mein Urtheil aufzugeben*).

*) Da eine weitere Erörterung der Streitfrage, bei der es sich nur um den *relativen* Werth einer Methode handelt, kaum geeignet sein dürfte, die Wissenschaft zu fördern, so betrachten wir die Verhandlungen über dieselbe in diesem Journale mit obiger Mittheilung als geschlossen.

LXIX.

Ueber die Theorie der Düngemittel*).

Von

F. Kuhlmann.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 265.*)

Die Resultate der im Jahre 1844 von mir angestellten agromischen Versuche liessen mehrere wesentliche Punkte unentschieden, ich setzte in Folge dessen meine Versuche in den darauf folgenden Jahren fort.

Es war hinlänglich erörtert, dass stickstoffhaltige Düngemittel, unter günstigen Bedingungen der Assimilation, im Allgemeinen und fast ausschliesslich, kräftig auf die Vegetation einwirken, dass die Stärke dieser Einwirkung, wenn sie innerhalb gewisser Schranken bleibt, von der Menge des Stickstoffs im Dünger abhängig ist und dass endlich den nicht stickstoffhaltigen organischen Substanzen nur ein sehr geringer Theil jener Wirksamkeit zuzuschreiben sei. In meiner damals herausgegebenen Abhandlung fehlten die Versuche über den Einfluss der fortgesetzten Anwendung nur stickstoffhaltiger Düngemittel auf die Vegetation, oder auch solcher, die die ausschliessliche Anwendung gewisser mineralischer Substanzen, hauptsächlich des phosphorsauren Natrons und des phosphorsauren Kalks, zum Zwecke hatten.

Das Stück Feld, welches im Jahre 1844 zu meinen Versuchen gedient, blieb seitdem unberührt und es kam im Jahre 1845 kein Dünger darauf. Das Gewicht der Ernten an Heu und Grummet wurde mit der grössten Sorgfalt genommen, um die Einwirkung der 1844 zum Versuch angewendeten Substanzen nicht nur durch die Menge des Heues und Grummets des ersten Jahres, sondern auch durch die des folgenden Jahres beurtheilen zu können.

*) Vergl. dies. Journ. XXXII, 9 und XXXIX, 155.

Um die Tabelle zu vervollständigen, brachte ich im Jahre 1846 auf dieselben Parcellen, mit welchen schon 1844 die Versuche begonnen hatten, dieselbe Menge und dieselbe Art des Düngers, als sie schon ursprünglich erhalten hatten.

Die Resultate dieser zweiten Düngung finden sich in der vierzehnten, funfzehnten und sechzehnten Spalte der folgenden Tabelle, die mit dem allgemeinen Ueberblicke der Versuche der Jahre 1844, 1845 und 1846 endet:

Düngungsversuche auf einer Wiese in den Jahren 1844, 1845 und 1846

Nro.	Art des angewendeten Düngers, den 20. April 1844.	Quantität auf das Hectare.		Quantität des eingeernteten Heues und Grummets 1844.		Ausbeute im Jahre 1845 ohne Hinzufügen von neuem Dünger.		Zunahme in Folge des Düngers.		Abnahme in Folge des Düngers.		Resumé des Jahres 1845.	Resumé der Jahre 1844 und 1845.	Ausbeute an Heu im J. 1846, in Folge von Hinzubringen neuen Düngers.	Zunahme.	Abnahme.	Resumé der Jahre 1844, 1845 u. 1846.	
		Kgr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Heu.	Grummet.	Heu.	Grummet.	Heu.	Grummet.							Kilogr.
1.	Kein Dünger																	
2.	Ammoniakalisches Wasser der Gasanstalten, mit der sauren Flüssigkeit vom Ausziehen der Knochen, enth. an Salmiak	333	6086	2779	1707	4486												
3.	Schwefels. Ammoniak	250	1744	2913	1377	4290	134	330	196	5890	1796	196	5890	5126	1796	1796	+7686	
4.	Salpetersaures Natron	250	1870	2490	1680	4170	1	289	316	1428	1863	316	1428	5193	1863	1863	+3291	
5.	Trockner salpeters. Kalk	250	1577	2780	1610	4390	76	142	66	1774	2053	66	1774	5383	2053	2053	+3927	
6.	Chlorcalcium	250	10	2637	1783	4420	116	492	376	1511	693	376	1511	4023	693	693	+2204	
7.	Krystallisiertes phosphorsaures Natron	300	506	2287	1823	4110								3036		293	659	
8.	Knochenasche	800	167	2907	1750	4657	128	43	171	677	243	171	677	3573	243	243	920	
9.	Knochengallerie	500	2563	2887	1790	4677	108	83	191	24	983	191	24	4313	983	983	1007	
10.	Guano aus Peru	600	2540	3050	1873	4923	271	166	437	3000	1866	437	3000	5196	1866	1866	4866	
11.	Guano aus Peru	300	1583	2870	1833	4703	91	126	217	2757	113	217	2757	3443*	113	113	2870	
12.	Leinkuchen	800	600	2973	1853	4826	194	146	340	1923	546	340	1923	3876*	546	546	2469	
13.	Rübol	600	427	2843	1666	4509	64	41	174	774	680	174	774	4010	680	680	1454	
14.	Rübol	300	223	2893	1917	4810	114	210	23	404		23	404					
15.	Stärke	800	33	2607	1666	4273			324	547		324	547					
16.	Melasse	800	373	2520	1590	4110			213	180		213	180					
									376	749		376	749					

*) Beide Nummern erhielten im Jahre 1846 keinen neuen Dünger.

Bei der Prüfung der in der Tabelle verzeichneten Resultate kommt man zu folgenden wichtigen Thatsachen:

Parcellen des Feldes, die mit stickstoffhaltigen salzigen Substanzen, Chlorwasserstoffammoniak (erhalten durch Sättigen der ammoniakalischen Flüssigkeit der Gasanstalten mit dem sauren Wasser, als Rückstand der Knochengallerte), schwefelsaurem Ammoniak, salpetersaurem Natron oder Kalk gedüngt worden waren und im Jahre 1844 eine reichliche Ernte gegeben hatten, mit den Parcellen verglichen, die keinen Dünger erhalten hatten, gaben ohne Ausnahme eine geringere Ausbeute als die nicht gedüngten Parcellen. Es ist bemerkenswerth, dass die Verminderung der Ausbeute für die salpetersauren Salze mit fixer Base geringer ist als für das schwefelsaure Ammoniak.

Ammoniak, mit dem obenerwähnten sauren Leimwasser gesättigt, bewirkt nur eine Verminderung der Ausbeute an Grummet; sein vortheilhafter Einfluss äussert sich noch bei der Ausbeute an Heu. Es ist jedoch nicht zu übersehen, dass die Quantität des angewendeten Ammoniaksalzes grösser war und dass das erhaltene Resultat vielleicht auch davon abhängig war, dass eine gewisse Menge phosphorsaure Kalk aus den Knochen durch das Salz in Auflösung zurückblieb. Demnach hat die ausschliessliche Anwendung stickstoffhaltiger Substanzen augenscheinlich eine Ueberreizung der Vegetation zur Folge, die stets auf Kosten der folgenden Ernten geschieht, man mag nun annehmen, dass dadurch die vegetativen Kräfte erschöpft werden oder eine vorübergehende Beraubung des Erdreiches von allen assimilirbaren Salzsubstanzen stattfindet. Bei vielen perennirenden Pflanzen bemerkt man, dass, während die Vegetation ein Jahr üppig erscheint, sie das darauf folgende darniederliegt. Ob diese Erscheinung immer dem Einflusse des Düngers zugeschrieben werden muss, d. h. dem fehlenden Gleichgewichte zwischen stickstoffhaltigem und salzigem Dünger, das ist eine Frage, die wohl schwer kategorisch zu beantworten sein dürfte.

Durch fortgesetzte Anwendung nur stickstoffhaltigen Düngers suchte ich mich zu überzeugen, ob die im Jahre 1845 beobachteten Bedingungen sich bestätigten; wie sich aber aus den erhaltenen Resultaten ersehen lässt, hat der stickstoffhaltige Dünger im Jahre 1846 die Vegetation merklich befördert, so dass sie sich völlig mit der von 1844 vergleichen lässt. Dass die Zahlen

der Producte nicht eben so gross sind, hatte darin seinen Grund, dass das Jahr 1846 ein äusserst trockenés war; vom Monat Mai an fiel kein hinlänglich starker Regen, um nur den Boden einigermaassen zu durchdringen, die Trockenheit war so stark, dass nach der Heuernte alle Vegetation aufhörte und dass kein Grummet weder auf den gedüngten Stellen, noch auf solchen, die zur Vergleichung ohne Dünger geblieben waren, wuchs. Sei es nun, dass die Pflanze ihren Normalzustand der Vegetation wieder erhielt, oder dass durch den Verlauf der Zeit die mineralischen salzigen Substanzen des Bodens hinreichend verwittert waren, um aufgelöst werden zu können, genug, die Resultate des Jahres 1846 bewiesen auf entscheidende Weise, dass, wenn in Folge der Anwendung stickstoffhaltiger Substanzen die Vegetation aufgeregt worden war, dieselbe aufgehalten wird; dieses Zurückbleiben ist jedoch nur von kurzer Dauer.

Phosphorsaures Natron und phosphorsaurer Kalk der Knochen bewirkten beide eine reichliche Ausbeute des Heues und des Grummets. Hinsichtlich des phosphorsauren Natrons war die Zunahme in den Jahren 1844, 1845 und 1846 regelmässig. Bei dem phosphorsauren Kalk der Knochen bemerkte man im Jahre 1844 eine Abnahme, die ohne Zweifel durch irgend einen unbeachteten Umstand hervorgerufen wurde.

Die Knochengallerte fuhr im Jahr 1845 fort, fruchtbarmachend zu wirken. Die vergrösserten Zahlen, die wir bei dieser Substanz in der Tabelle bemerken, können wohl der geringen Menge des phosphorsauren Kalkes zugeschrieben werden, die in den angewendeten angesäuerten Knochen enthalten ist.

Im Jahre 1846 gab die Gallerte Resultate wie andere stickstoffhaltige Substanzen.

Guano bewirkte im Jahre 1845, sowohl für Heu, als auch für Grummet, eine vermehrte Ausbeute; diese Zunahmen waren jedoch im umgekehrten Verhältnisse zu der Menge des auf dem Boden ausgestreuten Guano's, was vielleicht darin seinen Grund hat, dass der Guano, obgleich ein ausgezeichnetes Düngemittel, doch nicht alle salzigen Substanzen enthält, die zum Wachstum des Grases erforderlich sind, und dass auf diese Weise die üppige Vegetation nach 10 im Jahre 1844 den Boden auf Kosten der Producte des Jahres 1845 ausgesogen hat. Wahrscheinlicher jedoch scheint es mir, dass die Pflanzen durch zu thätige Vege-

tation des Jahres 1844 gelitten haben und dass viele Stöcke aus Mangel an Luft und Licht erstickt oder mindestens beeinträchtigt wurden.

Die Beobachtungen wurden im Jahre 1846 fortgesetzt, aber dem entgegengesetzt, was bei andern Theilen stattfand, setzte man keine neue Menge Dünger hinzu. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

	Zunahme an Heu.
Stück, mit 600 Kilogrammen Guano gedüngt:	113,33
Stück, mit 300 Kilogrammen Guano gedüngt:	546,66.

Das Resumé der drei Jahre war 2870,30 Kilogramme für das erste Stück und 2469,66 Kilogramme für das zweite Stück; eine Zunahme von 300 Kilogrammen Guano gab mithin in drei Jahren nur eine Zunahme der Ausbeute von 400 Kilogrammen. Man kann aus diesem Resultat den Schluss ziehen, dass der Landwirth immer Verlust erleidet, wenn er gewisse Grenzen bei der Düngung überschreitet.

Leinkuchen bewahren ihren günstigen Einfluss auch während des zweiten Jahres der Vegetation, die Einwirkung ist aber schwach und keineswegs im Einklange mit seinem Preise und der Quantität der angewendeten Substanz.

Rüböl gab mir weder 1844, noch 1845 bemerkliche Resultate; die unbedeutenden Differenzen, die man bemerkt, wenn man die Producte der mit Oel gedüngten Theile mit denen der Theile ohne Dünger vergleicht, sind nicht beträchtlicher als die, welche die verschiedenen leeren Stellen, die als Vergleichungspuncte von Zeit zu Zeit angebracht sind, darbieten.

Chlorcalcium gab stets negative Resultate, sein Einfluss auf die Vegetation ist entschieden ein nachtheiliger; im Jahre 1846, einem wesentlich trockenen Jahre, hätte die hygroskopische Eigenschaft des Chlorcalciums bis zu einem gewissen Grade nützlich sein können; in der Tabelle wird man sich durch die erhaltenen Resultate überzeugen, dass selbst in diesem Jahre Chlorcalcium eine Verminderung der Ausbeute veranlasste.

Stärkemehl und Zucker haben im Jahre 1844 und 1845 die Vegetation auf keine Weise befördert, Zucker schien eher nachtheilig eingewirkt zu haben, was wohl in seiner leichten Umwandlung in saure Producte seinen Grund haben mag. Die Versuche mit beiden Körpern wurden im Jahre 1846 nicht fortgesetzt, es schien mir hinlänglich bewiesen, dass unter den organischen Sub-

stanzen nur stickstoffhaltige kräftig einwirken können und selbst dieser Stickstoff muss nicht in seiner Wirkung durch eine zu beträchtliche Menge nicht stickstoffhaltiger Substanzen gehemmt sein, die bei ihrer Zersetzung Säuren geben. Ferner muss sich der Stickstoff in nicht zu festen Verbindungen befinden, wie es in der Steinkohle der Fall ist, durch deren directe Anwendung keine Fruchtbarmachung des Bodens erzielt wird, die aber bei der Destillation eine ammoniakalische Flüssigkeit entwickelt, welche sehr befruchtend einwirkt. Dieselben Betrachtungen lassen sich auch anwenden, um einem Einwurfe gegen die Nothwendigkeit der Anwendung stickstoffhaltiger Düngemittel zu begegnen, da man weiss, dass ein Hectare Land von 20 — 25 Centimetern Tiefe ungleich grössere Mengen Ammoniak enthält als die Substanzen, vermöge welcher man dem Boden die Elemente der Fruchtbarkeit zuführen will. Ich meinerseits glaube, dass es nicht ausreicht, das Ammoniak durch die Destillation in die Erde zu bringen; das Ammoniak muss der Pflanze ohne Mitwirkung von Feuer oder anderen kräftigen Agentien dargeboten werden.

Uebrigens liegt in den Thatsachen selbst eine Antwort auf den eben erwähnten Einwurf. Ein Hectare Land kann in festen Verbindungen so viel Stickstoff enthalten, um 5000, ja selbst 10000 Kilogramme Ammoniak zu erzeugen, und dessenungeachtet kargliche Ernten liefern*). Wird aber dieses Land mit 250 Kilogrammen Ammoniak gedüngt, das sich in Form gewöhnlichen Düngers oder eines Ammoniaksalzes befindet, so wird die Fruchtbarkeit verdoppelt.

Die Agricultur ist vor Allem eine Erfahrungswissenschaft, sie muss in dem Versuche den Stützpunkt ihrer theoretischen Gesetze suchen.

*) Die Analyse des Mergels von Payen und Boussingault lehrte, dass er stickstoffhaltige Substanzen enthält. Mergel von Lengny gab bei der Analyse nahe an 0,002 Stickstoff. Eine andere Varietät vom Niederrhein enthält mehr als 0,001. (Boussingault's *Economie rurale*.)

Versuchen zufolge, die im Giessener Laboratorium angestellt wurden, enthält ein Hectare einer thonigen Erde bei einer Tiefe von 25 Centimetern 10000 Kilogramme reines Ammoniak, und ein ganz sandiges Terrain über 2000 Kilogramme.

Einfluss salziger mineralischer Körper und insbesondere des Kochsalzes auf die Vegetation.

Ich glaube es ausser Zweifel gesetzt zu haben, dass die hauptsächlichste Wirkung der gewöhnlichen Düngemittel von ihrem Stickstoffgehalte herrührt; ich machte ferner in dem ersten Theil meiner Abhandlung auf die Verkettung aufmerksam, die zwischen den stickstoffhaltigen Stoffen und gewissen Mineralsalzen besteht, die einen wesentlichen Bestandtheil der Pflanzen ausmachen und sich immer in der Asche finden; zugleich führte ich Thatsachen an, die den günstigen Einfluss der phosphorsauren Salze auf die Vegetation beweisen. Die mit mineralischen Stoffen angestellten Versuche waren nicht zahlreich und nur unternommen, um Vergleichungspunkte zu haben, und in der Absicht, die so kräftige Wirkung stickstoffhaltiger Stoffe deutlich zu machen. Im Jahre 1845 begann ich eine neue Reihe von Versuchen, um die Wirkung zu vergleichen, welche verschiedene unorganische Salze, die man in der Asche der Vegetabilien antrifft, auf die Vegetation ausüben. Ich wendete sie theils für sich, theils in den durch die Zusammensetzung der Asche angegebenen Verhältnissen an.

Um den Antheil gehörig schätzen zu können, den ein jedes der Salze, die ich dem Versuche unterwarf, an der Fruchtbarmachung des Bodens nimmt, wenn die Salze in dem gewöhnlichen Dünger enthalten sind, hielt ich es für gut, meine Versuche dreifach auszuführen, einmal, indem ich die salzige Substanz allein, ein anderes Mal, indem ich dieselbe Substanz mit einem Ammoniaksalze verbunden anwendete, und endlich drittens, um Aufschluss über den Einfluss des Ammoniaks zu erlangen, mit dem reinen Ammoniaksalz. Sämmtliche Versuche wurden auf denjenigen Parcellen des Landes angestellt, die ohne Dünger geblieben waren. Ich verfuhr auf diese Weise, um alle Umstände wohl erkennen zu lernen, unter welchen mineralische Körper in der praktischen Agricultur mit Nutzen angewendet werden können. Ich brauche nicht erst hinzuzusetzen, dass eben so, wie bei meinen andern Versuchen, sich dieselben einzig und allein auf die Production von Heu beschränkten, da sich dasselbe vorzugsweise zu einer ununterbrochenen Fortsetzung von Ernten derselben Natur eignet. Die Versuche wurden auf einer Wiese angestellt, die im Jahre 1844 auf einem thonigen Boden, auf

welchem man Heusamen und Wicken gesäet hatte, gebildet worden war*). Das Terrain war in gutem Culturzustande, das Gras war dicht, gleichförmig und mit wenig Klee gemengt. Jede Abtheilung nahm eine Fläche von 3 Aren ein und sie waren durch von Nord nach Süd gehende Furchen getrennt; die fruchtbarmachenden Substanzen waren den 20. April für das Jahr 1845 und den 16. April für das Jahr 1846 aufgeschüttet worden; alle Düngemittel wurden mit 1000 Litern Wasser auf jede Abtheilung angerührt. Die Heuernten fanden den 10. und 15. Juni statt, die Grummeternten gegen Ende September. Folgende Tabelle giebt die Resultate der 2 Jahre 1845 und 1846:

*) Es ist zu bedauern, dass die übrigens so interessanten Beobachtungen Kuhlmann's auf einer erst seit so kurzer Zeit angelegten Wiese angestellt wurden. Ich werde bald die Resultate veröffentlichen, die ich in Bechelbronn hinsichtlich des allmählichen Zunehmens der Ergiebigkeit der Wiesen, von ihrem ersten Anfang an, machte.

Boussingault.

Nro.	Natur des angewendeten Düngers im Jahre 1845 auf das Hectare.	Erhaltene Ausbeute		Zunahme in Folge des Düngers		Abnahme in Folge des Düngers		Resumé des Jahres 1845.	Ausbeute an Heu, 1846, durch Hinzubringen einer gleichen Menge Dünger.	Zunahme an Heu in Folge des Düngers.	Abnahme an Heu in Folge des Düngers.	Resumé der Jahre 1845 u. 1846.	
		an Heu.	an Grummet.	Total.	an Heu.	an Grummet.	an Heu.						an Grummet.
		Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	
1.	Kein Dünger	5608	2136	7744					3519				
2.	200 Kilogr. reines Chlorammonium	7665	1723	9388	2057	413	+	1644	5576	2057		+	3700
3.	200 Kilogr. Salmiak mit 300 Kilogr. kieselurem Kali	7540	1676	9216	1932	460	+	1472	5680	3160		+	3632
4.	200 Kilogr. Salmiak mit 300 kieselurem Kali allein	6000	1660	7660	392	476	-	84	3523	4		-	80
5.	200 Kilogr. Salmiak mit 300 Kilogr. krystallisirt. kohlenurem Natron	8353	1987	10340	2745	149	+	2596	5703	2184		+	4780
6.	200 Kilogr. Salmiak mit 300 Kilogr. krystallis. kohlenurem Natron	6140	1950	8090	532	166	+	346	3336		182	+	164
7.	200 Kilogr. Salmiak mit 150 Kilogr. krystall. phosphoreurem Natron	8100	2080	10180	2492	56	+	2436	5263	1744		+	4180
8.	200 Kilogr. Salmiak mit 150 Kilogr. krystall. phosphoreurem Natron	6960	2417	9377	1352				3430		89	+	1544
9.	200 Kilogr. Salmiak mit 300 Kilogr. Knochenerde	8107	2107	10214	2499	29	+	2470	6026	2507		+	4977

10.	200 Kilogr. Salmiak mit 300 Kilogr. Knochenerde	7393	1837	9230	1785	Kilogr.	"	299	Kilogr.	1486	3670	Kilogr.	150	Kilogr.	1636
11.	200 Kilogr. Salmiak mit 1000 Tabaksasche	8067	2090	10157	2459	Kilogr.	"	46	Kilogr.	2413	5850	Kilogr.	2330	Kilogr.	4743
12.	200 Kilogr. Salmiak mit 1000 Tabaksasche	5910	2180	8090	302	Kilogr.	44	"	Kilogr.	346	3666	Kilogr.	147	Kilogr.	191
13.	200 Kilogr. Salmiak mit 4000 Steinkohlenasche	7827	2303	10130	2219	Kilogr.	167	"	Kilogr.	2386	5186	Kilogr.	1667	Kilogr.	4053
14.	200 Kilogr. Salmiak mit 4000 Steinkohlenasche	6273	2350	8623	665	Kilogr.	214	"	Kilogr.	879	2956	Kilogr.	"	Kilogr.	562
15.	200 Kilogr. Salmiak mit 200 Kochsalz	8350	2777	11127	2742	Kilogr.	641	"	Kilogr.	3383	5823	Kilogr.	2304	Kilogr.	5687
16.	200 Kilogr. Salmiak mit 200 Kochsalz	6333	2570	8903	725	Kilogr.	434	"	Kilogr.	1159	3966	Kilogr.	447	Kilogr.	1606
17.	200 Kilogr. Salmiak mit 500 gebranntem Gips	7557	2117	9674	1949	Kilogr.	"	19	Kilogr.	1930	5053	Kilogr.	1534	Kilogr.	3464
18.	200 Kilogr. Salmiak mit 500 gebranntem Gips	5370	2237	7607	"	Kilogr.	101	238	Kilogr.	137	3103	Kilogr.	"	Kilogr.	552
19.	200 Kilogr. Salmiak mit 500 gepulverter Kreide	7030	1933	8963	1422	Kilogr.	"	203	Kilogr.	1219	4960	Kilogr.	1440	Kilogr.	2659
20.	200 Kilogr. Salmiak mit 500 gepulverter Kreide	5407	2113	7520	"	Kilogr.	"	23	Kilogr.	224	3186	Kilogr.	"	Kilogr.	556
21.	200 Kilogr. Salmiak mit 300 gelöschtem Kalk	5767	2303	8070	159	Kilogr.	167	"	Kilogr.	326	3350	Kilogr.	"	Kilogr.	157
22.	200 Kilogr. Chilisalpeter mit 300 gelöschtem Kalk	7520	2160	9680	1912	Kilogr.	24	"	Kilogr.	1936	4583	Kilogr.	1064	Kilogr.	3000
23.	200 Kilogr. Chilisalpeter	7260	2283	9543	1652	Kilogr.	147	"	Kilogr.	1799	4523	Kilogr.	1004	Kilogr.	2903
24.	800 Kilogr. Leinkuchen	6443	2490	8933	885	Kilogr.	354	"	Kilogr.	1189	4176	Kilogr.	657	Kilogr.	1816
25.	800 Kilogr. Rüböl	5483	2340	7823	"	Kilogr.	204	125	Kilogr.	79	"	Kilogr.	"	Kilogr.	"
26.	800 Kilogr. Steinkohlentheer	5507	2243	7750	"	Kilogr.	107	191	Kilogr.	6	"	Kilogr.	"	Kilogr.	"

Bevor man zur Prüfung der in der Tabelle angegebenen Resultate schreitet, scheint es wichtig, eines Umstandes zu erwähnen, der auf die Resultate von unendlichem Einflusse war; das Jahr 1845 war nämlich ausserordentlich regnerisch, während das Jahr 1846 ein sehr trocknes war. Die Trockenheit war im letzteren Jahre, besonders nach der Heuernte, so stark, dass durchaus kein Grummet auf irgend einer Parcellen geerntet werden konnte. Die Einwirkung aller Düngemittel, selbst der kräftigsten stickstoffhaltigen Körper, war aufgehoben. Diese Umstände, die uns von den gewöhnlichen Bedingungen, unter welchen die Vegetation vor sich geht, entfernen, waren bei meinen Versuchen besonders günstig. Ich wurde dadurch in den Stand gesetzt, genau den Einfluss zu ermitteln, welchen die mineralischen salzigen Substanzen auf die Fruchtbarmachung des Bodens ausüben; sie erlaubten mir nicht nur, die Wirkung der salzigen Düngemittel mit der der stickstoffhaltigen und endlich die der salzigen unter sich zu vergleichen, sondern auch den Einfluss der Feuchtigkeit und der Trockenheit auf jede Art des Düngers, für sich oder im Zustande der Verbindung mit andern Körpern, zu erfahren.

Eine aufmerksame Durchsicht vorstehender Tabelle zeigt uns folgende Beobachtungen:

Chlorwasserstoff-Ammoniak hat während zweier Jahre beständig die Ausbeute vermehrt. Im Jahre 1845 stand diese Zunahme für die Heuernte, mit den nicht gedüngten Theilen verglichen, in dem Verhältniss wie 136 : 100; noch ist bemerkenswerth, dass, wie es auch schon die Versuche beweisen, deren Resultate in dem ersteren Theile dieser Abhandlung veröffentlicht wurden, die Zunahme sich nur auf das Heu erstreckt und dass sich das Grummet um 20 p. C. vermindert hatte.

Im Jahre 1846 verhielt sich die reichlichere Ausbeute durch das Chlorwasserstoff-Ammoniak wie 158 : 100. Das Grummet konnte aus den oben angeführten Gründen nicht in Betracht gezogen werden.

Die Mischung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks mit kohlen-saurem Natron, phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Kalk, Tabaks- oder Steinkohlenasche in dem angewendeten Verhältnisse, gab im Jahre 1845 für alle Versuche eine mehr oder minder grosse Vermehrung der gesammten Ernten. Aber alle diese Salzsubstanzen, mit Chlorwasserstoff-Ammoniak verbunden, mit Ausnahme

der Steinkohlen- und Tabaksasche, deren Einwirkung langsamer ist, und hauptsächlich des phosphorsauren Natrons, bewirken eine Abnahme der Grummeternte; diese Abnahme ist jedoch schwach und weit geringer als diejenige, die wir auf Parcellen bemerken, welche nur Chlorwasserstoff-Ammoniak erhalten hatten.

Auflösliches kiesel-saures Kali gab weder im Jahre 1845, noch 1846 günstige Resultate, sei es, dass es allein, oder mit Ammoniak-salz verbunden angewendet wurde. Dieses Resultat kann nicht der alkalischen Eigenschaft des kiesel-sauren Kali's und seiner Umwandlung an der Luft in Kieselerde und kohlen-saures Kali zugeschrieben werden, da kohlen-saures Natron, im Jahre 1845, eine Zunahme der Ernte, die allerdings nicht bedeutend war, bewirkt hatte.

Im Jahre 1845 übten phosphor-saures Natron und phosphor-saurer Kalk allein, oder mit Salmiak verbunden, auf die Vegetation des Grases einen vortheilhaften, sehr bemerklichen Einfluss aus. Bei der grossen Trockenheit im Jahre 1846 fand keine Einwirkung statt. Phosphor-saures Natron gab sogar eine geringere Ausbeute.

In demselben Jahre verminderten mehrere andere mineralische Salzsubstanzen merklich die Ernte, anstatt sie zu vermehren; dergleichen Substanzen waren kohlen-saures Natron, gelöschter Kalk, gebrannter Gips und Kreide. Allerdings hatte schon die Anwendung beider letzterer Producte mir im Jahre 1845 negative Resultate gegeben.

Beträchtliche Differenzen wurden hauptsächlich bei der Einwirkung von Steinkohlen- und Tabaksasche in den Jahren 1845 und 1846 bemerkt.

Das erste Jahr, unter dem Einfluss einer fast beständigen Feuchtigkeit, entwickelten diese Substanzen eine üppige Vegetation und die günstige Einwirkung dauerte bis zur Grummeternte. Im Jahre 1846, bei fortwährend trockenem Wetter, waren die mit Tabaksasche gedüngten Parcellen nicht fruchtbarer als die nicht gedüngten und bei Anwendung von Steinkohlenasche fand eine merkliche Verminderung der Ausbeute statt.

Kochsalz, mit Chlorwasserstoff-Ammoniak verbunden, bewirkte im Jahre 1845 eine Zunahme der Heuernte, die im Allgemeinen grösser war als bei allen vorhergehenden Salzsubstanzen; vorzüglich aber hatte die Ausbeute an Grummet zugenommen, seine

Einwirkung war demnach nachhaltiger gewesen. Kochsalz, für sich angewendet, gab mir auch sehr deutliche Resultate, obgleich die Menge des auf das Land gestreuten Salzes nicht mehr als 200 Kilogramme auf das Hectare betrug.

Im Jahre 1846 gab, bei der allgemeinen Trockenheit, Kochsalz, wie alle anderen dem Versuche unterworfenen mineralischen Salzsubstanzen, nur ein unentscheidendes Resultat. Bei einer Ernte von 5823 Kilogrammen Heu missrieth das Grummet gänzlich; das Kochsalz bewirkte im Mittel nur einen Ertrag von 347 Kilogrammen, gleichviel ob es mit Ammoniaksalz verbunden, oder allein als Düngemittel angewendet wurde; im Jahre 1845 vermehrte dieselbe Menge Kochsalz die Heuernte um 725 Kilogramme und die Totalernte des Jahres um 1159 Kilogramme.

Folgende Tabelle vervollständigt die Resultate meiner Versuche in Bezug auf die Einwirkung des Kochsalzes:

Düngungsversuche auf einer Wiese in dem Jahre 1846.

Nro.	Natur des Düngers, aufgeschüttet d. 20. April 1846.	Quantität auf das Hectare.	Geerntetes Heu, den 8. Jun. 1846.	Zunahme in Folge der angewendeten Düngemittel.
		Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.
1.	Kein Dünger		3323	
2.	Schwefelsaures Ammoniak	200	5856	2533
3.	Schwefelsaures Ammoniak	200	6496	3173
	Kochsalz	133		
4.	Kochsalz	133	3706	383.

Bei allen Versuchen, deren Resultate angegeben sind, war zu bemerken, dass die höchsten Zahlen der Ernten ausschliesslich denjenigen Theilen des Bodens zukommen, welche mit Ammoniak- oder mit salpetersauren Salzen, entweder für sich oder in Verbindung mit verschiedenen Salzsubstanzen, gedüngt worden waren. Vorzüglich bemerkenswerth ist, dass die Einwirkung der stickstoffhaltigen Substanzen schon durch das Auge wahrgenommen werden kann, da dadurch das Gras eine dunkelgrüne Färbung erhält; kein anderer nicht stickstoffhaltiger Dünger hat dieselbe Eigenschaft. In den meisten Fällen werden die heilsamen Kräfte der Stickstoffverbindung durch salzige mineralische Substanzen vermehrt und der Hauptpunct der Wirksamkeit tritt erst unter dem Einfluss vieler Feuchtigkeit ein. Die Trockenheit scheint der Wirksamkeit der salzigen Substanzen hemmend entgegen zu treten,

daraus erklären sich die widersprechenden Resultate, die man oft mit dem Kochsalze erhielt und die in der jüngsten Zeit zu mancherlei Streitigkeiten Veranlassung gaben. Meine Versuche führen, meiner Ansicht nach, zu dem Schlusse, dass das Kochsalz von grossem Nutzen sein kann, die Fruchtbarkeit feuchter Bodenarten zu beleben, dass es aber zweckwidrig und selbst schädlich auf die Vegetation bei trocknen und höchgelegenen Ländereien einwirkt. Es kann mithin in dem einen Lande die Agricultur den grössten Vortheil aus der Anwendung des Kochsalzes ziehen, während es in einem andern unnütz ist, oder sogar nachtheilig einwirkt.

Ausserdem ist es noch wichtig, nicht gewisse Verhältnisse zu überschreiten, denn es ist hinreichend erkannt worden, dass Erdstriche, die am Meere liegen, durch das Seesalz, das durch den Wind in Tröpfchen aus dem Meerwasser hingeführt wurde, unfruchtbar sind.

Die Agricultur zieht aus dem Kochsalze einen weit grösseren Nutzen durch die Benutzung desselben zur Fütterung des Viehes, und da durch dessen Anwendung der Stalldünger schon beträchtliche Mengen Kochsalz enthält, so sollte man sich um so mehr hüten, das Kochsalz direct auf die Ländereien auszustreuen.

Der allgemeine Schluss aller meiner Beobachtungen wäre also, den stickstoffhaltigen Bestandtheilen den hauptsächlichsten Antheil der Kraft des Düngers zuzuschreiben. Ein Antheil an der Einwirkung gehört den salzigen Substanzen an, und diese Einwirkung wird um so kräftiger sein, je mehr sich diese Salzsubstanzen unter günstigen Bedingungen der Auflöslichkeit den Pflanzen darbieten; dadurch findet die Absorption durch die Pflanzen allmählig statt und es wird zugleich aller Verlust durch heftige Regen vermieden.

Meine Resultate sind noch zu sehr beschränkt, um annehmen zu können, dass der Dünger nur durch die in ihm enthaltenen salzigen Theile wirke. Eine Folgerung dieser Voraussetzung*)

*) Wenn man 30 Quadratmeter eines mergeligen unfruchtbaren Bodens ohne ein anderes Düngemittel mit gewöhnlichem Stalldünger düngt, so wird das Feld fruchtbar; wenn man auf eine gleiche Fläche daneben Asche aufstreut, die von einer genau eben so grossen Menge Dünger herrührt, als man in Substanz anwendete, so ist keine Verbesserung zu bemerken.
Boussingault.

wäre die, dass die Asche des Düngers eben so wie der Dünger selbst wirken müsste. Kein Landwirth jedoch wird sich dieser Meinung unterwerfen und doch muss man anerkennen, dass für gewisse Pflanzen salzige Düngemittel unorganischer Natur eine weit grössere Rolle spielen als für die Pflanzen im Allgemeinen. So ist leicht einzusehen, dass der Weinstock, dessen Frucht eine so grosse Menge weinsaures Kali enthält, entweder durch den Dünger oder durch den Boden selbst das zur Bildung jenes weinsauren Salzes erforderliche Kali erhalten muss.

Aus denselben Gründen sind die phosphorsauren Salze für die Cerealien von grösserem Nutzen als für die Blattfrüchte, die sich wesentlich unter dem fast ausschliesslichen Einflusse stickstoffhaltiger Düngemittel entwickeln. Bei der ausschliesslichen Anwendung der letzteren Düngemittel bei dem Rapsbau erhielt ich sehr bemerkenswerthe Resultate, auffallender aber noch beim Tabak, dessen Blätter sich oft wirklich riesenhaft bis zu einer Länge von 90 Centimetern entwickelten.

Um zu beweisen, dass, um eine reichliche Vegetation zu erzielen, es vortheilhaft sei, die salzigen Substanzen der Asche mit einem stickstoffhaltigen Stoff zu verbinden, unternahm ich folgende drei Versuche:

Ein Hectare Wiese wurde mit verschiedenen salzigen Substanzen gedüngt, die in dem Verhältnisse gemengt waren, um ziemlich genau die Zusammensetzung der Heuasche darzubieten.

Ein anderes Hectare wurde mit denselben Salzen gedüngt, jedoch mit dem Unterschiede, dass das kohlensaure Natron durch sein Aequivalent salpetersaures Natron ersetzt worden war.

Ein drittes Hectare endlich erhielt allein die Quantität salpetersaures Natron des vorigen Versuches.

Die Ausbeuten mit der Ausbeute eines Hectare Wiese, die nicht gedüngt worden war, verglichen, gaben mir die in folgender Tabelle verzeichneten Resultate:

Nro.	Natur des Düngers, aufgeschüttet den 20. April 1846 auf ein Hectare.		Heu, geerntet d. 8. Juni 1846.	Zunahme in Folge des Düngers.	Abnahme in Folge des Düngers.
		Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.
1.	Kein Dünger	„	3323	„	„
	Kochsalz	67			
	Trockenes kohlelsaures Natron	125			
2.	Schwefelsaures Natron	83	2890	„	433
	Kieselsaures Kali	350			
	Aetzkalk	300			
	Knochenasche	180			
	Kochsalz	67			
3.	Chilialpeter	200	4660	1336	„
	Schwefelsaures Natron	83			
	Kieselsaures Kali	350			
	Aetzkalk	300			
	Knochenasche	180			
4.	Chilialpeter	200	4726	1403	„

Die Salze haben also, anstatt die Ausbeute zu vermehren, dieselbe verringert und die Salpetersäure des Chilialpeters hat ihren Einfluss auf das Entschiedenste bewährt. Ich füge hinzu, dass die fraglichen Versuche im Jahre 1846 unternommen wurden, also während eines sehr trocknen Jahres, und die Substanzen daher nicht in den erforderlichen Bedingungen von Auflöslichkeit waren, um einen fortgesetzten und regelmässigen Einfluss zu zeigen.

Indem ich die so verschiedenen Resultate von Substanzen mittheile, die die Masse der Düngemittel ausmachen, und den wichtigen Einfluss anerkenne, welchen der verschiedene Grad der Feuchtigkeit auf diese Resultate ausübt, wird es leicht einzusehen sein, dass ich mich, um nicht in eine unendbare Arbeit zu verfallen, darauf beschränken musste, die Wirkung der Düngemittel auf eine einzige Cultur, auf einen und denselben Boden zu versuchen; ich stellte meine Versuche mit einer jeden Salzsubstanz für sich, dann mit verschiedenen Stoffen verbunden, an. Wenn auch meine Resultate nicht zu allgemeinen Schlüssen über die Einwirkung der Düngemittel auf alle Culturpflanzen führen, so glaube ich doch die Agricultur um einige genaue Thatsachen bereichert und einen Weg eingeschlagen zu haben, durch welchen vielleicht eines Tages die Düngerfrage erledigt werden wird.

LXX.

Ueber die Zusammensetzung gewisser Arten von Boden und Wasser einiger Flachsgegenden Belgiens und über die chemische Beschaffenheit der Flachsasche.

Von

Robert Kane.

(*Philosophic. Magaz. July — August, 36.*)

Vor ungefähr zwei Jahren theilte ich die Resultate meiner Untersuchung über die chemische Beschaffenheit der Flachs- und Hanfpflanze, mit Rücksicht auf die Bedingungen ihres Wachstums und ihrer Zurichtung, mit *). Der hauptsächlichste Zweck dieser Abhandlung war, zu zeigen, dass von der ganzen Pflanze, die reich an Alkalien, Erden, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. ist, nur die Faser verkauft wird, die aller jener Stoffe beraubt ist, dass letztere also mit allen übrigen Substanzen, die während der Zurichtung von der Faser entfernt werden, zurückbleiben. Diese Resultate lenkten in gewissem Grade die Aufmerksamkeit der Landwirthe auf diese so schätzbaren Rückstände hin; hoffentlich werden unsere Oekonomen den Werth der theoretischen Grundsätze, in Bezug auf den Ertrag und die Zusammensetzung verschiedener Ernten, immer mehr einsehen und auf die Nutzbarmachung verschiedener Pflanzentheile auf das Sorgfältigste denken lernen.

Die Untersuchungen, mit welchen ich mich beschäftigte, betrafen die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Pflanzen, in sofern dieselbe nothwendig war, die Gegenwart und die Menge gewisser Substanzen in der Pflanze und die Abwesenheit derselben in der zugerichteten Faser darzuthun. Es war aber nicht meine Absicht, die so wichtigen Fragen der Chemie und Physiologie zu erörtern, in welchem Grade die Zusammensetzung der Pflanzenaschen variiren könne, welches die wesentlich

*) Dies. Journ. XXXII, 354.

nothwendigen mineralischen Bestandtheile wären, und endlich, ob eine wirkliche Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Pflanze und der Zusammensetzung des Bodens, auf welchem die Pflanze wuchs, nachgewiesen werden könnte. Diese Fragen können nur durch öfters wiederholte Versuche und durch übereinstimmende Arbeiten verschiedener Chemiker annähernd beantwortet werden.

Der Zweck dieser Arbeit ist, festzustellen, ob irgend ein Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Asche des gewöhnlichen irländischen Flachses und des in den belgischen Gegenden gewachsenen stattfindet, dessen letztern Faser einen so wichtigen Handelsartikel abgiebt; ferner die Zusammensetzung des Bodens jener Gegenden zu ermitteln und sie mit dem Boden der irländischen Districte, in welchem Flachs mit Erfolge producirt wird, zu vergleichen, und endlich festzustellen, da die hauptsächlichste Zurichtung der Faser im Rösten und Brechen besteht, ob die vorzügliche Beschaffenheit einiger Flüsse und Teiche in Belgien von einer Eigenthümlichkeit in ihrer chemischen Zusammensetzung bedingt sei. Die zu dieser Untersuchung erforderlichen Materialien verdanke ich der Güte des Herrn Marshall in Leeds. Andere Fragen, hinsichtlich einiger wichtigen Punkte seiner technischen Anwendung, näher zu betrachten, erlaubt mir vor der Hand meine Zeit nicht.

Bevor ich die zahlreichen Resultate meiner Analysen anführe, halte ich es für zweckmässig, eine gedrängte Notiz über das Verfahren bei der Analyse der verschiedenen Substanzen zu geben, und hoffe dadurch Wiederholungen zu vermeiden.

1) *Verfahren bei der Analyse der Asche, des Bodens und des Wassers.*

Die Darstellung der Flachsasche wurde erreicht durch Zerschneiden der Stengel in kleine Stückchen und nachheriges Verkohlen derselben in einem hessischen Tiegel. Die so erhaltene Substanz wurde ferner durch gelindes Glühen in einer Platinschale eingeäschert; es war dieses jedoch nicht allein der Weg, auf welchem versucht wurde, alle Kohle zu verbrennen und die Asche weiss zu erhalten, es wurde auch möglichst die Temperatur festzustellen gesucht, bei welcher die Natur der Asche sich zu verändern beginnt, ein Fall, den ich schon längst in's Auge gefasst

und der auch neuerdings die Aufmerksamkeit mehrerer Chemiker erregt hat. Die so zugerichtete Asche wurde nach folgender Weise behandelt:

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure wurde über die zur Analyse bestimmte Quantität Asche gegossen, im Wasserbade erwärmt und bis zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Masse wurde mit Wasser behandelt, welches alle löslichen Bestandtheile aufnahm, und das Ganze auf ein vorher gewogenes Filter gebracht; auf dem Filter blieben die den Pflanzen anhängenden Sand- und Bodentheilchen, die unverbrannte Kohle der Asche und endlich die Kieselerde, die entweder in der Asche frei, oder mit Alkalien oder erdigen Basen verbunden, vorkam.

Nachdem das Gewicht dieses unlöslichen Rückstandes bestimmt worden war, wurde er mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali gekocht, die alle Kieselerde der Asche aufnahm, den Sand und die Kohle aber zurückliess. Letztere wurden gewogen und aus der Differenz die Kieselerde bestimmt.

Die salpetersaure Lösung wurde in drei Theile getheilt,

- 1) zur Bestimmung der Alkalien;
- 2) zur Bestimmung der Phosphorsäure, des Mangans, der Thonerde, der Talkerde und des Kalkes;
- 3) zur Bestimmung des Eisenoxydes und der Schwefelsäure.

Der erste Theil dieser Lösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak leicht alkalisch gemacht, mit concentrirtem Barytwasser im Ueberschusse versetzt und einige Stunden lang hingestellt. Auf diese Weise wurde die Schwefel- und Phosphorsäure, so wie die erdigen Bestandtheile, eine kleine Menge Kalk ausgenommen, vollständig entfernt; letzterer war als Aetzkalk aufgelöst und wurde durch kaustisches oder kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse abgeschieden. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand, um die Ammoniaksalze zu verjagen, gelinde geglüht; es blieben die Alkalien der Asche als Chlormetalle zurück. Sie wurden gewogen, in Wasser gelöst und Platinchloridlösung hinzugesetzt. Flüssigkeit und Niederschlag wurden bis fast zur Trockne verdampft und das Kaliumplatinchlorid mit einer Mischung aus Weingeist und Aether gewaschen und wie gewöhnlich bestimmt. Das Natron wurde durch die Differenz bestimmt.

Zu dem zweiten Theile dieser Flüssigkeit wurde Ammoniak bis nahe zur Sättigung gesetzt, ohne dass ein permanenter Niederschlag entstand. Es wurde ferner Eisenchlorid und essigsäures Kali bis zum Erscheinen der blutrothen Färbung zugesetzt, die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruchs gekocht, wobei ein reichlicher brauner Niederschlag entstand, der mittelst eines Filters getrennt wurde. Dieser Niederschlag wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruchs gekocht und die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde getrocknet, gegläht und gewogen und abermals in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Es wurde Weinsäure zu der Flüssigkeit gesetzt und so lange Ammoniak hinzugefügt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wurde. In diese Lösung wurde Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium im Ueberschuss gebracht, das gefällte Schwefeleisen auf einem Filter gesammelt und nach hinreichendem Waschen in Königswasser gelöst. Das mit Ammoniak gefällte Eisenoxyd wurde getrocknet, gegläht und gewogen, die Menge desselben wurde von dem Gewicht des früher erhaltenen basisch-phosphorsauren Eisenoxyds abgezogen und dadurch genau die Menge der Phosphorsäure bestimmt.

Zu der Flüssigkeit, von welcher die Phosphorsäure nach der oben angegebenen Methode getrennt worden war, wurde Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium gesetzt und der Niederschlag noch feucht mit Aetzkalilauge gekocht. Die ungelöst bleibende Substanz wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, annähernd neutralisirt und mit benzoësaurem Ammoniak behandelt; dadurch wurde jede Spur Eisen, die gemeinlich nach der vorhergehenden Methode zurückblieb, entfernt, das Mangan darauf mit kohlsaurem Ammoniak gefällt, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Die Kalilösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die darin enthaltene Thonerde auf gewöhnlichem Wege gefällt und bestimmt.

Die durch das Schwefelammonium vom Eisenoxyd, von der Thonerde und dem Manganoxyd befreite Flüssigkeit wurde bis zum Verjagen des überschüssig zugesetzten Schwefelammoniums gekocht, mit oxalsaurem Ammoniak behandelt, der entstandene oxalsäure Kalk mit kohlsaurem Ammoniak gelinde gegläht und daraus die Menge des Kalkes bestimmt. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt, mit phosphor-

saurem Natron oder Ammoniak behandelt und die Menge der Talkerde aus der erhaltenen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde bestimmt.

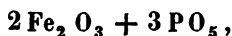
Der dritte Theil der Aschenlösung wurde mit Salpetersäure behandelt, um das Eisenoxydul höher zu oxydiren, darauf mit Chlorbaryum zersetzt und der entstandene schwefelsaure Baryt getrocknet und gewogen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Ueberschusse mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak und darauf mit überschüssiger Essigsäure versetzt. Beim Kochen schied sich das Eisenoxyd als phosphorsaures aus, das getrocknet, gewogen und berechnet wurde.

Zur Chlorbestimmung wurde eine neue Portion Asche genommen, mit Wasser digerirt, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber, wie gewöhnlich, gefällt.

Man wird bemerken, dass diese Methode der Aschenanalyse mit der von Will und Fresenius angegebenen übereinstimmt; ich hatte dieselbe schon früher bei allen meinen Aschenanalysen angewendet, mit Ausnahme der Phosphorsäurebestimmung, zu welcher ich mich früher der von Schulze vorgeschlagenen Methode bedient hatte, welche nunmehr durch die von Will ersetzt wurde.

Ich muss hierbei bemerken, dass die von Will angegebene Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds, wie sich dieselbe durch die Bestimmung des Eisenoxyds ergibt, neuerdings von Wittstein bestritten worden ist, welchem es nicht gelang, dieses Salz nach Will's Zusammensetzung darzustellen.

Es besteht, nach letzterem Chemiker, in wasserfreier Form aus:



oder

$2 \text{Fe}_2 \text{O}_3$	=	160		42,89
3P O_5	=	213		57,11
		373		100,00

während von andern Chemikern übereinstimmend erhalten wurde:

$\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{P O}_5$, oder				
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	=	80		52,98
P O_5	=	71		47,02
		151		100,00

Aber die Umstände bei der Bereitungsart dieser verschiedenen Salze scheinen nicht immer dieselben gewesen zu sein,

deshalb aber verwerfe ich Will's Zahlen nicht, die ich überdiess durch mehrere, in meinem Laboratorium gemachte Versuche bestätigt fand. Ich habe in Folge dessen seine Formel der Eisenverbindung bei Berechnung des Eisens zu Grunde gelegt; übrigens ist es leicht, bei jeder Analyse die Aenderung, welche Wittstein's Formel für das phosphorsaure Eisenoxyd nothwendig macht, zu berechnen. Bei der Untersuchung des Bodens begann ich damit, die sandigen Substanzen von dem fein zertheilten Antheile durch Schlämmen mit der möglichst kleinsten Menge Wasser zu trennen. Nachdem die Quantität Sand durch directes Wägen bestimmt worden war, wurde die fein zertheilte Erde bei der höchsten Temperatur, die organische Substanzen ohne Zersetzung ertragen können, getrocknet und gewogen. Darauf wurde sie vorsichtig in einem Luftstrome geblüht, bis alle Substanzen verbrannt waren, und abermals gewogen. Der Gewichtsverlust gab die Menge der organischen Substanzen an mit den etwaigen Spuren Wasser, die noch in der Erde enthalten sein konnten.

Zur Bestimmung der chemischen Bestandtheile wurde der Boden im Allgemeinen derselben Behandlung unterworfen, die ich für die Aschen anführte. Die in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Substanz, die (Sand und organische Substanzen waren vorher sorgfältig getrennt worden) wie gewöhnlich aus eisenhaltigem Lehm bestand, war nicht nöthig, näher geprüft zu werden, da die verschiedenen Substanzen des Bodens durch die Lösungsmittel aufgenommen worden waren.

Bei dem Wasser betrug die angewendete Quantität, mit einer einzigen Ausnahme, nahe an 2 Gallonen, in diesem Falle (No. 3) wurde in Folge eines Risses des Gefäßes nur eine Gallone angewendet. Die Wässer wurden zuerst sorgfältig filtrirt, und wo eine bemerkliche Menge Absatz auf dem Filter bemerkt wurde, unterwarf ich denselben einer näheren Prüfung.

Das filtrirte Wasser wurde zuerst im Sandbade, zuletzt aber im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen, darauf geblüht, das Zurückbleibende mit kohlenaurer Ammoniaklösung abermals befeuchtet, geblüht und gewogen. Die Quantität der organischen Substanzen wurde, durch die Gewichts-differenz, in dem Zustande bestimmt, in welchem sie, bei 100° getrocknet, vorkommt.

Die festen, auf diese Weise erhaltenen Substanzen wurden mit Wasser behandelt, bis alles Auflösliche aufgenommen war, und darin die Alkalien, der Kalk, die Talkerde, die Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure bestimmt. Der ungelöste Rückstand wurde zunächst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche die erdigen Verbindungen, wie das Eisenoxyd u. s. w. und Phosphorsäure, wenn sie vorhanden ist, aufnahm. Die in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Substanz wurde wie gewöhnlich behandelt.

Die Einzelheiten des analytischen Verfahrens sind in diesem Falle genau dieselben wie bei den Aschen- und Bodenanalysen.

2) *Resultate der Bodenanalysen.*

Die analysirten Bodenarten waren im Allgemeinen von heller Farbe, von sandig-lehmartiger Beschaffenheit und nur in einzelnen Fällen rein sandiger Natur; sie waren von ausserordentlich lockerem Gefüge, nicht zusammenhängend und porös und reich an stickstoffhaltigen, organischen Substanzen. Beim Kochen mit Wasser färbten sie dasselbe und gaben eine merkliche, wenn auch schwache Menge von Alkalien und erdigen Salzen ab.

A. Boden von Heestert bei Courtray:

Kali	0,160
Natron	0,298
Eisenoxyd	3,298
Manganoxyd	Spur
Thonerde	2,102
Kalk	0,357
Talkerde	0,202
Schwefelsäure	0,025
Phosphorsäure	0,121
Chlornatrium	0,017
organische Substanz und bei 100° zurück- gehaltenes Wasser	3,123
Thonerde	14,920
Sand	75,080
	<hr/>
	99,703
Verlust	0,297
	<hr/>
	100,000.

B. Boden von Escamaffles, einer der besten Flachsgegenden des Courtrayer Districts:

Kali	0,123
Natron	0,146
Eisenoxyd	1,663
Manganoxyd	Spur
Thonerde	1,383
Kalk	0,227
Talkerde	0,153
Schwefelsäure	0,017
Phosphorsäure	0,152
Chlornatrium	0,030
organische Substanz und bei 100° zurück- gehaltenes Wasser	} 2,361
Lehm	9,280
Sand	84,065
	<hr/>
	99,600
Verlust	0,400
	<hr/>
	100,000.

∴

C. Boden von Hamme Zog, dem besten Flachslande des Antwerpener Districts:

Kali	0,068
Natron	0,110
Eisenoxyd	1,202
Manganoxyd	Spur
Thonerde	1,125
Kalk	0,481
Talkerde	0,140
Schwefelsäure	0,013
Phosphorsäure	0,064
Chlornatrium	0,067
organische Substanz und bei 100° zurück- gehaltenes Wasser	} 4,209
Lehm	5,760
Sand	86,797
	<hr/>
	99,975
Verlust	0,025
	<hr/>
	100,000.

D. Boden eines Districts, der nur groben Flachs und im Allgemeinen magere Ernten liefert:

Kali	0,151
Natron	0,206
Eisenoxyd	1,543
Manganoxyd	keine Spur
Thonerde	0,988
Kalk	0,366
Talkerde	0,142
Schwefelsäure	0,026
Phosphorsäure	0,193
Chlornatrium	0,009
organische Substanz und bei 100° nicht ausgetrieb. Wasser }	3,672
Lehm	4,400
Sand	88,385
	<hr/> 100,081.

E. Boden eines Districtes in Holland, in welchem der Flachs wohl gedeiht:

Kali	0,583
Natron	0,306
Eisenoxyd	6,047
Manganoxyd	Spur
Thonerde	5,626
Kalk	3,043
Talkerde	0,105
Schwefelsäure	0,023
Phosphorsäure	0,159
Chlornatrium	0,023
organische Substanz und bei 100° nicht ausgetrieb. Wasser }	5,841
Lehm	17,080
Sand	60,947
	<hr/> 99,783
Verlust	0,217
	<hr/> 100,000.

Herr Marshall hatte die Güte, mir eine Probe einer Bodenart zukommen zu lassen, die im Humber gefunden wird und den schlammigen Grund bildet, aus welchem die Flachländer der Westküste bestehen. Diese Bodenart, *Warp* genannt, lieferte noch nie eine Ernte. Sie stammt von Crowle in Lincolnshire.

Ihre Zusammensetzung ist in 100 Theilen die folgende:

Kali	0,534	
Natron	0,083	
Eisenoxyd	4,500	
Manganoxyd		nicht unbedeutende Menge
Thonerde	3,065	
Kalk	5,538	
Talkerde	0,052	
Schwefelsäure	0,113	
Phosphorsäure	0,222	
Chlornatrium	0,067	
organische Substanz und bei 100° nicht ausgetrieb. Wasser }	5,328	
Sand	80,702	
	<hr/>	
	100,204.	

Aus diesen Analysen geht deutlich hervor, wie günstig die Anwendung künstlicher Mittel auf die Fruchtbarkeit dieser verschiedenen belgischen Bodenarten wirkt. Die darin enthaltene so reichliche Menge stickstoffhaltiger organischer Substanzen, die verhältnissmässig grosse Menge von Phosphorsäure und Talkerde und der Alkalien sind ohne Zweifel das Resultat der häufigen Behandlung mit thierischem Dünger, welchem der Boden in Belgien, was auch alle Personen versichern, die mit der flämischen Agricultur vertraut sind, unterworfen wird. Diess wird noch deutlicher werden, wenn ich jetzt die Behandlungsweise des Bodens angebe. Die Bedingung, die so unerlässlich bei der Zurichtung unseres irländischen Flachsbodens ist, den Boden in möglichst fein zertheilten Zustand zu versetzen und ihn zerreiblich und so porös zu machen, wird, wie es sich aus den oben angeführten Resultaten ergibt, bei dem belgischen Boden schon von der Natur erfüllt; ein wohlgedüngter und zusammenhängender Sand möchte die beste Bezeichnung für diesen Boden sein; keine der Bodenarten, ausgenommen die mit *A* bezeichnete und die aus Holland *E*, enthält so viel Thon, um nur leichter Lehmboden (*light loam*) zu heissen. Hierüber ist übrigens kein Zweifel, dass die am meisten zum Flachsbau sich eignenden Bodenarten von leichter und poröser Beschaffenheit sind, und dass bei Auswahl von Gegenden für die Flachscultur in diesen Bezirken Leichtigkeit und Lockerheit des Bodens von grösster Wichtigkeit sind.

Die Menge des in den belgischen Bodenarten gefundenen Kalkes ist ausserordentlich gering, während sie in den aus Holland und Lincolnshire reichlich ist, in welchen überhaupt die erdigen Bestand-

theile vorherrschen. Augenscheinlich liegt der Grund davon in dem Entstehen dieses Bodens durch Absetzen von Schlamm in den Niederungen in der Nähe des Meeres, der gemeinlich mit Sand und zerkleinerten Meermuscheln gemengt ist. Es ist allerdings nicht zu beweisen, dass die Kalkverbindungen einen entschiedenen Einfluss auf den Flachs ausüben, wohl aber verdient bemerkt zu werden, dass die Bodenarten dieser Gegenden, in welchen der längste und beste Flachs wächst, nur eine sehr geringe Menge Kalk enthalten.

Die verhältnissmässig grosse Menge der Talkerde, die in den belgischen Bodenarten enthalten ist und von welcher der Warpboden nur wenig enthält, steht meiner Ansicht nach im Zusammenhange mit der Anwendung animalischer Flüssigkeiten zum Dünger, und eben derselben Quelle schreibe ich die grosse Menge der in den Boden enthaltenen Phosphorsäure zu.

3) *Resultate der Aschenanalysen von Flachs, der auf dem früher analysirten Boden gewachsen war.*

A. Grober Flachs; der Flachs dieses Districts ist gewöhnlich von besserer Qualität. Er wurde in den meisten Fällen spät und zwar erst nach dem 15. Mai gesäet.

Beim Einäschern hinterliess er eine reine Asche, die im Mittel 4,237 p. C. betrug.

Die Stengel, bei 100° getrocknet und analysirt, enthielten 0,982 p. C. Stickstoff.

Hundert Theile Asche sind, nach Abzug des zufälligen Sandes und der Kohle, folgendermaassen zusammengesetzt:

Kali	7,697
Natron	19,186
Kalk	15,379
Talkerde	3,446
Eisenoxyd	4,501
Thonerde	0,444
Manganoxyd	Spur
Schwefelsäure	6,230
Phosphorsäure	11,206
Kohlensäure	20,599
Chlornatrium	8,213
Kieselerde	3,056

100,000.

B. Dieser Flachs war von vorzüglicher Art und von der besten Qualität Samen entstanden

Die Stengel gaben, bei 100 Grad getrocknet und analysirt, 0,756 p. C. Stickstoff.

Durch Einäschern der bei 100° getrockneten Pflanze erhält man im Mittel 5,434 p. C. reine Asche.

Nach Abzug des zufällig vorhandenen Sandes und der Kohle, enthielten hundert Theile der Asche:

Kali	22,897
Natron	keins
Kalk	16,483
Talkerde	3,332
Eisenoxyd	1,523
Thonerde	0,438
Manganoxyd	Spur
Schwefelsäure	6,174
Phosphorsäure	11,802
Kohlensäure	25,235
Chlornatrium	8,701
Kieselerde	3,409
	<hr/>
	99,994.

C. Dieser Flachs war sehr fein und von einer der besten Arten dieses Jahrganges.

Die Stengel, bei 100 Grad getrocknet und analysirt, gaben 0,876 p. C. Stickstoff.

Beim Einäschern gab die bei 100° getrocknete Pflanze im Mittel 3,670 p. C. reine Asche.

Wie gewöhnlich die Kohle und den Sand abgezogen, war die Asche in hundert Theilen folgendermaassen zusammengesetzt:

Kali	22,303
Natron	14,116
Kalk	18,525
Talkerde	3,933
Eisenoxyd	1,100
Thonerde	0,725
Manganoxyd	Spur
Schwefelsäure	6,833
Phosphorsäure	8,811
Kohlensäure	16,383
Chlornatrium	4,585
Kieselerde	2,678
	<hr/>
	99,992.

D. Diese Art Flachs war ziemlich grob, war den 2. Mai gesäet und den 29. Juli gerauft worden.

Sie gab, bei 100° getrocknet und analysirt, 0,901 p. C. Stickstoff.

Durch Einäschern der ausgetrockneten Pflanze erhielt man 4,54 p. C. reine Asche.

In hundert Theilen enthielt sie.

Kali	25,790
Natron	0,429
Kalk	19,098
Talkerde	3,648
Eisenoxyd	2,281
Thonerde	keine
Manganoxyd	
Schwefelsäure	12,091
Phosphorsäure	10,983
Kohlensäure	9,895
Chlornatrium	12,751
Kieselerde	3,030
	<hr/>
	99,996
Verlust	0,004
	<hr/>
	100,000.

H. Flachs, auf holländischem Boden gewachsen, gab bei der Analyse, bei 100° getrocknet, 1 p. C. Stickstoff.

Beim Einäschern gab er 5,151 p. C. Asche, die in hundert Theilen folgendermaassen zusammengesetzt war:

Kali	18,410
Natron	10,912
Kalk	18,374
Talkerde	3,023
Eisenoxyd	2,360
Thonerde	1,439
Manganoxyd	keins
Schwefelsäure	9,676
Phosphorsäure	11,058
Kohlensäure	13,750
Chlornatrium	5,655
Kieselerde	5,327
	<hr/>
	99,984
Verlust	0,016
	<hr/>
	100,000.

Wenn wir die oben angegebenen Resultate der Aschenanalysen genau in's Auge fassen, so werden verschiedene Punkte unsere Aufmerksamkeit fesseln, zunächst in Beziehung auf die aufgestellten Gesetze, nach welchen Basen und Säuren sich gegenseitig, als unorganische Bestandtheile der Pflanzen, ersetzen können, ferner in Bezug auf die nothwendige Gegenwart gewisser Bestandtheile. Man sieht, dass in allen Fällen ein grosser Theil der Basen in der Asche mit organischen Säuren verbunden war und deshalb in der Asche im kohlen-sauren Zustande gefunden wardé.

Die Menge derselben ist übrigens veränderlich und man sieht, dass eine entsprechende Veränderung in der Schwefelsäuremenge nach entgegengesetzter Richtung stattfindet, so dass in der Pflanze die Mengen der organischen und der schwefelsauren Salze so zu sein scheinen, dass das Zunehmen der einen einer Abnahme der andern entspricht. Wenn also die Menge der Kohlensäure in der Asche 25,235 Grm. betrug, so war die der Schwefelsäure 6,174; wenn aber die Schwefelsäure 12,091 war, so betrug die Kohlensäure 9,895. Ich will übrigens keineswegs bestimmt behaupten, dass in den Pflanzen die Schwefelsäure und die organischen Säuren sich in allen Fällen gegenseitig genau ersetzen könnten.

Die geringe Menge der Kieselerde und die engen Grenzen der Schwankung derselben sind bemerkenswerth, vorzüglich wenn man sie mit der vergleicht, welche ich in der Zusammensetzung des irischen Flachses fand. Sie schien mit keiner der Basen im Zusammenhange zu stehen.

Nichts ist eigenthümlicher und charakteristischer in der Zusammensetzung der Asche des Flachses, als die Quantität der darin gefundenen Phosphorsäure. Um dieses augenscheinlicher zu machen, will ich Einiges über die Bestimmung der Phosphorsäuremenge in der Asche anderer Pflanzen anführen:

Tabaksstengel und Blätter	2,73
Weizenstroh	3,10
Haferstroh	3,00
Klee	6,30.

Die Flachsstengel enthalten daher mehr als das Doppelte der Phosphorsäuremenge der Cerealien und Hülsenfrüchte; wenn wir die Zusammensetzung der Asche vieler Pflanzen, die als Nahrungsmittel dienen, betrachten, so finden wir in 100 Theilen dieser Asche von

Hafer	14,9	} Phosphorsäure,
Kartoffeln	11,3	
Rüben	6,1	

während das Mittel der Aschenanalysen von belgischem und holländischem Flachse nicht weniger als 10,77 p. C. beträgt.

Die so beträchtliche Quantität des werthvollsten Bestandtheils des Düngers schien mir vor Allem wichtig.

Wenn wir von dem Ertrage eines Ackers die Menge Phosphorsäure berechnen, die demselben durch eine gewöhnliche Ernte

entzogen wird, so werden wir finden, dass dieselbe in Bezug auf den Flachs eben so viel beträgt als die einer gewöhnlichen Korn- oder Wurzelernte; während aber der eigentliche Werth der letztern in den mineralischen Bestandtheilen besteht, ist der Werth des Flachses unabhängig von diesen Bestandtheilen, die für den Landwirth gänzlich verloren sind. Daher würde der Landwirth nach der gewöhnlichen Art des Landbaues gewiss Recht haben, die Flachsernte als eine der erschöpfendsten Ernten zu betrachten, weshalb der Flachs in der Wechselwirthschaft gleichen Werth als eine Kornernte haben würde, welcher die Flachsernte auf keinen Fall folgen oder vorhergehen soll. Dagegen würden bei einer zweckmässigen Verwaltung, welche auf die Ersparniss der mineralischen Bestandtheile Rücksicht nimmt, die beim Behandeln des Flachses abgeschieden werden, die Phosphorsäure und die andern Substanzen wieder zum Dünger und auf's Feld kommen; so würde die Flachsernte daher auf keinerlei Weise so nachtheilig auf den Boden einwirken, als es jetzt der Fall ist. Ich habe ferner eine Bemerkung zu machen in Bezug auf das von einigen Chemikern aufgestellte Gesetz, nach welchem, wie sehr auch die einzelnen Basen variiren mögen, einzelne sogar ganz abwesend sein könnten (wie es z. B. unter den analysirten Aschen mit dem Natron der Fall ist), doch die Totalmenge des Sauerstoffs immer dieselbe bleiben soll. Wenn wir dieses Gesetz auf die eben angeführten Aschenanalysen anwenden, so finden wir:

Nummer der Asche.	Sauerstoffmenge der Basen.
A	13,73
B	10,95
C	14,65
D	13,45
H	13,60

im Mittel 13,28.

Gewiss findet zwischen diesen Zahlen grosse Uebereinstimmung statt, denn wenn wir die Analyse B ausschliessen, die ausnahmsweise kein Natron gab, so scheint es entschieden zu sein, dass die Menge des in den Basen vorhandenen Sauerstoffs in 100 Theilen Asche durch dieselbe Zahl, durch 13,86 ausgedrückt wird. Ferner fand ich, dass die Analysen des irländischen Flachses sich ebenfalls dieser Ansicht anschliessen; ich meine aber, dass noch mehrere Analysen ausgeführt werden müssen, ehe man dieses Gesetz als ein positives annehmen kann.

Deshalb stellte ich vergleichungsweise mit den eben angeführten Resultaten, Analysen des irländischen Flachses an und es fanden sich dabei eine oder zwei bemerkenswerthe Verschiedenheiten von meinen früheren Resultaten.

Der Flachs, den ich zuerst vornahm, war von meinem Wohnorte, nicht weit von Dublin. Er gab, bei 100 Grad getrocknet, 0,56 p. C. Stickstoff und 5 p. C. Asche und bestand in 100 Theilen aus:

Kali	9,78
Natron	9,82
Kalk	12,33
Talkerde	7,79
Thonerde	6,08
Phosphorsäure	10,84
Schwefelsäure	2,65
Kohlensäure	16,95
Chlor	2,41
Kieselerde	21,35
	<u>100,00.</u>

Bei einer andern Analyse einer andern guten Flachsprobe, bei 100 Grad getrocknet, erhielt ich 0,672 p. C. Stickstoff und 5,572 p. C. Asche und sie enthielt in 100 Theilen:

Kali	6,332
Natron	6,350
Kalk	22,699
Talkerde	4,058
Eisenoxyd	13,520
Manganoxyd	1,092
Thonerde	keine
Schwefelsäure	8,929
Phosphorsäure	7,002
Kohlensäure	4,107
Chlornatrium	0,901
Kieselerde	24,978
	<u>99,968.</u>

Bei dieser Analyse bemerken wir den merkwürdigen Umstand, dass die irländischen Flachssorten grosse Mengen Kieselerde, 21 bis 25 p. C., enthalten, während der belgische und holländische Flachs nur 3 bis 5 p. C. enthält. Der Dubliner Flachs zeigt keine eigenthümliche Ersetzung, die der Kieselerde zugeschrieben werden könnte; bei dem Flachs von Armagh aber zeigt die so geringe Menge Kohlensäure, die 4 p. C. beträgt, dass wenig organische Säuren in der Pflanze vorhanden waren und dass wahrscheinlich eine Quantität Kieselerde dieselben ersetzte. Die Frage, woher die so reichliche Menge der Kieselerde stamme, die übrigens von

der Faser zum grössten Theil mit den übrigen Substanzen bei dem Brechen des Flachses entfernt wird und oft einen so hohen Grad von Härte und Zerbrechlichkeit bewirkt, ist wohl werth, von den Physiologen berücksichtigt zu werden.

Es ist bemerkenswerth, dass in dem irländischen Flachse Kali und Natron zu gleichen Theilen, doch nicht in derselben Menge vorhanden sind.

Ein noch eigenthümlicherer Umstand ist in dem Flachse von Armagh die so beträchtliche Menge von Eisenoxyd, 13,5 p. C. — In dem Dubliner Flachse konnte ich früher kein Eisen bestimmen, jedoch fand ich bei den Analysen eine geringe Menge desselben, weil ich die Pflanzen auf einem Siebe von Eisendrahtgaze verbrannt hatte; ich nahm deshalb an, dass das Eisen davon herühren möchte; ausserdem war auch bei den Analysen mein hauptsächlichstes Bestreben, die Gegenwart grösserer Mengen der wichtigsten Bestandtheile nachzuweisen, die dem Landwirthe von Nutzen sind. Deshalb unterliess ich es, das Eisen zu bestimmen, was übrigens auf die numerischen Resultate ohne allen Einfluss war. Das Vorkommen der so grossen Eisenmenge in dem Flachse von Armagh ist desto bemerkenswerther. Bei späteren Analysen werde ich darauf prüfen, ob der in den Sandsteindistricten des nördlichen Irlands gewachsene Flachse eine eben so grosse Menge Eisenoxyd enthält.

Ogleich die Kieselerdemenge in dem irländischen und belgischen Flachse eine sehr verschiedene ist, so ist doch die Menge des Sauerstoffs in 100 Theilen ziemlich dieselbe. Die Basen enthalten:

Flachs von Dublin	13,41	} p. C. Sauerstoff,
Flachs von Armagh	13,66	

eine Menge, die ungefähr dieselbe ist wie die im belgischen und holländischen Flachse gefundene.

Es ist nicht unwichtig, eine kürzlich aufgestellte Meinung zu berichtigen, nach welcher die zugerichtete Flachsfaser nicht von allen mineralischen Bestandtheilen frei sein soll. Um die Wahrheit vollkommen zu ermitteln, stellte ich einige Versuche an, deren Resultate hier folgen:

A. Unvollkommen zugerichteter Flachse aus der Grafschaft Clare gab beim Einäschern mit den gehörigen Vorsichtsmaass-

regeln 0,97 p. C. Asche, die hauptsächlich aus Eisenoxyd und Kalk bestand.

B. Eine Probe völlig zugerichteten Flachses von Belfast gab beim Einäschern 0,62 p. C. Asche.

C. Eine Probe von feinem Leinenzeug gab beim Einäschern 0,24 p. C. Asche, die hauptsächlich aus Kalk mit etwas Eisenoxyd bestand. Demnach ist es augenscheinlich, dass die von mir früher erhaltenen Resultate in diesem Punkte durch meine neuen Versuche bestätigt wurden.

4) *Resultate der Untersuchung des Wassers, das man in Belgien zum Rösten des Flachses nimmt.*

Nro. 1. Dieses Wasser ist von einem grossen Teiche in der Nähe des Scheldeufers, der durch Graben des Torfes entstanden war. Das Wasser wird durch Austreten der Schelde erneuert und ist anscheinend nicht torfig.

Es ist vollkommen klar, enthält aber einige Substanzen suspendirt. Als 100,000 Gran zur Trockne verdampft wurden, hinterliessen sie 51,70 Gran Rückstand, der in 100 Theilen enthielt:

Eisenoxyd	0,514
Kalk	6,940
Talkerde	0,856
Natron	28,620
Kali	8,740
Schwefelsäure	8,054
Chlorwasserstoffsäure	25,765
Phosphorsäure	keine
Kohlensäure, organische Substanzen und Verlust	20,511
	<hr/>
	100,000.

Nro. 2. Dieses Wasser ist von einer der besten Rösten nicht weit von Hamme Log in Belgien. Es wird alljährlich von der Schelde geliefert, ehe die Röstzeit beginnt, und bleibt während 6 oder 8 Wochen in der Röste stehen. Die Oberfläche desselben bedeckt sich mit Pflanzen, die weggehen, sobald der Flachs in dem Wasser ist. Das Wasser wird dadurch schlammig, und sobald sich ein hinreichender Satz von Schlamm auf dem Boden abgesetzt hat, stellen sich Arbeiter in die Grube, um die Oberfläche des Wassers zu reinigen; es verursacht dieses eine Trübung, der Flachs wird dann hineingelegt, und nachdem zwei oder drei Lagen eingetragen sind, schaufeln die Arbeiter

den Schlamm vom Boden auf, damit der Flachs untersinke; wenn die Grube voll ist, wird der Flachs einen Zoll hoch mit Schlamm bedeckt. Die Probe war aus der Grube genommen, nachdem vorher der Schlamm aufgerührt und die Oberfläche von dem grünen Ueberzug gereinigt worden war.

Das Wasser war sehr schlammig und enthielt besonders viel organische Substanzen suspendirt.

100,000 Gran liessen beim Abdampfen 139,69 Gran trocknen, ocherähnlichen Rückstand. 100 Theile desselben bestanden aus:

Eisenoxyd	6,633
Kalk	8,435
Talkerde	1,369
Natron	11,607
Kali	4,181
Schwefelsäure	8,435
Chlorwasserstoffsäure	8,682
Phosphorsäure	keine
Kohlensäure mit organischen Substanzen und Verlust	50,658
	<u>100,000.</u>

Nro. 3. Diese Sorte Wasser wurde aus einem grossen, Nro. 1 ähnlichen Teiche genommen, aber von einem andern Theile des Landes.

Es war klar und enthielt nur wenig Substanzen suspendirt.

100,000 Gran dieses Wassers gaben beim Abdampfen 50,68 Gran festen Rückstand, der in 100 Theilen bestand aus:

Eisenoxyd	2,584
Kalk	17,829
Talkerde	1,530
Natron	30,232
Kali	15,762
Schwefelsäure	11,627
Chlorwasserstoffsäure	2,580
Phosphorsäure	keine
Kohlensäure, organischen Substanzen und Verlust	17,856
	<u>100,000.</u>

Nro. 4. Dieses Wasser ist aus dem Lysflusse, der sich vorzüglich zum Rösten des Flachses eignet. Es war aus diesem Flusse in Frankreich geschöpft, bevor er den Röstebezirk erreicht hatte.

Die Probe war rein und enthielt nur wenige und zwar organische Bestandtheile suspendirt.

100,000 Gran zur Trockne abgedampft, liessen 45,11 Gran Rückstand, der in 100 Theilen bestand aus:

Eisenoxyd	6,200
Kalk	5,484
Talkerde	1,192
Natron	28,298
Kali	5,405
Schwefelsäure	9,300
Chlorwasserstoffsäure	7,754
Phosphorsäure	0,079
Kohlensäure, organischen Substanzen und Verlust	36,288
	<hr/>
	100,000.

Nro. 5. Dieses Wasser war von einer Röste in Holland.

100,000 Gran liessen, zur Trockne verdampft, 42,4 Gran Rückstand, welcher in 100 Theilen bestand aus:

Eisenoxyd	1,183
Kalk	3,613
Talkerde	7,601
Natron	19,277
Kali	8,205
Schwefelsäure	5,607
Chlorwasserstoffsäure	9,439
Kohlensäure, organischen Substanzen und Verlust	45,075
	<hr/>
	100,000.

Wenn man die Zusammensetzung dieser verschiedenen Wassersorten vergleicht, so bemerkt man, dass sie alle eine beträchtliche Menge mineralischer Unreinigkeiten enthalten und dass in Nro. 2 und 4, als Beispielen der hauptsächlichsten und berühmtesten Röstewässer in Belgien, eine nicht unbedeutende Menge Eisen enthalten ist, so dass sie nicht mit Unrecht Stahlwässer genannt werden könnten. Ob dieses zusammenhängt mit ihrem Vorzuge zum Flachsrösten, vermag ich nicht anzugeben und es würde eine ausführlichere Untersuchung zur Beantwortung dieser Frage nöthig sein.

Alle diese Wässer sind ferner dadurch bemerkenswerth, dass sie eine grössere Menge Kali als die gewöhnlichen Wässer enthalten; ich will die Zusammensetzung der Wässer nicht näher erörtern, indem ich diess für eine andere Zeit aufhebe.

LXXI.

Beobachtungen über einige Thatsachen in Betreff der Vegetation.

Von

Persoz.*(Compt. rend. T. XXIV, p. 559.)*

Während der Jahre 1838, 1839 und 1840 beschäftigte ich mich, auf dem Lande wohnend, in meinen Mussestunden mit Versuchen über die Vegetation, besonders mit der Cultur einiger Blumen, hauptsächlich der Dahlien. Nach vielen Versuchen gelangte ich dahin, vermittelst eines Composts, welcher aus von den Gerbern ausgenutztem Kalk, Aschenrückständen, Aschen selbst und einer gewissen Quantität Gartenerde und getrocknetem Ochsenblut bestand, den von mir cultivirten Pflanzen ausgezeichnete Vegetationskraft und Farbenglanz, wodurch sogar in gewissem Grade neue Varietäten hervorgerufen wurden, zu verschaffen; die letzteren verschwanden wieder, sobald der erwähnte Compost aufhörte, sich bemerklich zu machen. In die Stadt zurückgekehrt, konnte ich meine Versuche nur in sehr kleinem Maasstabe an einigen Weinstöcken und Hortensien fortsetzen; dieselben bieten jedoch einiges Interesse dar.

Behandlung der Hortensien. Im Jahre 1843 liess ich auf ein Beet mit Heideland zehn Hortensienstöcke pflanzen. Während dieses Jahres bot ihre Vegetation nichts Bemerkenswerthes dar und sie blühten erst das folgende Jahr. Im Herbst 1844 wurden diese Stöcke versetzt, fünf in Töpfe von 0,25 Meter Höhe und 0,30 Meter Durchmesser, welche mit Heideland gefüllt waren, und fünf in eine Kiste von 1,82 Meter Länge, 0,25 Meter Höhe und 0,26 Meter Breite, welche mit gewöhnlicher Erde gefüllt war; letzterer ward ein Gemisch aus 3 Kilogramm. schwarz gebrannten Knochen, 1,50 Kilogramm. Salpetersäure, 0,5 Kilogramm. phosphors. Kali, also Nitrate und Phosphate von Kali und Kalk, beigefügt. Die Kiste ward nahe an die Nordseite eines Hauses gestellt und empfing nur Abendsonne. Die fünf Töpfe wurden, obgleich sie

eine ähnliche Stellung hatten, doch längere Zeit von der Sonne beschienen.

Seit dem Monat Juni zeigte sich eine grosse Differenz in der Vegetation dieser Pflanzen und wurde fortschreitend im Jahre 1846 ausserordentlich, im Vergleich mit den in Heideerde gezogenen Stöcken, welche dieselbe Kraft des Wachsthum's zeigten wie zwei Jahre früher. An den ersteren zählte man wenigstens 278 Jahrestriebe, deren grössere Zahl die Länge von 0,80 Meter erreichte; jeder dieser Triebe trug einige Dolden, deren einige nicht minder als 20 bis 25 Centimeter Durchmesser hatten. Die Blätter, welche von tiefgrüner Farbe und fleischig waren, erreichten ebenfalls um ein Drittheil mehr Grösse als an den anderen Stöcken.

Stecklinge, welche im Frühling 1846 die einen in Heide-land, die anderen in mit Kalk- und Kaliphosphaten und Nitraten gemischte Erde gepflanzt sind, zeigen nicht minder bedeutende Verschiedenheiten.

Behandlung des Weinstocks. Im Herbste 1842 pflanzte ich zwei Gutedelreben in ungefähr zwei Meter Entfernung; sie wurden zwei Jahre hindurch kurz geschnitten, um dem Stocke mehr Stärke zu geben. Nach dieser Zeit hatten sie eine völlig gleiche Vegetation. Ich unterwarf nun den einen folgender Behandlung. Ich brachte an seinen Fuss, aber in gewisser Entfernung von den Wurzeln, 0,5 Kilogramm. Kalisilicat, 1,5 Kilogramm. Kalk-Kaliphosphat, gemischt mit dem gleichen Gewicht getrockneten Bluts, und Gänseexcremente.

Seit 1845 erfuhr das Holz dieses Weinstockes eine solche Entwicklung, dass es schien, als sei eine kräftig und schnell wachsende Vegetation auf eine langsame gepropft worden. Der Durchmesser des Holzes, welches im Jahre 1844 getrieben wurde, betrug 15 Millim., der des Jahrestriebes von 1845 23 Millim.

Im Jahre 1846 konnte man zwischen beiden Stöcken kaum noch einen Vergleich anstellen. Die Triebe des gedüngten Stockes erreichten in diesem Jahre die Länge von 10,97 Meter und von neun Schossen erntete ich 25 Trauben mit grossen und dichtstehenden Beeren. Der Jahrestrieb des sich selbst überlassen gebliebenen Stockes erreichte nur eine Länge von 4,6 Meter und die 4 bis 6 Blüten, welche er trug, verkümmerten. Es wird

interessant sein, zu sehen, bis zu welcher Grenze sich die Wirkung der düngenden Phosphate ausdehnen wird.

Aus diesen, an so entfernt stehenden Pflanzen gemachten Versuchen geht die Bedeutung der angewendeten Salze für die Vegetation deutlich hervor.

Bis jetzt hat die befolgte Beobachtungsmethode die widersprechendsten Resultate ergeben, oft ganz den in der Natur sich findenden entgegen. Nur einige Beispiele mögen hier angeführt werden.

Es ist kürzlich von Experimentatoren behauptet worden, dass die ammoniakalischen Salze die Pflanzen tödten; Andere im Gegentheil schreiben denselben vortheilhafte Einwirkung auf die Entwicklung der Pflanzen zu. Es ist eine sichere Thatsache, dass, wenn man ein wenig Ammoniak-Acetat, Sulphat, Carbonat oder Chlorammonium an den Fuss eines Exemplars vom *Genus Viola* giesst, so sieht man sie in einigen Stunden, oft schon in weniger Zeit, absterben. Eine *Cobea scandens*, welche sehr kräftig war, starb eben so schnell, als man sie mit Ammoniak-Acetat begoss. Dennoch sieht man, dass diese Pflanzen, besonders die ersteren, den Dünger lieben.

Ein kräftiger und sehr gesunder Weinstock, an dessen Fuss sehr oft Urin ausgegossen wurde, starb in zwei Monaten ab. Darf man wohl aus dieser Beobachtung schliessen, dass die animalischen Stoffe dem Weinstock schädlich sind? Diess würde ein grosser Irrthum sein; es ist ja im Gegentheil bekannt, dass es für den Weinbau keinen kräftigeren, nachhaltigeren Dünger giebt als Lederabfälle, Knochen und die thierische Hornsubstanz.

Die oben angeführten Versuche an den Hortensien stellen es fest, dass diese Pflanzen trefflich gedeihen, wenn sie mit reichlichen Dosen von Kalk-Phosphat und Nitrat in Berührung sind; im Juli starb aber eine Hortensie ab, als man unter ihre Wurzeln ein Gemisch von Phosphat und Nitrat ganz nach denselben Verhältnissen brachte, wodurch bei Anwendung zu einer andern Zeit die merkwürdige Entwicklung hervorgerufen worden war.

Benutzen die Chemiker und Agronomen die Versuche von Th. de Saussure über die Einwirkung einer grossen Zahl salinischer und anderer Lösungen auf die Pflanzen im Allgemeinen, so werden sie natürlich zu der Folgerung geführt, dass viele Salze, so wie der Zucker und das Gummi, die Pflanzen tödten;

dennoch habe ich mich durch anderweite Beobachtungen überzeugt, dass diese Agentien, statt giftig zu sein, unter gegebenen Bedingungen sehr wohl als nährnde Stoffe dienen können.

Man kann wohl nicht zweifeln, dass diese widersprechenden Thatsachen aus der Art der Beobachtung hervorgegangen sind, welche sich nicht genug bemühte, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die verschiedenen Agentien bei der Vegetation mitwirken können.

Welche Schlüsse kann man aus Versuchen ziehen, bei welchen, um die Einwirkung einer löslichen Substanz auf Pflanzen zu prüfen, letztere unmittelbar in der Solution zu vegetiren gezwungen, oder doch damit begossen werden? Sicherlich keinen, da im einen oder anderen Falle man ihr eine wahre Indigestion bereitet, an welcher sie sterben muss.

In der Schweiz, dem classischen Boden der flüssigen Dünger, wendet man dieselben nicht anders als nach Regen an, oder wenn die Erde gut von Feuchtigkeit durchdrungen ist; und in diesem Falle ist die Einwirkung bei weitem weniger direct. Man muss demnach, um über die Wirkung oder Wirkungslosigkeit einer Substanz auf die Pflanzen zu entscheiden, vorläufig die Art kennen, nach welcher dieselbe anzuwenden ist. Diese Anwendungsweise ergibt sich aber aus der Wirkung, welche der Stoff zu äussern bestimmt ist.

LXXII.

Ueber das Caffein und einige seiner Verbindungen.

Von

Eduard Nicholson.

(*Philosoph. Magaz. August, 115.*)

Das Caffein wurde zuerst von Liebig und Pfaff im Jahre 1832 *) untersucht. Spätere Analysen von Wöhler bestätigten das Resultat dieser Untersuchungen.

*) Liebig's Annalen 1832, 17.

Im Jahre 1838 veranlasste Liebig den Herrn Jobst*), das Thein zu analysiren, wodurch bewiesen wurde, dass es mit dem Caffein identisch sei, was auch die damit angestellten Analysen darthaten. Dasselbe gilt auch von den Versuchen Mulder's hinsichtlich **) des Theins und des von Martius analysirten Guarans, einer Substanz, deren Identität mit dem Caffein und Thein schon Berthelot und Dechastelus sehr richtig angegeben hatten. Später hat noch Stenhouse bei der Untersuchung des Paraguay-Thee's einige Analysen des Theins ausgeführt.

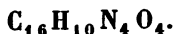
In folgender Tabelle habe ich alle diese Analysen zusammengestellt, das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 6, das des Wasserstoffs zu 1 angenommen; sie dient zur Vergleichung aller erhaltenen Resultate.

	Mittel der Analysen.					Guaranin.
	Caffein.		Thein.			
	Liebig u. Pfaff.	Wöhler.	Mulder.	Jobst.	Sten- house.	Martius.
Kohlenstoff	49,30	49,25	49,18	49,47	48,95	49,23
Wasserstoff	5,22	5,43	5,49	5,24	5,15	5,08
Stickstoff	28,86	„	28,53	28,90	„	28,83.

Der einfachste Ausdruck dieser Zusammensetzung ist folgender:



Stenhouse's Analysen aber der Platinverbindung beweisen, dass die Formel verdoppelt werden muss und dass das Atom des Theins und des Caffeins ist:



Die daraus berechneten Zahlen würden demnach folgende sein:

16 Aeq. Kohlenstoff	96	49,48
10 Aeq. Wasserstoff	10	5,15
4 Aeq. Stickstoff	56	28,86
4 Aeq. Sauerstoff	32	16,51
	<u>194</u>	<u>100,00.</u>

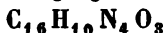
Nach so zahlreichen Untersuchungen konnte wohl die Zusammensetzung des Caffeins als festgestellt betrachtet werden. Bei einer neuen Untersuchung über den Caffee aber von Payen ***)

*) Liebig's Annalen XXV, 63.

**) *Bulletin des sciences phys.* 1838, 32.

***) *Compt. rend.* XXIII, 8.

giebt derselbe an, dass die von ihm erhaltenen Resultate beträchtlich von den seiner Vorgänger abwichen und die Formel in



abgeändert werden müsste; letztere enthält ein Aequivalent Sauerstoff weniger als die bisher angenommene Formel.

Die berechneten Zahlen der von Payen aufgestellten Formel sind:

16 Aeq. Kohlenstoff	96	51,43
10 Aeq. Wasserstoff	10	5,35
4 Aeq. Stickstoff	56	30,34
3 Aeq. Sauerstoff	24	12,88
	186	100,00.

Bei den von Payen erhaltenen Zahlen bemerken wir eine Differenz von 2 p. C. Kohlenstoff, welche Payen mehr erhalten hat als die oben erwähnten Chemiker.

Um diese Verschiedenheit aufzuklären, veranlasste mich Dr. Hofmann, unter seiner Leitung einige Versuche, theils mit einem ausgezeichnet schönen Caffein, das er der Güte des Hrn. Medicinalraths Merck in Darmstadt verdankte, theils mit einer von mir selbst dargestellten Probe auszuführen.

Caffein.

Um von der vollkommenen Reinheit dieser Substanz überzeugt zu sein, wurde sie dreimal mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gewaschen und getrocknet. So gereinigt, stellte sie sehr schöne lange, weisse Prismen dar, die, wenn sie an der Luft getrocknet waren, vollkommene Durchsichtigkeit zeigten; einer höheren Temperatur ausgesetzt, wurden sie undurchsichtig.

Die im Wasserbade getrockneten Krystalle verloren nicht an Gewicht, als man sie vier Stunden lang in einem Luftbade einer Temperatur von 130° C. aussetzte.

Die von mir dargestellte Probe war aus Casta-Rico-Caffee erhalten. Ich kochte die zerquetschten Bohnen mit Wasser aus, fällte die Abkochungen mit basisch-essigsauerm Bleioxyd und behandelte das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas. Nachdem das Blei vollständig ausgeschieden war, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, um die Essigsäure zu verjagen. Der Rückstand wurde in einer geringen Menge siedenden Wassers gelöst; aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten das Caffein

von dunkler Farbe und sehr unrein. Um es zu reinigen, wurde es gewaschen, dreimal mit Wasser und endlich mit Alkohol umkrystallisirt. Es war dann vollkommen weiss und gänzlich von demselben Aussehen wie die mir vom Dr. Hofmann übergebene Probe.

Analyse.

- I. 0,3827 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6948 Grm. Kohlensäure und 0,1800 Grm. Wasser;
- II. 0,417 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,7552 Grm. Kohlensäure und 0,1965 Grm. Wasser;
- III. 0,3934 Grm. Substanz, von mir dargestellt, gaben 0,7123 Grm. Kohlensäure und 0,1878 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	49,51	49,39	49,37
Wasserstoff	5,22	5,23	5,30,

was vollkommen mit Liebig's Formel stimmt, wie aus Folgendem zu ersehen ist:

		Berechnet.	Im Mittel.
16 Aeq. Kohlenstoff	96	49,48	49,42
10 Aeq. Wasserstoff	10	5,15	5,28
4 Aeq. Stickstoff	56	28,86	
4 Aeq. Sauerstoff	32	16,51	
	<hr/>	<hr/>	
	194	100,00.	

Caffein und Platinchlorid.

Stenhouse zeigte, dass, wenn man eine Lösung von Caffein in Chlorwasserstoffsäure mit Platinchlorid zusammenbringt, ein orangegelber Niederschlag entsteht. Bringt man beide Lösungen in der Wärme zusammen, so scheidet die Flüssigkeit die Verbindung in schönen, körnigen, krystallinischen Büscheln ab, die nach dem Waschen mit Alkohol vollkommen rein sind. Dieses Doppelsalz ist in Alkohol, Aether und Wasser nur wenig löslich. Dem Lichte ausgesetzt, verändert es sich nicht und verliert nicht an Gewicht, wenn es längere Zeit hindurch bei 100° C. erhitzt wird.

Die Analyse dieses zu verschiedenen Zeiten dargestellten und bei 100° getrockneten Salzes gab mir folgende Resultate:

- I. 0,5382 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4765 Grm. Kohlensäure und 0,1387 Grm. Wasser;
- II. 0,4881 Grm. Substanz gaben 0,1196 Grm. Platin;
- III. 0,4779 Grm. Substanz gaben 0,1172 Grm. Platin;
- IV. 0,6022 Grm. Substanz gaben 0,1482 Grm. Platin;
- V. 0,5781 Grm. Substanz gaben 0,1425 Grm. Platin;
- VI. 0,5246 Grm. Substanz gaben 0,1293 Grm. Platin;
- VII. 0,3847 Grm. der von mir dargestellten Substanz gaben 0,0945 Grm. Platin.

Zu 100 Theilen berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	23,80	"	"	"	"	"	"
Sauerstoff	2,86	"	"	"	"	"	"
Platin	"	24,51	24,52	24,60	24,64	24,64	24,56,

was vollständig auf die von Stenhouse aufgestellte Formel führt:



was noch leichter aus der Vergleichung mit den berechneten Zahlen ersichtlich ist:

		Berechnet.	Mittel meiner Versuche.	Mittel aus Stenhouse's Versuchen.
16 Aeq. Kohlenstoff	96,0	23,97	23,80	24,22
11 Aeq. Wasserstoff	11,0	2,74	2,86	2,89
4 Aeq. Stickstoff	56,0	13,98	"	"
4 Aeq. Sauerstoff	32,0	8,02	"	"
3 Aeq. Chlor	106,5	26,59	"	"
1 Aeq. Platin	98,9	24,70	24,58	24,49
1 Aeq. Caffein u. Platinchlorid	400,4	100,00.		

Die Analysen des Caffeins und seiner Platinverbindung stimmen so genau mit Liebig's Zahlen überein, dass kein Zweifel an der Genauigkeit derselben übrig bleibt.

Nimmt man, nach Payen's Vorschlage, in dem Caffein ein Aequivalent Sauerstoff weniger an, so müsste die Platinverbindung 24,46 p. C. Kohlenstoff und 25,12 p. C. Platin enthalten. Aber drei von Stenhouse und sechs von mir ausgeführte Bestimmungen gaben nicht mehr als 24,64 p. C., das heisst 0,6 p. C. weniger Platin.

Ich begnügte mich indess nicht mit diesen Beweisen und bemühte mich, andere Verbindungen zu suchen, durch welche

das Atomgewicht mit gleicher Genauigkeit bestimmt werden könnte.

Ich beschreibe im Folgenden einige neue Doppelsalze, die ich mit dem Caffein erhielt; ihre Analysen stimmen völlig mit der Formel des Caffeins überein.

Caffein und salpetersaures Silberoxyd.

Ich erhielt diese Verbindung durch Zusammenbringen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss mit einer wässerigen oder weingeistigen Lösung von Caffein.

Waren die Auflösungen concentrirt, so fallen weisse, hemisphärische Klümpchen daraus nieder, die fest an den Wänden des Gefässes anhaften. Durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol wurden sie vollkommen rein erhalten. Diese Verbindung ist undeutlich krystallinisch und von schöner weisser Farbe; wird sie getrocknet dem Lichte ausgesetzt, so verändert sie sich nicht, im feuchten Zustande aber nimmt sie einen purpurfarbigen Schein an.

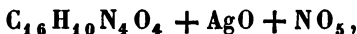
In heissem Wasser und Alkohol ist sie leicht, in kaltem nur wenig löslich; beim Sieden mit einer dieser Flüssigkeiten wird sie ohne Zersetzung gelöst. Im Wasserbade verliert sie nichts an Gewicht, bei einer höheren Temperatur aber wird sie zersetzt, es sublimirt Caffein, und metallisches Silber bleibt zurück.

Analyse.

- I. 0,4514 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4345 Grm. Kohlensäure und 0,1162 Grm. Wasser;
- II. 0,2500 Grm. Substanz gaben 0,0744 Grm. Silber;
- III. 0,2716 Grm. Substanz gaben 0,0810 Grm. Silber, oder auf 100 Theile berechnet:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	26,45	"	"
Wasserstoff	2,86	"	"
Silber	"	29,76	29,82

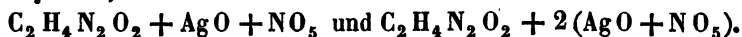
und daraus die Formel:



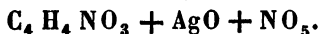
was aus folgender Berechnung ersichtlich sein wird:

		Berechnet.	Gefunden.
16 Aeq. Kohlenstoff	96	26,37	26,45
10 Aeq. Wasserstoff	10	2,74	2,86
5 Aeq. Stickstoff	70	19,23	"
10 Aeq. Sauerstoff	80	22,00	"
1 Aeq. Silber	108	29,66	29,79
	<hr/> 364	<hr/> 100,00.	

Diese Verbindung bietet einige Analogien mit den von Werther*) analysirten des Harnstoffes mit dem salpetersauren Silberoxyd dar, deren Formeln sind:



Es werden diese Verbindungen bei dem eigenthümlichen Verhalten des Harnstoffes und seiner geringen Beständigkeit beim Kochen mit Wasser in salpetersaures Ammoniak und cyansaures Silber zersetzt. Eine ähnliche Verbindung besteht zwischen dem salpetersauren Silberoxyd und dem Glycocol, die neuerdings von Harsford**) beschrieben wurde; ihre Formel ist:



Ferner eine von Heinrich Rose aus salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak, bei welcher 3 Aequivalente Gas von einem Aequivalent des Salzes absorbiert werden.

Quecksilberchlorid und Caffein.

Diese schöne Verbindung wird erhalten, wenn man eine wässrige oder weingeistige Lösung von Caffein mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid zusammenbringt; wurde letztere im Ueberschusse genommen, so wird die Flüssigkeit klar, besteht aber nach Verlauf einiger Secunden zu einer aus kleinen Krystallen bestehenden Masse, die man durch Umkrystallisiren in Alkohol und Wasser und durch Waschen auf einem Filter reinigt.

Die so gereinigte und aus Wasser krystallisirte Verbindung ist in ihrem äussern Anschein dem Caffein sehr ähnlich, nur sind die Krystalle nicht ganz so gross. Sie ist in Wasser, Alkohol, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Oxalsäure löslich und geht mit letzterer eine krystallinische Verbindung ein. In Aether ist sie fast unlöslich. In Bezug auf ihre Zusammensetzung unterscheidet sie sich von dem Platinsalz dadurch, dass bei dieser

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 262.

**) Ebendas. S. 36.

Substanz das Caffein direct mit dem Quecksilberchlorid verbunden ist und den ähnlichen von Dr. Hofmann untersuchten Verbindungen des Leukols und Anilins entspricht. Die Quecksilberverbindungen dieser Art können im Allgemeinen leicht zersetzt werden, die Verbindung des Caffeins mit dem Quecksilberchlorid ist so beständig, dass sie selbst längere Zeit hindurch mit Wasser gekocht werden kann, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Bei 100 Grad getrocknet, nimmt sie durchaus an Gewicht nicht ab.

Ich versuchte, die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Quecksilberbestimmung dieser Substanz in einer einzigen Verbrennung vorzunehmen, was mir vollkommen gelang. Das Verfahren dabei war folgendes: Die Substanz wurde mit chromsaurem Bleioxyd gemischt und in eine 26 Zoll lange Verbrennungsröhre gebracht; auf diese Mischung kamen 6 Zoll Kupferdrehspäne und ein Raum von 8 Zollen wurde vom Kupfer bis zum anderen Ende der Röhre leer gelassen. Zum Auffangen des Quecksilbers wurde die Röhre, ungefähr einen Zoll von den Kupferdrehspänen entfernt, so ausgezogen, dass ein Kölbchen von ungefähr einem Zoll Länge entstand. Nach beendigter Verbrennung wird die Röhre bei ihrer ausgezogenen Stelle mit einer Feile durchschnitten. Um das Wasser vom Quecksilber zu trennen, ist das Chlorcalciumrohr, das man nicht losmacht, mit einem Aspirator verbunden, um durch das Chlorcalciumrohr getrocknete Luft durch den Apparat zu saugen; das Kölbchen wird dabei auf einer Temperatur von 100° erhalten.

Ich erhielt bei meiner Analyse folgende Zahlen:

0,7833 Grm. Substanz gaben 0,5832 Kohlensäure, 0,1639 Grm. Wasser und 0,3365 Grm. Quecksilber; in 100 Theilen also, mit den durch Berechnung gefundenen Zahlen verglichen:

		Berechnet.	Gefunden.
16 Aeq. Kohlenstoff	96	20,68	20,30
10 Aeq. Wasserstoff	10	2,15	2,32
4 Aeq. Stickstoff	56	12,11	"
4 Aeq. Sauerstoff	32	6,89	"
2 Aeq. Chlor	70	15,08	"
2 Aeq. Quecksilber	200	43,09	42,91
	<u>464</u>	<u>100,00.</u>	

Caffein und Goldchlorid.

Diese Verbindung entsteht, wenn eine Auflösung von Goldchlorid im Ueberschusse zu einer Auflösung von Caffein in verdünnter Salzsäure gebracht wird. Werden die Auflösungen concentrirt angewendet, so geseht die Mischung unmittelbar zu einer citronengelben, glänzenden Masse; letztere wird mit kaltem Wasser gewaschen, mit Alkohol umkrystallisirt und endlich im Wasserbade getrocknet.

Die aus der weingeistigen Lösung ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus langen Nadeln von orangegelber Farbe und bitterem, metallischem Geschmack; sie sind in Wasser und Alkohol löslich. Beim Sieden mit Wasser werden sie schon nach sehr kurzer Zeit zersetzt, es fällt eine gelbe, flockige Substanz zu Boden, die in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure aber löslich ist.

Erhitzt man die wässrige Lösung bei einer Temperatur von 68° im Sandbade, so wird sie zersetzt und es scheidet sich metallisches Gold in glänzenden Blättchen ab.

Dem Lichte ausgesetzt, verändert sich diese Verbindung nicht und kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden.

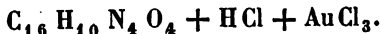
Analyse.

- I. 0,8530 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5525 Grm. Kohlensäure und 0,1622 Grm. Wasser;
 II. 0,3224 Grm. Substanz gaben 0,1197 Grm. metallisches Gold;
 III. 0,3019 Grm. Substanz gaben 0,1115 Grm. metallisches Gold.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,72	„	„
Wasserstoff	2,11	„	„
Gold	„	37,12	36,93,

entsprechend der Formel:



Im Folgenden kann man die gefundenen Zahlen mit den berechneten vergleichen:

	Berechnet.	Gefunden.
16 Aeq. Kohlenstoff	96,0	17,98
11 Aeq. Wasserstoff	11,0	2,06
4 Aeq. Stickstoff	56,0	10,50
4 Aeq. Sauerstoff	32,0	6,01
4 Aeq. Chlor	142,0	26,60
1 Aeq. Gold	196,6	36,85
	<u>533,6</u>	<u>100,00.</u>

Die von mir analysirten Verbindungen des Caffeins sind folgende:

Caffein	$C_{16} H_{10} N_4 O_4$
Platinverbindung	$C_{16} H_{10} N_4 O_4 + HCl + PtCl_2$
Silberverbindung	$C_{16} H_{10} N_4 O_4 + AgO + NO_3$
Quecksilberverbindung	$C_{16} H_{10} N_4 O_4 + 2 HgCl$
Goldverbindung	$C_{16} H_{10} N_4 O_4 + ClH + AuCl_3$

Ausser diesen giebt es noch einige andere Doppelverbindungen des Caffeins, die ich jedoch nicht analysirte.

Wenn man eine heisse weingeistige Lösung von Caffein mit einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber mischt, so erhält man beim Erkalten schöne Nadeln eines Doppelsalzes, das dem oben beschriebenen Quecksilbersalze entspricht. Eine Auflösung des Caffeins in Chlorwasserstoffsäure erzeugt mit Chlorpalladium einen schönen braunen Niederschlag; aus der filtrirten Lösung scheidet sich eine andere Verbindung in Form gelber Schuppen, die dem Jodblei nicht unähnlich sind, ab.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzinn, essigsäurem Bleioxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt das Caffein keinen Niederschlag. Mit Eisenchlorid gekocht, giebt es beim Erkalten einen braunrothen Niederschlag, der vollkommen löslich in Wasser und wahrscheinlich eine Verbindung des Caffeins mit dem Eisenchlorid ist.

LXXIII.

Ueber die Formel des Nicotins.

Von

Barral.

(*Comptes rendus XXIV, p. 818.*)

Schloesing*) hat kürzlich Versuche über das Nicotin mitgetheilt, aus denen er schliesst, dass man, um die Centesimalzusammensetzung dieses Alkaloids auszudrücken, die von Melssens gegebene Formel: $C_{20} H_{11} N_2$ und nicht die von mir im

*) Dies. Journal Bd. XL, S. 184.

Jahre 1842 gegebene: $C_{20}H_{16}N_2$ anwenden müsse. Die von mir aufgestellte Formel ist aber vor 5 Jahren nach den alten Atomgewichten berechnet, und beide Formeln sind, wenn man diess berücksichtigt, dieselben, denn mit Zugrundelegung der neuen Aequivalente ergeben sich aus meiner Analyse genau die von Melsens und Schloesing aufgestellten Zahlen.

Ich habe versucht, ob die Bestimmung der Dampfdichte des Nicotins einiges Licht darüber verbreiten könne, ob die jetzt angenommene Formel zu verdoppeln sei. Da bis jetzt, wenigstens, so viel ich weiss, nur die Dampfdichte des Ammoniaks unter allen flüchtigen Alkalien bestimmt war, so untersuchte ich zuerst die des Anilins. Ich fand die Zahl 3,210, die Rechnung giebt 3,202, wenn man annimmt, dass die Formel des Anilins $C_{12}H_7N$, annähernd der des Nicotins, 4 Volumen Dampf entspricht.

Diess mit der Dampfdichte des Ammoniaks übereinstimmende Resultat, dessen Aequivalent ebenfalls 4 Volumina enthält, lässt glauben, dass diess auch bei dem Nicotin der Fall sein möge.

Die Bestimmung der Dampfdichte dieses Alkaloïds bietet jedoch einige Schwierigkeit, indem dasselbe wegen seines hohen Siedepunctes eine gewisse Zersetzung erleidet. Zuerst überzeugte ich mich, dass diese Veränderung keine Oxydation ist, denn sie geht auch in einer Kohlensäure-Atmosphäre vor sich; überdiess tritt dabei weder Abscheidung eines Gases, noch einer Flüssigkeit ein. Ich schloss aus meinen Versuchen, dass sich wahrscheinlich eine feste, dem Nicotin isomerische Verbindung erzeuge, welche ich mir jedoch nicht in so grossen Mengen verschaffen konnte, um ihre Analyse unternehmen zu können.

Die Destillation des Nicotins ergab im Mittel 3 p. C. festen Rückstand, selbst nach mehreren Destillationen.

Diess Resultat zeigte, dass diess Verhalten des Nicotins kein Hinderniss bei der Bestimmung seiner Dampfdichte sein werde, wenn man nur das Gewicht des gebildeten festen Körpers abzieht.

Der erste Versuch ergab als rohe Zahl 5,815 und nach dem Abzug 5,630.

Der zweite Versuch gab 5,829 als rohe Zahl und nach dem Abzug 5,607.

Die Formel $C_{20} H_{14} N_2$ *) giebt nach der Rechnung 5,578 für die Dampfdichte bei einer Condensation auf 4 Volumina.

LXXIV.

Ueber eine Kürbisart, genannt *ami des pauvres*, verglichen mit dem gemeinen Kürbis, und über das Vorkommen des Orlean in vielen Vegetabilien.

Von

H. Braconnot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 357.*)

(Im Auszuge mitgetheilt.)

Diese Kürbisart ist von länglicher Form und stammt von der Insel Corfu. Man rühmte von ihr, dass sie eine Nahrungssubstanz sei, die zu Zeiten der Hungersnoth ausserordentliche Hülfe zu leisten verspreche, und gab ihr deshalb den Namen: *der Armen Freund* oder *der Armen Brod* (*ami ou pain des pauvres*).

Von mehreren Seiten wurde ich ersucht, diese Frucht vergleichungsweise mit dem gemeinen Kürbis zu untersuchen, und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit:

100 Grammen dieser von der Fruchthülle befreiten Kürbisart liessen beim Eintrocknen bei gelinder Wärme nur einen Rückstand von 4,6, während von einer gleichen Menge gewöhnlichen Kürbis 6,52 Rückstand blieben. Diese 6,52 Rückstand liessen beim Verbrennen im Platintiegel eine schwer einzuäschernde Kohle, die sich aber, nachdem sie mit Wasser gewaschen worden war, in eine weisse Asche von 0,12 Gewicht verwandelte. Sie bestand aus phosphorsaurem Kalk.

Das Waschwasser der Kohle gab beim Abdampfen und Glühen des Rückstandes eine alkalische Masse von 0,42 Gewicht. In Salpetersäure wurde sie unter Aufbrausen gelöst.

*) C = 75, H = 12,5, N = 175. Das Aequivalent des Nicotins also = 2025.

Die Flüssigkeit wurde durch Silberlösung und Chlorbaryum nur schwach getrübt, mit Kalkwasser entstand ein flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Kalk; die 0,54 Asche bestanden aus 0,12 phosphorsaurem Kalk und 0,42 kohlen-saurem Kali, das noch etwas phosphorsaures Kali und Spuren von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali zurückhielt. — Die Asche der Varietät gab mir ein ähnliches Resultat.

Fleisch des gemeinen Kürbis lieferte beim Auspressen einen fast farblosen Saft, der eine schön orangerothe, fein zertheilte Substanz suspendirt enthielt; letztere Substanz wurde mittelst eines Musselin-filters von der Flüssigkeit getrennt, ausgepresst und getrocknet.

Der abfiltrirte Saft war von süßlichem, ein wenig scharfem Geschmacke und röthete kaum Lakmuspapier. Beim Abdampfen schied sich eine coagulirte, flockige Substanz ab, die aus Albumin bestand. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Chlorcalcium gefällt und enthielt ein wenig phosphorsaures Kali mit einer nicht unbedeutenden Menge eines andern Salzes, bestehend aus Kali und einer organischen Säure. Um letztere zu isoliren, fällte ich mit essigsaurem Bleioxyd, das einen reichlichen weissen Niederschlag bewirkte; letzterer wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; dabei erhielt ich eine braune Säure, die, vor dem Löthrohre verbrannt, eine geringe Menge glasiger Phosphorsäure hinterliess und mir grösstentheils aus Aepfelsäure zu bestehen schien.

Um letztere in reinem Zustande zu erhalten, theilte ich die unreine Säure in zwei gleiche Theile, sättigte den einen mit Ammoniak, mischte beide, konnte aber bei freiwilliger Verdunstung keine Spur von Krystallen von zweifach-äpfelsaurem Ammoniak erhalten. Dieselbe braune Säure, mit Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Kalk erhitzt, gab eine säuerliche Lösung eines Kalksalzes. Beim Abdampfen setzte sie ein erdiges Salz ab, das kein krystallinisches Gefüge zeigte. Beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure erzeugte sich eine unkrystallisirbare Säure, die immer noch mit der braunen Substanz verbunden war.

Der vom Bleiniederschlag abfiltrirte Kürbissaft wurde durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit und die filtrirte Flüssigkeit liess beim Abdampfen ein braunes Extract. Beim Behandeln mit Alkohol löste sich ein Theil auf, der etwas essig-saures Kali enthielt; um dieses Salz abzuschneiden, wurde eine weingeistige Lösung von Weinsäure zugesetzt, die einen Nieder-

schlag von zweifach-weinsaurem Kali erzeugte. Die filtrirte Flüssigkeit, im Wasserbade verdampft, roch gegen das Ende nach Essigsäure und liess eine braune Substanz von süßem Geschmack zurück, welche Feuchtigkeit anzog und deren Auflösung durch Gallustinetur gefällt wurde. Bei der trocknen Destillation lieferte diese Substanz ammoniakalische Producte und hinterliess eine kaum alkalische Kohle. Das weingeistige Extract bestand demnach aus einer stickstoffhaltigen Substanz mit einer geringen Quantität nicht krystallisirbaren Zuckers.

Der nicht in Alkohol lösliche Theil des Extractes bestand zum grössten Theil aus extractähnlichem Schleim, der noch stickstoffhaltige Substanz enthielt, welche durch Tannin gefällt wurde. Es gelang mir nicht, sie von dem Kürbisextract vollständig zu trennen, welches letztere auch eine kleine Menge eines nicht bestimmten Ammoniaksalzes enthält.

Die orangerothe, vom Kürbissaft getrennte Substanz erschien nach dem Austrocknen fettartig, liess sich zwischen den Fingern wie Wachs kneten und glich dem Orlean. Ihr gewürzhafter, nicht unangenehmer Geruch war der des Kürbis. Sie löste sich theilweise in Oliven- und Terpentinöl und ertheilte ihnen eine gelbe Farbe. Durch Alkohol und Aether wurde sie gelöst und hinterliess nur einen eiweissartigen Rückstand. Die weingeistige Lösung gab beim Abdampfen ein halbflüssiges Fett, das durch eine geringe Menge einer färbenden Substanz, die mir Orlean zu sein schien, gefärbt war. Mit concentrirter Schwefelsäure wird das Fett erst indigblau, dann grün, nachher grau, mit Salpetersäure augenblicklich rothgelb, blau, dann grün und zuletzt bräunlich. Beim Aussetzen an das Sonnenlicht und beim Behandeln mit Chlor verschwindet die röthliche Farbe des Fettes.

Annäherungsweise ist die Zusammensetzung des Fleisches des gemeinen Kürbis und der neuen Varietät die folgende:

	Gewöhnl. Kürbis.	Die neue Varietät.
Wasser	93,48	95,40
phosphorsaurer Kalk	0,12	0,09
phosphorsaures Kali	0,06	0,04
Holzfaser	1,32	0,93
äpfelsaures Kali	0,57	0,43
Albumin	0,39	0,26
orangeroth gefärbtes Fett	0,06	0,04
thierische Substanz mit Schleimzucker	1,10	0,77
schleimiger, in Alkohol unlösl. Extractivstoff	2,90	2,04
Ammoniaksalze, Chlorkal. u. schwefels. Kali	Spuren	
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

In Betracht der so bedeutenden Menge Wasser, die der gemeine Kürbis und hauptsächlich die Varietät desselben enthält, ist es wohl erwiesen, dass letztere besonders in keiner Weise den Namen: *der Armen Freund* verdient, welchen ihr der Enthusiasmus so bereitwillig verlieh.

Bedarf man neuer Nahrungsmittel, so ist es gewiss, dass sich unter den Wurzeln und Früchten vieler Pflanzen bessere finden werden, als in dem Kürbis, der ausserdem noch den grossen Nachtheil hat, bei seiner Cultur viel Platz wegzunehmen und in trocknen Zeiten häufiges Giessen zu verlangen.

Ueber das Vorkommen des Orlean in den Pflanzen.

Bis jetzt hat man den Orlean nur in den Samen eines Strauches, der *Bixa orellana*, gefunden; ich habe aber Gründe, zu glauben, dass eine ähnliche Substanz häufig im Pflanzenreiche verbreitet sei.

Zuerst suchte ich sie in den Spargelbeeren; um sie zu erhalten, braucht man nur die Beeren mit Wasser zu reiben und sie in Leinwand auszupressen. Die abgelaufene Flüssigkeit ist trübe und setzt nur äusserst langsam einen fein zertheilten, zinnrothen Bodensatz ab, der lange Zeit erfordert, um auf einem Filter abzutropfen. Dieser Bodensatz erscheint unter dem Mikroskope aus einer unzähligen Menge kleiner, durchsichtiger Kügelchen gebildet, die aus einer Hülle, welche die orangerothe Fettsubstanz einschliesst und die ich mit dem Orlean vergleiche, zu bestehen scheinen. Wird dieser zinnrothe Niederschlag nach und nach zwischen ungeleimtem Papier gepresst und an der Luft getrocknet, so erscheint er von salbenartigem Ansehen, lässt sich zwischen den Fingern kneten, löst sich zum Theil in fetten und flüchtigen Oelen und färbt sie schön orangeroth. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, nimmt er sogleich eine indigblaue Färbung an.

Derselbe rothe Niederschlag mit Alkohol oder Aether behandelt, löst sich darin zum Theil auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen ein orangerotes Fett von Talgconsistenz. Dieses Fett löst sich in Wasser, das durch Kali schwach alkalisch gemacht wurde. Alaun bewirkt einen orangerothten, schwefelsaures Kupferoxyd einen braungelben und schwefelsaures Eisenoxydul einen schmutzig orangerothten Niederschlag. Baumwollenes Zeug mit

einer leicht alkalisch gemachten Auflösung dieses Fettes erwärmt, nimmt eine blässere Nüance an als mit dem Orlean des Handels; Stoffe aber, die in eine weingeistige Auflösung dieser Substanz getaucht werden, färben sich sehr intensiv orangeroth.

Man muss gestehen, dass der Orlean bis jetzt nur wenig von den Chemikern untersucht wurde; nach Chevreul enthält diese Färbesubstanz einen gelben und einen rothen Stoff. In jedem Falle scheinen die Verhältnisse zwischen diesen beiden Stoffen je nach der Natur der Pflanzen sehr verschieden zu sein. So enthält das weiche Fett des Kürbis nur wenig rothen Stoff und scheint nur durch den gelben gefärbt zu sein. Ihre Trennung von der Fettsubstanz, die sie immer zu begleiten scheint, wird ohne Zweifel grosse Schwierigkeiten darbieten, da die färbenden Stoffe selbst ihrer Natur nach den Fetten oder Harzen angehören.

Uebrigens bin ich überzeugt, dass dem Orlean sehr ähnliche färbende Stoffe in denjenigen Theilen der Pflanzen vorkommen, deren orangerothe Farbe durch Säuren und Alkalien nicht wesentlich verändert wird; ich fand dieselbe Substanz in allen rothen Früchten, die der Zufall in meine Hände brachte, wie im Kürbis, den Spargelbeeren, dem Bittersüss, der Kresse und in den rothen Möhren.

Literatur.

Die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande, mit besonderer Berücksichtigung ihres technischen und analytischen Theiles. Dargestellt von A. Schrötter, Prof. d. spec. techn. Chemie am k. k. polyt. Institute zu Wien etc. 2 Theile, mit vielen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. 2. — 5. Heft (Schluss des ersten Bandes). Wien 1847, bei Carl Gerold.

Commentar zur Preuss. Pharmacopoe nebst Uebersetzung des Textes. Von O. F. Mohr. Zweite Lieferung. Braunschweig 1847, bei Vieweg u. Sohn.

Lehrbuch der Chemie. Von J. J. Berzelius. Fünfte umgearbeitete Originalauflage. V. Band: 1. Lieferung. Dresden u. Leipzig 1847, Arnoldische Buchhandlung.

Atomgewichts-Tabellen. Besonderer Abdruck aus Berzelius's Lehrbuch der Chemie. 1845.
