

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

HERAUSGEGEBEN

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 1849.**

**ZWEITER BAND.**

---

**LEIPZIG 1849.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

**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.

SIEBEN UND VIERZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

**BARTH, C. BISCHOF, BREITHAUPT, HERMANN, A. MÜLLER,  
SCHULZE.**

---

**LEIPZIG 1849.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

BIBLIOTHEQUE  
DE L'UNIVERSITE  
DE GAND.

# Inhalt

des sieben und vierzigsten Bandes  
des Journals für praktische Chemie.

## Erstes und Zweites Heft.

	Seite
I. Untersuchungen einiger nordamerikanischen Mineralien. Von R. Hermann . . . . .	1
II. Neue Methode der Chrombestimmung. Von Dr. H. Schwarz in Breslau . . . . .	15
III. Ueber die Polythionsäuren. Von Friedrich Kessler . . . . .	29
IV. Ueber einige dithionische Salze. Von Fr. Kessler . . . . .	52
V. Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme. Von Laurent und Gerhardt . . . . .	60
VI. Ueber die Silbersalze des Succinimids. Von Laurent und Gerhardt . . . . .	71
VII. Ueber das Atomgewicht des Kupfers und einige Verbindungen dieses Metalls. Von J. Persoz . . . . .	75
VIII. Ueber das Aequivalent des Fluors. Von P. Louyet . . . . .	104
IX. Ueber die spezifische Wärme des Kaliums. Von V. Regnault . . . . .	121
X. Darstellung der gasförmigen Jod- und Bromwasserstoffsäure. Von Ch. Mène . . . . .	126
XI. Ueber eine neue Basis im Opium . . . . .	127
XII. Ein Mittel zur Entsäuerung alter abgelagerter Rheinweine. . . . .	128

## Drittes Heft.

XIII. Ueber eine eigenthümliche blutige Milch einer Kuh. Von R. F. Marchand . . . . .	129
XIV. Ueber die quantitative Bestimmung des Milchzuckers. Von Poggiale . . . . .	134
XV. Ueber die von den Pferden ausgeathmete Kohlensäure-Menge. Von J. L. Lassaigne . . . . .	136
XVI. Ueber die im gesunden und kranken Zustande ausgeathmete Kohlensäure-Menge, Von P. Hervier und Saint-Sager. . . . .	138



	Seite
XVII. Ueber die untersalpetersauren Verbindungen der Benzoylreihe und über die Derivate derselben. Von G. Chancel . . . . .	140
XVIII. Ueber das Chinon und über verschiedene Derivate des Indigs. Von A. Laurent . . . . .	153
XIX. Ueber die Menge des Wassers, und der Holzfaser in dem Getreide und in den hauptsächlichsten Producten desselben. Von E. Millon . . . . .	167
XX. Ueber die Einwirkung der Kälte auf den Wein und über das Gefrieren desselben. Von Alfred de Vergnette-Lamotte . . . . .	176
XXI. Bemerkungen über das Gefrieren des Weins und eines Gemenges von Alkohol und Wasser. Von Boussingault . . . . .	181
XXII. Ueber die Zusammensetzung des Styracins . . . . .	184
XXIII. Ueber die Darstellung der wasserfreien Salpetersäure. Von H. Deville . . . . .	185
XXIV. Ueber den Siedepunct der flüssigen Kohlensäure und des flüssigen Stickstoffoxyduls. Von Regnault . . . . .	188
XXV. Ueber das Messen der Temperatur . . . . .	191

### Viertes Heft.

XXVI. Analytische Untersuchungen über den Natrongehalt in Holzaschen je nach ihrem geognostischen Standpunct und ihrer Vegetationsstufe. Von Dr. Carl Bischof . . . . .	193
XXVII. Beweise gegen eine Vertretung des Kalis durch Natron, und Gründe für eine bevorzugte Aufnahme des Kalis durch die Pflanzen. Von Dr. Carl Bischof . . . . .	208
XXVIII. Ueber einige Verbindungen der Borsäure mit Bleioxyd. Von Thornton J. Herapath . . . . .	225
XXIX. Vorkommen des Jods und Broms in Württemberg. Von Prof. Sigwart in Tübingen . . . . .	231
XXX. Ueber eine neue Anwendung des Platins in der Porcellanmalerei. Von Salvétat . . . . .	232
XXXI. Ueber den Baierit (Baierine) von Limoges. Von A. Damour . . . . .	235
XXXII. Bemerkungen über Lepolith, Lindsayit und Hyposklerit. Von August Breithaupt . . . . .	236
XXXIII. Ueber die Zusammensetzung der Shea-Butter und über den chinesischen vegetabilischen Talg. Von Dr. R. D. Thomson und E. T. Wood . . . . .	237

### Fünftes und Sechstes Heft.

XXXIV. Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile. Von Franz Schulze . . . . .	274
---	-----

	Seite
XXXV. Analyse der Aschenbestandtheile des Oelbaumes ( <i>Olea europaea</i> ). Von Alexander Müller . . . . .	335
XXXVI. Ueber eine Reihe organischer Alkalle, welche dem Ammoniak homolog sind. Von A. Wurtz . . . . .	345
XXXVII. Quantitative Bestimmung des Zuckers in der Milch. Von Poggiale . . . . .	349
XXXVIII. Ueber ein Reagens auf die Proteinverbindungen. Von E. Millon . . . . .	350

## Siebentes Heft.

XXXIX. Untersuchung über die Zusammensetzung des Wassers des todtten Meeres. Von R. F. Marchand . . . . .	353
XL. Ueber die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Vogesengesteine. Von A. Delesse . . . . .	375
XLI. Analyse des Glaukoliths. Von Giwartowski . . . . .	380
XLII. Aschenanalysen einiger essbaren Vegetabilien. Von Dr. Thornton John Herapath . . . . .	381
XLIII. Ueber die Darstellung des reinen Kobaltoxyds und des Kobaltaluminates. Von P. Louyet . . . . .	402
XLIV. Analyse eines jodhaltigen Mineralwassers von Krankheit bei Tölz in Oberbayern. Von Adolph Barth . . . . .	404
XLV. Physiologisch-chemische Notizen . . . . .	410
XLVI. Ueber die borsauren Salze und das Atomgewicht des Chlors. Von August Laurent . . . . .	412
Literatur . . . . .	416

## Achstes Heft.

XLVII. Ueber den Salicyläther. Von August Cahours . . . . .	471
XLVIII. Ueber die Einwirkung des Baryts auf den Salicyläther. Von G. Baly . . . . .	419
XLIX. Ueber das Anisol und die davon abgeleiteten Verbindungen. Von August Cahours . . . . .	423
L. Ueber ein weisses Blut. Von Chatin und Sandras . . . . .	427
LI. Ueber die Farbstoffe der <i>Morinda citrifolia</i> . Von Thomas Anderson. . . . .	431
LII. Untersuchung der Kalksteine Württembergs auf Alkalien und Phosphorsäure. Von Theodor Schramm . . . . .	440
LIII. Ueber den Gehalt einiger Kalksteine an Alkalien und Phosphorsäure. Von Prof. H. Fehling . . . . .	446
LIV. Ueber eine neue Mannasorte aus Neu-Süd-Wales. Von Thomas Anderson . . . . .	449

	Seite
<b>LV.</b> Ueber die optischen Eigenschaften der Camphersäure. Von Bouchardat . . . . .	455
<b>LVI.</b> Ueber die Respiration während der Cholera. Von Doyère.	458
<b>LVII.</b> Mineralogische Notizen.	
1. Der Feldspath des Pegmatits der Vogesen . . . . .	460
2. Analyse eines schwarzen Brasilianischen Diamanten.	—
3. Epidot von Bourg d'Oisans . . . . .	461
4. Triphyllin von Bodenmais . . . . .	462
5. Buntbleierz von Kramsberg . . . . .	—
6. Buntbleierz von Ems . . . . .	463
7. Palagonit vom Hof Beselich bei Limburg . . . . .	—
<b>LVIII.</b> Ueber die Darstellung des Stickstoffs. Von B. Coren- winder . . . . .	464
<b>LIX.</b> Ueber das Stickstoffoxydul und den Alkohol. Von C. Despretz . . . . .	466
<b>LX.</b> Ueber ein neues Mittel, Jod und Brom nachzuweisen. Von A. Reynoso . . . . .	467
<b>LXI.</b> Ueber die specifische Wärme und die latente Schmelz- wärme des Broms; und über die specifische Wärme des festen Quecksilbers. Von V. Regnault . . . . .	468
<b>LXII.</b> Ueber einige explosive Substanzen . . . . .	477
<b>LXIII.</b> Preisaufgabe . . . . .	479
Literatur . . . . .	—
Verbesserungen und Zusätze zu Band 46 . . . . .	480

# I.

## Untersuchungen einiger nordamerikanischen Mineralien.

Von

**R. Hermann.**

### 1) Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Gibbsits.

Ich habe in diesem Journale Bd. XL, S. 32 angegeben, dass eine Probe von Gibbsit, die ich von Herrn Marcoë in Philadelphia erhalten hatte, nach der Formel:  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 8\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  zusammengesetzt war. Da mir damals nur dieses Exemplar von Gibbsit zur Verfügung stand, so musste ich es unentschieden lassen, ob dieses Mineral stes nach obiger Formel zusammengesetzt sei, oder ob auch Gibbsit vorkomme, der die von Torrey und Thomson angegebene Zusammensetzung besitze.

Seitdem habe ich von verschiedenen Seiten Gibbsit erhalten, und bin jetzt im Stande die Resultate der Analysen von 4 verschiedenen Proben mittheilen zu können. Hiernach ist die Mischung des Gibbsits in Betreff seines Gehaltes an Phosphorsäure und Thonerde grossen Schwankungen unterworfen. In den untersuchten Proben schwankte der Gehalt an Phosphorsäure zwischen 11,90 und 37,62 p. C. und der der Thonerde zwischen 26,66 und 53,92 p. C. Dagegen war der Wassergehalt ziemlich constant und variirte nur zwischen 34,18 und 35,72 p. C. Demnach ist der Gibbsit entweder  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 8\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , oder ein Gemenge dieser Verbindung mit verschiedenen Mengen von  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}_3$ .

Gibbsit, der frei von Phosphorsäure wäre, habe ich nicht auffinden können; dieser Bestandtheil ist daher von Torrey und Thomson übersehen worden. An der äusseren Beschaffen-

heit lässt sich übrigens der mehr oder weniger grosse Gehalt des Gibbsits an Phosphorsäure nicht mit Sicherheit erkennen. Doch waren die blättrigen Varietäten gewöhnlich die reichsten an Phosphorsäure.

Auch das spec. Gew. bietet kein sicheres Mittel dar, diesen Unterschied zu erkennen. Zwar ist das spec. Gew. der Proben von Gibbsit, welche die meiste Phosphorsäure enthalten, merklich geringer als das des Hydrargillits; nämlich: 2,20 statt 2,38. Aber dieser Unterschied ist doch zu unbedeutend und dabei zu sehr von dem Aggregat-Zustande des Minerals abhängig, um zuverlässig zu sein.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die von Fresenius und v. Kobell empfohlene Methode der Prüfung der phosphorsauren Thonerde auf Phosphorsäure vermittelst Weinsteinsäure und schwefelsaurer Magnesia versucht, aber dabei ganz unerwartete Resultate bekommen.

Jene Methode besteht nämlich darin, zu der Lösung der phosphorsauren Thonerde in Säuren so viel Weinsteinsäure zu setzen, dass dadurch die Fällung der phosphorsauren Thonerde durch Ammoniak verhindert wird, worauf man zu der Ammoniak in Ueberschuss enthaltenden Flüssigkeit schwefelsaure Magnesia setzt, wobei phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederfallen soll. Ich bekam dabei entweder gar keinen Niederschlag, oder nach Schwächung der Wirkung der Weinsteinsäure durch Verdünnen der Flüssigkeit, Uebersättigen mit Salpetersäure und Zusatz von überschüssigem Ammoniak, einen Niederschlag, der aus phosphorsaurer Thonerde bestand. Unter diesen Umständen wird also der phosphorsauren Thonerde die Phosphorsäure durch Magnesia gar nicht entzogen. Da es aber sehr auffallend ist, dass ich bei dieser Probe so ganz verschiedene Resultate erhielt, als sonst so zuverlässige Beobachter, wie v. Kobell und Fresenius, so ist es wahrscheinlich, dass das Gelingen oder Misslingen dieser Probe von noch nicht klar erkannten Umständen abhängt.

Ich habe daher zu nachstehenden Analysen wieder die bereits früher von mir angewandte Methode der Analyse der phosphorsauren Thonerde benutzt.

Die Proben wurden nämlich geglüht und dadurch ihr Wassergehalt bestimmt. Die wasserfreie Verbindung wurde gewogen,

hierauf mit Natronhydrat zusammenschmelzen und in Wasser gelöst. Dabei entstand, bei reinen Proben, eine ganz klare Lösung; bei weniger reinen blieb etwas Eisenoxyd oder Muttergestein ungelöst, deren Gewicht von dem Gewichte des angewandten Minerals abgezogen wurde. Die klare Lösung wurde mit Salpetersäure übersäuert, und die dabei frei werdende Kohlensäure sorgfältig entfernt. Hierauf wurde zu der sauren Flüssigkeit zuerst salzsaurer Kalk und hierauf nach und nach Aetzammoniak im Ueberschuss gesetzt. Unter diesen Umständen bemächtigt sich der Kalk vollständig der Phosphorsäure und bildet damit  $\text{Ca}_3\text{P}$  der zuerst durch das Ammoniak niedergeschlagen wird, worauf bei fortgesetztem Zusatz von Ammoniak auch die Thonerde im Zustande von Hydrat vollständig niederfällt. Man bekommt also einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Glühen, aus einem Gemenge von drittel-phosphorsaurem Kalk und Thonerde besteht. Sein Gewicht wird grösser sein, als das Gewicht der ursprünglich gelösten, phosphorsauren Thonerde, und zwar genau um so viel, als die Menge des Kalkes beträgt, mit der sich die Phosphorsäure der phosphorsauren Thonerde zu drittel-phosphorsaurem Kalk verband. Jener Gewichts-Ueberschuss ist also das Aequivalent des Kalks für die Phosphorsäure der untersuchten phosphorsauren Thonerde. Will man die Phosphorsäure näher untersuchen, und aus jenem Niederschlage abscheiden, so schmelze man ihn mit Natronhydrat und behandle die geschmolzene Masse mit Wasser. Dabei wird die Thonerde gelöst, der phosphorsaure Kalk aber bleibt nur wenig zersetzt, ungelöst. Man digerire ihn mit Schwefelsäure, wasche den Gyps mit Weingeist aus, verdampfe die Lösung zur Trockne und verjage die überschüssige Schwefelsäure durch hinreichend starkes Erhitzen des sauren Rückstandes. Hierbei bleibt die Phosphorsäure zurück.

Der Gibbsit findet sich bekanntlich zu Richmond in Massachusetts in Nordamerika zusammen mit Brauneisenstein.

Er erscheint in tropfsteinartigen Bildungen, theils als blättriger Ueberzug auf Brauneisenstein, theils in derben, knolligen, Zapfen und nierenförmigen Massen. Das Gefüge des Gibbsits ist theils derb, theils schwammig und porös; theils geschichtet und blättrig.

Die Oberfläche der Massen ist zuweilen glatt und glänzend; meistentheils uneben und warzig; mitunter auch matt ins Erdige.

Der Querbruch ist bei den derben Massen meistentheils dicht, oft auch erdig; bei den geschichteten dagegen blättrig.

Farbe schmutzig weiss, ins Gelbliche und Graue.

Leicht zerreiblich. Härte des Kalkspaths. Spec. Gew. 2,20 — 2,44.

Beim Erhitzen im Kolben, giebt der Gibbsit viel Wasser, das keine Flusssäure enthält. Dabei schwindet das Mineral stark.

In der Zange erhitzt, leuchtet der Gibbsit stark, ohne zu schmelzen.

Mit Kobaltsolution geglüht wird der Gibbsit schön blau.

Mit Boraxsäure und Eisen zusammengesmolzen, giebt der Gibbsit Phosphoreisen.

Von kochender Salzsäure wird der Gibbsit nicht gelöst.

Zu den Analysen, die nach oben angegebener Methode ausgeführt wurden, habe ich Proben ausgewählt die sich besonders durch Verschiedenheiten der Struktur und des spec. Gew. auszeichneten. No. 1, a und b, waren zwei verschiedene Proben von Gibbsit, die blättrige Ueberzüge auf Brauneisenstein bildeten. Spec. Gew. 2,21. No. 2 bildete eine stalaktitische Masse mit dichtem Bruch. Spec. Gew. 2,44. No. 3 war eine poröse Masse mit erdigem Bruche. Spec. Gew. 2,20.

Diese Proben gaben nach Abzug der Unreinigkeiten:

	No. 1.		No 2.	No. 3.
	a.	b.		
Thonerde	26,66	38,29	50,20	53,92
Phosphorsäure	37,62	26,30	15,30	11,90
Wasser	35,72	35,41	34,50	34,18
	100,00	100,00	100,00	100,00.

## 2) Ueber die Zusammensetzung der nordamerikanischen Manganoxydul-Hydrate.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Mineralien wurden besonders von Thomson untersucht. Aber leider geben Thomsons Analysen kein klares Bild von der Natur dieser Verbindungen, indem sie oft in Widerspruch stehen mit der Form und der sonstigen, äusseren Beschaffenheit der untersuchten Mineralien.

Der Grund davon ist offenbar häufig der, dass Thomson Pseudomorphosen unter Händen hatte. Später hat man auch Thomsons Analysen mitunter auf ganz verschiedene Mineralien übertragen. Es ist dadurch eine grosse Verwirrung entstanden. Das Sicherste schien mir zu sein, die nordamerikanischen Manganoxydul-Silicate einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen.

Der Form und stöchiometrischen Konstitution nach, können diese Mineralien eingetheilt werden, in:

- a) Mangan-Augit =  $R\bar{S}\bar{i}$
- b) Mangan-Amphibol =  $R_9\bar{S}\bar{i}_9$
- c) Mangan-Peridot =  $R_2\bar{S}\bar{i}$ .

a) Mangan-Augit.

(Syn. Rhodonit, Fowlerit, Ferrosilicate of Manganese Th. Bisilicate of Manganese Th.)

Der Charakter dieser Species ist: Augit-Structur mit Spaltbarkeit nach einem vertikalen Prisma von  $87^\circ 6'$ , und einer Zusammensetzung, die im Wesentlichen der Formel:  $Mn\bar{S}\bar{i}$  entspricht.

Ich habe den Rhodonit von Sterling in New-Jersey untersucht.

Dieses Mineral bildet krystallinische Massen, die verwachsen sind mit Franklinit und Braunspath.

Bruch ausgezeichnet späthig. Spaltbar nach einem vertikalen Prisma von  $87^\circ$  und nach einer Basis, die zur Axe unter  $74^\circ$  geneigt ist.

Die Spaltungsflächen des Prismas sind stark glänzend, von in den Perlmutterglanz geneigtem Glasglanz.

An den Kanten durchscheinend.

Farbe verschieden; meistens rosenroth, auch pfirsichblüthroth und braun. Bei stärkerem Eisengehalt nimmt das Mineral stellenweis eine grünliche Farbe an.

Giebt ein röthlichweisses Pulver, das beim Glühen an der Luft braun wird.

Härte 5,5. Spec. Gew. 3,63.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral nur Spuren von Wasser. In der Zange erhitzt, schmilzt es unter Blasenwerfen zur schwarzen Schlacke.



In Borax lösen sich ganze Stückchen, ohne die geringste Gasentwicklung, ganz ruhig auf. Das Mineral enthält daher im reinen Zustande keine Spur von Kohlensäure. Die Probe ist nach dem Schmelzen in der inneren Flamme grünlich. Beim Schmelzen in der äusseren Flamme wird sie dunkel amethystfarben, fast schwarz.

Auf Kohle mit Soda schmilzt das Mineral leicht zur schwarzen Kugel, und giebt dabei Spuren von Zinkrauch.

Von Säuren wird das Mineral nur wenig angegriffen.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	Proportion.
Glühverlust	1,00		
Kieselsäure	46,48	24,13	1,96
Eisenoxydul	7,23	1,60	
Manganoxydul	31,52	7,06	
Zinkoxyd	5,85	1,15	12,31
Kalk	4,50	1,28	1
Magnesia	3,09	1,22	
	<u>99,67.</u>		

Die Zusammensetzung des späthigen Rhodonits von Sterling entspricht demnach der Formel  $RSi$ . Es ist ein Mangan-Augit, in dem ein Theil des Manganoxyduls, durch Eisenoxydul, Zinkoxyd, Kalk und Magnesia vertreten wird.

In naher Beziehung zu dem späthigen Rhodonit von Sterling steht der Fowlerit desselben Fundorts. Es ist diess ein Mineral von der Form und mit der Spaltbarkeit des Augits, welches ebenfalls hauptsächlich aus Kieselsäure, Manganoxydul und Eisenoxydul zusammengesetzt ist.

Das *Ferrosilicate of Manganese* oder der Fowlerit besteht nach Thomson aus:

Kieselsäure	29,480
Manganoxydul	50,584
Eisenoxyd	13,220
Wasser	3,170
Verlust, wahrscheinlich Sauerstoff und Kohlensäure	3,506
	<u>100,000.</u>

Eine Probe von Fowlerit, die ich besitze, besteht im Innern der Masse aus ganz frischem, rosenrothem, späthigem Rhodonit, von oben angegebener Beschaffenheit und Zusammensetzung. Aeusserlich dagegen ist die Masse dunkelbraun ins Schwarze, und offenbar verändert. Ein Theil des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls hat sich höher oxydirt, und dabei auch Wasser

aufgenommen. Die Erden dagegen haben sich theilweise zu Carbonaten umgebildet. Hierbei blieb die ursprüngliche Form und Spaltbarkeit des Rhodonits ganz unverändert. Ich vermute, dass Thomson einen solchen zersetzten Fowlerit untersucht hat. Aus Thomson's Analyse würde dann folgen, dass der Process der Verwitterung des Rhodonits, nicht allein in einer Oxydation und Wässerung der metallischen Basen bestehe, sondern auch in einer Verminderung des ursprünglichen Kieselsäure-Gehaltes dieses Minerals. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die Kieselsäure im Momente der Ausscheidung aus manchen Mineralien, einen hohen Grad von Löslichkeit in Wasser besitzen müsse. Nur so würden sich die sonst so räthselhaften Metamorphosen vieler Gesteine, bei denen sich der ursprüngliche Kieselerdegehalt vermindert und die Bildung von Lösungen von Kieselerde in fast reinem Wasser erklären lassen, aus denen sich bei der Verdunstung des Wassers, wie schon wiederholt beobachtet wurde, theils opalähnliche Bildungen, theils auch krystallisirte Kieselsäure absetzen. Von anderen Mineralogen wurde angenommen, dass das von Thomson untersuchte und *Ferrosilicate of Manganese* benannte Mineral, Tephroit war. Dann hätte es aber nicht die Spaltungs-Winkel des Augits haben können. Auch der Wasser-Gehalt, den Thomson angiebt, widerspricht dieser Annahme, und macht es wahrscheinlicher, dass das Mineral, wie oben angenommen wurde, zersetzter Rhodonit war.

#### b) Mangan - Amphibol.

Hierher gehört:

Thomson's *Sesquisilicate of Manganese* von Sterling, und ein Mineral von Cummington in Massachusetts, welches bisher für späthigen Rhodonit gehalten wurde.

Thomson's *Sesquisilicate of Manganese* von Sterling bildet klinorrhombische Prismen von blättriger Struktur. Spaltbar nach einem Prisma von  $123^{\circ} 30'$ . Glasglanz. Braun. Härte des Feldspaths. Spec. Gew. 3,58.

Nach Thomson soll das Mineral bestehen aus:

Kieselsäure	42,40
Manganoxydul	50,72
Eisenoxydul	6,76
	99,88.

Dass dieses Mineral zum Amphibol und nicht zum Augit gehöre, beweist seine Spaltbarkeit nach einem vertikalen Prisma von  $123^{\circ} 30'$ , welcher Winkel mit dem Spaltungswinkel der Hornblende nahe übereinstimmt. Dagegen ist der von Thomson gefundene Gehalt an Kieselsäure allerdings viel niedriger, als die Zusammensetzung des Mangan-Amphibols erfordert. Wahrscheinlich war auch dieses von Thomson untersuchte Mineral bereits zersetzt, wofür auch seine braune Farbe spricht.

Zum Mangan-Amphibol gehört ferner ein Mineral, welches zu Cummington in Massachusetts vorkommt, und bisher für späthigen Rhodonit, der in Amerika gewöhnlich mit der Thomsonschen Benennung: *Bisilicate of Manganese* bezeichnet wird, gehalten wurde.

Dieses Mineral ist verwachsen, theils mit Quarz, theils mit körnigem Kalkspath.

Es besitzt eine körnige, krystallinische Struktur.

Die körnigen Zusammensetzungsstücke haben verschiedene Grösse und sind stark unter einander verwachsen. Die Struktur der Körner ist blättrig-strahlig.

Glasglanz. Rosenroth. An den Kanten durchscheinend. Härte des Feldspaths. Spec. Gew. 3,42.

Beim Verwittern nimmt das Mineral eine schwarze Farbe an, und verwandelt sich dabei in schwarzen Mangankiesel.

Beim Erhitzen im Kolben giebt das frische Mineral kein Wasser. In der Zange erhitzt schmilzt es zur schwarzen Schlacke.

Beim Schmelzen mit Borax entwickelte das Mineral keine Kohlensäure.

Von Säuren wird es nicht zerlegt.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	Proportion.
Kieselsäure	48,91	25,38	17,13
Manganoxydul mit Spuren von Eisenoxydul	46,74	10,37)	11,85 8,0
Kalk	2,00	0,57)	
Magnesia	2,35	0,91)	
	<u>100,00.</u>		

Das Mineral entspricht also im Wesentlichen der Formel:



Es ist also ein ächter Mangan-Amphibol.

c) Mangan-Peridot oder Tephroit.

Der Tephroit findet sich zusammen mit Rothzinkerz, Willemit, Franklinit etc. bei Sparta in New-Jersey.

Krystallsystem (?)

Derb, aber theilbar nach einem rechtwinkligen Prisma und spurweis nach einem Quadratocctaëder (?)

Bruch uneben bis unvollkommen muschlig.

Demantglanz. Farbe aschgrau, durch Anlaufen leberbraun und schwarz werdend. Strich lichtaschgrau. Härte 5,5. Spec. Gew. 4,06.

Nach Rammelsberg besteht der Tephroit aus:

Kieselsäure	28,66
Manganoxydul	68,88
Eisenoxydul	2,92
	100,46.

Hiernach wäre der Tephroit nach der Formel  $Mn_2Si$  zusammengesetzt; er wäre also ein Mangan-Peridot. Da nun Manganoxydul isomorph ist mit Talkerde und Eisenoxydul, so müsste der Tephroit die Form des Chrysoliths haben. Damit steht auch die Spaltbarkeit des Tephroits nach einem rechtwinkligen Prisma nicht in Widerspruch, da diese Spaltungsrichtung der Längs- und Querfläche des Chrysoliths entspricht. Dagegen dürfte die spurweise Spaltbarkeit des Tephroits nach einem Quadratocctaëder wohl auf einer Täuschung beruhen. Zu bemerken ist noch, dass bei den Löthrohr-Proben, die Plattner mit Tephroit anstellte, sich ein Zinkgehalt dieses Minerals zu erkennen gab. Es ist daher wünschenswerth, dass recht reine Proben von Tephroit nochmals auf einen Gehalt an Zinkoxyd geprüft werden möchten, da es auch mir aus verschiedenen Gründen sehr wahrscheinlich geworden ist, dass der Tephroit Zinkoxyd enthalten dürfte.

Zu den Manganoxydul-Silicaten wird, nach Thomson's Analyse, auch noch der Troostit gerechnet. Ich werde aber sogleich nachweisen, dass der Troostit ein Zinksilicat sei, und daher gar nicht hierher gehöre.

3) Ueber die Identität von Troostit und Willemit.

Der Troostit findet sich zusammen mit Rothzinkerz und Franklinit in der Nähe von Sparta und Sterling in New-Jersey.

Shepard und Thomson haben folgende Characteristik des Troostits gegeben:

Krystallsystem: hemiedrisch drei- und einaxig.

Die Krystalle bestehen aus dem zweiten gleichwinklig sechsseitigen Prisma. In der Endigung finden sich zwei Rhomboëder von  $115^{\circ}$  und  $124^{\circ}$ , von denen das stumpfere die gerade Abstumpfung des spitzeren bildet.

Ausser krystallisirt, derb, von körniger Zusammensetzung.

Theilbarkeit nach dem sechsseitigen Prisma vollkommen. Nach der geraden Endfläche und dem Hauptrhomböeder, undeutlich. Bruch muschlig. Glanz, in den Fettglanz geneigt. Farbe spargelgrün, gelb, grau, röthlichbraun. Durchscheinend. Spröde. Härte 5,5. Spec. Gew. 4,0—4,1.

Von Salpetersäure wird das Mineral zerlegt.

Nach Thomson soll der Troostit bestehen, aus:

Kieselsäure	30,650
Manganoxydul	46,215
Eisenoxyd	15,450
Wasser u. Kohlensäure	7,300
	<hr/>
	99,615.

Ich muss darauf aufmerksam machen, dass die äussere Beschaffenheit des Troostits vollkommen übereinstimmt mit der des Willemits von Sparta. Die Krystallform, die Spaltbarkeit, das spec. Gew., die Härte, die Farbe, der Glanz, alles ist gleich. Es würde schon hieraus folgen, dass der Troostit, identisch sei mit Willemit. Nur Thomsons Analyse steht dieser Ansicht noch entgegen. Ich habe daher den Troostit einer neuen Untersuchung unterworfen und dabei gefunden, dass dieses Mineral in der That ein Zinksilicat sei, in dem ein Theil des Zinkoxyds durch Manganoxydul und Talkerde vertreten wird. Thomson hat daher offenbar ein Gemenge von Zinkoxyd und Manganoxydul für reines Manganoxydul genommen.

Der von mir untersuchte Troostit hatte ganz die oben angegebene äussere Beschaffenheit.

Er war krystallisirt in sechsseitigen Prismen. In der Endigung fanden sich zwei Rhomboëder, von denen das stumpfere die gerade Abstumpfung des spitzeren bildete, und Spuren eines Skalenoëders.

Theilbar nach dem Hauptrhomböeder, weniger deutlich nach dem Prisma.

Bruch splittrig, ins Kleinmuschlige.

Die Krystallflächen waren wenig glänzend, von Glasglanz. Der kleinmuschlige Querbruch zeigte Fettglanz.

Farbe schmutziggrau, ins Fleischrothe. Stellenweis schwarz gefleckt und geadert. An den Kanten durchscheinend. Spröde. Härte des Apatits. Spec. Gew. 4,02.

Im Kolben erhitzt, gab das Mineral nur Spuren von Wasser.

Beim Erhitzen in der Zange wurde die Farbe des Minerals lichter, worauf es an den Kanten zu einem weissen Email schmolz.

Mit Soda auf Kohle gab das Mineral viel Zinkbeschlag.

Von Phosphorsalz und Borax wird es leicht und ohne die geringste Gasentwicklung zu Gläsern gelöst, die Manganreaction zeigen.

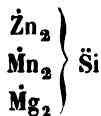
Von concentrirter Salzsäure wird das feine Pulver des Minerals schon in der Kälte und ohne die geringste Gasentwicklung gelöst zu einer klaren Flüssigkeit, die nach der Sättigung der Säure gelatinirt.

Durch Glühen verlor das Mineral 1% Feuchtigkeit.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	Proportion.
Glühverlust	1,00		
Kieselsäure	26,80	13,90	0,92
Zinkoxyd	60,07	11,88	15,09 1,00
Manganoxydul	9,22	2,06	
Talkerde	2,91	1,15	
Eisenoxydul	Spur		
	<u>100,00.</u>		

Diese Zusammensetzung entspricht im Wesentlichen der Formel  $\dot{Z}n_2\ddot{S}i$ . Das Mineral wäre also Willemit. Ein Theil des Zinkoxyds wird aber durch Manganoxydul und Magnesia vertreten; die specielle Mischung des Troostits würde also durch die Formel:



ausgedrückt werden müssen. Dieser Unterschied ist aber nicht wesentlich genug, um darauf eine besondere Species gründen zu können. Der Troostit wäre daher mit dem Willemit zu ver-

einigen; wegen seines grossen Manganhaltes aber als besondere Varietät zu bezeichnen.

#### 4) Ueber die Identität von Jeffersonit und Augit.

Der Jeffersonit findet sich ebenfalls in der Nähe von Sterling in New-Jersey.

Derselbe soll, nach Keating, spaltbar sein nach einem vertikalen Prisma von  $106^\circ$  und nach einer Basis, die unter  $85^\circ 15'$  zur Axe geneigt wäre. Dagegen ist bereits von anderen Mineralogen nachgewiesen worden, dass der Jeffersonit die Form des Augits habe. Auch die von Keating angegebenen Spaltungswinkel widersprechen dieser Ansicht nicht, wenn man den Winkel von  $106^\circ$  als den Winkel der Basis und der Querfläche, und den Winkel von  $85^\circ 15'$  als den Winkel des vertikalen Prismas betrachtet. Letzterer Winkel stimmt freilich nicht gut mit dem Winkel des vertikalen Prismas des Augits =  $87^\circ 6'$  überein; aber dieser Unterschied beruht offenbar auf einer fehlerhaften Messung. Ich habe diesen Winkel an einem schönen Krystalle von Jeffersonit zu  $87^\circ$  gefunden.

Es wäre demnach keinem Zweifel unterworfen, dass der Jeffersonit die Form des Augits habe.

Hiermit stimmt aber wieder Keatings Analyse und die aus derselben berechnete Formel =  $\text{R}\ddot{\text{S}}\text{i}$  oder  $\text{R}_2\ddot{\text{S}}\text{i}_3$  nicht überein. Keating fand nämlich die Zusammensetzung des Jeffersonits wie folgt:

		Sauerstoff.	Proportion.
Glühverlust	1,0		
Kieselsäure	56,0	29,09	3,06
Thonerde	2,0		
Eisenoxydul	8,9	1,97	9,49    1
Manganoxydul	13,5	3,02	
Zinkoxyd	1,0	0,19	
Kalk	15,1	4,31	
	<u>97,5.</u>		

Es war daher nöthig, die Untersuchung dieses Minerals zu wiederholen.

Der zu nachstehender Analyse verwendete Jeffersonit bildete aufgewachsene Drusen grosser Krystalle. Dieselben waren begleitet von Braunspath und braunem Granat.

Die Krystalle des Jeffersonits hatten die Form des Augits; Fig. 1. Sie bestanden aus dem vertikalen Prisma *M*, der Längs-

fläche  $l$ , der Querfläche  $r$ , der Basis  $P$  und dem schiefen Prisma  $s$ .

$$\begin{aligned} M : M &= 87^\circ \\ s : s &= 120^\circ 30' \\ P : r &= 106^\circ. \end{aligned}$$

Fig. 1.



Theilbarkeit sehr deutlich nach  $P$ ; weniger deutlich nach anderen Richtungen.

Sowohl die Krystallflächen als die Bruchflächen sind matt und uneben. Farbe braun. Die Bruchflächen sind stellenweis bläulichschwarz angelaufen. Pulver grau ins Bräunliche. Härte 5,5. Spec. Gew. 3,31.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral nur Spuren von Feuchtigkeit. In der Zange erhitzt, schmilzt es an den Kanten zur schwarzen Schlacke.

Mit Soda auf Kohle geglüht, giebt der Jeffersonit Spuren von Zinkrauch.

Von Säuren wird er nur wenig angegriffen.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	Proportion.
Glühverlust	1,20		
Kieselsäure	49,91	25,90	2,08
Thonerde	1,93		
Eisenoxydul	10,53	2,34	12,45 1,00
Manganoxydul	7,00	1,56	
Zinkoxyd	4,39	0,87	
Kalk	15,48	4,43	
Talkerde	8,18	3,25	
	<u>98,62.</u>		

Die Zusammensetzung des Jeffersonits entspricht daher der allgemeinen Augitformel =  $\text{R}\text{Si}$ , und der speciellen =  $\text{Ca}$



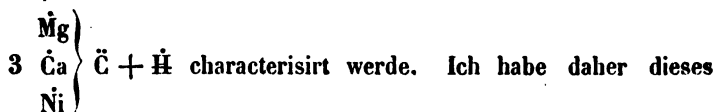
Der Jeffersonit ist also ein Augit, den man wegen seines Zinkgehaltes als besondere Varietät unterscheiden könnte.

5) Ueber Pennit, ein neues Mineral.

Ich erhielt dieses Mineral unter der Bezeichnung: *Carbon of Magnesia col<sup>d</sup> with Hydrate of Nickel.* — New. — Lancaster Co, Penna.



Bei der näheren Untersuchung dieses Minerals, ergab es sich, dass dasselbe in der That neu sei, und durch die Formel:



Mineral, nach seinem Fundorte Pennit benannt.

Der Pennit findet sich auf Klüften eines dichten, nickelhaltigen Chromeisensteins, in der Nähe von Penna in Nordamerika.

Er bildet theils dichte, sinterartige Rinden, theils traubig verwachsene Körner mit concentrisch-schaliger Absonderung.

Die Oberfläche der Rinden und der Körner hat eine schön grasgrüne Farbe. Das Innere der Körner und die unteren mit dem Gesteine verwachsenen Seiten der Rinden, sind dagegen rosenroth gefärbt.

Das Mineral ist härter als Kalkspath, aber weicher als Flusspath. Spec. Gew. 2,86.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral Wasser. Dabei verliert es seine schöne, grüne Farbe und wird grau, stellenweis schwärzlich.

In der Zange erhitzt, erleidet es dieselbe Farben-Veränderung.

Dabei leuchtet es stark, schmilzt aber nicht.

In Borax löst sich das Mineral unter starkem Schäumen zu einem Glase, welches in der äusseren Flamme *bräunlichroth* gefärbt erscheint.

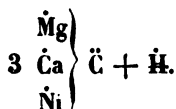
In der inneren Flamme wird das Glas grau und trübe von metallischem Nickel.

Von Salzsäure wird das Pulver des Minerals schon in der Kälte unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	Gef. Prop.	Angen. Prop.
Kohlensäure	44,54	32,19	0,25	8
Kalk	20,10	5,74		
Talkerde	27,02	10,74		
Nickeloxyd	1,25	0,26	16,97	3,29
Eisenoxydul	0,70	0,15		
Manganoxydul	0,40	0,08		
Thonerde	0,15			
Wasser	5,84	5,15	1	1
	<u>100,00.</u>			

Diese Mischung entspricht der bereits oben angegebenen Formel:



## II.

### Neue Methode der Chrombestimmung.

Von

*Dr. H. Schwarz* in Breslau.

(Aus der vom Verf. mitgetheilten Dissertation über die Maassanalysen.)

Der Gebrauch der Chrompräparate in der Färberei ist hinreichend bekannt, die Verfälschung derselben nicht ungewöhnlich, das Grundmaterial, der Chromeisenstein, nicht allzu häufig und von sehr wechselnder Zusammensetzung, und so glaubte ich denn der Industrie und der Wissenschaft einen Dienst zu erweisen, indem ich an die Stelle der etwas complicirten und auch wohl ungenauen, bisher gebräuchlichen Gewichtsmethode eine sehr einfache Maassmethode zu setzen strebte. Ich fühle mich gedrungen an dieser Stelle dem Herrn Professor Steinberg in Halle meinen besten Dank für die freundliche Aufnahme in seinem Laboratorium zu sagen, in dem ich die unten erwähnten Versuche durchgeführt habe.

Das bis jetzt gewöhnliche Verfahren bestand darin, dass man entweder die Chromsäure durch  $\text{PbO} + \bar{\text{A}}$  als  $\text{CrO}_3 + \text{PbO}$  oder das Chromoxyd durch Kochen mit Alkali fällte. Ersteres war etwas löslich in Wasser, letzteres war schwierig von dem eingemengten Alkali zu befreien.

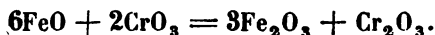
Vohl oxydirt alles Chrom zu Chromsäure, indem er bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Chlor in eine alkalische Lösung desselben leitet, eindampft, und bis zur Zerstörung des beigemengten  $\text{KaO} + \text{ClO}_2$  erhitzt. Alsdann bringt er in dem Apparat von Will und Fresenius das erzeugte  $\text{KaO} + \text{CrO}_3$  mit Oxalsäure zusammen, und ermittelt nun die weggegangenen  $\text{CO}_2$  ganz wie bei der

Braunsteinanalyse. Die Formel  $2\text{CrO}_3 + 3\text{C}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2$  ergibt daraus die Menge des vorhandenen Chrom's.

Meine Methode ist nun folgende:

Ich muss auch alles Chrom in Chromsäure umgewandelt haben, und führe daher das Chromoxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat und chloresurem Kali, in diese Oxydationsstufe über.

Diese  $\text{CrO}_3$  wird nun aufs allerleichteste und rascheste durch ein  $\text{FeO}$  salz reducirt und zwar nach der Formel:



Habe ich eine bekannte Menge  $\text{FeO}$  genommen, das jedenfalls überschüssig ist, und bestimme nun nach Marguerite's Methode durch Zufügen einer titrirten Lösung von  $\text{K}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_7$ , bis die rothe Farbe durch Reduction nicht mehr verschwindet, den Rest von unoxydirtem  $\text{FeO}$ , so giebt die Differenz des bekannten und bestimmten, die Menge des durch die  $\text{CrO}_3$  oxydirten  $\text{FeO}$  und somit das enthaltene  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CrO}_3$ .

Was nun die Erleichterung der Rechnung betrifft, so werden meine, unten angeführten Resultate zeigen, dass ich mir bloss mit Tabellen nach Art von H. Rose

(1,000  $\text{Fe} = 0,3143 \text{ Cr} = 0,4571 \text{ Cr}_2\text{O}_3 = 0,600 \text{ CrO}_3$  etc.) geholfen habe.

Wollte man aber rationell verfahren, so müsste man 2,100 Grm.  $\text{Fe}$  abwägen, die durch 100 C. C. Chamäleon oxydirt werden müssten; und dazu, wenn man

das  $\text{Cr}$  in  $\frac{2}{3}$  wissen wollte 0,660 Grm. Substanz

„  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  „ „ 0,960 „ „  
die  $\text{CrO}_3$  „ „ 1,260 „ „ abwägen.

Hätte man a Vol (C. C.) Chamäleonlösung zur Vollendung der Oxydation gebraucht, so enthielte die fragliche Substanz (100—a)  $\frac{2}{3}\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ , je nachdem man 0,660 Grm., 0,960 Grm. etc. abgewogen.

Um etwas genauer auf die Ausführung der Operation einzugehen, so wiegt man 2,100 Grm. Eisen ab, dass man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Statt dessen kann auch eine Lösung von Eisenvitriol abgemessen oder abgewogen werden, deren Gehalt an Eisen man ein für allemal kennt; und zwar gerade so viel, dass diese Menge auch 2,100 Grm.  $\text{Fe}$  enthält.

Die Lösung oxydirt sich nicht so leicht, als man glauben

sollte, wenn sie hinreichend sauer ist, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird.

So brauchten z. B. 25 C. C. Eisenlösung, frisch bereitet, 25 C. C. Chamäleon.

Nach 6 Wochen, wobei das Gefäss oftmals geöffnet worden war, waren noch immer 25 C. C. Chamäleon nöthig. Das Chamäleon hatte sich aber ein wenig verschlechtert, denn nachdem ich von neuem 25 C. C. FeO-Lösung abgemessen und durch Zink reducirt hatte, brauchte ich nun 25,2 C. C. Chamäleon.

Zu dieser sauren und stark verdünnten Eisenlösung setzt man nun, wenn die Chromsäure eines Salzes etc. bestimmt werden soll, 1,260 Grm. desselben, nachdem man die etwa durch  $\text{ClH}$  resp.  $\text{SO}_3$  fällbaren Basen desselben entfernt und so eine klare Lösung von  $\text{CrO}_3$  gewonnen hat, hinzu. Es zeigt sich sogleich eine lebhaft grasgrüne Färbung, falls wirklich das Eisenoxydul im Ueberschuss vorhanden war. Sonst fällt leicht das braune  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_2$  nieder. Die verschiedenartigen Chromoxyde und ihre Salze werden vor Allem fein gepulvert und wömmöglich in wasserfreiem Zustande angewendet, um das Aufschäumen und Verspritzen bei der folgenden Operation zu vermeiden. Bei dem Chromeisenstein ( $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), der sehr verschiedenartig in seinen einzelnen Stücken zusammen gesetzt sein kann, muss man eine mittlere Probe wie bei dem Chlorkalk nehmen und äusserst fein pulvern. Alsdann bringt man in einem Tiegel von chemisch reinem Silber festes, möglichst wasserfreies Kalihydrat zum Schmelzen und erhitzt es so lange, bis es ruhig und ölartig fliesst. Nun mässigt man die Flamme und trägt 0,960 Grm. Substanz ein, wenn man nämlich das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\frac{8}{10}$  bestimmen will.

Ist diess vollständig vom Kali benetzt, so fügt man kleine Stücke geschmolzenes  $\text{KaO} + \text{ClO}_5$  hinzu und regelt nun sorgfältig die Flamme.

Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff; zugleich färbt sich aber die Masse immer gelber und endlich wird sie, nachdem alles  $\text{KaO} + \text{ClO}_5$  zersetzt ist, klar und durchsichtig, so dass der Boden mit Silberglanz durchscheint. Vor Verlusten muss man sich natürlich sorgfältig hüten.

Der Tiegel wird abkühlen gelassen, in ein Becherglas gesetzt und mit heissem Wasser übergossen, alsdann sorgfältig herausgenommen, abgespritzt und bei Seite gestellt; die Flüssigkeit muss etwas abkühlen, und wird mit Salz- oder Schwefelsäure übersättigt, bis sie orange erscheint. Eine Clentwicklung durch die ClH ist dann nicht zu fürchten, wenn die Temperatur nicht zu hoch war. Geringe ungelöste schwarze Flocken, braucht man nicht zu berücksichtigen; es sind dies Spuren von metallischem Silber aus dem Tiegel.

$\left. \begin{matrix} \text{CrO}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix} \right\}$  oder  $2\text{CrO}_3 + \text{CrCl}_3$  wurde in Glasröhren eingeschmolzen, gewogen und diese unter der Flüssigkeit zerbrochen.

Zu der Lösung, die ausser  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  enthält, füge ich nun aus einer Bürette die Chamäleonlösung. Man darf nicht etwa glauben, dass die grüne Farbe der Flüssigkeit die rothe des Chamäleons verdecke. Im Gegentheil, es scheint als ob gerade der Kontrast der Komplementärfarben sogar noch die Beurtheilung erleichtere.

Um nicht zu viel Chamäleon zu verschwenden habe ich oft, wenn mir der ungefähre Gehalt an  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bekannt war, nur eine Kleinigkeit mehr, als das gerade erforderliche Eisen abgewogen und durch Decimallösungen von  $\text{KaO} + \text{Mn}_2\text{O}_7$  die Operation vollendet.

Beimengungen von nicht oxydirenden Stoffen können die Analyse natürlich nicht beeinträchtigen.

Von den andern hier in Betracht kommenden Stoffen kann  
a)  $\text{ClO}$  durch Erhitzen zerstört werden.

b) Die  $\text{NO}_5$  wirkt nicht in der Kälte und bei grösserer Verdünnung auf  $\text{FeO}$  ein.

c) Die  $\text{NO}_3$ , die beim Schmelzen des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{KaO} + \text{NO}_5$  leicht entsteht, störte mich anfangs sehr; sie oxydirt das  $\text{FeO}$ , und dessen ungeachtet reducirt sie in saurer Lösung sogleich die  $\text{CrO}_3$ . Endlich gelang es mir, dieselbe durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salmiak bis zur neutralen Reaction zu entfernen. Es bildet sich dann  $\text{NH}_4\text{O} + \text{NO}_3$ , das sich in neutralen Flüssigkeiten bei  $50^\circ \text{C}$ . schon in  $\text{N}$  und  $\text{HO}$  zerlegt.

d) Mangansäure wird ebenfalls durch Kochen der alkalischen

Lösung mit Salmiak zerstört. Es scheidet sich  $MnO_2$  ab, das man abfiltrirt.

e)  $FeO_3$ , wenn sie sich bilden sollte, wird schon beim Uebergiessen mit heissem Wasser zerlegt.

Nun zu den Resultaten einiger Versuche mit diesen Methoden.

Die erste  $FeO + SO_3 + 7HO$  Lösung enthielt in 50 C. C. = 0,4991 Fe im Mittel.

Sie bedurfte 21,7 C. C. Chamäleon zur Oxydation.

A.  $CrO_3$

a.  $KaO + 2CrO_3$ .

α. Es wurde  $KaO + 2CrO_3$  mehrmals umkrystallisirt und geschmolzen. Dann 4,378 Grm. in 50 C. C. HO gelöst;  $\frac{1}{10}$  C. C. = 0,0008 Grm.  $KaO + 2CrO_3$ .

I. 50 C. C. der $KaO + 2CrO_3$ -lösung	= 0,4378 Grm.
50 C. C. der Eisenlösung	= 0,4991 „ Fe
0,2 C. C. Chamäleon	= 0,0046 „ Fe
	0,4935 Grm. Fe.

$$= 0,2961 \text{ Grm. } CrO_3$$

$$= 67,49 \text{ } \frac{0}{100} \text{ } CrO_3.$$

II. 0,4386 Grm. $KaO + 2CrO_3$ ,	0,4991 Grm. Fe
0,15 C. C. Chamäleon =	0,0034 „ Fe
	0,4956 Grm. Fe.

$$= 0,2973 \text{ Grm. } CrO_3$$

$$= 67,69 \text{ } \frac{0}{100} \text{ } CrO_3.$$

III. 0,4394 Grm. $KaO + 2CrO_3$ ,	0,4991 Grm. Fe
0,15 C. C. Chamäleon =	0,0034 „ Fe
	0,4956 Grm. Fe.

$$= 0,29736 \text{ Grm. } CrO_3$$

$$= 67,77 \text{ } \frac{0}{100} \text{ } „ \text{ } CrO_3.$$

Anmerkung.

Cr	= 330.
KaO	= 588,8.
Fe	= 350.
Ba	= 858,8.
Hg	= 1250.
Ag	= 1350.
Cl	= 442,2.
S	= 200.
HO	= 112,5.

$$\begin{array}{r}
 \text{IV. } 0,4402 \text{ Grm. } \text{KaO} + 2\text{CrO}_3 \quad 0,4991 \text{ Grm. Fe} \\
 0,1 \text{ C. C. Chamäleon} = \quad 0,0023 \quad \text{Fe} \\
 \hline
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,4968 \text{ Grm. Fe.} \\
 = 0,2980 \text{ Grm. } \text{CrO}_3 \\
 67,92 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \quad \text{CrO}_3.
 \end{array}$$

V. Ganz dieselben Zahlen wie bei IV = 67,92%.

Danach gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
CrO <sub>3</sub>	67,48	67,79	67,67	67,92	67,92.

Berechnet:

$$\begin{array}{r}
 2. \text{ CrO}_3 = 1260 = 68,15 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \\
 \text{KaO} = 588,8 = 31,85 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \\
 \hline
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 100,000.
 \end{array}$$

Durch das Schmelzen ist etwas Sauerstoff weggegangen; daher niedrigere Zahlen für die CrO<sub>3</sub>.

β. Wohl umkrystallisiertes KaO + 2CrO<sub>3</sub> bei 150% C. getrocknet

$$\begin{array}{r}
 \text{I. } 0,438 \text{ Grm. } \text{KaO} + 2\text{CrO}_3 \quad 0,4991 \text{ Grm. Fe,} \\
 0,12 \text{ C. C. Chamäleon} = 0,0027 \text{ Grm. Fe} \\
 \hline
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,4964 \text{ Grm. Fe} = \\
 = 0,2978 \text{ Grm. } \text{CrO}_3 \\
 = 68,00 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \quad \text{CrO}_3.
 \end{array}$$

Neue Lösung von FeO + SO<sub>3</sub> + 7HO.

$$\begin{array}{r}
 25 \text{ Grm. gaben } 0,5792 \text{ Grm. Fe} \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,5782 \text{ Grm. Fe} \\
 \text{Mittel} = 0,5787 \text{ Grm. Fe.}
 \end{array}$$

25 Grm. Eisenlösung brauchen 25 C. C. Chamäleon

50 Grm. „ „ 50 C. C. Chamäleon.

b. α. Neutrales chromsaures Kali, Handelswaare.

Mit CaO und SiO<sub>2</sub> verunreinigt; 10 Grm. Substanz lufttrocken, zu 500 C. C. aufgelöst; der Rückstand nicht abgesondert; aber die klare Lösung angewendet.

$$\begin{array}{r}
 \text{I. } 110 \text{ C. C. der Lösung des } \text{KaO} + \text{CrO}_3 = 2,2 \text{ Grm. } \text{KaO} + \text{CrO}_3 \\
 50 \text{ FeO} + \text{SO}_3 = 1,1580 \text{ Grm. Fe,} \\
 0,5 \text{ C. C. Chamäleon } 0,0116 \text{ Grm. Fe,} \\
 \hline
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 1,1464 \text{ Grm. Fe} = \\
 = 0,6878 \text{ Grm. } \text{CrO}_3 \\
 = 31,26 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \quad \text{CrO}_3.
 \end{array}$$





$$\begin{aligned}
 \text{V. } & 1,446 \text{ Grm. } \text{KaO} + \text{CrO}_3, \text{ 50 C. C. FeOlösung,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{0,5 C. C. Chamäleon,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \hline
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{49,5 Grm. FeOlösung} \\
 & = 1,1464 \text{ Grm. Fe} \approx 0,68784 \text{ Grm. CrO}_3 \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{47,6} \frac{1}{2} \text{ CrO}_3.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{VI. } & 1,4355 \text{ Grm. } \text{KaO} + \text{CrO}_3 \text{ bei } 150^\circ \text{ getrocknet,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{60 Grm. FeOlösung,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{11,1 C. C. Chamäleon,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \hline
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{18,9 Grm. FeOlösung} \\
 & = 1,1325 \text{ Grm. Fe} = 0,6795 \text{ Grm. CrO}_3 \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad = 47,33 \frac{1}{2} \text{ CrO}_3.
 \end{aligned}$$

Gefunden.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\text{CrO}_3$	46,78	47,39	47,50	47,30	47,60	47,33.
Berechnet.						
	51,69.					

Es muss noch etwas  $\text{KaO} + \text{CO}_2$  beigemischt sein.

$\gamma$ . Eine neue Umkrystallisation gab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
$\text{CrO}_3$	49,31	49,66	49,43	49,54.

$\delta$ . Ausgesuchte Krystalle von  $\text{KaO} + \text{CrO}_3$ .

Das Salz gehört dem zwei- und zweigliedrigen Systeme an, und ist isomorph dem  $\text{KaO} + \text{SO}_3$ .

Es besteht aus der Kombination von

- ( $a : b : \infty c$ ),
- ( $a : b : c$ ),
- ( $a : 2b : \infty c$ ),
- ( $\infty a : b : \infty c$ ),
- ( $a : 2b : \infty c$ ),
- ( $a : 2b : c$ ).

Je nachdem die Flächen ( $a : b : c$ ), oder die übrigen Flächen mit  $\infty a$  ausgebildet sind, erscheint das Salz in Pyramiden oder in Prismen.

a. In Pyramiden krystallisiert

$$\begin{aligned}
 \text{I. } & 0,9300 \text{ Grm. Substanz, 25 Grm. FeOlösung,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{0,25 C. C. Chamäleon,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \hline
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{24,75 Grm. FeOlösung}
 \end{aligned}$$

$$= 0,8043 \text{ Grm. Fe} = 0,4828 \text{ Grm. CrO}_3 \\ = 51,92 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ CrO}_3.$$

II. 1,224 Grm. Substanz, 46,0 Grm. FeO Lösung,  
0,6 C. C. Chamäleon,

---


$$45,4 \text{ FeO Lösung} \\ = 1,0514 \text{ Grm. Fe} = 0,6308 \text{ Grm. CrO}_3 \\ = 51,53 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ CrO}_3.$$

## b. In Prismen krystallisirt.

III. 1,057 Grm. Substanz, 40 Grm. FeO Lösung,  
0,4 C. C. Chamäleon,

---


$$39,4 \text{ Grm. FeO Lösung} \\ = 0,9171 \text{ Grm. Fe} = 0,5502 \text{ Grm. CrO}_3 \\ 52,05 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ CrO}_3.$$

IV. 0,979 Grm. Substanz, 37 Grm. FeO Lösung,  
0,25 C. C. Chamäleon,

---


$$36,75 \text{ Grm. FeO Lösung} \\ = 0,8511 \text{ Grm. Fe} = 0,5106 \text{ Grm. CrO}_3 \\ 52,01 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ CrO}_3.$$

## c. Beide Krystallisationen.

V. 1,768 Grm. Substanz, 66 Grm. FeO Lösung,  
0,45 C. C. Chamäleon,

---


$$65,55 \text{ Grm. FeO Lösung} \\ = 1,517 \text{ Grm. Fe} = 0,9102 \text{ Grm. CrO}_3 \\ 51,43 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ CrO}_3.$$

Gefunden.

	I.	II.	III.	IV.	V.
CrO <sub>3</sub>	51,92	51,43	52,05	52,01	51,48.

Berechnet.  
51,60.

c. Chromsaurer Baryt; geglüht; in ClH gelöst, durch SO<sub>3</sub> gefällt und filtrirt.

I. 1,656 Grm. Substanz, 48 Grm. FeO Lösung,  
0,3 C. C. Chamäleon,

---


$$37,7 \text{ Grm. FeO Lösung} \\ = 1,1047 \text{ Grm. Fe} = 0,66284 \text{ Grm. CrO}_3 \\ 40,02 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ CrO}_3.$$

II. 0,8905 Grm. Substanz, 26 Grm. FeO Lösung,  
 0,3 C. C. Chamäleon,  


---

 25,7 Grm. FeO Lösung  
 = 0,5952 Grm. Fe = 0,35712 Grm. CrO<sub>3</sub>  
 = 40,10  $\frac{1}{100}$  CrO<sub>3</sub>.

	Gefunden.		
	I.	II.	
CrO <sub>3</sub>	40,02	40,10	Berechnet. 39,752.

d. Chromsaures Quecksilberoxydul.

Hg<sub>2</sub>O + CrO<sub>3</sub> über ClCa getrocknet, durch ClH zersetzt und filtrirt.

I. 0,702 Grm. Substanz, 10 Grm. FeO Lösung,  
 0,25 C. C. Chamäleon,  


---

 9,75 Grm. Eisenlösung  
 = 0,2258 Grm. Fe = 0,1354 CrO<sub>3</sub>  
 = 19,30  $\frac{1}{100}$  CrO<sub>3</sub>.

II. 0,836 Grm. Substanz, 12 Grm. FeO Lösung,  
 0,2 C. C. Chamäleon,  


---

 11,8 Grm. FeO Lösung  
 = 0,2732 Grm. Fe = 0,1639 Grm. CrO<sub>3</sub>  
 = 19,61  $\frac{1}{100}$  CrO<sub>3</sub>.

	Gefunden.		
	I.	II.	
CrO <sub>3</sub>	19,30	19,61	Berechnet. 19,53.

e. Saures chromsaures Silberoxyd.

AgO + 2CrO<sub>3</sub> in Krystallen, lufttrocken; durch ClH zersetzt.

I. 0,6902 Grm. Substanz, 23 Grm. FeO Lösung,  
 0,15 C. C. Chamäleon,  


---

 22,85 Grm. FeO Lösung  
 = 0,5292 Grm. Fe = 0,3175 Grm. CrO<sub>3</sub>  
 = 45,88  $\frac{1}{100}$  CrO<sub>3</sub>.

	Gefunden.		
	I.		Berechnet.
CrO <sub>3</sub>	45,88		46,49.

Durch das Waschen mit Wasser zersetzt.

f. Chromsaures Chromchlorid.

$2\text{CrO}_3 + \text{CrCl}_3$  giebt mit HO  $3\text{CrO}_3$  und  $3\text{ClH}$   
Durch einmalige Rektification gereinigt.

I. 2,5185 Grm. Substanz, 118 Grm. FeO lösung,  
0,8 C. C. Chamäleon,  

---

117,2 Grm. FeO lösung.  
= 2,7143 Grm. Fe = 1,6286 Grm.  $\text{CrO}_3$   
= 64,66%  $\text{CrO}_3$ .

II. 1,384 Grm. Substanz, 65 Grm. FeO lösung,  
0,3 C. C. Chamäleon,  

---

= 1,4984 Grm. Fe = 0,8990 Grm.  $\text{CrO}_4$   
= 64,96%  $\text{CrO}_3$ .

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
$\text{CrO}_3$	64,66	64,96	64,73

B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und seine Verbindungen.

a.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\alpha$ .  $\text{Cr}_3\text{O}_3$ , erhalten durch Glühen von  $\text{KaO} + 2\text{CrO}_3$   
mit  $\text{ClNH}_4$  und Auswaschen mit HO; läuft am  
Ende trübe durch das Filter. Geglüht.

I. 0,4520 Grm. Substanz, 50 Grm. FeO lösung,  
8,5 C. C. Chamäleon,  

---

41,5 Grm. FeO lösung =  
= 0,9681 Grm. Fe = 0,4415 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
= 97,67%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

II. 0,3610 Grm. Substanz, 50 Grm. FeO lösung,  
16,7 C. C. Chamäleon,  

---

33,3 Grm. FeO lösung  
= 0,771 Grm. Fe = 0,3525 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
= 97,67%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

	Gefunden.	
	I.	II.
$\text{CrO}_3$	97,67	97,67

Enthält noch  $\text{KaO} + 2\text{CrO}_3$ .

$\beta$ . Dasselbe  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nochmals mit Salzsäure, dann mit HO  
ausgewaschen.

Geglüht.

I. 0,2430 Grm. Substanz, 25 Grm. FeO lösung,  
2,3 C. C. Chamäleon,  

---

22,7 Grm. FeO lösung

$$= 0,5257 \text{ Grm. Fe} = 0,2403 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 98,90\% \text{ Cr}_2\text{O}_3.$$

II. 0,3375 Grm. Substanz, 50 Grm. FeOlösung,  
18,4 C. C. Chamäleon,

$$\frac{31,6 \text{ Grm. FeOlösung}}{=} \\ = 0,7183 \text{ Grm. Fe} = 0,3345 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 99,12\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$$

Gefunden.

	I.	II.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,90	99,42

γ. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bereitet aus Hg<sub>2</sub>O + CrO<sub>3</sub>, durch Glühen im Hstrome.

I. 0,2730 Grm. Substanz, 40 Grm. FeOlösung,  
14,2 C. C. Chamäleon,

$$\frac{25,8 \text{ Grm. FeOlösung}}{=} \\ = 0,5965 \text{ Grm. Fe} = 0,2731 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 100,03\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$$

II. 0,3725 Substanz, 40 Grm. FeOlösung,  
4,8 C. C. Chamäleon,

$$= 0,8153 \text{ Grm. Fe} = 0,3726 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 100,02\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$$

δ. Andere Bereitung von Hg<sub>2</sub>O + CrO<sub>3</sub>; dies durch Glühen im Tiegel zersetzt.

III. 0,3920 Grm. Substanz, 38 Grm. FeOlösung,  
1,0 C. C. Chamäleon,

$$\frac{37,0 \text{ Grm. FeOlösung}}{=} \\ 0,8560 \text{ Grm. Fe} = 0,3917 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 99,93 \text{ Cr}_2\text{O}_3.$$

Gefunden.

	I.	II.	III.	Berechnet.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,03	100,02	99,93	100,000

ε. Krystallisirtes Chromoxyd, von Wöhler, durch Durchleiten des Dampfes von CrO<sub>2</sub>Cl durch eine glühende Röhre bereitet, fein gerieben.

I. 0,4350 Grm. Substanz, 50 Grm. FeOlösung,  
9,0 C. C. Chamäleon

$$\frac{41,0 \text{ Grm. FeOlösung}}{=} \\ 0,9495 \text{ Grm. Fe} = 0,4340 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 99,80\% \text{ Cr}_2\text{O}_3.$$

II. 0,2595 Grm. Substanz, 25 Grm. FeOlösung,  
0,5 C. C. Chamäleon

$$\begin{array}{r} \hline 24,5 \text{ Grm. FeOlösung} \\ = 0,5674 \text{ Grm. Fe} = 0,2593 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 99,96\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

Gefunden.      Berechnet.

	I.      II.		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,80	99,96	100,00

b. Chromalaun, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3SO<sub>3</sub> + KaO + SO<sub>3</sub> ÷ 24  
Aq. lufttrocken.

I. 3,397 Grm. Substanz, 50 Grm. FeOlösung,  
0,6 C. C. Chamäleon,

$$\begin{array}{r} \hline 49,4 \text{ Grm. FeOlösung} \\ = 1,1340 \text{ Grm. Fe} = 0,5230 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 15,58\% \text{ Cr}_2\text{O}_3. \end{array}$$

II. 2,352 Grm. Substanz verloren beim Glühen 43,9%  
Die geglühte Masse mit 36 FeOlösung,

$$\begin{array}{r} 1,7 \text{ C. C. Chamäleon,} \\ \hline 34,3 \text{ Grm. FeOlösung} \\ = 7944 \text{ Grm. Fe} = 0,3631 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ \quad \quad \quad 15,44 \quad \quad \quad \text{Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

III. 2,740 Grm. Substanz (Glühverlust 44,3)

$$\begin{array}{r} 42 \text{ Grm. FeOlösung,} \\ 2,2 \text{ C. C. Chamäleon,} \\ \hline 39,8 \text{ Grm. FeOlösung} \\ = 0,9218 \text{ Grm Fe} = 0,42137 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 15,38\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \end{array}$$

Gefunden.

	I.      II.      III.			Gefunden.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,53	15,44	15,38	15,36
Ho		43,9	44,3	43,2

c. Chromeisenstein, FeO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält Kalkspath  
eingesprengt, der durch Säuren ausziehbar ist. α. Gröber ge-  
pulvert, aber geschlämmt.

I. 0,729 Grm. Substanz, 50 Grm. FeOlösung,  
23,5 Chamäleon,

$$\begin{array}{r} \hline 26,5 \text{ Grm. FeOlösung} \\ = 0,6137 \text{ Grm. Fe} = 0,2805 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 38,48\% \text{ Cr}_2\text{O}_3. \end{array}$$

II. 0,5505 Grm. Substanz, 30 Grm. FeOlösung,

$$\begin{array}{r} 10,3 \text{ C. C. Chamäleon,} \\ \hline 19,7 \text{ FeOlösung.} \\ = 0,4563 \text{ Grm. Fe} = 0,2085 \text{ Grm. Cr}_2\text{O}_3 \\ = 37,88\% \text{ Cr}_2\text{O}_3. \end{array}$$

Gefunden.

	I.	II.
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	38,48	37,88.

$\beta$ . Aeusserst fein gepulvert, durch ClH ausgezogen nicht geschlämmt.

I. 0,5200 Grm. Substanz, 50 Grm. FeOlösung,  
32,1 C. C. Chamäleon,  
 17,9 Grm. FeOlösung  
 = 0,4146 Grm. Fe = 0,1895 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 = 36,44%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

II. 0,7600 Grm. Substanz, 28 Grm. FeOlösung,  
2 C. C. Chamäleon,  
 26 Grm. FeOlösung.  
 = 0,6021 Grm. Fe = 0,2752 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 = 36,21%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

III. 0,5160 Grm. Substanz, 18 Grm. FeOlösung,  
0,3 C. C. Chamäleon.  
 17,7 Grm. FeOlösung  
 = 0,4099 Grm. Fe = 0,1873 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 = 36,31%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Gefunden.

	I.	II.	III.
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	36,44	36,21	36,31

d. Chromocker, von Halle, lufttrocken.

I. 1,474 Grm. Substanz, 10 Grm. FeOlösung,  
0,8 C. C. Chamäleon,  
 9,2 Grm. FeOlösung  
 0,2130 Grm Fe = 0,0974 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 2,1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

II. 1,278 Grm. Substanz, 5 Grm. FeOlösung  
2,6 C. C. Chamäleon  
 2,4 Grm. FeOlösung =  
 0,05558 Grm. = 0,027409 Grm.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 1,9.

Gefunden.

	I.	II.
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2,1	1,9

### III.

## Ueber die Polythionsäuren.

Von

**Friedrich Kessler.**

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation *de acidis polythionicis*.  
Berol. 1848. —)

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Durch den allgemeinen Namen „Polythionsäuren“ lassen sich die drei Säuren zusammenfassen, welche nach der von Berzelius vorgeschlagenen und jetzt allgemein angenommenen Bezeichnungsweise: Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure genannt werden. Dass ausser diesen und den schon seit längerer Zeit bekannten vier Säuren des Schwefels bis jetzt keine anderen Oxydationsstufen dieses Körpers dargestellt worden, kann man als entschieden annehmen, seitdem Fordos und Gélis kürzlich gezeigt haben\*), dass der Chlorschwefel bei seiner Zerlegung mit Wasser — mit oder ohne Hinzukommen von schwefliger Säure — keine Säuren hervorbringt, welche die von Plessy angegebene Zusammensetzung:  $S_5O_7$  und  $S_6O_7$  besitzen, sondern dass auf diesem Wege nur die drei schon bekannten Polythionsäuren entstehen. Da bei der Bereitung dieser Säuren meistens dieselben Stoffe angewendet werden, da sie in ihren Reactionen sich nur wenig unterscheiden, und endlich die, welche mehr Schwefel enthalten, durch Ausscheidung eines Theils desselben sich leicht in die von geringerem Schwefelgehalt überführen lassen, so scheint es mir für eine übersichtliche Darstellung ihrer Eigenschaften am zweckmässigsten zu sein, wenn ich in dem Folgenden zuerst ihre Bereitungsweise, dann ihr Verhalten zu Reagentien, endlich die Mittel, ihre Zusammensetzung zu bestimmen gemeinschaftlich abhandle. Die hier mitgetheilten Versuche gestattete mir Hr. Geheimer Rath Mitscherlich in seinem Laboratorium anzustellen, wofür ich mich ihm zu grösstem Danke verpflichtet fühle.

\*) *Annales de chimie et de physique. Troisième série XXII, p. 60 bis 84.*



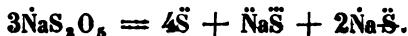
### 1. Darstellung der Trithionsäure und ihrer Salze.

Diese Säure, so wie ihre Salze bieten wegen ihrer unheimlichen leichten Zersetzbarkeit ein für die Untersuchung sehr unfruchtbares Feld dar.

*Trithionsäure* erhält man in wässriger Lösung, wenn man die Lösung des trithionsauren Kalis mit Kieselflussssäure zerlegt. Es gelang mir auch bei Eiskälte nicht, diese Säure zu concentriren, ohne dass Schwefelsäure und schweflige Säure dabei frei wurden.

*Trithionsaures Kali* lässt sich leicht darstellen, entweder indem man, nach Plessy, schweflige Säure in die Lösung von dithionichsaurem Kali leitet, oder, nach Langlois, in die des Schwefelkaliums, wo zuerst dithionichsaures Kali, dann aus diesem das trithionsaure Kali gebildet wird.

*Trithionsaures Natron* darzustellen gelang keinem dieser beiden Chemiker, als sie die entsprechenden Natronsalze anwendeten. Ich versuchte es, indem ich äquivalente Theile trithionsaures Kali und saures weinsaures Natron in den geringsten Mengen warmen Wassers auflöste und die vermischten Auflösungen schnell bis 0° abkühlte. Die vom ausgeschiedenen Weinstein abgeessene Lösung wurde bei niedriger Temperatur im Vacuum eingedampft. Nachdem die Flüssigkeit etwa bis zur Hälfte ihres Volumens concentrirt und eine geringe Menge von Neuem ausgeschiedenen Weinstein entfernt war, fing sie an schweflige Säure zu verlieren, und ohne dass Schwefel ausgeschieden wurde, krystallisirte zuerst schwefelsaures Natron, zuletzt dithionichsaures Natron, ohne dass etwas anderes dabei erhalten wurde. Die Zersetzung des Salzes muss auf folgende Weise vor sich gegangen sein:



*Trithionsaure Baryterde* erhält man, wenn man die Säure mit kohlen-saurem Baryt sättigt und die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von wasserfreiem Alkohol vermischt. Das Salz wird in glänzenden Blättchen niedergeschlagen, und würde sich wohl schwierig in grösseren Krystallen erhalten lassen, da sich seine Lösung unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt sehr schnell zerlegt. Von dem zwischen Fliesspapier getrockneten Salze gaben:

I. 0,9219 Grm. beim Glühen 0,5862 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,4329 Grm. erst mit rauchender Salpetersäure, dann mit einer Auflösung von chlorsaurem Kali in verdünnter Salpetersäure so lange erwärmt, bis aller Schwefel gelöst war, dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt 0,8226 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden.		Atom.	Berechnet.
	I.	II.		
Ba	47,87	—	1	41,96
S	—	26,22	3	26,28
O	—	—	5	21,90
H	—	—	2	9,86
				<u>100,00.</u>

In Berzelius Lehrbuch, fünfte Auflage, III, S. 122 und 404, ist angegeben, man könne, nach Baumann\*), trithionsaure Salze darstellen, wenn man dithionsaure Salze mit Schwefel digerire. Von den Versuchen, aus welchen Baumann diesen Schluss gezogen hat, will ich nur den folgenden anführen: Baumann suspendirt Mangansuperoxyd in einer Auflösung von Schwefelalkali (Fünffach-Schwefelkalium?) und leitet dann durch das Ganze schweflichte Säure, wobei die Bildung des trithionsauren Salzes schnell von Statten geht. Baumann stellt sich diesen Process so vor, dass die schweflichte Säure erst das Mangansuperoxyd in dithionsaures Manganoxydul verwandle, dieses mit dem vorhandenen mehrfach Schwefelkalium in Schwefelmangan, dithionsaures Kali und Schwefel zerlegt werde, welche beiden letzten Körper nun im Entstehungsmomente sich zu trithionsaurem Kali vereinigten. Nun hat aber Langlois gezeigt\*\*), dass aus Schwefelkalium und schweflichter Säure allein auch trithionsaures Kali entstehe, es hat also vermuthlich bei Baumanns Versuch das Mangansuperoxyd eine sehr indifferente Rolle gespielt und eine Zwischenbildung von dithionsaurem Kali nicht stattgefunden. Bei der Digestion dithionsaurer Salze mit Schwefel hat Baumann keineswegs Auflösungen der reinen Salze angewandt, sondern Flüssigkeiten, wie er sie aus der Zer-

\*) Archiv für Pharmacie, Bd. 30. S. 286.

\*\*) Comptes rendus, XX, p. 503.

setzung des frisch bereiteten dithionsauren Manganoxyduls mit überschüssigen kohlsauren und ätzenden Alkalien erhalten hatte. Dass durch die Einwirkung dieses Alkalis auf den Schwefel vielfache Täuschungen vorkommen mussten, liegt auf der Hand. Auch ist der einzige Beweis, welchen er für die Bildung von trithionsauren Salzen anführt, eine vorübergehend gelbe Färbung der Flüssigkeit, die er bisweilen beobachtete — es ist weder irgend eine Reaction der Trithionsäure namentlich angeführt, noch sind die speciellen Resultate einer davon angeblich gemachten Analyse angegeben.

Um jenen Täuschungen weniger ausgesetzt zu sein, habe ich die Auflösungen reiner, vorher krystallisirter dithionsaurer Salze von Kali, Natron und Baryt mit feinertheiltem Schwefel (Schwefelmilch) bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $+30^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$ , und bei verschiedenen Concentrationen lange Zeit hindurch digerirt, aber dabei niemals die geringsten Spuren weder von Trithionsäure durch die sonst so empfindlichen Reagentien: salpetersaures Silberoxyd und Cyanquecksilber, noch auch von einem ihrer Zersetzungsproducte: schweflichter Säure oder Schwefelsäure entdecken können; ich gewann vielmehr, nachdem ich den angewandten Schwefel abfiltrirt hatte, wieder die unveränderten dithionsauren Salze durch Krystallisation. Dass aber ein Ueberschuss von Alkali zur Bildung trithionsaurer Salze nichts beitragen könne, geht schon daraus hervor, dass dieselben beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali sogleich in dithionnichtsaurer und schwefelsaurer Salze zerfallen.

## II. Darstellung der Tetrathionsäure und ihrer Salze.

*Tetrathionsäure* ist zuerst von Fordos und Gélis aus dem Barytsalze dargestellt worden, dieses, indem dithionnichtsaurer Baryterde mit Jod behandelt und das gebildete Jodbaryum mit Alkohol angezogen wurde. Man erhält jedoch auf diesem Wege eine dem angewandten Material keineswegs entsprechende Ausbeute. Denn, nachdem das Jodbaryum durch Alkohol ausgezogen ist, wozu ziemlich lange Zeit nothwendig ist, löst sich die zurückbleibende Masse nur mit Hinterlassung bedeutender Mengen von Schwefel und schwefelsaurem Baryt in Wasser auf, und in der Lösung ist dann, wie Plessy zuerst zeigte, auch noch tri-

thionsaurer Baryt enthalten. Plessy bewies \*), dass diese Zersetzung hervorgehe aus der Tendenz der Tetrathionsäure sich bei Gegenwart stärkerer Basen namentlich im Entstehungsmomente sehr leicht in trithionsaure Salze und Schwefel zu zerlegen, und dass die Tetrathionsäure im isolirten Zustande ungleich beständiger sei — ein Verhalten das dem der dithionichten Säure gerade entgegengesetzt ist,

Diese Beständigkeit behält die Säure auch bei, wenn sie mit schwächeren Basen vereinigt ist, und sie lässt sich deshalb mit viel grösserer Sicherheit aus dem tetrathionsauren Bleioxyd darstellen, dessen Bereitung aus dem dithionichtsaurer Bleioxyd Fordos und Gélis bei ihrer ersten Arbeit freilich auch erwähnen, aber nicht weiter benutzt zu haben scheinen.

Dithionichtsaurer Bleioxyd lässt sich nicht gut aus salpetersaurem Bleioxyd und unterschweflichtsaurem Natron bereiten, da es mit grosser Hartnäckigkeit einen Theil des ersten Salzes zurückhält. Man erhält es jedoch rein, wenn man zwei Theile unterschweflichtsaures Natron in viel warmem Wasser auflöst, und diese Lösung in eine gleichfalls verdünnte und warme Lösung von drei Theilen essigsaurer Bleioxyd unter beständigem Umrühren einfließen lässt. Den mit viel warmem Wasser ausgewaschenen Niederschlag vermischt man noch feucht mit einem Theile Jod und rührt die zuerst breiartige Masse häufig um. Nach einigen Tagen ist alles in Jodblei und eine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt, die vollkommen frei von trithionsaurem Bleioxyd ist. Das Bleioxyd wird mit Schwefelsäure ausgefällt und die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure mit etwas kohlensaurem Baryt wieder entfernt. Die nun vollkommen reine Säure lässt sich im Wasserbade bis zu einem ziemlich geringen Volumen concentriren.

Man darf anstatt der Schwefelsäure nicht Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Bleioxyds anwenden, da das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflichte Säure entwickelt, und man daher dann die Tetrathionsäure mit Pentathionsäure verunreinigt, oder vielleicht letztere allein erhält.

*Tetrathionsaures Kalü* wird erhalten, wenn man Jod zu

\*) *Annales de chimie et de physique. Troisième série XX, p. 168 bis 175.*

einer concentrirten Auflösung von dithionichtsauerm Kali (das von schweflichtsauerm oder kohlsaurem ganz frei sein muss) setzt, bis die jedesmal entstehende rothbraune Färbung nicht mehr verschwindet. Fügt man das Jod so allmählich hinzu, dass die Flüssigkeit sich nicht freiwillig zu stark erwärmt, so wird nur ein sehr geringer Theil des tetrathionsauren Kalis in Schwefel und trithionsaures Kali zerlegt. Das tetrathionsaure Kali schlägt sich während der Operation fast vollständig nieder. Jodkalium bleibt gelöst und wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man löst darauf das tetrathionsaure Kali in warmem Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, und setzt zu der Auflösung so lange Alkohol, bis der jedesmal dadurch entstehende Niederschlag sich nur noch langsam wieder auflöst. Beim Erkalten schießt das tetrathionsaure Kali in grossen Krystallen an; das zugleich entstandene trithionsaure Kali bleibt in der Lösung, und wird erst beim weiteren Eindampfen oder Fällen mit mehr Alkohol und Aether in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt erhalten. Tetrathionsaures Kali wird auch als feinkörniger Niederschlag erhalten, wenn man eine hinreichende Menge von Tetrathionsäure zu einer alkoholischen Auflösung von essigsauerm Kali setzt. Bewahrt man dieses Salz als feines Pulver getrocknet auf, so verändert es sich gar nicht: grössere Krystalle schliessen jedoch in ihren Höhlungen immer etwas von der Lösung des Salzes ein, die sich nach einigen Wochen in Schwefel und trithionsaures Kali zerlegt.

*Tetrathionsaures Natron* kann aus seiner wässrigen Lösung nur durch bedeutende Mengen von Alkohol niedergeschlagen werden. Ich habe es einmal erhalten, als ich zu einer concentrirten Lösung von dithionichtsauerm Natron so lange neutrales Kupferchlorid tropfenweis hinzufügte, bis sich das Kupferchlorür vollständig ausgeschieden hatte, und die darüberstehende Lösung schwach bläulich gefärbt war. Sie wurde dann filtrirt und mit viel Alkohol versetzt, wodurch das tetrathionsaure Natron ausgeschieden wurde. Das Salz schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von schweflichter Säure. Sättigt man Tetrathionsäure mit kohlsaurem Natron, oder zersetzt tetrathionsaures Bleioxyd mit schwefelsauerm Natron, so erhält man beim Ein-

dampfen nur eine vollständig in Schwefel, schwefelsaures und dithionsaures Natron zersetzte Masse.

*Tetrathionsaure Baryterde* erhält man in grossen, tafelförmigen Krystallen, wenn man zu einer Tetrathionsäure von bekanntem Schwefelgehalt eine aequivalente Menge von essigsauerm Baryt in Wasser gelöst und dann absoluten Alkohol setzt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist nach den Analysen, von Plessy und Fordos und Gélis bekannt.

*Tetrathionsaure Strontianerde* lässt sich auf dieselbe Weise wie das vorige Salz darstellen, wird aber weniger vollständig durch Alkohol abgeschieden. Beim Verdunsten seiner concentrirten, wässrigen Lösung schießt es in dünnen Prismen an, wird aber dabei zum grossen Theil in schwefelsaure Strontianerde, Schwefel und schweflichte Säure zerlegt. Von dem durch Alkohol niedergeschlagenen, zwischen Fliesspapier getrockneten Salz gaben:

0,5030 Grm. geglüht, dann mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, 0,2207 Grm. schwefelsauren Strontian:

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
Sr	24,78	1	24,74
S <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	—	1	49,45
H	—	6	25,72
			<u>100,00.</u>

*Tetrathionsaures Bleioxyd* lässt sich durch Verdunsten seiner wässrigen Lösung nicht krystallisirt erhalten, da diese auch unter der Luftpumpe beständig Krusten abscheidet, die aus Schwefel, schwefelsauerm und dithionichtsauerm Bleioxyd bestehen. In glänzenden Blättchen wird das Salz durch Alkohol aus der mit einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd vermischten concentrirten Tetrathionsäure niedergeschlagen. Zwischen Fliesspapier getrocknet, wurden davon

0,5016 Grm. wiederholt mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und geglüht, und hinterliessen 0,9766 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
Pb	47,87	1	47,77
S <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	—	1	44,53
H	—	2	7,70
			<u>100,00.</u>

*Tetrathionsaures Nickeloxyd* wird als sehr zerfliessliche Krystallmasse erhalten, wenn man schwefelsaures Nickeloxyd mit tetrathionsaurem Bleioxyd zerlegt, und die Lösung im Vacuum eindampft. Diese Lösung zersetzt sich eben so wenig, als die der reinen Tetrathionsäure.

*Tetrathionsaures Cadmiumoxyd* verhält sich eben so.

*Tetrathionsaures Kupferoxyd* lässt sich nicht in fester Form darstellen. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum scheidet sich in grosser Menge ein brauner Körper in glänzenden, braunen Schuppen ab, während in der Lösung nur Schwefelsäure und schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleiben.

### III. Darstellung der Pentathionsäure.

Bei der Darstellung dieser Säure befolgte ich das Verfahren von Wackenroder, mit der Abänderung, dass ich, nachdem die Lösung der schweflichten Säure mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden, von Neuem schweflichte Säure, dann wieder Schwefelwasserstoffgas hineinleitete und so fortfuhr, bis der ausgeschiedene Schwefel eine dicke Schlammsschicht am Boden des Gefässes bildete. Die abgessene, stark saure und etwas Schwefelsäure haltende Flüssigkeit wurde so lange mit frisch gefälltem, kohlenurem Baryt versetzt, bis sie frei von Schwefelsäure war. Durch den schwefelsauren Baryt wurde der noch suspendirte Schwefel zugleich mit niedergeschlagen, und die klare Säure konnte im Wasserbade ohne Zersetzung bis zu einem specifischen Gewicht von 1,25 bis 1,3 concentrirt werden; die weitere Concentration muss bei gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum vorgenommen werden, wo man sie bei 22° bis zu einem specifischen Gewicht von 1,6 concentriren kann.

Die Pentathionsäure ist schon früher einmal von Perroz dargestellt, von ihm aber für dithionichte Säure gehalten worden\*). Er zersetzte nämlich dithionichtsäures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und dampfte die erhaltene saure Flüssigkeit im Vacuum bis zu einem spec. Gewicht von etwa 2,0 ein, während sich daraus nur geringe Mengen von Schwefel abschieden. Mit diesem Versuche scheint ein anderer von Pelouze ange-

\*) *Journal de chimie médicale*, XVI, p. 383.

steller nicht übereinzustimmen. Pelouze nämlich giebt an\*), er habe dithionichtsaurer Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen versucht; allein auch in dem Falle, wo Schwefelwasserstoff im Ueberschuss vorhanden gewesen sei, habe die Zersetzung der (dithionichten) Säure (in Schwefel und schweflichte Säure) schnelle Fortschritte gemacht.

Ich habe diesen Versuch wiederholt, indem ich in Wasser einen schnellen Strom von Schwefelwasserstoffgas hineinleitete und unterdessen nach und nach frischgefälltes, dithionichtsaurer Bleioxyd hinzusetzte, so dass mit dem Hinzufügen einer neuen Quantität jedesmal gewartet wurde, bis die vorige vollkommen schwarz geworden war. Die saure Flüssigkeit wurde schnell von dem abgeschiedenen Schwefelblei abgezogen und im Wasserbade concentrirt, wobei sie allerdings, wie Persoz sagt, nur sehr geringe Mengen von Schwefel abscheidet. Ich habe zwar von dieser Säure keine Analyse gemacht, wie von der nach der Methode von Wackenroder dargestellten Pentathionsäure, beide Säuren stimmen jedoch in allen ihren Eigenschaften so überein, dass über ihre Identität kein Zweifel herrschen kann.

Die Pentathionsäure hat mit der Tetrathionsäure unter andern auch die Eigenschaft gemein, dass, sobald man in die Säure etwas frischgefälltes Schwefelblei wirft, sich sogleich der Geruch nach schweflichter Säure entwickelt und die Flüssigkeit trübe wird. Diese Reaction findet auch immer statt, wenn die aus dem dithionichtsaurer Bleioxyd nach der angegebenen Weise erhaltene Säure mit dem abgeschiedenen Schwefelblei einige Zeit in Berührung bleibt, und hat ohne Zweifel auch bei dem von Pelouze angestellten Versuche stattgefunden, weswegen dieser Chemiker zu der Meinung geführt wurde, die Säure zersetze sich freiwillig.

Die Entstehungsweise der Pentathionsäure ist übrigens im Grunde genommen in beiden Arten der Bereitung dieselbe. Es wird nämlich keineswegs die Säure des dithionichtsaurer Bleioxyds abgeschieden, und geht in die isomerische Modification der Pentathionsäure über, sondern die in Freiheit gesetzte dithionichte Säure zerlegt sich, wie auch in allen anderen Fällen, hier in Schwefel und schweflichte Säure: aus der Reaction dieser schwef-

---

\*) *Annales de chimie et de physique, Troisième série, IV, p. 87.*



lichten Säure aber auf den beständig hindurchströmenden Schwefelwasserstoff entsteht die Pentathionsäure. Das ausgeschiedene Schwefelblei ist daher auch nicht rein, sondern enthält freien Schwefel.

Es ist zu vermuthen, dass sich schweflichtsaures Bleioxyd eben so gut wie dithionichtsaures Bleioxyd zur Darstellung der Pentathionsäure anwenden lässt.

#### IV. Verhalten der Pentathionsäure gegen Salzbasen.

Ueber diesen Gegenstand haben Lenoir\*), Ludwig\*\*), und Fordos und Gélis\*\*\*) Abhandlungen bekannt gemacht. Ich habe darüber nur folgende Versuche angestellt: Pentathionsäure von 1,32 spec. Gewicht, nach der Methode von Wackenroder bereitet, wurde zu einer Auflösung von trockenem, essigsauerm Kali in 96-procentigem Alkohol gesetzt. Der mit Alkohol abgewaschene Niederschlag wurde in warmem Wasser aufgelöst, wobei viel Schwefel zurückblieb, und die Lösung mit Alkohol, wie die des tetrathionsauren Kalis behandelt. Das beim Erkalten krystallisirende Salz hatte die Form und die Reactionen des tetrathionsauren Kalis. Die nachher anzuführenden, die Pentathionsäure charakterisirenden Reactionen auf ammoniakalische Auflösungen von salpetersauerm Silberoxyd oder Cyanquecksilber zeigte die Auflösung des Salzes durchaus nicht. Die Analysen I bis IV sind mit einem aus der nach Wackenroder's Methode bereiteten Säure dargestellten Salz angestellt, zu den Analysen V bis VII wurde ein Salz angewandt, das auf dieselbe Weise aus einer Säure erhalten war, welche nach der Persoz'schen Methode bereitet wurde.

I. 0,9297 Grm. wurden allmählich bis zur Rothglühhitze erwärmt, dann mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff entwickelte, und hinterliessen beim nochmaligen Glühen 0,5331 Grm. neutrales schwefelsaures Kali.

II. 0,7023 Grm. mit concentrirter Salpetersäure behandelt,

\*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 62, S. 255.

\*\*) Archiv für Pharmacie, Bd. 51, S. 295.

\*\*\*) *Annales de chimie et de physique. Troisième série XXII, p. 60 bis 84.*

gaben 2,1533 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0086 Grm. Schwefel.

III. 1,0152 Grm. eben so behandelt, gaben 2,9075 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0382 Grm. Schwefel.

IV. 0,5860 Grm., erst mit concentrirter Salpetersäure, dann mit einer salpetersauren Auflösung von chlorsaurem Kali behandelt, gaben 1,8368 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0005 Grm. Schwefel.

V. 0,4063 Grm., wie I behandelt, gaben 0,2312 Grm. schwefelsaures Kali.

VI. 0,7604 Grm. gaben 0,4346 Grm. schwefelsaures Kali.

VII. 0,3190 Grm., wie IV bis zur vollständigen Lösung des abgeschiedenen Schwefels behandelt, gaben 1,0064 Grm. schwefelsauren Baryt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
K	31,01	—	—	—	30,78	30,91	—
S	—	43,08	43,28	43,05	—	—	43,28
O	—	—	—	—	—	—	—

Atom. Berechnet.

K	1	31,18
S	4	42,35
O	5	26,47
		<hr/> 100,00.

Es wurden ferner gleiche Gewichtstheile der Säure von 1,47 spec. Gew. und krystallisirten essigsauren Baryts, in Wasser gelöst, mit einander vermischt, dann absoluter Alkohol hinzugesetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde in Wasser gelöst, der Schwefel abfiltrirt und die Lösung durch Alkohol gefällt. Das erhaltene Salz zeigte auch, nachdem es ein Vierteljahr lang aufbewahrt worden, mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd noch eine starke Reaction auf Pentathionsäure. Mit dem frisch gefällten und zwischen Fliesspapier getrockneten Salze wurden folgende Analysen angestellt:

I. 0,8649 Grm. hinterliessen beim Glühen, Befeuchten mit Schwefelsäure und nochmaligen Glühen 0,4557 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,4355 Grm., mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelt, dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt, gaben 1,0411 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden.		Atom.	Berechnet.
	I.	II.		
Ba	34,61	—	2	34,81
S	—	32,79	9	32,71
O	—	—	10	18,17
H	—	—	7	14,31
				<u>100,00.</u>

Obleich der Wassergehalt dieser Verbindung, wahrscheinlich des unvollkommenen Trocknens wegen, wohl zu hoch gefunden ist, so geht doch aus der Analyse hervor, dass das Salz, von dem Wassergehalt abgesehen, dieselbe Zusammensetzung hat, wie die von Ludwig untersuchten und tetrapentathionsaure genannten Salze. Dessen ungeachtet bin ich nicht geneigt anzunehmen, dass in diesen Salzen wirklich eine aus gleichen Atomen beider Säuren zusammengesetzte Säure enthalten sei, sondern glaube vielmehr, dass diese Verbindungen Gemenge gewesen seien von tetrathionsauren und pentathionsauren Salzen, die vielleicht in allen möglichen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. Eine krystallographische Untersuchung des tetrathionsauren Kalis und des von Ludwig erhaltenen tetrapentathionsauren Kalis könnte über diesen Punct nähere Aufschlüsse ertheilen.

Jedenfalls ist es noch ganz unentschieden, unter welchen Umständen die Pentathionsäure bei ihrer Verbindung mit Basen unverändert bleibt, oder ihr fünftes Atom Schwefel ganz oder theilweise verliert. Ein Ueberschuss an Säure verhindert die Ausscheidung von Schwefel, während ein Ueberschuss an Alkali nicht allein das fünfte Atom Schwefel ausscheidet, sondern auch sehr leicht etwas tetrathionsaures Salz in Schwefel und trithionsaures zerlegt. Es müsste deshalb eigentlich, wenn man die Pentathionsäure mit essigsäuren Salzen sättigt, weniger Schwefel ausgeschieden werden, als wenn man sie mit kohlsäuren Salzen sättigt.

#### V. Reactionen der Polythionsäuren.

Da die Polythionsäuren bisher immer nur einzeln untersucht worden sind, so hat man auf die Unterschiede, welche sie in Bezug auf ihr Verhalten zu Reagentien darbieten, weniger Aufmerksamkeit verwenden können. Ich führe daher in dem Folgenden die Reactionen der Säuren, nach den Reagentien geord-

net, an. Es ist dabei zu bemerken, dass sich durch alleiniges Zusammenmischen von Trithionsäure und Pentathionsäure keineswegs Tetrathionsäure darstellen lässt, denn es behält die Trithionsäure ihre Reactionen, durch welche sie sich von den beiden anderen Säuren unterscheidet, unverändert bei, wenn sie in geringer Menge zu viel Pentathionsäure gesetzt wird. Wo es nicht besonders bemerkt ist, gelten die bei den Säuren angeführten Reactionen auch für deren Salze.

1) Eine Lösung von trithionsaurem Kali zerlegt sich beim Kochen allmählich in Schwefel, schweflichte Säure und schwefelsaures Kali, indem dabei, auch wenn die Lösung sehr concentrirt ist, der Geruch nach schweflichter Säure viel früher bemerkbar wird, als die durch den sich ausscheidenden Schwefel hervorgebrachte Trübung. Diese Zersetzung findet auf Zusatz von Salzsäure oder bei der isolirten Trithionsäure viel schneller statt. In allen diesen Fällen ist eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht nachzuweisen. Uebergiesst man jedoch festes, trithionsaures Kali mit concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, so wird ein, in die entweichenden Dämpfe gehaltenes, mit Bleiessig getränktes Papier geschwärzt. Eine Lösung von tetrathionsaurem Kali, so wie eine nicht zu sehr concentrirte Tetrathionsäure, wird beim Kochen durchaus nicht zersetzt. Auf Zusatz von Salzsäure zeigt sich jedoch schon bei gelindem Erwärmen eine durch Bleiessigpapier nachweisbare Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Eine mässig concentrirte Pentathionsäure zeigt beim Kochen einen schwachen Geruch nach Schwefel, auf Zusatz von Salzsäure den nach Schwefelwasserstoff. Schweflichte Säure entwickeln die beiden letzten Säuren nur wenn sie sehr concentrirt sind, oder wenn ihnen durch Hinzumischen von concentrirter Schwefelsäure Wasser entzogen wird. Trocknes, trithionsaures oder tetrathionsaures Kali vertragen eine Temperatur von  $125^{\circ}$ , ohne im Geringsten zersetzt zu werden. Erst bei  $130^{\circ}$  entwickeln sich Schwefel und schweflichte Säure.

2) Kocht man die Säuren oder deren Salze mit Aetzkali, so entsteht bei der Trithionsäure nur dithionichtsäures und schwefelsaures Kali, und man erhält dann auf Zusatz von etwas essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag; bei den beiden andern Säuren wird ausserdem noch Schwefelkalium gebildet, und man

erhält dann durch essigsaures Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag.

3) Schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschuss zu Trithionsäure gesetzt und damit erhitzt, zersetzt die Säure sogleich vollständig unter Abscheidung von Kupfersulfid. Bei den beiden andern Säuren wird erst nach längerem Kochen ein brauner Körper ausgeschieden.

4) Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in der Trithionsäure sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür, in den beiden andern Säuren sogleich gelbe Niederschläge, die sich in der Kälte nicht verändern und beim Kochen nur langsam schwarz werden. Diese Niederschläge sind wahrscheinlich Verbindungen von Quecksilbersulfid mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul, und enthalten bei der Pentathionsäure noch freien Schwefel. Ist eine der beiden letzten Säuren mit etwas Trithionsäure verunreinigt, so bewirken die ersten Tropfen des Reagens einen grauen bis schwarzen Niederschlag.

5) Quecksilberchlorid bewirkt in der Trithionsäure schnell einen ganz weissen Niederschlag in den beiden andern Säuren allmählich etwas gelbliche Niederschläge. Diese Niederschläge sind die bekannten Verbindungen von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid, und enthalten bei der Tetrathionsäure und Pentathionsäure noch freien Schwefel. Die Angaben Plessy's dass durch Quecksilberchlorid in der Trithionsäure ein bläulicher (*bleuâtre*), in der Tetrathionsäure kein Niederschlag (nach früheren Angaben nur eine Ausscheidung von Schwefel) hervorgebracht werde, kann ich nicht bestätigen.

6) Quecksilbercyanid bewirkt in der Trithionsäure und den Lösungen der trithionsauren Salze, in der Tetrathionsäure und der Pentathionsäure allmählich gelbe Niederschläge, die in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz werden. In den Lösungen neutral reagirender tetrathionsaurer Salze entsteht jedoch durch Quecksilbercyanid keine Veränderung, erst nach einigen Tagen fängt ein schwarzer Niederschlag an sich auszuschcheiden, beim Kochen entsteht derselbe sogleich.

7) Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Trithionsäure sogleich einen ganz weissen Niederschlag, der sehr schnell schwarz wird, in den beiden andern Säuren Niederschläge, die

im ersten Augenblicke gelb sind, sich aber ebenfalls bald schwärzen.

8) Uebersättigt man in der Kälte Trithionsäure oder Tetrathionsäure mit Ammoniak, und setzt zu der so erhaltenen Flüssigkeit entweder eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid, oder Schwefelwasserstoff, so wird durch keins dieser drei Reagentien eine Veränderung bewirkt. Setzt man dagegen zu Pentathionsäure schnell einen Ueberschuss von Ammoniak (wobei keine Ausscheidung von Schwefel stattfindet), so entsteht auf Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schnell eine braune Färbung, die immer dunkler wird, bis sich zuletzt Schwefelsilber absetzt; eine ammoniakalische Lösung von Cyanquecksilber bringt in jener Flüssigkeit allmählich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber hervor; auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird Schwefel ausgeschieden. Von diesen drei Reactionen zeigen namentlich die beiden ersten auch noch Pentathionsäure an, wenn dieselbe sich in geringer Menge neben Trithionsäure befindet.

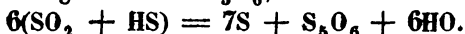
#### VI. Bestimmung des Sauerstoffs in den Polythionsäuren.

Ueber die Zusammensetzung der Trithionsäure und Tetrathionsäure herrschte wohl schon seit längerer Zeit kein Zweifel mehr, da von diesen beiden Säuren die wasserfreien Kalisalze bekannt waren, in welchen, wenn man das Kali und den Schwefel bestimmt hat, der Sauerstoff der Säure sich von selbst aus dem Verlust ergibt. Ausserdem geht die Zusammensetzung der Tetrathionsäure schon aus ihrer Entstehung hervor. Weniger leicht vermochte man, ehe die Arbeiten von Lenoir, Ludwig, Fordos und Gélis bekannt waren, sich aus der Abhandlung von Wackenroder\*) zu überzeugen, dass die von ihm so benannte Pentathionsäure wirklich die Zusammensetzung habe, welche ihr Name fordert.

Wackenroder bestimmte nämlich den Sauerstoffgehalt dieser Säure auf folgende Weise: Durch 383,3 Grm. einer wässrigen schweflichten Säure, welche 1,7244 p. C. Schwefel, also 6,609 Grm. Schwefel enthielten, wurde Schwefelwasserstoff ge-

\*) Archiv für Pharmacie, Bd. 47, S. 272 und Bd. 48, S. 140.

leitet. Der hierdurch niedergeschlagene Schwefel wog 7,865 Grm., in der davon abfiltrirten Flüssigkeit waren, an eine unbekante Menge Sauerstoff gebunden, 5,608 Grm. Schwefel enthalten. Um diese Sauerstoffmenge aus den gegebenen Zahlen zu finden, hielt es Wackenroder für nöthig vorauszusetzen, dass sich immer gleiche Aequivalente schweflichte Säure und Schwefelwasserstoff zerlegten. Diese Hypothese entbehrt nicht nur jeder experimentellen Grundlage, sondern es haben im Gegentheil verschiedene Chemiker gefunden, dass schweflichte Säure und Schwefelwasserstoff sich in ganz verschiedenen Verhältnissen zerlegen. [Thénard\*) fand 1 Aeq.  $\text{SO}_2$  und 2 Aeq. HS, Thomson\*\*) 1 Aeq.  $\text{SO}_2$  und  $1\frac{1}{2}$  Aeq. HS.] Wäre diese Hypothese aber richtig, so müsste aus den Mengen des niedergeschlagenen und des an Sauerstoff gebundenen Schwefels allein die Menge des Sauerstoffs folgen, und da diese Mengen hier fast ganz genau in dem Verhältniss 7 : 5 stehen, so wäre die Zusammensetzung der Säure  $\text{S}_5\text{O}_6$ , denn:



Diese Hypothese ist also nicht allein unrichtig, sondern auch für die Berechnung überflüssig.

Setzt man hingegen, wie es Wackenroder auch gethan hat, voraus, es werde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, durch den nicht absorbirten Theil des Gases, *keine* schweflichte Säure mit fortgerissen, so ist die Schwefelmenge des Schwefelwasserstoffs:

$$= 7,865 \text{ Grm.} + 5,608 \text{ Grm.} - 6,609 \text{ Grm.} = 6,864 \text{ Grm.}$$

Nimmt man jetzt der Einfachheit wegen an, es sei  $\text{O} = \frac{1}{2} \text{ S}$ , so sind mit den

6,609 Grm. Schwefel zu schweflichter Säure verbunden gewesen:

6,609 Grm. Sauerstoff.

Mit den

6,864 Grm. Schwefel waren zu Schwefelwasserstoff so viel Wasserstoff verbunden, dass dadurch

\*) Berzelius Lehrbuch, fünfte Auflage, I, S. 850.

\*\*) Ebendasselbst, I, S. 450 und 850, und *Annals of philosophy*, XII, p. 441.

3,432 Grm. Sauerstoff der schweflichten Säure entzogen und in Wasser verwandelt wurden.

Die Menge des mit den 5,608 Grm. zu einer Polythionsäure verbunden gewesenen Sauerstoffs beträgt demnach

6,609 Grm. — 3,432 Grm. = 3,177 Grm.,

also mehr als ein gleiches Aequivalent.

Nun aber zeigt sich einem Jeden, der diesen Versuch wiederholt, leicht, dass beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs nicht unbedeutende Mengen schweflichter Säure mit fortgerissen werden, dass also eigentlich in der obigen Berechnung deren Menge *geringer* hätte angenommen werden müssen. Dann wird aber auch die Menge des Schwefelwasserstoffs und demzufolge die des abzuziehenden Sauerstoffs *grösser*. Es ist also in der Berechnung der Sauerstoff zu *hoch* gefunden in einem doppelt so grossen Verhältniss, als Verlust an schweflichter Säure stattgefunden hat.

Da nun die Grösse dieses Verlustes sich nicht weiter bestimmen lässt, so geht aus den von Wackenroder gegebenen Resultaten nichts weiter hervor, als dass seine Säure einen procentisch grösseren Schwefelgehalt als die Tetrathionsäure, gehabt habe.

Einen zweiten Versuch, die Zusammensetzung der Säure zu bestimmen, hat Wackenroder gemacht, indem er eine Bleiverbindung untersucht, welche entsteht, wenn zu der Säure basisch-essigsäures Bleioxyd oder essigsäures Bleioxyd und Ammoniak gesetzt wird\*).

Ich versuchte daher damals den Sauerstoffgehalt dieser Säure nach der Methode zu bestimmen, welche Langlois für die Trithionsäure angab\*\*), musste dieselbe aber für die Pentathionsäure verwerfen, da beim Einleiten von Chlorgas stets eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefel abgeschieden wurde, den man erst abfiltriren musste, bevor das überschüssige Chlorgas durch Schütteln mit metallischem Quecksilber in Queck-

\*) Diese Verbindung ist aber nicht, wie Wackenroder voraussetzt, ein basisches Salz der Säure, sondern besteht, wie eine qualitative Untersuchung derselben zeigt, grösstentheils aus freiem Schwefel, Bleioxydhydrat, dithionichsäurem und schwefelsäurem Bleioxyd.

\*\*) *Annales de chimie et de physique. Troisième série IV, p. 77.*



silberchlorür übergeführt werden könnte. Ich bediente mich deshalb einer Methode, die zwar etwas umständlicher als die kürzlich von Fordos und Gélis angegebene ist, sich indessen, eben so wie diese, auf alle Polythionsäuren und deren Salze (mit Ausnahme der von Baryt, Strontian und Bleioxyd), auch, mit einigen Abänderungen, bei den dithionichtsaurigen Salzen anwenden lässt, und uns zugleich einigen Aufschluss über die rationelle Zusammensetzung dieser Säuren ertheilt.

Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Polythionsäuren, von manchen Metallsalzen, namentlich von denen des Kupferoxyds, Silberoxyds und Quecksilberoxyds, beim Kochen so zerlegt zu werden, dass weder schweflichte Säure noch Unterschwefelsäure, sondern nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und in manchen Fällen auch freier Schwefel entstehen. Bestimmt man nun die in der Lösung enthaltene Menge der Schwefelsäure und die in dem Niederschlage enthaltenen Mengen von Metall und Schwefel einzeln, so hat man drei Elemente zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs der ursprünglichen Polythionsäure. Indem es für die Berechnung ganz gleichgültig ist, in welchen Atomverhältnissen Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, kann man das Metall, in sofern es aus dem Oxyd entstanden ist, als reducirt betrachten, und annehmen, der Sauerstoff, welcher ursprünglich mit demselben verbunden war, sei dazu verwendet worden, einen Theil der Polythionsäure in Schwefelsäure zu verwandeln, während der andere Theil derselben sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man hat also nur eine dem gefundenen Metall aequivalente Menge Sauerstoff von dem Sauerstoff der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzuziehen, um den Sauerstoff der Polythionsäure zu erhalten.

Erwägt man, welches von den drei genannten Metallen in seinen Oxydsalzen oder den Oxydsalzen entsprechenden Haloïdsalzen vorzuziehen sei, so zeigt sich, dass Kupfer, wegen der leichten Oxydirbarkeit des Schwefelkupfers, keine genauen Resultate geben kann, die Haloïdsalze des Silbers lassen sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht anwenden, beim salpetersauren Silberoxyd könnte die freiwerdende Salpetersäure auf das Schwefelsilber oxydirend einwirken, essigsaures Silberoxyd ist wegen seiner Schwerlöslichkeit und leichten Veränderlichkeit nicht an-

zurathen, die Quecksilbersalze haben sämmtlich die Eigenschaft, sich chemisch mit dem niedergeschlagenen Schwefelquecksilber zu verbinden — es bleibt also kein anderes Salz übrig, als Cyanquecksilber, welches keine Verbindungen mit Schwefelquecksilber eingeht.

Die Polythionsäuren und ihre Salze zerlegen sich schnell und vollständig, wenn man sie in einem kleinen, langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidlösung kocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag schwarz und die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Es entweicht dabei Cyanwasserstoff, aber Schwefelcyanwasserstoff bildet sich nicht. Die dithionichtsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, lassen sich durch Kochen mit Quecksilbercyanid nur höchst langsam und unvollständig zerlegen. Man bewirkt jedoch auch bei diesen eine vollständige Zersetzung, und zwar in gleiche Aequivalente Schwefelquecksilber und Schwefelsäure, wenn man auf folgende Weise verfährt. Man setzt zu der mit einer Auflösung von Quecksilbercyanid vermischten Lösung des dithionichtsauren Salzes einen Tropfen Salpetersäure von 1,2, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht; darauf kocht man, bis derselbe schwarz geworden ist, lässt erkalten, setzt wieder einen Tropfen Salpetersäure hinzu, kocht, und fährt auf diese Weise so lange fort, als beim Hinzufügen von neuer Salpetersäure noch ein gelber Niederschlag entsteht. Da die Aequivalente von Schwefelquecksilber und schwefelsaurem Baryt (116 und 116,5) beinahe gleich sind, so zeigt sich bei der Analyse sogleich, ob die Zersetzung richtig geleitet. Nimmt man Essigsäure anstatt Salpetersäure, so erhält man auch bei einem grossen Ueberschuss derselben etwa 4 p. C. zu viel Schwefelquecksilber und 2 p. C. zu wenig schwefelsauren Baryt; setzt man die Salpetersäure nicht tropfenweise, sondern in grösserer Menge auf einmal hinzu, so erhält man zu wenig Schwefelquecksilber und zu viel schwefelsauren Baryt.

Da bei den Polythionsäuren der durch Kochen mit Quecksilbercyanidlösung erhaltene, schwarze Niederschlag häufig freien Schwefel enthält, so muss in demselben die Menge des Schwefels und des Quecksilbers noch besonders bestimmt werden. Ich habe diess gethan, indem ich den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum sammelte, ihn

dann mit diesem erst bei gelinder Wärme, dann im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure trocknete, bis das Gewicht constant geworden war. Der Niederschlag sammt dem Filtrum wurde dann in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure übergossen, damit erwärmt, bis das Filtrum verschwunden war, dann mit Salzsäure bis zur Auflösung des Schwefelquecksilbers, endlich mit chlorsaurem Kali bis zur vollständigen Lösung des Schwefels erwärmt, und in der Lösung die Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die hieraus berechnete Schwefelmenge, abgezogen von dem Gesamtgewicht des schwarzen Niederschlags, gab die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers. Es würde ohne Zweifel zur Evidenz der Resultate beigetragen haben, wenn die Menge des Quecksilbers auch noch direct bestimmt worden wäre; hätte diese Bestimmung aber unter den hierbei stattfindenden Umständen genau ausfallen sollen, so wäre dadurch nur die Genauigkeit der Bestimmung des Schwefels beeinträchtigt worden: ich habe daher das Quecksilber nie besonders bestimmt.

Nach dieser Methode sind folgende Verbindungen analysirt worden, deren Darstellung schon im Vorhergehenden beschrieben worden ist:

1) *Trithionsaures Kali*, mehrmals ohne Hinzuthun von Alkohol umkrystallisirt, fein gerieben und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 1,1472 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,7363 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,7806 Grm., mit rauchender Salpetersäure behandelt, gaben 1,9962 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0055 Grm. Schwefel.

III. 0,9295 Grm., mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,6108 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,8018 Grm., und gaben 0,8016 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus werden berechnet: 0,5524 Grm. Schwefelsäure, welche aus 0,2210 Grm. Schwefel und 0,3314 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,1100 Grm. Schwefel und 0,6918 Grm. Quecksilber, welchem 0,0553 Grm. Sauerstoff entsprechen. Als Gesamtmenge des Schwefels und des Sauerstoffs ergeben sich also:

$$S = 0,2210 \text{ Grm.} + 0,1100 \text{ Grm.} = 0,3310 \text{ Grm.}$$

$$O = 0,3314 \text{ Grm.} - 0,0553 \text{ Grm.} = 0,2761 \text{ Grm.}$$

Diese Resultate, mit denen der ersten beiden Analysen zusammengestellt, geben folgende Zusammensetzung des Salzes:

	Gefunden.			Atom. Berechnet.	
	I.	II.	III.		
K	34,71	—	—	1	34,87
S	—	35,78	35,60	3	35,53
O	—	—	29,70	5	29,60
					<u>100,00.</u>

2) *Tetrathionsaures Kali*. Es wurde, fein gerieben und über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse angewendet.

I. 0,6838 Grm. geglüht, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und wieder heftig geglüht, hinterliessen 0,3934 Grm. neutrales schwefelsaures Kali.

II. 0,8738 Grm. mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,3708 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,7919 Grm., und gaben 1,3526 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergeben sich: 0,4701 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,1880 Grm. Schwefel und 0,2821 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,1856 Grm. Schwefel und 0,6063 Grm. Quecksilber, dem 0,0485 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

$$S = 0,1880 \text{ Grm.} + 0,1856 \text{ Grm.} = 0,3736 \text{ Grm.}$$

$$O = 0,2821 \text{ Grm.} - 0,0485 \text{ Grm.} = 0,2336 \text{ Grm.}$$

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

	Gefunden.		Atom. Berechnet.	
	I.	II.		
K	31,11	—	1	31,18
S	—	42,54	4	42,35
O	—	26,60	5	26,47
				<u>100,00.</u>

3) *Pentathionsäure*. Die specifischen Gewichte der verschiedenen Proben wurden bei + 22°, im Vergleiche mit Wasser von derselben Temperatur bestimmt, mit Hülfe eines Fläschchens mit aufgeschliffener Glasplatte.

I. 2,5549 Grm. einer Säure von 1,2334 spec. Gewicht, mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,5859 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 1,0223 Grm. und gaben 2,4025 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus werden berechnet: 0,5437 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,2175 Grm. Schwefel und 0,3262 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,3296 Grm. Schwefel und 0,6927 Grm. Quecksilber, dem 0,0554 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

$$S = 0,2175 \text{ Grm.} + 0,3296 \text{ Grm.} = 0,5471 \text{ Grm.}$$

$$O = 0,3262 \text{ Grm.} - 0,0554 \text{ Grm.} = 0,2708 \text{ Grm.}$$

II. 4,3230 Grm. derselben Säure wurden mit einer Auflösung von chlorsaurem Kali, dann mit Salzsäure versetzt und kurze Zeit erwärmt. Es wurden erhalten 6,6959 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,0017 Grm. Schwefel.

III. 1,9712 Grm. derselben Säure eben so behandelt, gaben 3,0762 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0013 Grm. Schwefel.

IV. 1,9190 Grm. einer Säure von 1,3196 spec. Gewicht, mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,5327 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,59710 Grm., und gaben 2,322 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus werden berechnet: 0,5257 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,2103 Grm. Schwefel und 0,3154 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,3227 Grm. Schwefel und 0,6483 Grm. Quecksilber, dem 0,0519 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

$$S = 0,2103 \text{ Grm.} + 0,3227 \text{ Grm.} = 0,5330 \text{ Grm.}$$

$$O = 0,3154 \text{ Grm.} - 0,0519 \text{ Grm.} = 0,2635 \text{ Grm.}$$

V. 1,0207 Grm. derselben Säure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, und damit bis zur vollständigen Lösung des Schwefels erwärmt, gaben 2,0760 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 1,1061 Grm. einer Säure von 1,4735 spec. Gewicht, wie V behandelt, gaben 3,0093 Grm. schwefelsauren Baryt.

VII. 1,1800 Grm. einer Säure von 1,5062 spec. Gewicht, mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Lösung 1,3579 Grm. schwefelsauren Baryt; Quecksilber und Schwefel zusammen wogen 0,8490 Grm. und gaben 2,0717 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergeben sich: 0,4657 Grm. Schwefelsäure, die aus 0,1863 Grm. Schwefel und 0,2794 Grm. Sauerstoff bestehen; 0,2842 Grm. Schwefel und 0,5648 Grm. Quecksilber, dem 0,0452 Grm. Sauerstoff entsprechen. Es ist also:

$$S = 0,1863 \text{ Grm.} + 0,2842 \text{ Grm.} = 0,4705 \text{ Grm.}$$

$$O = 0,2794 \text{ Grm.} - 0,0432 \text{ Grm.} = 0,2342 \text{ Grm.}$$

Aus den drei Analysen V, IV, VII, in welchen Sauerstoff und Schwefel bestimmt wurden, folgt, dass in der Säure gleiche Aequivalente Schwefel und Sauerstoff enthalten seien, denn die Gewichtsmenge des Schwefels beträgt bei allen fast genau das Doppelte von der des Sauerstoffs. Die Säure enthält demnach in ihren verschiedenen Concentrationsgraden folgende Mengen von Schwefel, wasserfreier Säure und Wasser:

	Spec. Gew. der Säure.	Schwefel in p. C.	Wasserfreie Säure in p. C.	Wasser in p. C.
I.	1,2334	21,41	32,11	67,80
II.	—	21,29	31,93	68,07
III.	—	21,43	32,14	67,86
IV.	1,3196	27,77	41,65	58,35
V.	—	27,90	41,85	58,15
VI.	1,4835	37,32	53,98	44,02
VII.	1,5062	39,78	59,67	40,33.

Vergleicht man näher die Verhältnisse, in denen die bei der Zerlegung der Polythionsäuren mit Quecksilbercyanid entstandenen Mengen von Schwefelsäure, Schwefel und Quecksilber stehen, so zeigt sich Folgendes: Die Mengen des in der Schwefelsäure und des in dem schwarzen Niederschlage enthaltenen Schwefels verhalten sich annähernd bei der

$$\text{Trithionsäure} = 2 : 1$$

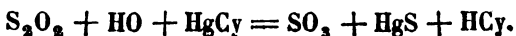
$$\text{Tetrathionsäure} = 2 : 2$$

$$\text{Pentathionsäure} = 2 : 3$$

während der in der Schwefelsäure enthaltene Sauerstoff in allen Fällen fast genau das Sechsfache des dem Quecksilber entsprechenden Sauerstoffs beträgt. Es sind also immer entstanden: zwei Atome Schwefelsäure, ein Atom Schwefelquecksilber, und der noch etwa vorhandene übrige Schwefel hat sich, ohne weiter zerlegend einzuwirken, als solcher ausgeschieden. Also:



Die dithionichte Säure wird dagegen auf folgende Weise zerlegt:



Man sieht hieraus, dass die Verschiedenheit der Pentathion-

säure von der dithionichten Säure nicht nur in der Anzahl, sondern auch in der Anordnung der Atome begründet liegt.

## IV.

### Ueber einige dithionichtsäure Salze.

Von

**Friedrich Kessler.**

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

*Dithionichtsäures Kali* ist bis jetzt in vier Verbindungen mit Wasser beschrieben worden; eine wasserfreie, krystallisirte ist nicht bekannt. Rammelsberg, der die Bereitung des Salzes nicht näher angiebt, erhielt nur eine, deren Zusammensetzung sehr genau mit der Formel  $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$  übereinstimmte\*). Döpping, indem er Auflösungen von Fünffach-Schwefelkalium und neutralem chromsauren Kali zerlegte, erhielt zwei neue Formen des Salzes\*\*), die eine in Prismen, von der Zusammensetzung  $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$ , die andere, für welche er die Formel  $2\dot{K}\ddot{S} + 3\dot{H}$  berechnete, in grossen, gelben Krystallen, von der Grundform eines Rhombenocäders\*\*\*), vermag indessen die Bedingungen, unter welchen die eine oder die andere Form entstehe, nicht näher anzugeben. Plessy endlich erwähnt bei der von ihm angegebenen, verbesserten Darstellungsweise des trithionsauren Kalis, dass er durch Kochen von schweflichtsaurem Kali mit Schwefel ein Salz von der Zusammensetzung  $\dot{K}\ddot{S} + 2\dot{H}$  erhalten habe\*\*\*\*).

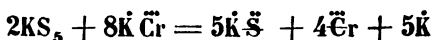
Was zuerst die Döpping'sche Bereitungsweise betrifft, so ist es klar, dass, abgesehen von dem in dem Fünffach-Schwefelkalium schon enthaltenen, dithionichtsäuren Kali, die Zersetzung nach der Gleichung

\*) Poggendorff's Annalen, Bd. 56, S. 295.

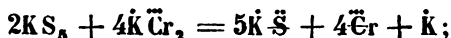
\*\*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 46, S. 172.

\*\*\*) In der neuesten Ausgabe von Berzelius Lehrbuch sind beide Formeln verwechselt, es ist nämlich für das prismatische Salz die Formel  $2\dot{K}\ddot{S} + 3\dot{H}$ , für das octaëdrische die Formel  $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$  angegeben. Vergl. Berzelius Lehrbuch. Fünfte Ausgabe, III, S. 122.

\*\*\*\*) *Annales de chimie et de physique. Troisième série IX, p. 182.*



vor sich gehe, also dabei eine der an dithionichte Säure gebundenen gleiche Menge von freiem Kali in die Auflösung gelange. Dieser Uebelstand ist durch Anwendung von zweifach-chromsaurer Kali leicht zu vermeiden, indem hierbei folgende Umsetzung stattfindet:



dann muss man jedoch auch das von Döpping angegebene Verfahren in so weit abändern, dass man die heisse Lösung des zweifach-chromsaurer Kalis in kleinen Portionen in die ebenfalls heisse Lösung des Fünffach-Schwefelkaliums einträgt, und mit dem Hinzusetzen einer neuen Menge jedesmal so lange wartet, bis das ausgeschiedene Chromoxyd eine rein grüne Farbe angenommen hat. (Setzt man umgekehrt das Fünffach-Schwefelkalium in kleinen Antheilen zu dem zweifach-chromsaurer Kali, so erhält man nur braunes Chromoxyd und schwefelsaurer Kali.)

Indem ich auf die angegebene Weise verfuhr und die so erhaltene Lösung von dithionichtsaurer Kali bei 30° abdampfte, erhielt ich bei hinreichender Concentration sehr dünne, vierseitige Prismen. Nachdem dieselben unter einer Glasglocke zwischen oft erneuerten Lagen von Fliesspapier getrocknet waren, wurden sie zur Analyse angewendet.

I. 1,1322 Grm verloren, bis 210° erhitzt, ohne Zersetzung 0,0476 Grm. Wasser. Der Rückstand an der Luft geglüht, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, hinterliess 0,9964 Grm. neutrales schwefelsaurer Kali.

II. 0,8779 Grm. mit concentrirter Salpetersäure behandelt, gaben 1,5940 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,0698 Grm. Schwefel.

	Gefunden.		Atom.	Berechnet.
	I.	II.		
K	47,60	—	3	48,02
⋄	—	49,29	3	48,92
H	4,20	—	1	3,06
				100,00.

Die von diesen Krystallen vorsichtig abgegossene Mutterlauge setzt beim Erkalten nichts weiter ab; wird sie jedoch heftig geschüttelt oder umgerührt, so fallen kleine, körnige Krystalle in



grosser Menge zu Boden. Werden diese Krystalle in der Lösung, aus welcher sie entstanden sind, unter Zusatz von wenig Wasser und Unterstützung von Wärme wieder aufgelöst, so schiessen beim Erkalten grosse, farblose Krystalle an, deren Grundform ein Rhombenocäeder ist. Sie wurden feingerieben und zwischen Fliesspapier getrocknet zur Analyse angewendet.

I. 1,5507 Grm. gaben 1,2221 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 1,1397 Grm. verloren bei 180° 0,1565 Grm.

III. 2,2616 Grm. verloren im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure 0,3046 Grm., und gaben dann, geglüht, 1,7751 Grm. schwefelsaures Kali.

	Gefunden.			Atom.	Berechnet.
	I.	II.	III.		
K	42,62	—	42,45	3	42,79
S	—	—	—	3	43,59
H	—	13,73	13,47	5	13,62
					100,00.

Durch weiteres Abdampfen und Abkühlen der von diesen Krystallen abgegossenen Mutterlauge erhielt ich noch neue Quantitäten derselben Form.

Es entstand die Frage, ob aus der, auf die gewöhnliche Weise bereiteten Lösung des dithionichtsaurer Kalis Krystalle von derselben Form und Zusammensetzung erhalten werden könnten, oder ob, wie Berzelius sagt\*), das nach der Methode von Döpping bereitete Salz eine isomerische Modification sei. Ich kochte daher eine concentrirte Lösung von schweflichtsaurem Kali bei 115° mit überschüssigem Schwefel und theilte die, ohne Zusatz von Wasser filtrirte Flüssigkeit in drei Theile. Ein Theil wurde bei + 30° verdunstet, und lieferte bis auf einen geringen, verworren krystallisirenden Rückstand nur prismatische Krystalle; der andere Theil, nachdem er, bei + 30° abgedampft zuerst prismatische Krystalle abgesetzt hatte, und diese entfernt waren, wurde abgekühlt und geschüttelt, wobei ein feinkörniger Niederschlag entstand, welcher, wieder aufgelöst, beim langsamen Abkühlen grosse, octaëdrische Krystalle lieferte; in den dritten Theil endlich, nachdem er sich bis auf + 30° abgekühlt hatte,

\*) Berzelius Lehrbuch. Fünfte Ausgabe, III, S. 121.

wurde ein kleiner Krystall des octaëdrischen Salzes geworfen, der nach einiger Zeit die Entstehung einer grossen Menge von ausgebildeten Krystallen derselben Form zur Folge hatte. Sind einmal aus der Lösung des dithionichtsaurer Kalis octaëdrische Krystalle entstanden, so schiessen dieselben beim weiteren Concentriren der Mutterlauge mit so grosser Leichtigkeit an, dass es dann nur durch sehr gesteigerte Wärme gelingt, noch Krystalle des prismatischen Salzes zu erhalten, die sich aber beim Abtrocknen sogleich mit kleinen Krystallen des andern Salzes bedecken.

Unter den genannten Erscheinungen, die das dithionichtsaurer Kali beim Krystallisiren darbietet, findet sich keine, aus welcher man auf Isomerie schliessen könnte, denn es zeigt der grössere Theil der genauer untersuchten Salze das analoge Verhalten, dass sie, je höher die Temperatur, mit desto weniger Wasser verbunden krystallisiren. Dieser, bei manchen so prägnante Unterschied, wird bei dem dithionichtsaurer Kali gewissermassen verdeckt dadurch, dass die Verbindung mit mehr Krystallwasser nur unter besonders günstigen Umständen zum Krystallisiren zu bringen ist, und man daher, ehe die Bedingungen ihrer Entstehung gegeben sind, auch noch bei der Temperatur, bei welcher sie sonst entsteht, die Verbindung mit weniger Wasser erhalten kann.

Die auf die angegebene Weise erhaltenen Octaëder sind vollkommen farblos und sehr glänzend, zerfliessen nicht an mässig feuchter Luft, verwittern sogleich über Schwefelsäure, oder wenn sie bis 40° erwärmt werden. Sie lösen sich unter starker Kälteerzeugung sehr leicht in Wasser auf, ihre Auflösung reagirt neutral und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren auch bei Zutritt der Luft nicht im Mindesten. Ich habe von diesem Salz folgende Analysen angestellt:

I. 1,4287 Grm., in ganzen Krystallen, verloren im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure 0,1903 Grm. Von den so erhaltenen 1,2384 Grm. gaben;

- a) 0,2867 Grm. beim Glühen 0,2620 Grm. schwefelsaurer Kali.
- b) 0,4132 Grm., zuerst mit rauchender Salpetersäure, dann mit einer salpetersaurer Auflösung von chloresaurer Kali behandelt, 1,0230 Grm. schwefelsaurer Baryt.

II. 5,1114 Grm. feingeriebenes und zwischen Fliesspapier getrocknetes Salz verloren im Vacuum 0,6915 Grm. Von den so erhaltenen 4,4199 Grm. gaben:

a) 1,0863 Grm. 0,9957 Grm. schwefelsaures Kali;

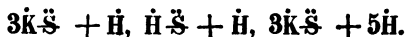
b) 1,0069 Grm. 2,4712 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 1,8632 Grm. mit Quecksilbercyanid und Salpetersäure zerlegt, gaben 1,9730 Grm. Schwefelquecksilber und 1,9785 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden.				Atom. Berechnet.	
	I.	II.	III.			
K	42,84	42,84	—	—	3	42,79
Š	44,16	43,67	43,82	43,70	3	43,59
H	13,32	13,53	—	—	5	13,62
	<u>100,32</u>	<u>100,04</u>				<u>100,00</u>

Döpping fand in dem von ihm in Rhombenocäedern erhaltenen und zwischen Fliesspapier getrockneten Salz, nach vier Analysen 42,38—42,47 p. C. Kali\*) und 13,21—13,24 p. C. Wasser\*\*). Diese Zahlen stimmen besser mit der von mir berechneten Formel als mit der seinigen,  $2\text{K}\text{Š} + 3\text{H}$ , überein, welche 43,39 p. C. Kali und 12,42 p. C. Wasser verlangen würde. Uebrigens lässt die von Döpping diesen Krystallen beigelegte gelbe Farbe auf eine Einmischung von chromsaurem Kali, ihre leichte Zerfliesslichkeit auf Verunreinigung mit kohlen-saurem Kali schliessen. Ueber die Identität der von ihm und von mir untersuchten Verbindungen kann also wohl kein Zweifel obwalten. Eben so wahrscheinlich ist es, dass das von Plessy erhaltene Salz, welches nach diesem zwei Atome Krystallwasser enthält, kein anderes ist; wenigstens theilt Plessy kein Detail einer Analyse darüber mit.

Das dithionichtsaurer Kali kann sich demnach in drei Verhältnissen mit Wasser verbinden:



Die zweite nur von Döpping beschriebene Verbindung habe ich jedoch niemals erhalten.

\*) 1,641 Grm. gaben 1,286 Grm. schwefelsaures Kali;

1,337 Grm. gaben 1,050 Grm. schwefelsaures Kali.

\*\*) 3,869 Grm. verloren bei  $+150^\circ$  0,511 Grm. Wasser;

1,511 Grm. verloren bei  $+150^\circ$  0,200 Grm. Wasser.

**Dithionichtsaurer Kali und Quecksilbercyanid.** Das Quecksilbercyanid weicht von den übrigen Quecksilbersalzen darin ab; dass es in der Lösung des dithionichtsaurer Kalis keinen Niederschlag hervorbringt. Dagegen nimmt die Flüssigkeit beim Zusammenmischen beider Salze eine stark alkalische Reaction an, indem vermuthlich Cyankalium gebildet wird. Es ist mir, obgleich ich den Versuch öfter wiederholt habe, nur einmal gelungen eine Doppelverbindung zwischen beiden Salzen hervorzubringen. Gewöhnlich setzt eine gleiche Aequivalente beider Salze enthaltende Lösung beim Verdunsten in der Wärme oder in der Kälte, auch beim Zusatz von Alkohol, ein Gemenge von kleinen Blättchen und von körnigen Krystallen ab, die sich nicht von einander trennen lassen. Diese beiden Salze, vermuthlich das dithionichtsaurer Quecksilberoxydkali und das Doppelcyanür, lösen sich in Wasser weit schwerer auf, als das eigentliche Doppelsalz von dithionichtsaurer Kali und Quecksilbercyanid. Letzteres wurde einmal erhalten, als sich auf Zusatz von etwas Alkohol ein Theil jenes Gemenges abgesetzt hatte, und die Mutterlauge im Vacuum concentrirt wurde. Es krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen. Die Krystalle werden, wenn sie nur zwischen Fliesspapier getrocknet sind, nach einigen Tagen gelb und undurchsichtig, indem sie nach Cyanwasserstoff riechen. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlieren sie 2 p. C. Wasser, werden undurchsichtig, zersetzen sich aber dann nicht weiter. Das so getrocknete Salz giebt, in einem Röhrchen erhitzt, kein Wasser, schmilzt, und indem sich schweflichte Säure, Cyan, Quecksilber und Schwefelquecksilber entwickeln, bleibt ein geschmolzenes Gemenge von Schwefelkalium und schwefelsaurer Kali zurück. Die Analysen I und II wurden mit diesem, über Schwefelsäure getrockneten Salze, die Analyse III mit einem aus der Mutterlauge derselben weniger deutlich krystallisirten, ebenfalls über Schwefelsäure getrockneten Salze angestellt.

I. 0,5851 Grm., beim Zutritt der Luft geglüht, mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, gaben 0,2287 Grm. schwefelsaurer Kali.

II. 0,6664 Grm. mit rauchender Salpetersäure behandelt, gaben 0,6768 Grm. schwefelsaurer Baryt; und 0,0058 Grm. Schwefel; in der vom schwefelsaurer Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Baryt durch Schwefelsäure wieder entfernt, und nach-

dem die Lösung wieder hinreichend concentrirt worden war, durch Natron 0,3216 Grm. Quecksilberoxyd niedergeschlagen.

III. 1,0930 Grm., mit concentrirter Salpetersäure behandelt, gaben 1,1610 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0155 Grm. Schwefel. Aus der vorher vom Baryt wieder befreiten Flüssigkeit wurden nach Zusatz von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak durch Schwefelwasserstoff 0,5586 Grm. Schwefelquecksilber niedergeschlagen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liess beim Eindampfen und Glühen 0,4425 Grm. schwefelsaures Kali zurück.

Indem ich das gefundene Quecksilber als Cyanquecksilber berechne, ergibt sich folgende Zusammensetzung des Salzes:

	Gefunden.			Atom. Berechnet.	
	I.	II.	III.		
H	21,14	—	21,90	1	21,31
S	—	22,21	23,99	1	21,71
HgCy	—	56,30	55,51	1	56,98
			<u>101,40</u>		<u>100,00.</u>

*Dithionichtsaurer Strontianerde.* Ausser durch Einleiten von schweflichtsaurem Gas in Schwefelstrontiumlösung — welche Methode wegen der grossen Menge von schweflichtsaurem Strontian, der sich dabei bildet, das Salz selten in erwarteter Menge liefert — erhält man dasselbe sehr leicht, wenn die heissen concentrirten Lösungen von gleichen Aequivalenten oder von *sieben* Gewichtstheilen salpetersaurem Strontian und *sechs* Theilen dithionichtsaurer Natron vermischt und dann langsam abgekühlt werden. Beim Erkalten krystallisirt fast die ganze Menge des dithionichtsaurer Strontians heraus, der sich durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen von dem noch anhängenden salpetersauren Natron befreien lässt.

Dieses Salz enthält bekanntlich fünf Atome Krystallwasser und behält nach Rammelsberg, bei 180° noch 6 p. C. Wasser zurück, was fast genau einem Atom entspricht.

Man erhält diese letztere Verbindung gleichfalls in kleinen, prismatischen Krystallen, wenn man die Lösung des Salzes bei oder über + 50° abgedampft. Von den zwischen warmem Fließpapier getrockneten Krystallen gaben:

0,8321 Grm. gegläht, mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder gegläht, 0,7013 Grm. schwefelsauren Strontian.

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
Śr	47,60	1	47,67
Ś	—	1	44,07
H	—	1	8,26
			<u>100,00.</u>

**Dithionichtsaurer Kalkerde.** Dieses Salz kann gleichfalls erhalten werden, wenn man gleiche Aequivalente oder *sieben* Gewichtstheile krystallisirten Chlorcalciums ( $\text{CaCl} + 6\text{H}$ ) mit *acht* Theilen dithionichtsaurer Natrons in heissen, concentrirten Lösungen vermischt. Beim Erkalten schießt schon viel Chlornatrium an; man concentrirt dann die Flüssigkeit bei einer  $+ 50^\circ$  nicht übersteigenden Wärme: bei einer gewissen Concentration setzt sich kein Chlornatrium mehr ab und die Flüssigkeit wird trübe. Man ermässigt die Temperatur bis auf  $+ 30^\circ$ , und erhält dann reine Krystalle von dithionichtsaurer Kalkerde.

**Dithionichtsaurer Magnesia-Kali.** Concentrirte Lösungen von gleichen Aequivalenten dithionichtsaurer Kalis und schwefelsaurer Magnesia heiss mit einander vermischt, scheiden beim Erkalten fast die ganze Menge des schwefelsauren Doppelsalzes aus. Die von diesem Salze abgegossene Mutterlauge liefert bei weiterem Verdunsten in niedriger Temperatur Krystalle von dithionichtsaurer Doppelsalz, welche man besonders durch Einlegen von schon gebildeten Krystallen in die concentrirte Auflösung von ausgezeichneter Grösse erhalten kann. Die Krystalle schmelzen schon unter  $100^\circ$  unter Ausscheidung von Schwefel.

**Dithionichtsaurer Magnesia-Ammoniak** wurde durch Zersetzung des schwefelsauren Doppelsalzes mit dithionichtsaurer Strontianerde erhalten. Die concentrirte Lösung wird in der Wärme sehr leicht getrübt, und setzt erst unter dem Gefrierpunct des Wassers Krystalle ab, die sehr leicht an der Luft zerfliessen.

I. 0,7659 Grm. dieses Salzes mit kohlen-saurer Natron und Salpeter geschmolzen und in heissem Wasser gelöst, hinterliessen 0,0760 Grm. Magnesia.

II. 0,4361 Grm. mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron behandelt, gaben 0,1131 Grm. phosphorsaure Magnesia.

III. 0,5252 Grm. mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, gaben 0,6547 Grm. Schwefelsilber.

	Gefunden.			Atom.	Berechnet.
	I.	II.	III		
NH <sub>4</sub>	—	—	—	1	13,26
Mg	9,92	9,28	—	1	10,24
S	—	—	48,25	2	48,96
H	—	—	—	6	27,54
					<u>100,00.</u>

## V.

## Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme.

Von

**Laurent** und **Gerhardt**.

(Zweite Abhandlung.)

*(Comptes rendus des travaux de chim. I, 97.)*

Heute werden wir durch analytische Belege und durch andere Versuche, die in unserer vorigen Abhandlung (d. Journ. Bd. XLVI, 360.) gegebenen Resultate zu vervollständigen suchen. Mehrere Gründe veranlassten uns, die Versuche Frémy's von neuem aufzunehmen.

Vor allem wollten wir uns über die in der organischen Chemie vereinzelt dastehende Thatsache überzeugen, dass das Hydratwasser die Ursache der Sättigungscapacität der Säuren sei.

Wir gedachten der zahlreichen Thatsachen, welche uns die Aepfel- und die Maleinsäure, das Isatin und die Isatinsäure, die Amid- und Anilsäuren und andere Körper liefern, welche in dieser Beziehung keine bestimmten Verhältnisse zeigen; bald treten die Wasserelemente zu einer Säure, bald treten dieselben aus, ohne irgend einen Einfluss auf die Sättigungscapacität auszuüben. Wir wollten selbst die Erscheinungen sehen, in welchen nach Frémy das Sättigungsgesetz sich vollkommen an die dualistischen Ideen anschliesst.

Andererseits waren die von Frémy aufgestellten Formeln

mit den von uns aufgestellten Sätzen über die Zusammensetzung der organischen Substanzen nicht in Einklang. Wir hatten deshalb von neuem Gelegenheit, unsere Grundsätze zu prüfen, und wir fanden uns zu dieser Prüfung um so mehr veranlasst, als Chevreul kürzlich sich mit den Ansichten Frémy's einverstanden erklärt, und sich förmlich gegen unsere Ideen, also zu Gunsten der dualistischen Lehren ausgesprochen hat.

*Metaweinsäure.* Die Verluste, welche die Weinsäure erlitt (S. 361), waren folgende:

I. 1,048 Grm. Weinsäure verloren nur 0,002.

II. 1,409 Grm. Weinsäure verloren 0,003.

Diess entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Wasser	0,19	0,21.

Dieser Verlust ist als Null zu betrachten, da der Punct, bei welchem die Säure Wasser verliert, so nahe bei dem Schmelzpunkt liegt. Nach Frémy erfordert die Weinsäure beim Uebergehen in die erste Modification, die Tartralsäure, einen funfzehnmal stärkeren Verlust, nämlich 3 p. C.

*Metaweinsaures Ammoniak.* Bei der Analyse des zweifach-metaweinsauren Ammoniaks erhielten wir folgende Resultate:

I. 0,300 Grm. gaben 0,318 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

II. 0,300 Grm. gaben mit Platinchlorid einen Niederschlag, der 0,170 Grm. metallisches Platin enthält.

Daraus ergaben sich in 100 Theilen:

		Berechnet.
Kohlenstoff	29,0	29,0
Wasserstoff	5,4	5,3
Stickstoff	8,0	8,3
Sauerstoff	57,6	57,4
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0.

*Das metaweinsaure Kali* gab folgende Resultate:

0,814 Grm. metaweinsaures Kali gaben 0,369 schwefelsaures Kali; oder in Procenten

Kalium 20,3.

Die Berechnung verlangt 20,7.

Die Formeln des *zweibasisch-metaweinsauren Kalkes* sind auf folgende Bestimmungen basirt:



I. 0,250 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0,130 schwefelsauren Kalk.

II. 0,313 Grm. Salz einer anderen Darstellungsart gaben 0,165 schwefelsauren Kalk.

III. 0,500 Grm. verloren, beim Trocknen zwischen 230 und 240°, 0,136 Wasser.

IV. 0,435 Grm. bei 160° getrocknetes Salz gaben 0,290 schwefelsaures Salz.

V. 0,500 Grm. bei 160° getrocknetes Salz gaben 0,321 schwefelsaures Salz.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen:

	Krystallisirtes Salz.			Bei 160° getrockn. Salz.	
	I.	II.	III.	IV.	V.
Calcium	15,2	15,5	—	19,6	19,1
Wasser	—	—	27,4	—	—

Die Berechnung erfordert:

	Krystallis. Salz.	Bei 160° getrocknetes Salz.
Calcium	1,54	19,4
Wasser	27,7	—

*Zweibasisch - metaweinsaurer Baryt.* 0,300 Grm. neutraler, bei 160° getrockneter metaweinsaurer Baryt gaben 0,198 Grm. kohlen-sauren Baryt oder in 100 Theilen:

Baryum 44,8.

Die Theorie giebt 45,0.

Erdmann (d. Journ. Bd. X, 263) erwähnt in seiner Arbeit über die Weinsäure die Analyse zweier Bleisalze, die er mit geschmolzener Weinsäure erhalten hat. Das eine derselben gab ziemlich die Zahlen, welche das weinsaurer Bleioxyd verlangt. Die Analyse Erdmann's gab folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>6</sub>	13,5	13,1
H <sub>4</sub>	1,1	1,1
Pb <sub>a</sub>	58,4	59,8
O <sub>12</sub>	27,0	26,0
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0

Das andere Salz Erdmann's gab nur 55,8 p. C. Blei, aber 14,4 Kohlenstoff und 1,3 Wasserstoff; jedenfalls enthielt dasselbe eine gewisse Menge der Salze einer der folgenden ein-basischen Säuren.

*Iso-weinsäure.* Frémy erhielt bei der Analyse des tartrel-sauren Kalkes 16,4—16,2 p. C. Calcium. Wir wissen nicht,

ob diese Zahlen mit Producten von verschiedener Darstellungsart erhalten worden sind; wir erhielten unsererseits mit drei Producten, welche bei 160° getrocknet worden waren, und von drei verschiedenen Darstellungsarten nach Frémy's Methode herührten, folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Calcium	14,7	16,1	15,5.

Die Analyse unseres isoweinsauren Kalkes gab folgende Zahlen:

I. 0,695 Grm. bei 160° getrocknetes, isoweinsaures Salz gaben 0,264 schwefelsauren Kalk.

II. 0,438 Grm. einer anderen Darstellungsart gaben 0,170 schwefelsauren Kalk.

III. 0,500 Grm. einer dritten Darstellung gaben 0,190 schwefelsauren Kalk.

IV. 0,341 Grm. einer Probe der vorstehenden Darstellung gaben 0,131 schwefelsauren Kalk.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Calcium	11,2	11,4	11,1	11,1.

Die Berechnung erfordert 11,2 p. C. Calcium.

*Isoweinsaures Kali.* 0,500 Grm. desselben gaben 0,228 schwefelsaures Kali oder in 100 Theilen

Kalium 20,3.

Die Theorie erfordert 20,7.

*Isoweinsaures Kupferoxyd* ist hellgrün und krystallinisch, unter dem Mikroskop bemerkt man aber keine regelmässige Form. Bringt man dieses Salz in noch feuchtem Zustande auf Filtrirpapier, so wird es klebrig, eben so wie das Kalksalz.

0,500 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,112 Kupferoxyd oder in 100 Theilen:

Kupfer 17,9.

Die Theorie erfordert 17,6.

*Isotartrinsäure.* Wir führten schon früher an, dass wir mit Frémy in Bezug auf die Zusammensetzung der Tartrelsäure durchaus nicht übereinstimmen.

Diesem Chemiker zufolge, verliert die Weinsäure, ehe sie unlöslich wird 6 p. C. Wasser.

Wir erhitzen in einem kleinen Probirglase vorher im Wasserbade getrocknete Weinsäure, so lange, als sich noch Wasser entwickelte und bis man saure Dämpfe bemerkte.

I. 1,164 Grm. Weinsäure verloren 0,152 Wasser.

II. 1,554 Grm. Weinsäure verloren 0,189 Wasser.

Der Rückstand war glasartig und in Wasser vollkommen löslich.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Wasser	12,8	12,1.

Nimmt man an, dass die Weinsäure  $C_8H_6O_{12}$  ein Aequivalent Wasser verliert, so hat man:

$C_8$	48	—
$H_4$	4	—
$O_{12}$	80	—
$2H_2O$	18	12,0
	<u>150.</u>	

Andere Versuche führten zu demselben Resultat. Wir liessen über offenem Feuer 6—7 Grm. Weinsäure ziemlich schnell fünf bis sechs Minuten lang unter fortwährendem Umrühren schmelzen, bis das anfänglich flüssige Product dick wurde, sich aufblähte und endlich eine schwammige Masse bildete. Das Product wurde in Pulver verwandelt und in zwei Theile getheilt, welche in zwei Platinschalen in ein Luftbad gebracht wurden. Der eine Theil genau gewogen, betrug 4,685, der andere diente zur Controle. Das Luftbad wurde anfänglich bis auf  $140^\circ$ , dann allmählich bis auf  $170^\circ$  erhitzt und einige Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten. Die Substanz in der zur Controle dienenden Schale war vollständig löslich, die in der andern Schale enthaltene Substanz wog 4,675 Grm. Die Schalen wurden von neuem ins Luftbad gebracht und ungefähr 10 Minuten lang bei  $180^\circ$  erhitzt, bis saure Dämpfe sich zu entwickeln angingen. Nach Verlauf dieser Zeit war das Product etwas zusammengebacken und wog 4,660 Grm., es war in Wasser gänzlich unlöslich, schwoll darin auf und zeigte keinen Geschmack.

Bei einem anderen Versuche wogen 6,930 Grm. vollkommen lösliche Tartre Säure, nachdem diese Substanz unlöslich geworden

war, 6,895 Grm.; dieselbe war aber auch bis zum Erscheinen saurer Dämpfe in dem Luftbade gelassen worden.

Die beiden vorstehenden Versuche gaben folgende Verluste in 100 Theilen:

I.	II.
0,32	0,50.

Wäre die Formel Frémy's genau, so hätte der Verlust 6 p. C. betragen müssen. Der kleine Verlust, welchen wir fanden, rührt wahrscheinlich von einer weiter geschrittenen Zersetzung her, wie durch das Erscheinen von sauren Dämpfen gezeigt wurde.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Isotartrinsäure isomer mit der unlöslichen, wasserfreien Weinsäure ist.

*Isotartrinsaurer Kalk.* Um dieses Salz zu erhalten, muss man, wie schon angegeben worden ist, Isotartrinsäure direct in ein Kalksalz giessen. Wenn man vorher die Säure mit Ammoniak oder mit Kali sättigen wollte, so würde sich isoweinsaures Salz bilden, welches letztere mit Kalksalzen keinen Niederschlag erzeugt.

I. 0,770 Grm. bei 160° getrockneter isoweinsaurer Kalk gaben 0,328 schwefelsauren Kalk.

II. 0,726 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,325 schwefelsauren Kalk.

III. 0,447 Grm. einer dritten Darstellung gaben 0,197 schwefelsauren Kalk.

IV. 0,645 Grm. einer vierten Darstellung gaben 0,282 schwefelsauren Kalk.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Calcium	12,8	13,1	12,9	13,0.

Die Theorie giebt 13,2.

Dem Vorstehenden zufolge enthält der isotartrinsaurer Kalk die Elemente des isoweinsäuren oder zweifach-weinsäuren Kalkes minus 1 Aequiv. Wasser. Frémy erhielt 12,5 p. C. Calcium, wahrscheinlich war aber das Salz nicht lange genug getrocknet worden.

*Isotartrinsaurer Baryt.* Dieses Salz wird auf dieselbe Weise wie das Kalksalz erhalten; es ist in Wasser gleichfalls unlöslich.

0,875 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,501 schwefelsauren Baryt oder in 100 Theilen

Baryum 33,6.

Die Theorie giebt 34,0.

*Isotartrinsaurer Strontian.* Dieses Salz gleicht den bei- den vorhergehenden.

0,238 Grm. gaben 0,120 schwefelsauren Strontian oder in 100 Theilen

Strontium 24,7.

Die Theorie giebt 25,1.

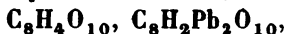
*Isotartrinsaures Bleioxyd.* Dieses Salz erscheint als weisser Niederschlag, wenn man Isotartrinsäure in eine Lösung von essigsäurem Bleioxyd giesst. Man muss darauf sehen, dass letzteres im Ueberschusse vorhanden sei, und den Niederschlag schnell mit Alkohol waschen. Setzt man das Waschen zu lange Zeit fort, so verwandelt sich das Salz in weinsaures oder meta- weinsaures, welche beide weit mehr Bleioxyd enthalten.

0,360 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben beim Glühen ein Gemenge von 0,160 Blei und Bleioxyd, welches 0,122 Blei enthielt; daraus folgt in 100 Theilen

Blei 43,9.

Die Theorie erfordert 44,2. Frémy erhielt 43,5 und Erd- mann 44,5.

Wir erwähnen nun einen Versuch, der auf die Vermuthung führt, dass es zweibasische tartrinsaure Salze gäbe. 3,7 Grm. einer aufgeblähten Säure, die bei mehreren Versuchen noch 1—2 p. C. Wasser verlor, wurden ungefähr mit der doppelten Menge fein gepulverter und vorher geschmolzener Bleiglätte ge- mischt, dann mit Alkohol befeuchtet und in einem Strom trock- ner Luft bei 150° erhitzt. Die Säure verlor 0,620. Dieser Verlust entspricht 16,7 p. C. Nimmt man an, dass die wasser- freie Weinsäure oder die wasserfreie Isoweinsäure unter der Mitwirkung des Bleioxydes 2HO verliert, so würde aus



und der Verlust müsste 13,6 p. C. betragen. Der bei dem Ver- suche erhaltene Ueberschuss rührt entweder von 1—2 p. C. Wasser aus einer kleinen Menge noch nicht in wasserfreie Säure umgewandelter Säure, oder von etwas brenzlichem Dampfe her.

Jedenfalls beweist der vorstehende Versuch, dass die wasser-

freie Weinsäure oder Isoweinsäure sich nicht einfach mit dem Bleioxyd verbindet, sondern Wasser eben so wie die Weinsäure selbst ausscheidet.

Die Zusammensetzung des bei 220° getrockneten Brechweinsteines stimmt ebenfalls mit dem Vorhandensein zweibasischer tartrinsaurer Salze überein. In der That hat man:

Brechweinstein bei 100°

$C_8H_4O_{12}(KSbO_2)$ , weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Brechweinstein bei 220°

$C_8H_2O_{10}(KSbO_2)$ , tartrinsaures Antimonoxyd-Kali.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Brechweinstein nicht das einzige weinsaure Salz ist, das bei hoher Temperatur  $2HO$  verlieren kann; die Widersprüche in den Resultaten verschiedener sehr geschickter Chemiker, in Bezug auf das Krystallwasser der weinsauren Salze, haben vielleicht darin ihren Grund, dass einige weinsaure Salze sich bei erhöhter Temperatur wie der Brechweinstein und die Weinsäure verhalten.

#### Zusatz zu vorstehender Abhandlung.

Während der Abfassung vorstehender Abhandlung stellten wir einige Versuche mit den Körpern an, welche Frémy mit den Namen der *Tartralsäure* und des *tartrelsauren Kalkes* bezeichnet, um vielleicht unsere Resultate mit denen des genannten Chemikers in Uebereinstimmung bringen zu können.

Diese neuen Untersuchungen sind aber den von Frémy aufgestellten Formeln nichts besonders günstig.

#### Tartralsäure.

1. Wir liessen in einem kleinen Probirkölbchen 32,700 Grm. gepulverte Weinsäure schmelzen, bis der Verlust 2,370 Grm. betrug oder in Procenten

7,2.

Nach Frémy erfordert die Bildung der Tartralsäure einen Verlust von

3,0.

Die Bildung der Tartrelsäure einen Verlust von

6,0.

Die Bildung der wasserfreien Weinsäure einen Verlust von 12,0.

Bei unserem Versuche hatten wir also den Punct, bei welchem sich die Tartralsäure bildet, überschritten und der Rückstand konnte nur aus Tartrelsäure, welche das pechartige, unlösliche Kalksalz giebt, und wasserfreier, unlöslicher Säure

bestehen, aber keine Tartralsäure, die ein lösliches Kalksalz giebt, enthalten.

Dieser Rückstand war aber in Wasser vollständig löslich, wodurch die Abwesenheit der unlöslichen, wasserfreien Säure nachgewiesen wurde. Beim Neutralisiren mit Kreide erhielten wir eine gewisse Menge des unlöslichen, pechartigen Salzes; die filtrirte Flüssigkeit gab, auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol, einen reichlichen Niederschlag von tartralsaurem Kalke.

II. 24 Grm. gepulverter Weinsäure wurden erhitzt, bis der Verlust 0,730 Grm. oder 3,04 p. C. betrug. Dieser Verlust entspricht der zur vollständigen Umwandlung der Weinsäure in Tartralsäure nothwendigen Wassermenge.

Die Säure gab beim Behandeln mit Wasser und allmählichem Zusatz von Kreide einen nicht unbedeutenden Niederschlag von krystallinischem, metaweinsaurem Kalk.

III. 20 Grm. gepulverte Weinsäure wurden in eine Röhre gebracht, auf deren Boden sich zwei oder drei Tropfen Wasser befanden, damit die Masse leichter schmelze und eine zu starke Erhitzung der unteren Theile vermieden werde. Das Schmelzen wurde unter allmählicher Steigerung der Temperatur unterhalten, bis das Gewicht des Rückstandes 19,030 betrug.

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Kreide gesättigt und zu der filtrirten Flüssigkeit Alkohol gesetzt; dieselbe erstarrte dadurch zu einer pechartigen, in Wasser löslichen Masse, die sich wie der tartralsaure Kalk Frémy's verhielt.

#### *Tartralsaurer Kalk.*

Wir sehen so eben, dass diejenige Säure, welche tartralsaurer Kalk erzeugt, erhalten werden kann, ohne dass die Weinsäure von ihrem Gewichte verliert (III), dass dieselbe ferner in der geschmolzenen Säure bei einem Punkte noch enthalten ist, bei welchem sie nicht mehr darin sein sollte (I), dass endlich die Weinsäure, welche genau die zur Bildung der Tartralsäure (II) nothwendige Wassermenge verloren hatte, immer noch Metaweinsäure enthält.

Diese Versuche sind wohl hinreichend, um zu beweisen, dass die Tartralsäure nur ein Gemenge ist.

Gehen wir nun zu dem löslichen Kalksalze über, dass aus diesem Gemenge durch Sättigen mit Kreide entsteht.

IV. Wir liessen eine gewisse Menge Weinsäure schmelzen; übersättigten mit Kreide, filtrirten, fällten unvollständig durch Alkohol und sammelten den Niederschlag (a); die filtrirte Flüssigkeit wurde von neuem mit Alkohol gefällt und der Niederschlag (b) bei Seite gelegt; die von neuem filtrirte Flüssigkeit wurde durch Abkühlung vollständig gefällt (c).

Ist der tartralsäure Kalk ein homogener Körper, so müssten diese drei fractionirten Producte dieselbe Zusammensetzung haben.

Die bei 160° getrockneten Niederschläge gaben aber folgende Resultate:

	a.	b.	c.
Calcium in 100 Theilen	16,5	15,0	13,5.

V. Andere Darstellungen gaben Resultate, die noch weit mehr variirten:

Calcium in 100 Theilen	15,2	14,4	15,5	16,1	16,5.
------------------------	------	------	------	------	-------

VI. Wie Frémy angiebt, scheidet sich der tartralsäure Kalk aus dem Alkohol in Flocken ab, die sich zu einer klebrigen Masse vereinigen, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, beim Sieden sauer wird, und alsdann neutralen weinsäuren Kalk oder vielmehr neutralen metaweinsäuren Kalk absetzt.

Das Salz, welches wir mit den Namen des *isoweinsäuren Salzes* bezeichnet haben, hat genau dieselben Eigenschaften. Durch folgendes unterscheidet es sich aber vom tartralsäuren Salze. Letzteres giebt, wenn es so eben mittelst Kreide dargestellt worden ist, einen reichlichen, anfänglich flockigen, dann krystallinischen Niederschlag, und die filtrirte Lösung setzt nach und nach Krystalle desselben Salzes ab. Alkohol, unmittelbar nach dem Zusatze des Ammoniaks hinzugegossen, fällt keine klebrige Substanz. Unser isoweinsäures Salz zeigt kein ähnliches Verhalten.

Getrockneter tartralsäurer Kalk löst sich ferner niemals vollständig in Wasser, sondern hinterlässt stets einen reichlichen krystallinischen Rückstand von neutralem metaweinsäuren Kalke. In letzterem fanden wir bei 190° 19,4 p. C. Calcium, eine Menge welche der durch die Theorie gegebenen, vollständig entspricht. Unser getrocknetes weinsäures Salz löst sich stets vollkommen auf.

Aus diesen Versuchen sieht man, dass der tartralsäure Kalk



bei der Analyse keine constanten Resultate giebt, und dass derselbe, angenommen auch, er sei unmittelbar nach seiner Darstellung ein homogener Körper, nach dem Trocknen aus einem Gemenge mehrerer Substanzen besteht. Da übrigens die ganze Frage sich darauf beschränkt zu erfahren, ob die Weinsäure bei ihrer Umwandlung in die Säure, welche Frémy Tartralsäure nennt, Wasser verliert oder nicht, so ist es klar, dass die Analyse eines so veränderten Kalksalzes das Problem in keinem Falle lösen kann.

Aus unsern Versuchen geht hervor, dass die Säure, welche dieses Kalksalz giebt, mit der Weinsäure isomer ist. Da die Metaweinsäure und die Isoweinsäure ebenfalls isomer sind, und der isoweinsaure Kalk einige der von Frémy in seiner Abhandlung erwähnten Eigenschaften besitzt, so will es uns scheinen, als ob der von diesem Chemiker gefundene, überschüssige Kalk, welchen wir bei Befolgung der von Frémy angegebenen Methode gleichfalls fanden, der Gegenwart von metaweinsaurem Kalke zuzuschreiben sei. Ohne Zweifel könnte man den tartralsäuren Kalk betrachten als sauren metaweinsauren Kalk, der in reinem Zustande aus



(= 16,7 p. C. Calcium) besteht, betrachte. Das indifferente Verhalten dieses Salzes gegen Reagenspapiere widerstrebt aber dieser Betrachtungsweise; der Versuch gestattet nicht, sich hierüber auszusprechen.

Es ist nichts desto weniger bewiesen, dass unser isoweinsaures Salz vollkommen bestimmte Eigenschaften zeigt, und dass diese Kennzeichen der Reinheit dem tartralsäuren Salze Frémy's gänzlich fehlen.

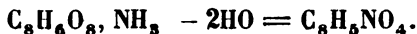
## VI.

## Ueber die Silbersalze des Succinimids.

Von

*A. Laurent* und *Ch. Gerhardt*.*(Comptes rend. des travaux de chimie. I, 108.)*

Das Succinimid, auch unter dem Namen Bisuccinamid (Darcets Succinamid) bekannt, wird durch die Formel des zweifach-bernsteinsauren Ammoniaks, minus zwei Aequivalenten Wasser ausgedrückt, denn:



Nach Fehling erhält man diesen Körper leicht, wenn man Bernsteinsäure mit Ammoniak abdampft und den Rückstand der Destillation unterwirft. Das Product wird in einer geringen Menge Alkohol in der Wärme gelöst, beim Erkalten der Lösung bilden sich prächtige Krystalle von Succinimid. Diese Krystalle bestehen aus schönen, rhombischen Tafeln. Der Winkel der Rhombe beträgt ungefähr  $67^\circ$ .

Die Succinimidkrystalle enthalten zwei Aequivalente Krystallwasser, die sie nach und nach an der Luft verlieren, worauf sie trübe werden. Dann zeigen sie die Zusammensetzung der Succinamidsäure. Man könnte diese Krystalle als wirkliche Succinamidsäure betrachten, denn sie röthen Lakmus. Wir überzeugten uns aber dass man diese Krystalle aus einer concentrirten Kalilösung krystallisirt erhalten kann, ohne dass eine Verbindung stattfindet.

Anders verhält es sich mit dem Bleioxyd, welches, wie schon Fehling nachgewiesen hat, von Succinimid aufgelöst wird. Das von diesem Chemiker erhaltene Product ist aber nicht krystallisirbar und zeigt eine ziemlich complicirte, wenig wahrscheinliche Zusammensetzung. Wir waren der Ansicht, dass mit dem Silber bessere Resultate erhalten werden würden.

I. *Succinimid-Silberoxyd.*

Wenn man eine weingeistige und siedende Lösung von Succinimid, zu der man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, bis zum Sieden erhitzt, dann salpetersaures Silberoxyd hinzusetzt

\*) Annal. d. Chemie und Pharm. LXIX, 199.

und erkalten lässt, so setzen sich Nadeln von Succinimid-Silberoxyd ab.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt sich auch das nicht gereinigte, Bernsteinsäure haltige Succinimid anwenden. Man löst dasselbe in Wasser und setzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd mit etwas Ammoniak hinzu. Es setzt sich zuerst bernsteinsaures Silberoxyd ab, während aus der filtrirten Flüssigkeit nach dem Erkalten Prismen von Succinimid-Silberoxyd erhalten werden.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, sehr löslich in warmem Wasser, wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Aus der siedenden Lösung setzt es sich beim Erkalten in schönen, vierseitigen Prismen ab. In Ammoniak löst sich dieses Salz in allen Verhältnissen.

In der Kälte entwickelt es mit Kali kein Ammoniak, sogleich aber bei Anwendung von Wärme. Durch Zersetzung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, erhält man eine Lösung, die durch Platinchlorid nicht gefällt wird, und beim Abdampfen Krystalle von normalem Succinimid liefert. In einer Röhre erhitzt, giebt das Succinimid-Silberoxyd ein Oel, das zu einer krystallinischen Masse von eigenthümlich scharfem Geruche erstarrt. In einer Schale schnell erhitzt explodirt es wie das oxalsaure Silberoxyd. Das Silber lässt sich demnach nicht als Metall bestimmen.

I. 0,467 Grm. Succinimid-Silberoxyd gaben 0,397 Kohlensäure und 0,091 Wasser.

II. 0,600 Grm. gaben 0,415 Chlorsilber.

III. 0,300 Grm. einer anderen Darstellungsart gaben 0,210 Chlorsilber.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	23,0	—	—
Wasserstoff	2,1	—	—
Silber	—	52,1	52,5

Daraus folgten die Zahlen:

C <sub>6</sub>	48	23,3
H <sub>4</sub>	4	1,9
Ag	108	52,5
N	14	—
O <sub>4</sub>	32	—
	<u>206</u>	

### 2. Succinimid-Silberoxyd-Ammoniak.

Wenn man das vorstehende Salz in etwas Ammoniak löst, und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, so erhält man eine syrupsdicke, alkalische Flüssigkeit, die mit der Zeit zu einer Masse rechtwinkliger Säulen erstarrt. Diese Krystalle sind hart und zerbrechlich und unterscheiden sich von den vorstehenden dadurch, dass sie schon in der Kälte durch Kali Ammoniak entwickeln.

Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt, geben sie eine Lösung, welche durch Platinchlorid reichlich gefällt wird. Befeuchtet man diese Krystalle mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so erhitzen sie sich unter Entwicklung von Salmiakdämpfen.

Die Analyse dieser Krystalle gab folgende Resultate:

I. 0,545 Grm. gaben 0,350 Chlorsilber.

II. Die filtrirte mit Platinchlorid gefällte Flüssigkeit gab einen Niederschlag, der 0,230 Platin enthielt.

III. Die neue Flüssigkeit gab nach dem Filtriren, Sieden mit Chlorwasserstoffsäure, Concentriren und Abdampfen zur Trockne einen zweiten Niederschlag von Platinverbindung, der ziemlich dasselbe Gewicht Platin (0,225) wie der vorige Niederschlag enthielt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Silber	48,2	--	--
Stickstoff	—	—	6,0
Ammoniak	—	7,0	—

Die Berechnung giebt folgende Zahlen:

C <sub>9</sub>	48	—
H <sub>4</sub>	4	—
Ag	108	48,5
N	14	6,2
O <sub>4</sub>	32	—
NH <sub>3</sub>	27	7,6
	<hr/>	
	223.	

Die Zusammensetzung ist demnach die des vorstehenden Salzes, plus einem Aequivalent Ammoniak.

### 3. Succinaminsaures Silberoxyd.

Wenn man anstatt Succinimid-Silberoxyd in Ammoniak zu lösen, dasselbe mit Wasser sieden lässt, zu welchem man nur einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, so verwandelt es sich

unter Aufnahme von Wasserelementen in succinaminsaures Salz. Durch Concentration erhält man kleine, vollkommen ausgebildete und glänzende *Parallelepiped*, welche aus kurzen, rechtwinkligen Prismen mit rhombischer Base bestehen.

Dieses Salz ist in Wasser weit löslicher als das Succinimid-Silberoxyd. Beim schnellen Erhitzen in einer Schale, oxydirt es nicht wie die erwähnte Verbindung, das zurückbleibende Silber ist aber kohlenhaltig, so dass es vorzuziehen ist, das Silber als Chlorsilber zu bestimmen.

I. 0,308 Grm. gaben 0,245 Grm. Kohlensäure und 0,075 Wasser.

II. 0,350 Grm. gaben 0,227 Grm. Chlorsilber.

III. 0,329 Grm. gaben 0,211 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Analysen ergaben sich folgende Zahlen:

Kohlenstoff	21,7	—	—
Wasserstoff	2,7	—	—
Silber	—	48,6	48,0

Die Formel des succinaminsauren Silberoxydes verlangt:

C <sub>8</sub>	48	21,4
H <sub>5</sub>	6	2,7
Ag	108	48,2
N	14	—
O <sub>6</sub>	48	—
	<hr/>	224.

Wenn man succinaminsaures Silberoxyd durch Salzsäure zersetzt, so giebt die filtrirte Lösung beim Abdampfen nur Krystalle von Succinimid. Sie wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

Das succinaminsaure Silberoxyd könnte auch als ein Hydrat des Succinimid-Silberoxyds betrachtet werden; wir wissen aber, dass das Succinimid-Silberoxyd in der Wärme explodirt, während das succinaminsaure Salz sich anders verhält. Es scheint daher, dass die Succinaminsäure zu wenig haltbar ist, um isolirt werden zu können.

Die Zusammensetzung der oben analysirten Salze ist folgende.

Krystallirtes Succinimid  $C_8H_5NO_4 + 2HO$

Getrocknetes Succinimid  $C_8H_5NO_4$

Succinimid-Silberoxyd  $C_8H_4AgNO_4$

Succinimid-Silberoxyd-Ammoniak  $C_8H_4AgNO_4 + NH_3$

Succinaminsaures Silberoxyd  $C_8H_4AgNO_4 + 2HO =$

$C_8H_6AgNO_5$ .

Man mag die Constitution vorstehender Salze betrachten wie man wolle; so zeigen die Formeln derselben doch augenscheinlich, dass die Sättigungscapacitäten der Säuren in keiner Beziehung zu denen der Wassermenge stehen, die sich mit den wasserfreien Säuren verbinden, noch zu der hypothetischen Menge Wasser, deren Existenz die dualistische Theorie in den Säuren annimmt.

## VII.

### Ueber das Atomgewicht des Kupfers und einige Verbindungen dieses Metalls.

Von

**J. Persoz.**

(*Annales de chimie et de physique*, XXV, 257.)

Wenn die Aequivalentzahl irgend eines Metalles, bei den Controleversuchen, die man heutzutage mit den Elementen anstellt, nur sehr geringe Variationen gezeigt hat, so ist es gewiss die des Kupfers, die nur zwischen den beiden von den grössten Analytikern unserer Zeit, Berzelius und Proust, erhaltenen, schwankt. Letzterer zeigt in seinen Untersuchungen über das Kupfer, dass 100 Theile Kupfer, bei der Oxydation zu Kupferoxyd, 25 Th. Sauerstoff erfordern, gleichviel, ob die Oxydation in der Natur oder auf künstlichem Wege vor sich gehe; daraus soll, diesem Chemiker zu folge, hervorgehen, dass das Aequivalent des Kupfers durch die Zahl 400 ausgedrückt werde. Berzelius kam hingegen bei der Reduction des Kupferoxydes zu dem Resultate, dass 100 Theile Kupfer sich mit 25,2772 Th. Sauerstoff verbinden und folglich das Aequivalent dieses Metalles 395,693 betragen würde. Wenn aber einerseits die specifische Wärme des Kupfes 0,09515 (Regnault), 0,0949 (Dulong) ist, woraus sich eine niedrigere, als die vorstehende Zahl berechnet, und andererseits die Untersuchungen Erdmann's und Marchand's die Zahl 396,66 für das Aequivalent des Kupfers geben, so scheinen diese Thatsachen zu beweisen, dass die von Berzelius aufgestellte Zahl sich der Wahrheit mehr, als die von Proust nähere.

Man kann deshalb die Zahlen von Berzelius oder die von Erdmann und Marchand, welche sich der erstern nähern, annehmen; während die Anhänger der Prout'schen Hypothese, der von Proust erhaltenen Zahl den Vorzug geben werden, die ein Multiplum der Zahl 6,25, des Atomgewichts des Wasserstoffs mit 62 ist.

Wenn eine Unsicherheit innerhalb gewisser Grenzen bei dem Aequivalent des Kupfers möglich ist, so ist es etwas anderes bei den Kupferverbindungen und vorzüglich bei den Oxydationsstufen dieses Metalles, welche alle Chemiker auf folgende Weise bezeichnen:

Das Kupferoxydul, auf 2 At. Kupfer 1 At. Sauerstoff;

Das Kupferoxyd, auf 1 At. Kupfer 1 Aeq. Sauerstoff;

Das Kupfersuperoxyd, auf 1 At. Kupfer 2 Aeq. Sauerstoff.

Ungeachtet der Einfachheit dieser Verhältnisse, kann man diese Methode nicht auf die Bildung verschiedener Kupferverbindungen anwenden, da, obgleich eine grosse Anzahl von Thatsachen diese Ansicht zu rechtfertigen scheint, es viele andere und zwar sehr wichtige giebt, welche mit derselben in directem Widerspruch stehen.

Vergleicht man z. B. das specifische Gewicht des Kupferoxyduls 5,300 mit dem des Kupferoxydes 6,265, so gelangt man zu dem Resultate, dass das Kupferoxydul, welches das doppelte des Metalles, also des schwersten Elementes enthält, doch das leichtere ist.

Nimmt man ferner an, dass das Kupferoxyd aus  $\text{Cu} + \text{O}$  bestehe, so fällt es schwer, die von Pelouze in seiner wichtigen Arbeit über das Probiren des Kupfers auf nassem Wege constatirte Thatsache zu erklären, nach welcher den herrschenden Ansichten zuwider, SK in eine Kupferoxydlösung gegossen, Kupferoxyd nicht zu KO und SCu (Schwefelkupfer), sondern zu einem Oxydsulfuret zersetzt, dessen Formel meinen Versuchen zufolge:



ist.

Es ist wohl nicht leicht zu erklären, dass das Kupferoxyd, obgleich eben so leicht reducirbar, als das Bleioxyd, sich nicht so wie das letztere, und vorzüglich wie das Silberoxyd bei Ge-

genwart organischer Substanzen verhält. In meiner *Introduction à l'étude de la chimie*, p. 870 habe ich gezeigt, dass das Blei- und Silberoxyd, deren Metalle mit dem Wasserstoff isomorph sind, in Contact mit organischen Substanzen und in bestimmten Verhältnissen eine wirkliche Verbrennung erleiden, und dass jedes Volumen verbrannten Wasserstoffs in dem neuen Molekül durch ähnliche Volumen von Blei und Silber ersetzt ist. Ich versuchte umsonst, das Kupferoxyd auf ähnliche Weise organischen Substanzen zu substituiren, stets fand sich ein Theil des Sauerstoffs mit diesem Metalle verbunden in dem organischen Moleküle wieder; zwischen dem letztern Oxyde und den beiden vorhergehenden findet demnach keine Aehnlichkeit der Zusammensetzung statt.

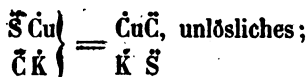
Diese Fälle unvollständiger Desoxydation des Kupferoxydes bei Gegenwart kräftig reducirender Körper sind nicht die einzigen. Wenn man nach Berzelius Kupferoxyd in einem Ammoniakgasstrom bei 265° erhält, so verwandelt dieses Gas anfänglich das Kupferoxyd in Kupferoxydul und dann letzteres in Stickstoffkupfer; Berzelius fügt aber hinzu, dass man ungeachtet des überschüssigen Ammoniakgases und der Dauer des Versuchs niemals allen Sauerstoff hinwegnehmen kann.

Ich könnte noch in Bezug auf unvollständige und anomale Zersetzungen des Kupferoxydes, einige Details bezüglich der Einwirkung der Wärme und des Alkohols auf die gechlorten Kupferverbindungen, und der Einwirkung von Chlorammonium auf Kupferoxyd erwähnen, ich ziehe es aber vor, sogleich zu den wichtigsten Punkten dieser Frage überzugehen; ich spreche daher jetzt von der Zusammensetzung der Kupferoxydsalze und besonders von den merkwürdigen Erscheinungen, welche die doppelte Zersetzung derselben begleiten.

Von *ihrer Zusammensetzung* spreche ich, weil man eine grosse Anzahl basischer Salze aus Kupferoxyd mit Säuren gebildet findet, welche letztere die geringste Neigung haben solche Salze zu bilden, und weil ferner diese Salze sich unter Umständen bilden, unter welchen die Bildung einfacherer Salze leicht *a priori* zu erklären ist. So z. B. sollte, da das Kupferoxyd die Formel  $\text{CuO}$  hat, ein lösliches Kupferoxydsalz (schwefelsaures oder salpetersaures Kupferoxyd) durch doppelte Zersetzung



mit einem kohlen-sauren Alkali, kohlen-saures Kupferoxyd nach folgender Gleichung bilden:



aber anstatt dieser Verbindung fällt basisches, kohlen-saures Kupferoxyd nieder



in Folge dieser Bildung muss eine entsprechende Menge zweifach-kohlen-saures Kali gebildet werden.

Ihre *doppelte Zersetzung* erwähne ich ferner, weil es in der That nichts Erstaunlicheres giebt, als zu sehen, wie nach Vogels \*), Bruners \*\*), Grahams \*\*\*) und Böttgers \*\*\*\*) Versuchen schwefelsaures Kali die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxydes bewirken kann. Schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kali sind beide löslich und neutral, weil sie aus einem Aequivalent Base und einem Aequivalent Säure bestehen. Wenn man daher die Zusammensetzung des Kupferoxydes in Betracht zieht, so lässt sich eine solche normale, doppelte Zersetzung nicht vermuthen und doch findet sie statt und erzeugt ziemlich complexe Verbindungen, in welchen einerseits basische Salze, andererseits zweifach-schwefelsaures Kali vorkommen.

Dieses merkwürdige Factum mit dem schwefelsauren Kupferoxyd tritt auch mit dem salpetersauren Salze derselben Base ein; dasselbe ereignet sich auch, wenn man schwefelsaures Kali durch schwefelsaures Natron oder durch chromsaures Kali ersetzt, da die Chromsäure mit der Schwefelsäure isomorph ist,

Alle diese Eigenthümlichkeiten und Anomalien sind nur scheinbar; sie haben, meiner Ansicht nach, ihren Grund nur in der Art und Weise, die Oxydationsreihe des Kupfers zu betrachten. Modificirt man diese Ansicht und betrachtet man die Bildung dieser Kupferoxydverbindungen nach den Principien allmählicher, binärer Verbindungen, so verschwinden diese Anomalien †). Wenn wir in der Schwefelsäure nur die Körper sehen,

\*) Schweiggers Journal.

\*\*) Poggend. Annal. XV, 476. XXXII, 221.

\*\*\*) *Philosophic. Magazine.*

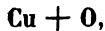
\*\*\*\*) Poggend. Annal. L.

†) Diese Principien habe ich in einer Abhandlung (*Annales de*

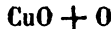
welche zu ihrer Bildung dienen, und in welche sie sich zersetzen kann, ich meine die schweflige Säure und den Sauerstoff, so können wir auch das Kupferoxyd betrachten aus Kupferoxydul und Sauerstoff bestehend. Dieser anscheinend unbedeutende Unterschied ist jedoch von grosser Wichtigkeit, da dasselbe uns zwingt, die Sauerstoffverbindungen des Kupfers auf folgende Weise zu betrachten:

Ist  $Cu = 800$  oder  $791$ ,

so ist Kupferoxydul

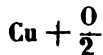


und Kupferoxyd

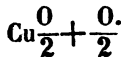


Ist  $Cu = 400$  oder  $395,6$ ,

so ist Kupferoxydul



und Kupferoxyd



Wahrscheinlich wird man dieser Betrachtungsweise der Bildung dieser Sauerstoffverbindungen zwei Einwürfe machen. Man wird z. B. sagen, dass bei Annahme der ersten der beiden oben angeführten Ansichten man gezwungen sei, um das relative Gewicht der Molekularmasse des Kupfers auszudrücken, auf die aus der specifischen Wärme dieses Metalles berechnete Zahl zu verzichten; nähme man hingegen die zweite an, so gerieth man mit zwei Gesetzen in Widerspruch, nämlich mit dem des Isomorphismus, da sich dann das schwefelsaure Kupferoxyd nicht mehr mit den schwefelsauren Salzen des Zinkoxydes und Nickeloxydes, mit denen es isomorph ist, vergleichen liesse und zweitens mit dem der Zusammensetzung der schwefelsauren Salze, da unmöglich ein schwefelsaures Salz angenommen werden kann, in welchen der Sauerstoff sich verhielte wie  $\frac{1}{2} : 3$ , weil in allen

---

*chimie et de phys. LX, 113*) und in meiner *Introduction à l'étude de la Chimie, Strassbourg 1838 — 1839* erörtert. Seit funfzehn Jahren habe ich dieselbe meinen Vorlesungen zu Grunde gelegt.

neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Base sich zu dem der Säure verhält wie 1 : 3.

Das aus der specifischen Wärme gezogene Argument ist nur von relativem Werthe, da mehrere Körper, und namentlich das Silber eine specifische Wärme haben, die, wenn man dieselbe zur Aequivalentsbestimmung benutzen will, zu einem ganz andern Resultate führt, als zu dem durch directe Bestimmungen mit Hülfe der Wage erlangten.

In Bezug auf den Isomorphismus habe ich Seite 837 meiner *Introduction* nachgewiesen dass derselbe nur dann in dem von Mitscherlich angenommenen Sinn wirklich und vollständig existirt, wenn beide Körper in der Einheit des Volumens, gewisse vergleichbare physikalische Eigenschaften besitzen, und es ist keineswegs bewiesen, dass Zinkoxyd und Kupferoxyd in dieser Bedeutung isomorph seien. Erstaunlich bleibt es jedenfalls, dass schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul mit einander in jedem Verhältniss krystallisiren können, obgleich das erste nur 5 und das zweite 7 Aequivalente Wasser enthält.

Das hinsichtlich der Gesetze der Zusammensetzung aufgebrachte Argument würde von grosser Wichtigkeit sein, wenn die Kupferoxydsalze regelmässige doppelte Zersetzungen erleiden könnten; ich werde daher dieselbe zu beweisen suchen. Zu diesem Zwecke nehme ich die eben erwähnten, hauptsächlichsten That-sachen von Neuem auf, und werde sie mit Hülfe des Principes der *allmählichen, binären Verbindungen* zu erklären suchen.

Wenn sich, wie ich oben bemerkt habe, das Kupfer mit dem Sauerstoffe zu einer ersten Verbindung, dem Kupferoxydul und dieses letztere wieder mit Sauerstoff zu Kupferoxyd verbindet, so können wir, da das specifische Gewicht des Kupfers bekannt ist, in diesem Falle Gesetze anwenden, nach welchen die Körper dem Volumen nach sich verbinden. Durch dasselbe Verfahren durch welches Gay-Lussac mit so vielem Erfolg die Zusammensetzung des Cyans, der Cyanwasserstoffsäure, der Alkoholate, des Aethers u. s. w. ermittelte, können auch wir die Zusammensetzung der oben genannten Körper feststellen; durch dieses Verfahren erhalten wir dieselbe Dichtigkeit, welche uns der Versuch gegeben hat.

Wir betrachten nun die Dichtigkeit des Kupfers, des Kupferoxyduls, des Kupferoxydes und des Sauerstoffs, darauf die Ver-

bindungsgesetze der Körper dem Volumen nach, und kommen zuletzt zu einer Anwendung derselben auf den vorliegenden, speciellen Fall.

**Dichtigkeit des Kupfers.** Die Zahlen für die Dichtigkeit dieses Metalles sind sehr verschieden.

So fand man:

für gegossenes Kupfer	8,85	} Brisson;
„ geschmiedetes Kupfer	8,85	
„ Kupferblech	8,878	} Hachette;
„ Kupferblech	8,895	
„ Kupferblech	8,51	} Héracath;
„ Rosettenkupfer	8,84	
	8,9	} Berzelius;
	8,83	
	8,9463	} Scheerer u. Marchand;
	8,9587	
	8,762	} Muschenbroeck;
	8,588	
		} Hauy.

Das Mittel der am meisten übereinstimmenden Zahlen ist 8.891; die Theorie giebt uns die Zahl 8,86.

**Dichtigkeit des Kupferoxyduls.** Die Dichtigkeit des Kupferoxyduls ist von mehreren Experimentatoren bestimmt worden, die erhaltenen Zahlen sind aber so wenig in Uebereinstimmung, dass ich darauf bezüglich einige Versuche anstellte, nach welchen die Dichtigkeit des Kupferoxyduls zwischen den Zahlen 5,375 und 5,340 sein muss.

**Dichtigkeit des Kupferoxydes.** Die Dichtigkeit des Kupferoxydes kann variiren je nach den Umständen, unter denen es sich bildet. Wenn es durch Glühen des schwefelsauren Salzes erhalten worden ist, so ist die Dichtigkeit grösser, als wenn es von der Zersetzung des salpetersauren Salzes oder des Hydrates herrührt. Die Zahl 6,225 ist die durch mehrere Wägungen erhaltene.

**Dichtigkeit des Sauerstoffs.** Da man den Sauerstoff im freien Zustande nur als Gas kennt, so suchte ich auf indirecte Weise das Volumen dieses Körpers im festen Zustande zu bestimmen, um daraus sein specifisches Gewicht berechnen zu können. Es lässt sich diese Bestimmung auf zweierlei Weise ausführen; die eine derselben ist schon von mehreren Chemikern befolgt worden; sie besteht darin, von dem specifischen Gewichte eines Oxydes das des darin enthaltenen Metalles abzuziehen; bei dieser Methode muss man aber annehmen, dass keine Verdich-

tung stattfindet, was nach Boulay's Versuchen (*Ann. de chim. et de phys.* LXIII, 267) ganz irrig ist. Nach dieser Methode hat man Zahlen erhalten, die zwischen 1,28 und 5,88 variiren. Die andere Methode ist dieselbe, die ich zur Ermittlung der Volumen hypothetischer Dämpfe nicht verdampfbarer Körper anwendete. Wenn es mit Hülfe der Dichtigkeit eines festen Körpers gelang, das Dampfvolumen auszudrücken, das der Körper haben müsste, wenn er verdampfbar wäre, so müsste durch Umdrehung des Satzes, wenn wir das Gewicht und das Volumen eines Gases, wie das des Sauerstoffs kennen, die Dichtigkeit dieses Körpers im festen Zustande ermittelt werden können.

Ich befolgte dazu das in meiner *Introduction* angegebene Verfahren, das rein arithmetisch ist\*).

\*) Damit der Leser sich überzeugen könne, dass es in dieser Verfahrungsweise nichts Willkürliches giebt, führe ich einige Beispiele aus meiner *Introduction à l'étude de la chimie*, p. 255 an.

Alle Körper, welche in Gasform übergehen können, liefern stets nahe (100 Grm. Sauerstoff als Einheit angenommen) 70 Liter Gas oder Dampf bei 0° Temperatur und 0,760 Millimeter Barometerstand, oder ein Multiplum von 70 Litern von 2 oder von 4, d. h. 140 oder 280 Liter. Daraus entstand das Gesetz, dass das Aequivalent aller Körper, in Dampf-Form gedacht, 70 Liter Dampf, oder diese Zahl durch ein Glied der nachstehenden, regelmässigen Progressionen multiplicirt sei:

$$\begin{array}{cccccc} 2 & 4 & 8 & 16 & 32 \\ 3 & 6 & 12 & 24 & 48. \end{array}$$

Die Wahrheit dieser Vermuthung wird ermittelt, wenn man dem Liter des hypothetischen Dampfes ein solches Gewicht zuschreibt, dass man durch dasselbe, sofern man es mit dem eines Liters Wasserdampf dividirt, zu dem specifischen Gewichte des Körpers gelangt.

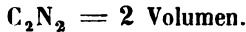
					Berechn. specif. Gewicht.
Blei	$\frac{1294,50}{70 \times 2}$	$\frac{9,2464}{0,8003}$	hypothet. Gew. eines Liters Dampf		} = 11,553.
			Gew. eines Liters Wasserdampf		
	Der Versuch gilt für die Dichtigkeit 11,47.				
Phosphor	$\frac{196,14}{70 \times 2}$	$\frac{1,401}{0,8003}$	Gewicht eines Liters Dampf		} = 1,75.
			Gewicht eines Liters Wasserdampf		
	Der Versuch gilt für die Dichtigkeit 1,77.				
	1,71.				
Zink	$\frac{403,23}{70}$	$\frac{5,7604}{0,8003}$	Gewicht eines Liters Dampf		} = 7,19.
			Gewicht eines Liters Wasserdampf		
	Der Versuch gilt für die Dichtigkeit 7,1.				
Arsenige Säure	$\frac{1240,08}{70 \times 6}$	$\frac{2,952}{0,8003}$	Gewicht eines Liters Dampf		} = 3,689.
			Gew. eines Liters Wasserdampf		

$$\frac{1,4337 \text{ Grm. das Gewicht eines Liters Sauerstoff}}{0,8003 \text{ Grm. das Gewicht eines Liters Wasserdampf}} =$$

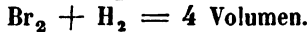
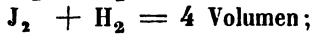
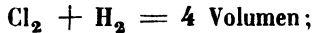
1,790 hypothetische Dichtigkeit des festen Sauerstoffs.

Nachdem ich nun die Dichtigkeit des Sauerstoffs, des Kupfers und seiner Oxyde bestimmt habe, bleibt mir nur noch übrig, die Gesetze zu formuliren, nach welchen sich die Körper dem Volumen nach verbinden; dazu ist es hinreichend, das, was ich schon vor langer Zeit veröffentlicht habe, ins Gedächtniss zurückzurufen.

Gewöhnlich findet die Verbindung zweier Körper, die sich in gleichen Volumen vereinigen, ohne Condensation statt; Ausnahmen von diesem Gesetz finden sich nur bei Körpern, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften durchaus nicht ähneln, wie der Stickstoff und Kohlenstoff, welche das Cyan bilden, das aus



besteht, während



Wenn hingegen die Verbindung in dem Verhältniss von 2 : 1 oder von 4 : 2 vor sich geht, so ist die Condensation =  $\frac{1}{2}$ :



Meiner Ansicht nach sind dies die beiden Fundamentalarten, nach welchen alle Verbindungen vor sich gehen (*Annal. de chim. et de phys. XLIII*).

Ich komme nun auf unsern Gegenstand wieder zurück. Ist

Der Versuch gilt für die Dichtigkeit 3,6.

3,7.

Chloram-  $\left\{ \begin{array}{l} 669,61 \text{ Aeq. v. } NH_4Cl \\ 70 \times 8 = 560 \end{array} \right.$  1,196 Gewicht eines Liters Dampf (= 1,49.  
monium  $\left\{ \begin{array}{l} 0,8003 \text{ Gew. eines Lit. Wasserdampf} \end{array} \right.$

Die Dichtigkeit dieses Salzes, durch  $\left\{ \begin{array}{l} 1,42 \text{ Muschenbroek} \\ 1,45 \text{ Wattson} \\ 1,54 \text{ Hassenfratz} \\ 1,54 \text{ Mons.} \end{array} \right.$   
den Versuch gefunden, ist gleich

Das Mittel dieser vier Versuche ist 1,483.

es wahr, dass das Kupferoxydul aus der Vereinigung von einem Atom Kupfer mit einem Atom Sauerstoff entsteht, so muss die Verbindung ohne Condensation vor sich gehen; die Summe der Dichtigkeiten des Sauerstoffs und des Kupfers durch zwei dividirt, muss uns daher die Dichtigkeit des Kupferoxydes geben.

So haben wir

$$\begin{array}{r}
 \text{Für die Dichtigkeit des Kupfers} = 8,891 \\
 \text{Für die des Sauerstoffs} \quad = 1,791 \\
 \text{Summe der Dichtigkeiten} \quad \underline{10,682} \\
 \phantom{\text{Summe der Dichtigkeiten}} \quad \quad \quad 2 = 5,341 \text{ Dichtigkeit des Kupferoxyduls.}
 \end{array}$$

Der Versuch giebt 5,300, 5,342 und 5,375.

Nach meiner Anschauungsweise kann das Kupferoxyd nur durch die Vereinigung entweder von zwei Atomen Kupferoxydul mit einem Atome Sauerstoff, oder was dasselbe, durch die Vereinigung von einem Atom Kupferoxydul mit einem halben Atome Sauerstoff entstanden sein.

In dem einen wie in dem andern Falle, lehrt uns die Anwendung des Gesetzes über die Verbindung der Körper, dass das Volumen des Kupferoxydes, gleich zwei Drittheilen von dem der Bestandtheile betragen, und dass die Condensation gleich einem Drittheil sein musste.

$$\begin{array}{r}
 \text{Die Dichtigkeit des Kupferoxyduls} \times 2 = 10,682 \\
 \text{Die Dichtigkeit des Sauerstoffs} \quad = 1,791 \\
 \phantom{\text{Die Dichtigkeit des Sauerstoffs}} \quad \quad \quad \underline{12,473} \\
 \phantom{\text{Die Dichtigkeit des Sauerstoffs}} \quad \quad \quad \quad \quad 2 = 6,236 \text{ Dichtigkeit des Kupferoxydes.}
 \end{array}$$

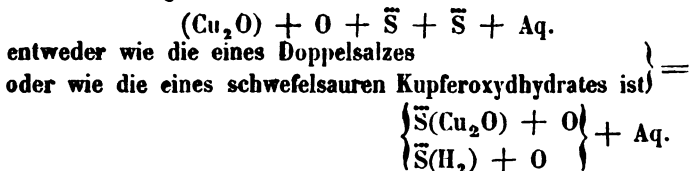
Der Versuch giebt 6,225, 6,130, 6,40.

Man muss gestehen, dass diese Resultate keine zufälligen sind, und sehr zu Gunsten der von mir aufgestellten Ansicht sprechen. Zieht man aus diesen Thatfachen logische Schlüsse, so ermittelt man nach diesen Principien die Constitution eines neutralen Kupferoxydsalzes.

Nimmt man z. B. als Ausgangspunct eine wasserfreie Säure, wie die Kohlensäure, so findet man, dass ein Aequivalent Kohlensäure =  $\overset{\cdot}{\text{C}}$  sich mit einem Aequivalent Kupferoxyd ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) + O zu einem Neutralsalze verbinden muss. Dieses Resultat erhält man stets, wenn man durch doppelte Zersetzung ein kohlensaures Alkali auf ein Kupferoxydsalz einwirken lässt. Ein Aequivalent Schwefelsäure  $\overset{\cdot}{\text{S}}$  verbindet sich mit einem Aequivalent Kupferoxyd ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) + O zu einem Neutralsalze; nach den gegenwärtig herrschenden Principien wird

aber dieses schwefelsaure Salz stets als ein zweibasisch-schwefelsaures Kupferoxyd betrachtet werden müssen.

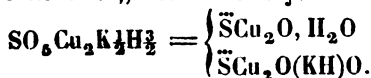
Das gewöhnliche schwefelsaure Kupferoxyd  $\text{CuS}$  lässt sich als zweifach-schwefelsaures Kupferoxyd betrachten, dessen Zusammensetzung:



In beiden Fällen lässt sich die normale, doppelte Zersetzung erklären, die in der Siedehitze zwischen Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali vor sich geht. Vergisst man für den Augenblick die Benennung *Säure*, *Base* und *Salz*, und betrachtet man nur als Salzbilder Körper, die sich unter einander vereinigen können, so findet man, dass

$(\bar{\text{S}}^+ \text{K})$  nicht mit  $(\bar{\text{S}}) + (\bar{\text{S}}\text{Cu}_2^+ \text{O} + \text{O})$  zusammenkommen kann, ohne als verdrängender Körper einzuwirken, sich der  $\bar{\text{S}}$  zu

bernächtigen und zweifach-schwefelsaures Kali  $(\bar{\text{S}}^+ \text{K}) + \bar{\text{S}}$  in dem Masse zu bilden, als  $\bar{\text{S}}(\text{Cu}_2\text{O}) + \text{O}$  frei oder in Verbindung ausgeschieden wird. Dieser mehr oder weniger complexe Zustand dieses basisch-schwefelsauren Salzes kommt hier nicht weiter in Betracht, es ist hier nur die Verdrängung dieses basisch-schwefelsauren Salzes zu erörtern, das durch die unmittelbare Bildung des zweifach-schwefelsauren Kalis characterisirt ist. Diese Bildung ist von Vogel, Brunner und Graham bestätigt worden. Gerhard glaubt aber diese Thatsache (*Journ. de Pharm. XII, 57*) nicht berücksichtigen zu müssen. Nach der Einwirkung des schwefelsauren Kalis auf das schwefelsaure Kupferoxyd, bestätigte er die Bildung des grünen Productes, aus einer unendlichen Menge hexagonaler Tafeln bestehend; er bemerkt hierbei Seite 60: „dass diese Krystalle aus



bestehen; nur durch Behandeln dieses Salzes mit Wasser, erhält man zweifach-schwefelsaures Kali und basisch-schwefelsaures Kupferoxyd“. Diesem Satze wird aber durch die Thatsachen



widersprochen. Es hält nicht schwer, durch die Versuche meiner Vorgänger und durch die meinigen zu beweisen, dass

1) das zweifach-schwefelsaure Kali sich ausschliesslich bei der Berührung des schwefelsauren Kalis mit dem schwefelsauren Kupferoxyd bildet;

2) dass das unlösliche Salz, welches Gerhardt analysirt und mittelst Wasser zersetzt haben will, keine Spur von zweifach-schwefelsaurem Kali liefert, wenn es auf die Weise dargestellt worden ist, dass es durch die von Gerhardt aufgestellte Formel, selbst bis auf das Wasser, ausgedrückt wird.

Wenn man schwefelsaures Kali auf schwefelsaures Kupferoxyd einwirken lässt, so bildet sich

1) zweifach-schwefelsaures Kali

2) ein grüner, krystallinischer Niederschlag, der aus Schwefelsäure, Kupferoxyd, Kali und Wasser besteht; ich nenne ein solches Salz *ein dreifaches Salz*, weil es durch Wasser in folgende drei Körper zersetzt wird, nämlich in

a. schwefelsaures Kupferoxyd,

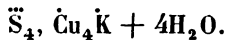
b. dreibasisches schwefelsaures Kupferoxyd

c. schwefelsaures Kupferoxyd-Kali.

Die Zusammensetzung dieses dreifachen Salzes, das von Vogel entdeckt und von Brunner analysirt worden ist, ist folgende:

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Kupferoxyd	39,16	39,40
Kali	11,93	11,734
Schwefelsäure	39,70	39,87
Wasser	9,21	8,951

Diese Zahlen lassen sich durch die Formel



ausdrücken; diese Formel unterscheidet sich von der Gerhardt's nur durch ein Atom Wasser.

3) Es bildet sich ferner stets eine gewisse Menge schwefelsaures Kupferoxyd-Kali; die Umstände, unter denen es sich bildet, sind von grossem Einflusse auf die Eigenschaften dieser Verbindung. Vogel, Brunner und Graham, die zuerst dieses Salz analysirten, stimmen darin überein, dass demselben die Formel:



zukommt. Um es von dem vorigen zu unterscheiden, bezeichne ich es mit dem Namen *Doppelsatz*.

Ich gehe nun in die Details der Reaction des schwefelsauren Kalis auf die Kupferoxydsalze ein, um die oben aufgestellten Gesetze zu rechtfertigen.

Wenn man eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali, welche eine gewisse Menge schwefelsaures Kupferoxyd enthält, bis zum Sieden erhitzt, so wird dieselbe nach einigen Augenblicken sehr sauer; zu gleicher Zeit bildet sich ein sehr dichter Niederschlag, der sich am Boden festsetzt und Stossen der Flüssigkeit verursacht; dieses Stossens wegen muss eine Porcellanschale angewendet werden.

Bei einem ersten Versuche löste ich 210 Grm. schwefelsaures Kali in 1,50 Liter Wasser; 150 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd in 1,2 Liter derselben Flüssigkeit.

Diese vorher filtrirten Lösungen wurden gemischt, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur erhalten und dann ruhig hingestellt. Nachdem die saure Flüssigkeit abgossen und der Niederschlag (dreifaches Salz) mit kaltem Wasser gewaschen worden war, bis die Waschwässer nicht mehr merklich auf Ferrocyankalium reagirten, wurde dieser Niederschlag zwischen Fliesspapier ausgepresst und im Luftbade bei 100° getrocknet. Das durch diese Operation erhaltene dreifache Salz wog 9,95 Grammen.

Ein zweiter Versuch, mit denselben Verhältnissen der Salze, aber mit der Hälfte Wasser weniger, angestellt, gab eine Quantität des dreifachen Salzes, die 27,25 Grm. betrug.

Bei einem dritten Versuche endlich bei welchem ich 210 Grammen schwefelsaures Kali in 1,2 Litern warmem Wasser löste, und in die siedende Lösung, so dass dabei die Temperatur nicht erniedrigt wurde, in kleinen Portionen 155 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd fallen liess, erhielt ich nach Verlauf von funfzehn Minuten, einen reichlichen Niederschlag des dreifachen Salzes, das abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und im Wasserbade getrocknet 56,7 Grm. wog. Bei umgekehrtem Verfahren, d. h. als ich schwefelsaures Kali in eine Kupfervitriollösung brachte, entstand nicht dieselbe Menge Niederschlag.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die Quantitäten

des dreifachen Salzes nach dem Verhältniss des Wassers, und je nachdem man das schwefelsaure Kupferoxyd in das schwefelsaure Kali oder letzteres in das erstere bringt, variiren. Ich muss noch bemerken, dass, wenn man die Menge des schwefelsauren Kalis vergrössert, zwar eine grössere Menge des schwefelsauren Kupferoxydes zersetzt wird, ohne dass aber eine vollständige Zersetzung dieses schwefelsauren Salzes, so dass es gänzlich in zweifach-schwefelsaures Kali und dieses dreifache Salz überginge, erfolgt.

*Untersuchung der Mutterlauge.* Wenn die Verhältnisse des auf diese Weise entstandenen dreifachen Salzes variiren können, so ist es natürlich, dass die Mutterlaugen, aus denen das Salz sich abgeschieden hat, ebenfalls nicht gleich zusammengesetzt sein können; zuweilen sind sie stark kupferhaltig, während in anderen das zweifach-schwefelsaure Kali vorherrscht. Dampft man diese Mutterlaugen vorsichtig ab, so erhält man Krystalle des Doppelsalzes  $\text{S} \ddot{\text{C}}\text{u} \ddot{\text{K}} + 6\text{H}_2\text{O}$ , welche durch zwei- bis dreimalige, gut regulirte Concentration sich vollkommen von einander trennen. Es ist eine merkwürdige Erscheinung, dass Salze von so leichter Löslichkeit sich durch einfaches Krystallisiren so vollständig von einander trennen lassen. Die in Folge dieser Krystallisationen erhaltenen, letzten Mutterlaugen enthielten nichts als zweifach-schwefelsaures Kali.

Ehe ich weitergehe, scheint es mir passend, einiger Eigenthümlichkeiten des schwefelsauren Kupferoxyd-Kalis (des Doppelsalzes) Erwähnung zu thun, welche die Variationen, hinsichtlich der Menge und Qualität der Producte, bei der Einwirkung des schwefelsauren Kalis auf das schwefelsaure Kupferoxyd erklären können. Dieses Salz hat, wie es von Graham nachgewiesen worden ist, sehr verschiedene Eigenschaften: bald löst es sich in Wasser, und die Lösung kann ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt und das Salz aus derselben durch Abdampfen vollständig abgeschieden werden; bald hingegen, aufgelöst und bis auf  $160^\circ$  erhitzt, trübt sich die Lösung und giebt eine gewisse Menge des unlöslichen, dreifachen Salzes und verhältnissmässige Quantitäten von zweifach-schwefelsaurem Kali. Durch Vergleichung dieses Doppelsalzes mit den Alaunen, d. h. nicht in Bezug auf die Zusammensetzung sondern auf die Bildungsweise, gelang es mir, dieses Doppelsalz in zwei Varietäten zu erhalten. — Es ist den Färbern bekannt, dass eine Lösung von octaëdrischem

Alaun mit Kali gesättigt oder einen Augenblick lang mit Alaun-erde oder dreibasisch-schwefelsaurer Thonerde zusammengebracht, nicht bis zu  $60^{\circ}$  erhitzt werden kann, ohne sich zu trüben, wobei sich zu gleicher Zeit octaëdrischer, bei jeder Temperatur löslicher Alaun und dreibasisch-schwefelsaure Thonerde erzeugt, welche letztere niederfällt. Es ist ferner ebenfalls allgemein bekannt, dass, wenn diese Lösung, anstatt bis auf  $50^{\circ}$  erhitzt zu werden, bei gelinder Wärme allmählich abgedampft wird, daraus kubischer Alaun (römischer Alaun) krystallisirt, den man leicht wieder in octaëdrischen Alaun überführen kann, wenn man denselben in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst. Man kann ihn darauf abdampfen und nach Belieben wieder auflösen, ohne dass er dadurch irgend eine Veränderung erleidet. Löst man eine gewisse Menge reinen, kubischen Alaun in destillirtem Wasser auf, lässt die Lösung darauf sieden und filtrirt schnell, so erhält man auf dem Trichter in Wasser unlösliche, schwefelsaure Thonerde und die zu den Mutterlaugen gegossenen Waschwässer geben beim Abdampfen nur octaëdrischen Alaun; daraus folgt, dass beide Alaune nicht identisch sind, und dass der sich trübende Alaun reicher an Thonerde ist. Wendet man die vorstehenden Thatsachen auf die Bildung des schwefelsauren Kupferoxyd-Kali an, so erhält man ohne Schwierigkeit entweder das Doppelsalz, das sich beim Sieden trübt, oder das, was bei derselben Temperatur unverändert bleibt.

Mengt man z. B. zwei Aequivalente schwefelsaures Kupferoxyd und zwei Aequivalente schwefelsaures Kali mit einem Aequivalent Schwefelsäure, so erhält man beim Abdampfen zu allen Zeiten der Concentration, schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, das in Wasser aufgelöst und daraus wiederholt ohne Veränderung herauskrystallisirt werden kann. Bringt man eine Lösung dieses Salzes, die in der Siedehitze gesättigt worden ist, entweder mit schwefelsaurem Kali oder mit dreibasischem, schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali bei einer Temperatur von  $50$ — $55^{\circ}$  zusammen, so setzt sich beim Erkalten ein Salz ab, dass der Krystallform nach dem schwefelsauren Kupferoxyd-Kali ähnelt, sich aber von demselben durch seine Löslichkeit in siedendem Wasser unterscheidet.

Der Einfluss des schwefelsauren Kalis und des basisch-schwefelsauren Kupferoxydes auf das Doppelsalz ist leicht zu

erklären: das erste hat die Neigung, in zweifach-schwefelsaures Salz überzugehen, indem es dem schwefelsauren Kupferoxyd eine gewisse Menge Schwefelsäure entzieht und auf diese Weise die Bildung von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd bewirkt, welches bei seinem Entstehen stärker als das basische, schwefelsaure Salz wirken muss.

Diese Thatsachen sind einfach genug, um den Antheil des Doppelsalzes auf die Bildung des dreifachen Salzes bei der directen Einwirkung des schwefelsauren Kalis auf das schwefelsaure Kupferoxyd und den Character der Stabilität oder Nichtstabilität, den es je nach den Umständen zeigt, erklären zu können. Nachdem nun der Grund, warum das vorliegende Doppelsalz sich in warmem Wasser löslich oder unlöslich verhält, erörtert worden ist, war es von Interesse durch die Analyse die Differenzen, die uns seine Modificationen vom Standpuncte der Zusammensetzung aus zeigen, zu ergründen.

Das Resultat der in Bezug auf diesen Gegenstand von Vogel und Graham angestellten Arbeiten ist folgendes:

	Vogel.	Graham.
KO	21,34	21,42
CuO	18,08	18,00
2S̄	36,16	36,08
6H <sub>2</sub> O	24,42	24,50

Eine genaue Untersuchung einer grossen Anzahl von Proben gab mir Zahlen, die entweder mit den ebenerwähnten zusammenfielen, oder doch nur eine so geringe Differenz zeigten, dass eine Veränderung der Formel desshalb nicht vorgenommen werden konnte. Ich fand nur eine bemerkbare Differenz bei der Analyse zweier durch siedendes Wasser nicht zersetzbarer Proben. Beide waren zur Austreibung alles Wassers vorher erhitzt worden.

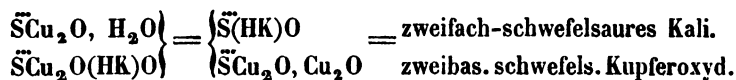
Das eine gab 26,55 p. C. } Wasser.  
 Das andere gab 26,53 p. C. }

Das von beiden aufgefangene Wasser war sauer und enthielt Schwefelsäure. Bei der Bestimmung der anderen Elemente beider Proben, fand ich, nachdem durch Glühen alles Wasser ausgetrieben worden war:

	Probe a.	Probe b.
Kupferoxyd	16,85	16,745
Schwefelsäure	35,78	35,700
Kali	19,65	19,536.

Der Verlust von 1,7 Grm. oder 1,38 p. C. stellt die Säure vor, die beim Schmelzen ausgetrieben worden ist; man muss aber gestehen, dass dieser geringe Unterschied nicht hinlänglich erklärt, warum dieses Salz der Einwirkung des Wassers widersteht, da dieser Widerstand ausserdem von einer eigenthümlichen Gruppierung der Atome herrühren muss. Lässt man gleiche Aequivalente schwefelsaures Kali und schwefelsaures Kupferoxyd auf einander einwirken, so findet immer Zersetzung statt, es entsteht nun die Frage, warum, wenn einmal  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Cu}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , zu einem Doppelsalze gruppirt ist, das schwefelsaure Kali keinen Einfluss mehr ausübt.

Diese Versuche zeigen deutlich, dass zweifach-schwefelsaures Kali sich durch die alleinige Berührung der Kupfersalze mit den Kalisalzen bildet; um aber meinen Beweis zu Ende zu führen, bleibt mir nur noch übrig, durch den Versuch die Natur der Zersetzungsproducte des dreifachen Salzes durch Wasser nachzuweisen. Gerhardt nimmt nach seiner Formel eine sehr einfache Reaction an, die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann.



Betrachtet man die Thatsachen, so findet man mit Erstauen in dieser Gleichung weder die eine, noch die andere der erwähnten Verbindungen. Die ausserordentliche Differenz seiner Resultate von den von uns erhaltenen kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass Gerhardt eine ganz eigenthümliche Verbindung vor sich hatte. Wie dem auch sein mag, so erhielt ich, als ich 15 Grm. dieses, vorher mit Wasser von 0° gewaschenen und nachher getrockneten, dreifachen Salzes mit einem Liter Wasser mehrere Stunden lang sieden liess, und die Lösung filtrirte, einen Niederschlag, den ich durch Waschen mit siedendem Wasser reinigte, darauf trocknete und wog. Als ich dann sorgfältigst die Waschwässer mit den Mutterlaugen mischte und abdampfte, und wiederholt concentrirte und krystallisirte, so erhielt ich schwefelsaures Kupferoxyd-Kali und schwefelsaures Kupferoxyd. Von 15 Grm. des dreifachen Salzes einer anderen Darstellungsart, die ich derselben Behandlung unterwarf, erhielt ich gleichfalls basisches schwefelsaures Salz, schwefelsaures Kupferoxyd-Kali und schwefelsaures Kupferoxyd.

Die dabei erhaltenen Zahlen sind:

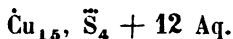
	Erster Versuch.	Zweiter Versuch.
Basisch schwefelsaures Salz	2,95	2,95
Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali	7,7	5,90
Schwefelsaures Kupferoxyd	4,25	7,20*)
Schwefelsaures Kupferoxyd	3,4	2,7

Die Zunahme von 3,30 Grm. und 3,75 Grm. rührt von der Aufnahme einer gewissen Menge Wasser her.

Die Uebereinstimmung zwischen den Verhältnissen des basischen Salzes und des assimilirten Wassers beweist unzweifelhaft, dass das dreifache Salz eine bestimmte Verbindung ist, die sich bei Gegenwart von Wasser zersetzt. Um aber diese Zersetzung hinreichend erklären zu können, musste man über die Zusammensetzung des basischen Salzes, das sich hierbei bildet, Gewissheit haben. Besteht dasselbe aus zwei-, drei- oder vierbasisch-schwefelsaurem Kupferoxyd oder ist dasselbe ein Gemenge von vier- und dreibasischem-schwefelsaurem Kupferoxyd, wie es Brunner in seiner letzten Arbeit angenommen hat?

Bei einem ersten Versuche behandelte ich zwei Grm. dieses vorher bei 150° getrockneten, basischen Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, fällte das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, filtrirte das gebildete Schwefelmetall ab, das nach der Oxydation 1,365 Grm. oder 68,25 p. C. Kupferoxyd gab. 1 Grm. derselben Verbindung gab 0,679 Grm. Kupferoxyd.

Brunner giebt als Resultat seiner Analysen des nämlichen Salzes die Zahl 67,96 für das Kupferoxyd, da er aber im Mittel nur 18,65 p. C. Schwefelsäure erhielt, so glaubte er ein Gemenge zweier unlöslichen Salze analysirt zu haben, das durch die Formel



ausgedrückt werden könne.

Die Formel konnte nicht angenommen werden, da mein Zweck war, so genau als möglich die wirkliche Beziehung zwischen der Schwefelsäure und dem Kupferoxyd in dem basischen Salze zu ermitteln. Ich musste deshalb von Neuem genaue Versuche vornehmen. Zu diesem Zwecke musste man eine Methode ausfindig machen, vermittelt welcher direct und ohne verschie-

\*) Dieses schwefelsaure Salz war mit einer kleinen Menge des schwefelsauren Doppelsalzes verunreinigt.

dene Wägungen die Mengen der Schwefelsäure und des Kupferoxydes in derselben Probe bestimmt werden konnten; das Verfahren, das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff und die Schwefelsäure durch ein Barytsalz abzuscheiden, konnte bei dem vorliegenden, eigenthümlichen Falle nicht angewendet werden.

Nachdem das Salz vorher gehörig getrocknet worden war, wurde es mit dem Fünf- bis Sechsfachen seines Gewichts von reinem Salpeter gemischt und das Gemenge in einem Porcellan- tiegel erhitzt, der Salpeter begann bald zu schmelzen, und es ging eine doppelte Zersetzung vor sich, in welcher sich schwefelsaures Kali und salpetersaures Kupferoxyd unter Entwicklung salpetriger Dämpfe bildete, welche erst mit dem gänzlichen Zersetzen des salpetersauren Kupferoxyds aufhörten; nach einiger Zeit wurde die geschmolzene Masse wasserhell, ich liess dann erkalten und brachte den Tiegel in ein Gefäss mit Wasser, um das entstandene schwefelsaure Kali und den überschüssig angewendeten Salpeter aufzulösen; das Kupferoxyd wurde auf einem Filter gesammelt; das Abfiltriren und Auswaschen desselben verlangt in Folge der Cohäsion, die es unter diesen Umständen erhält, nicht zwanzig Minuten. Es ist rathsam, das Verbrennen des Filters in einer Muffel vorzunehmen, da ich mich überzeugt habe, dass durch Glühen über der Lampe oder über Kohlen wegen der Leichtigkeit, mit der die Alkoholflammen oder das Kohlenoxyd des Kohlendampfes das Kupferoxyd reducirt, leicht Irrungen entstehen können. Die Schwefelsäure wurde aus der vom Kupferoxyd befreiten Lösung, welche ausserdem überschüssigen Salpeter enthielt, durch gelinde angesäuerte Lösung von salpetersaurem Baryt gefällt.

0,2 Grm. basisches Salz, bei 150° getrocknet und nach der eben angeführten Methode analysirt, gaben 0,136 Grm. Kupferoxyd und 0,1330 schwefelsauren Baryt.

Geht man von diesen Zahlen aus, und bestimmt man das Wasser durch Differenz, so erhält man die Formel



	Berechnet.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Cu <sub>3</sub>	67,192	68,000	67,9	68,25
S	22,644	22,858	—	—
2H <sub>2</sub> O	10,164	9,142	—	—



Die Zusammensetzung des dreifachen Salzes und die der Producte, in welche es sich umwandelt, ist nun festgestellt; wir wollen jetzt sehen, wie die Zersetzung der ersteren beim Behandeln mit warmem Wasser durch Zahlen ausgedrückt werden kann.

Nimmt man zwei Aequiv. des dreifachen Salzes ( $\text{Cu}_4\text{S}_4\text{K}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ), so findet man dasselbe umgewandelt in

1 Aequiv. dreibasisch-schwefelsaures Kupferoxyd  $\text{S}\ddot{\text{Cu}}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ;

2 Aequiv. schwefelsaures Kupferoxyd-Kali  $2(\text{S}\ddot{\text{Cu}}\ddot{\text{K}}, 6\text{H}_2\text{O})$ ;

3 Aequiv. schwefelsaures Kupferoxyd  $3(\text{S}\ddot{\text{Cu}}, 5\text{H}_2\text{O})$ .

Nach dieser Formel würden 100 Theile des dreifachen Salzes geben:

	Berechnung.	Versuch.
$1\text{S}\ddot{\text{Cu}}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	20,8	19,34
$2(\text{S}\ddot{\text{Cu}}\ddot{\text{K}}, 6\text{H}_2\text{O})$	54,52	51,33*)
$3(\text{S}\ddot{\text{Cu}}, 5\text{H}_2\text{O})$	46,70	51,00.

Brunner bestimmte seinerseits die Menge des in dem dreifachen Salze enthaltenen basischen Salzes.

Bei einem ersten Versuche erhielt er von

18,000 Grm. dieses Salzes 3,684 Grm.  $\text{S}\ddot{\text{Cu}}_3\text{Aq.}$

Bei einem zweiten Versuche erhielt er von

5,935 Grm. dieses Salzes 1,204 Grm.

Gesammtmenge 23,935 Grm. dreifaches Salz. Gesammtm. 4,888 Grm.

23,935 Grm. dieses dreifachen Salzes verhalten sich nun zu 4,888 Grm. dreibasisch-schwefelsaurem Kupferoxyd, wie 100 : 20,4. Diese Zahl nähert sich sehr der obigen Formel.

Es ist daher nun bewiesen, dass das dreifache Salz kein zweifach-schwefelsaures Kali bildet. Wenn sich Gerhards Angaben über diesen Punct bestätigt hätten, so müssten, wie die Berechnung nach seiner Formel ergiebt, 60 p. C. wasserfreies, basisches, schwefelsaures Salz erhalten worden sein, während aus Brunners und meinen Versuchen hervorgeht, dass sich nur eine Menge, die 19,34—20,04 p. C. entspricht, bildet.

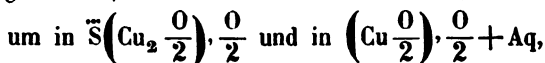
Ich will nun versuchen die Einwirkung des schwefelsauren Kalis auf das schwefelsaure Kupferoxyd zu erklären.

\*) Der Unterschied rührt von der Schwierigkeit her, beide Salze genau durch Krystallisation zu trennen.

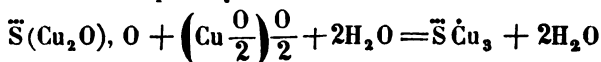
Ein Aequiv.  $\overset{\text{III}}{\text{K}}$  wirkt auf  $\overset{\text{III}}{\text{S}}(\overset{\text{III}}{\text{S}}\text{Cu}_2\text{O}) + \text{O}$  ein, bemächtigt sich der  $\overset{\text{III}}{\text{S}}$  und bildet ein Aequiv. zweifach-schwefelsaures Kali  $\overset{\text{III}}{\text{S}}, \overset{\text{III}}{\text{S}}\overset{\text{III}}{\text{K}}$  das in Lösung bleibt, worauf sich die Antheile der beiden Sulfate, wie schon angegeben worden ist, zu dem Doppelsalze gruppieren.

In Bezug auf  $\overset{\text{III}}{\text{S}}(\text{Cu}_2\text{O}) + \overset{\text{III}}{\text{S}}$ , so vereinigt sich diese Verbindung unmittelbar mit den Elementen von 2  $\overset{\text{III}}{\text{S}}\overset{\text{III}}{\text{Cu}}$  und  $\overset{\text{III}}{\text{S}}\overset{\text{III}}{\text{K}}$  und bildet das dreifache Salz mit der Formel  $\overset{\text{III}}{\text{S}}_4\overset{\text{III}}{\text{Cu}}_4\overset{\text{III}}{\text{K}} + \text{Aq.}$

Die Verbindung  $\overset{\text{III}}{\text{S}}\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$  existirt, sie ist aber sehr wenig haltbar; beim Behandeln mit Wasser, wandelt sie sich



die sich mit einem andern Aequivalent unzersetztem, zweibasisch-schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet, und



gibt.

Die Reaction des schwefelsauren Kalis oder des Natrons auf das schwefelsaure Kupferoxyd wird gewiss eines Tages im Grossen angewendet werden. Wenn man die Leichtigkeit kennt, mit welcher das Kupferoxyd des schwefelsauren Kupferoxydes in einen Zustand übergeht, der dem des reinen Oxydes nahe kommt, in dem Grade als die Schwefelsäure zweifach-schwefelsaures Kali bildet, und die Schnelligkeit, mit dem sich diese Säure durch dieselbe Operation, welche von Neuem schwefelsaures Kali zum Zersetzen einer neuen Quantität schwefelsauren Kupferoxyds liefern soll, ausziehen lässt: so kommt man zur Ueberzeugung, dass früher oder später die Reaction des einen oder des anderen der beiden schwefelsauren Salze auf das schwefelsaure Kupferoxyd bei der Behandlung schwefelkupferhaltiger Erze wird angewendet werden. Diese Reaction liesse sich mit vielem Nutzen zur Abscheidung des Kupfers bei der Behandlung gewisser Kobalterze anwenden, und wohl wäre es möglich, dass man die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure mit der Behandlung dieser verschiedenen Erze verbände.

Chromsaures Kali gibt mit Kupferoxydsalzen in der Wärme ebenfalls eine doppelte Zersetzung, und man erhält ein basisch-

chromsaures Salz, dessen Zusammensetzung der des angewendeten, neutralen chromsauren Kalis nicht entspricht. Malaguti und Sarzeau einerseits und Böttger andererseits haben, sich zuerst mit dieser Reaction beschäftigt. Gerhardt hat in der schon citirten Arbeit diese Frage von Neuem aufgenommen, um sie von seinem Standpuncte aus eben so wie das schwefelsaure Salz derselben Base zu betrachten. In diesem Falle fügt er noch hinzu, dass die Production eines basischen Salzes der vorläufigen Formation, dann der Zersetzung einer Verbindung, welche dem dreifachen Salze entspricht, durch Wasser, untergeordnet ist. Diese Verbindung soll die Formel haben  $\text{Cr}_4\text{CuK}_4 + \text{Aq}$ . Er sagt an der betreffenden Stelle: „der unmittelbar durch das neutrale chromsaure Kali in neutralen Kupferoxydsalzen entstandene Niederschlag ist ebenfalls ein basisch-chromsaures Salz, das zu gleicher Zeit Kalium und Kupfer enthält; siedendes Wasser zieht daraus zweifach-chromsaures Kali aus, während unlösliches basisch-chromsaures Kupferoxyd zurückbleibt.“

Beim Wiederholen der Böttger'schen Versuche bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass auch hier Gerhardt unter ganz eigenthümlichen Bedingungen arbeiten musste. In dem Augenblicke, in dem man das chromsaure Kali auf das schwefelsaure Kupferoxyd einwirken lässt, bildet sich sogleich zweifach-chromsaures Kali, das man an der rothbraunen Färbung der Flüssigkeit erkennt, und es fällt ein unlösliches, basisch-chromsaures Kupferoxyd nieder, das in der Mutterlauge suspendirt bleibt. In dieser Mutterlauge findet sich schwefelsaures Kali, chromsaures und zweifach-chromsaures Kali, wenn das zur doppelten Zersetzung angewendete Kupferoxydsalz nicht vorwaltete. War dieses aber im Ueberschusse vorhanden, so enthält diese Flüssigkeit dann ausser dem zweifach-chromsauren und zweifach-schwefelsauren Kali, schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, das durch die Einwirkung des schwefelsauren Kupferoxydes auf das zweifach-schwefelsaure Kali entstanden ist. Bisweilen entsteht noch zufällig ein Doppelsalz, das dem zweifach schwefelsauren Kali entspricht und aus  $\text{S}\ddot{\text{C}}\text{u} + \text{Cr}\ddot{\text{K}}$  besteht. Dieses Salz fällt in Prismen nieder, welche der Farbe wegen, von den geübtesten Augen für schwefelsaures Nickeloxyd gehalten werden können. Da ich diese Verbindung nicht vollständig von der Mutterlauge

befreien konnte, ohne sie zu verändern; so liess sich eine genauere Analyse desselben nicht anstellen.

Der aus basisch-chromsaurem Salz bestehende, unlösliche Niederschlag lässt sich auf dem Filter nur mit der grössten Schwierigkeit auswaschen, da dasselbe die Flüssigkeiten, aus denen er entstanden ist, mit grosser Härtnäckigkeit zurückhält. Nachdem ich eine gewisse Menge des Niederschlags mehrere Male ausgewaschen hatte, presste ich dieselbe aus und trocknete den Rückstand.

Der unlösliche Theil wog 9,50 Grm.

Der lösliche Theil (ein Gemenge aus  $\text{CrK}$  und  $\text{Cr}_2\text{K}$ ) 5,80 Grm.

79 Grm. des auf gleiche Weise bereiteten Niederschlages, aber unvollständig getrocknet, gaben bei gleicher Behandlung mit siedendem Wasser bis zur vollständigen Erschöpfung:

Unlöslichen Theil 27,25 Grm.

Löslichen Theil 21,5 Grm.

Diesen Resultaten zufolge bildet sich auf 100 Theile basisch-chromsaures Salz,

nach dem ersten Versuche 57,89  $\text{CrK}$ ,  $\text{Cr}_2\text{K}$  oder löslicher Theil;

nach dem zweiten Versuche 78,09  $\text{CrK}$ ,  $\text{Cr}_2\text{K}$  oder löslicher Theil.

Es findet also keine Aehnlichkeit zwischen der Einwirkungsweise des chromsauren Kalis und des schwefelsauren Kalis auf die Kupferoxydsalze statt, und es kann deshalb die selbst momentane Bildung der bestimmten Verbindung  $\text{Cr}_4\text{Cu}_4\text{K} + \text{Aq}$  nicht angenommen werden, da 100 Theile des basischen, chromsauren Salzes in dem einen Falle mit 57,80 und in dem anderen Falle mit 78,09 Theilen unlöslicher Substanz verbunden gewesen wäre.

#### *Analyse des basisch-chromsauren Kupferoxyds.*

Malaguti und Sarzeau, welche diese chromsaure Verbindung analysirten, gaben ihr die Formel



Gerhardt, der diesem Körper dieselbe Zusammensetzung giebt, nimmt unter anderen an, dass bei 200° zwei Aequivalente Wasser ausgeschieden werden. Die von uns erhaltenen Resultate sind folgende:

a. 2 Grm. des vorher bei 170° getrockneten und bis zum Rothglühen erhitzten Salzes gaben einen Rückstand von 1,664 Grm.

b. 2 Grm. eines anderen, ebenfalls geglühten Salzes gaben 1,65 Grm.

Der Rückstand wurde beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme nur zum Theil angegriffen. Nach wiederholtem Behandeln mit  $H_2Cl_2$ , wusch ich mit destillirtem Wasser und trocknete dann den Rückstand beider Operationen.

Der *blauschwarze* Rückstand wog bei der Operation a, 0,610 Grm.; bei der Operation b, 0,608 Grm.

Die Flüssigkeiten wurden zur Austreibung der überschüssigen Säure concentrirt und dann ein Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, um das Kupfer als Schwefelkupfer zu fällen; dieses letztere wurde gewaschen und in Oxyd verwandelt; ich erhielt:

vom Salze a 1,073 Grm. Kupferoxyd;

vom Salze b 1,078 Grm. Kupferoxyd.

Der blauschwarze Niederschlag der beiden Operationen a und b, der sich in Chlorwasserstoffsäure nicht löste, verwandelte sich durch Schmelzen mit Salpeter, sogleich in chromsaures Kali und in Kupferoxyd. Durch Behandeln der Masse auf dieselbe Weise, wie oben bei dem Kupfersalze angegeben wurde, erhielt ich:

vom Rückstande a 0,204 Grm. Kupferoxyd;

vom Rückstande b 0,203 Grm. Kupferoxyd.

Die Waschwässer enthielten chromsaures Kali und überschüssiges, salpetersaures Kali; durch eine saure Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde daraus die Chromsäure als chromsaures Bleioxyd gefällt; dieses letztere wurde darauf mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Alkohol behandelt, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Nach dem Verjagen der überschüssigen Säure wurde zur Entfernung des Bleies ein Strom Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet, filtrirt, das Filter ausgesüsst, die Waschwässer mit der Mutterlauge vereinigt, sorgfältig abgedampft und endlich das Chromoxyd mittelst Ammoniak gefällt.

Der geglühte Niederschlag wog:

vom Rückstand a' herrührend 0,4075 Grm.

vom Rückstand b' herrührend 0,4059 Grm.

Während des Glühens des basisch-chromsauren Salzes findet daher Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, und unmittel-

bare und directe Verbindung dieses Oxydes mit dem Kupferoxyd, ohne Mitwirkung von Wasser oder Wasserstoffgas, statt, um die Verbindung  $\text{Cr} + \text{Cu}$  (chromigsaurer Kupferoxyd) zu bilden. Es lässt sich nicht gut annehmen, dass die Chromsäure, eine durch Chlorwasserstoffsäure so leicht zersetzbare Verbindung, das Kupferoxyd in der unlöslichen Verbindung an sich halten könnte.

Um aber in dieser Beziehung allen Zweifel zu entfernen, stellte ich folgenden Versuch an. Ich brachte in einen Reverberierofen ein Porcellanrohr, in welches ich mit Hülfe eines Platinnachens, ein bestimmtes Gewicht des basisch-chromsaurer Salzes brachte. An einer der beiden Oeffnungen war diese Röhre mit einem Apparat verbunden, aus welchem sich reine und vollkommen trockne Kohlensäure entwickelte; durch die andere Oeffnung entwich das Gas erst durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr, und ging dann in eine mit concentrirter Kalilösung angefüllte Glasröhre. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der Apparat mit reiner Kohlensäure überall angefüllt war, wurde die Röhre bis zum Rothglühen erhitzt; das Gas entwickelte sich dabei langsam, damit die Zersetzungsproducte in den dazu bestimmten Gefäßen aufgefangen werden konnten.

Es zeigte sich zuerst Wasser, dann Sauerstoff. Nach beendigtem Glühen fuhr ich fort, Kohlensäuregas, Blase auf Blase, hindurchgehen zu lassen, damit aller Sauerstoff sich unter der Glocke ansammle. Als die Kohlensäureblasen vollständig von dem Kali absorbirt wurden, unterbrach ich die Operation.

1,122 Grm. dieses Salzes gaben:

I. 0,925 Grm. eines Gemenges von chromigsaurer Kupferoxyd (*chromite cuisrique*) und Kupferoxyd;

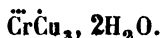
II. 0,0497 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand.

III. 0,108 Grm. Wasser.

Diese Resultate lassen über die Bildung des chromigsaurer Kupferoxyds, das durch  $\text{CrCu}$  ausgedrückt werden muss, keinen Zweifel übrig, da die Quantitäten Kupferoxyd und Chromsäure sich nahe in dem Verhältnisse dieser Formel finden. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass das chromigsaurer Kupferoxyd, als constante Verbindung, sich bei Gegenwart eines Ueberschusses eines seiner constituirenden Bestandtheile bildet. Das Kupfer-

oxyd ist nur beigemischt; es lässt sich wenigstens auf keine andere Weise erklären, weshalb ein Theil desselben sich in Chlorwasserstoffsäure löst, während ein anderer Theil nicht angegriffen wird. Dieses Factum rechtfertigt die Annahme, dass viele der sogenannten *basischen Salze* in der That nur Gemenge sind.

Suchen wir nun die Formel, um die Zusammensetzung des *chromsauren Kupferoxyds* auszudrücken, so finden wir, dass dieselbe die des entsprechenden schwefelsauren Salzes ist, sie wird ausgedrückt durch:



In der That erhält man aus 100 Theilen des basisch-chromsauren Salzes nach dieser Formel:

	Theorie.	Versuch.	
Oxyd und chromigsaurer Kupferoxyd	83,981	83,20	82,25
Kupferoxyd	63,58	63,8	63,5
Chromoxyd	20,40	20,37	20,25
Wasser	9,56	9,6	—
Ausgetriebenen Sauerstoff	6,46	7,9	—

Diese Resultate sind sehr von denen verschieden, welche uns die Formel Gerhards giebt. Vielleicht bildet sich auch noch während der Dauer der Einwirkung des chromsauren Kalis auf die Kupferoxydsalze eine andere Verbindung; ich fand nämlich im Laufe meiner Untersuchung, dass ein chromsaurer Salz von kermesartiger Färbung existirt, das weit dunkler als das; mit dem ich arbeitete, ist, es gelang mir aber nicht, irgend einen Unterschied in der Zusammensetzung aufzufinden. — Glüht man in einer Muffel 0,400 dieses vorher bei 130° getrockneten Salzes, so erhält man einen Rückstand von 0,334, der aus einem Gemenge von Kupferoxyd und chromigsaurer Kupferoxyd besteht; in 100 Theilen beträgt derselbe 83,50 Theile. Diese Zahl nähert sich sehr den oben angegebenen.

Aller Vorsichtsmassregeln ungeachtet, welche man bei der Analyse derartiger Salze beim Trocknen beobachtet, und ungeachtet aller Schnelligkeit beim Wägen, ist es doch unmöglich, vermittelst der Wage genau das Gewicht einer der vorliegenden Verbindungen zu bestimmen, da dieselben so leicht Feuchtigkeit aus der Atmosphäre an sich ziehen. Daher kommt die Zunahme des Wassergehaltes; die Menge des durch Glühen erhaltenen Rückstandes ist bei allen Analysen immer etwas grösser, als sie nach der Berechnung sein sollte.

Die Bemerkung in Bezug auf das Chromoxyd sollte gleichfalls auf das Kupferoxyd angewendet werden, und doch findet gerade hierbei das Gegentheil statt.

Daraus könnte man nun schliessen, dass das chromsaure Salz, entweder mit überschüssigem Oxyde oder mit mehr basischem, chromsauren Salz verunreinigt gewesen wäre. Ich glaube aber, dass die Ursache dieser Anomalien bei meinen Berechnungen von dem Gebrauche der Berzelius'schen Atomgewichte herrührt, während man bei Anwendung der von Proust die richtigen Zahlen erhält. Wenn ich das schwefelsaure Kupferoxyd mittelst reinen Salpeters analysirte, erhielt ich stets Zahlen, die in Bezug auf das Verhältniss der Componenten, bis in die vierte Decimalstelle stimmten. Bei der Analyse endlich des basisch-schwefelsauren Salzes verhält sich die Schwefelsäure zum Kupferoxyd, wie 1 : 3. Der Vorgang muss indess ein anderer sein, wenn man annimmt, dass die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts und der Schwefelsäure genau bekannt sind und man mit Proust das Kupferoxyd aus 400 Kupfer und 100 Sauerstoff = 500, die Schwefelsäure aus 200 Schwefel und 300 Sauerstoff = 500 zusammengesetzt bestehend annimmt. Ueber diesen Punct würden desshalb die Chemiker zu entscheiden haben.

Ich glaube nicht nöthig zu haben, mich länger bei der Bildung des dreibasisch-chromsauren Kupferoxyds aufzuhalten, da sie sich auf dieselbe Weise, wie die des entsprechenden schwefelsauren Salzes erklärt. Es ist nicht einzusehen, dass



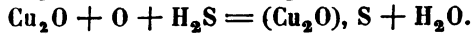
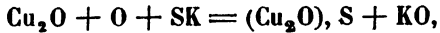
Da  $\ddot{C}r$ ,  $\ddot{C}r$ ,  $\dot{C}u$ ,  $\dot{C}u$  in Berührung mit  $\ddot{C}r\dot{K}$  oder mit  $\ddot{S}\dot{K}$  sind, so verbindet sich ein Aequivalent  $\ddot{C}r$  unmittelbar mit einem Aequivalente  $\ddot{C}r$ ,  $\ddot{C}r$ ,  $\dot{K}$  u.  $\ddot{C}r\dot{K}$ ; aber  $\ddot{C}r\dot{C}u\dot{C}u$  geben bei ihrer Zersetzung

durch Wasser  $\frac{\ddot{C}r\dot{C}u_3}{\ddot{C}r\dot{C}u}$  das von Neuem durch chromsaures oder schwefelsaures Salz, das vorhanden ist, zersetzt wird.

Will man sich die normalen Zersetzungen der Kupferoxydsalze erklären, indem man sie vom Standpuncte auf einander



folgender, binärer Verbindungen aus interpretirt, so muss man auch die anderen angegebenen Eigenthümlichkeiten zu erklären suchen. Drückt man das Kupferoxyd durch  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$  aus, so kann es begreiflicher Weise in diesem salzähnlichen Zustand unter den erwähnten Bedingungen, unter dem Einflusse, von SK oder von  $\text{H}_2\text{S}$  nach Pelouze nur zum Theil zersetzt werden, da die Reaction Aequivalentweise vor sich geht:



Beim Sieden einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Zucker erhält man einen Absatz von metallischem Kupfer. Daraus könnte man schliessen, dass das Kupferoxyd =  $\text{CuO}$  sei; diese Erscheinung ist aber nur ganz einfach von der Natur der Säure abhängig; denn wenn man das schwefelsaure Salz durch essigsäures Kupferoxyd ersetzt, so scheidet sich Kupferoxydul ab. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man in der Kälte Kupferoxydsalze mit Traubenzucker unter Mitwirkung von Alkalien reducirt. Ich glaube nicht, dass die Thatsache, dass Kupferoxyd durch Ammoniak nicht vollständig reducirt wird, auffallend erscheint, da  $\text{Cu}_2\text{O}$ , durch Reaction von  $(\text{Cu}_2\text{O}) + \text{O}$  entstanden eine Verbindung anderer Ordnung eingegangen sein kann, in welcher es durch Ammoniak nicht angegriffen wird. Es giebt wohl kaum eine durch gewisse, organische Substanzen leichter zerstörbare Verbindung, als das Bleisuperoxyd, und bildet dasselbe mit Bleioxyd verbunden, als Mennige  $\text{Pb} + 2\text{Pb}$ , eine Verbindung, die durch diese Substanzen nicht angegriffen wird.

Aus demselben Grunde ist leicht einzusehen, wenn meine Ansichten über diesen Punct die richtigen sind, dass ein organisches Molekül  $m$ , das  $\text{H}_2$  durch Bleioxyd verliert, um eine in Bezug auf die Moleküle identische, aber in materieller Beziehung verschiedene Verbindung zu bilden, die ausgedrückt werden kann



sich hinsichtlich des Kupferoxydes ganz anders verhält. Denn in diesem Falle würde  $m_2$  gleich sein  $m - \text{H}_2 + (\text{Cu}_2\text{O})$ . Da nun  $\text{Cu}_2\text{O}$  noch Sauerstoff abgeben kann, so ist meistens die Verbrennung anomal, in deren Folge das Molekül halbirt wird und zu existiren aufhört. Derselben Ursache muss man die ausserordentlich oxydirende Kraft der Kupferoxydsalze in der Darstellung der zur Kattundruckerei bestimmten Farben zuschreiben.

Aus einer Verbindung von Gallussäure mit Bleioxyd kann man z. B. die Säure wegnehmen, wenn selbst durch überschüssiges Bleioxyd zwei Drittheile des darin enthaltenen Wasserstoffs entfernt worden waren; mit dem Kupferoxyd verhält es sich anders: das Molekül der Gallussäure wird immer zum grössten Theil zerstört und in ein Derivat umgewandelt.

Aus den in vorstehender Abhandlung angeführten Betrachtungen folgt, dass die Bildungsweise der Kupferoxydverbindungen stets in Betracht gezogen werden muss, da zahlreiche, wichtige Thatsachen nicht vorhergesehen oder erklärt werden können. Das Kupferoxyd muss daher bei allen einfachen oder zusammengesetzten Reactionen nicht wie bisher durch  $\text{CuO}$ , sondern durch  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$  ausgedrückt werden. Auf diese Weise gelangt man zu dem Aequivalent, das schon seit langer Zeit durch die Wage allein bestimmt worden ist.

Obleich vorstehende Thatsachen fast hinreichend erscheinen möchten, um schon jetzt dieses neue Aequivalent in die Wissenschaft einzuführen und die neue Formel zur Modification aller Kupferoxydverbindungen anzuwenden, warte ich doch damit bis zur Vollendung meiner Arbeit, in welcher ich alle einfachen Körper und ihre Verbindungen von Neuem vom Standpunkte der auf einanderfolgenden, binären Verbindungen, oder, wenn man will, vom Standpunkte des Dualismus aus vornehmen will.

Im Jahre 1832 stellte ich als Grundsatz auf, dass wenn die schweflige Säure sich oxydirt, sich dieselbe auch schwefeln müsste, dass wenn die arsenige Säure und die phosphorige Säure sich oxydiren, sich dieselben ebenfalls schwefeln müssten, dass wenn der Phosphor sich oxydirt, um phosphorige und Phosphorsäure zu bilden, derselbe Phosphor sich auch schwefeln müsse, um phosphoriges Sulfid und Phosphorsulfid zu bilden. Wenn phosphoriges Chlorid sich chlort und dann Phosphorchlorid bildet, so muss dasselbe Chlorid sich auch schwefeln lassen; studirt man nun diese Verbindung in allen Phasen ihrer Bildung, so muss man einfache Condensationsgesetze aufstellen können, die für alle Verbindungen dieselben sind. Was damals gewagt erschien, ist jetzt zur Wahrheit geworden; jetzt gehen wir noch weiter: wir machen die statischen Eigenschaften der Verbindungen von den Umständen abhängig, unter denen sie sich gebildet haben.

In vorstehender Arbeit suchte ich festzustellen:

Dass die Kupferoxydsalze bei Gegenwart einer grossen Anzahl von Salzen und hauptsächlich von schwefelsaurem Kali, Natron und von chromsauren Salzen derselben Basen doppelte Zersetzungen erleiden;

dass man unter den Producten dieser doppelten Zersetzungen dreibasisch-schwefelsaures Kupferoxyd  $\ddot{S}\ddot{C}u_3 + 2H_2O$  und dreibasisch-chromsaures Kupferoxyd  $\ddot{C}r\ddot{C}u_3 + 2H_2O$  erhält;

dass diese doppelte Zersetzung nach der gegenwärtig geltenden Betrachtungsweise der Kupferoxydsalze anomal erscheine, dass aber diese Anomalien sogleich aufhören, wenn man die Kupferoxydverbindungen vom Standpunkte des Principes der aufeinanderfolgenden, binären Verbindungen betrachtet;

dass das dreibasisch-chromsaure Kupferoxyd durch die Wärme zersetzt und in chromigsaures Kupferoxyd umgewandelt wird, dessen Formel  $\ddot{C}r\ddot{C}u$  ist; es ist in diesem Falle mit überschüssigem Kupferoxyd gemengt, das leicht durch Chlorwasserstoffsäure entfernt werden kann, da das chromigsaurer Salz durch diese Säure nicht angegriffen wird;

dass reines, salpetersaures Kali, mit den Kupferoxydsalzen, die phosphorsauren Verbindungen ausgenommen, zusammengesmolzen, das beste Agens ist, um das Kupferoxyd abzuscheiden und zu bestimmen;

dass endlich die Reaction des schwefelsauren Kalis oder Natrons mit vielem Nutzen zur Behandlung gewisser Kobalt- und Kupfererze angewendet werden kann.

## VIII.

### Ueber das Aequivalent des Fluors.

Von

**P. Louyet.**

(*Annal. de chim. et de phys.* XXV, 391)

Seit der Arbeit von Berzelius über die Fluorverbindungen scheinen die Versuche, welche darin zur Bestimmung des Aequivalents des Fluors angeführt worden sind, von Niemand wiederholt worden zu seien. Berzelius bestimmte dieses Aequivalent

indem er eine bestimmte Menge von Fluorcalcium mittelst Schwefelsäure zersetzte, den schwefelsauren Kalk wog, und daraus das Gewicht des Calciums und hieraus die Menge des Fluors im Fluormetall berechnete.

Davy sagt in seinen *Elements de philosophie chimique*: Die grösste Quantität schwefelsaurer Kalk, welche bei einigen Versuchen aus dem Flussspath gewonnen werden konnte, betrug auf 100 Theile desselben, 174, 2 Th. Berzelius sagt in seiner Abhandlung in Bezug auf das Aequivalent des Fluors: „Ich erhielt von dem reinsten Flussspath, der mit Schwefelsäure behandelt ganz durchsichtig blieb, 173,63 p. C. Gyps, und berechnete daraus die Sättigungscapacität der Säure. Bei vielen Analysen von Doppelsalzen der Flusssäure mit Kieselerde und anderen Basen, die ich weiter unten anführen werde, fand ich die Quantität stets grösser, als sie der Berechnung nach sein sollte, und dies gab Veranlassung, jene Untersuchung von Neuem wieder aufzunehmen. Ich besass noch dieselbe Stufe von Flussspath von Derhyshire, welche ich zu meiner ersten Untersuchung gebraucht hatte, und diese gab bei den aufs Neue angestellten Versuchen, so vollkommen gleiche Resultate mit den älteren, dass ich einen Augenblick sie für unumstösslich hielt. Als ich aber darauf gerieth, die beständige Begleiterin der Flussspathsäure, die Phosphorsäure im Flussspath zu suchen, fand ich in der angewendeten Probe ein halbes Procent phosphorsauren Kalk gemengt mit phosphorsauerm Manganoxydul. Diese Beimischung ergab sich, als ich den Gyps mit Salzsäure digerirte, die saure Flüssigkeit mit Ammoniak niederschlug, und den zugleich gefällten Gyps durch Wasser fortschaffte, dadurch blieben nur die phosphorsauren Salze allein übrig und konnten durch ihr Verhalten vor dem Löthrobre als solche erkannt werden. Der Flussspath enthält daher nur 99,5 Th. flussspathsäuren Kalk und der Gyps nur 173,13 schwefelsauren Kalk; aber diese Bestimmung möchte wohl nicht zuverlässig sein, weil der geringste Fehler in der Quantität der phosphorsauren Salze einen grossen Fehler in der Sättigungscapacität hervorbringen kann. Ich bereitete daher aus diesem reinen Flussspath mit destillirter Schwefelsäure in einem Destillirapparate von Platin, reine Flussspathsäure, die durch destillirtes Wasser aufgefangen wurde, bis dieses anfang rauchend zu werden. Um einem möglichen Gehalt von Kieselsäure auszu-

weichen, wurde der vierte Theil der überdestillirten Säure, in welchem sich die Kieselerde befinden konnte, zurückgesetzt und nicht zu diesem Versuche angewendet. Eine solche reine Säure wurde übrigens zur Bereitung aller flussspathsauren Salze genommen. Sie wurde mit kohlsaurem Kalke gesättigt, doch so, dass ein Theil der Säure ungebunden in der Flüssigkeit blieb, worauf der flussspathsaure Kalk auf einem Trichter von Platin ausgewaschen wurde. In der Voraussetzung, dass er noch eine Quantität von Kieselsäure enthalten könnte, wurde er mit concentrirter Salzsäure übergossen, blieb mit dieser eine Weile unerwärmt stehen, wurde dann mit Wasser gemengt und so lange gewaschen, als das abfiltrirte Wasser noch die geringste Spur eines aufgelösten Stoffes enthielt, wozu indess lange Zeit erforderlich war. Auf diese Weise hätte selbst die letzte Spur von Kieselerde als Doppelsalz mit Fluorsäure und Kalkerde fortgeführt werden müssen. Ich sehe es als einen Beweis der Abwesenheit der Kieselerde an, wenn das Pulver des Flussspathes, nach dem Glühen mit reiner Flusssäure angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt, weil durch den kleinsten Gehalt von Kieselerde Wärme entsteht. Von der so bereiteten, flussspathsauren Kalkerde erhielt ich, nachdem sie im fein gepulverten Zustande, anhaltend mit concentrirter Schwefelsäure digerirt war, und zur Verjagung der überschüssigen Säure so lange geglüht worden, als sie noch saure Dämpfe entwickelte, 174,9, 175 und 175,12 p. C. von dem Gewichte des Flussspathes an Gyps. Ich nehme an, dass die mittlere dieser Zahlen, nämlich 175, der Wahrheit am nächsten kommt. Von allen flusssauren Salzen, die ich versucht habe, war der flussspathsaure Kalk der einzige, den ich so ziemlich vollkommen von den letzten Antheilen der Kieselerde befreien konnte.“

Die ersten in Bezug auf diesen Gegenstand angestellten Versuche machte ich mit einem fast farblosen Flussspath von Derbyshire. Ich erhielt folgende Resultate:

I. 1 Grm. Fluorcalcium gab 1,735 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,736 schwefelsauren Kalk.

III. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,735 schwefelsauren Kalk.

Im Mittel 1,7353.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit einem künstlichen Flussspath unternommen, den ich mit Hilfe von isländischem Spathe (farblosem, kohlensaurem Kalk) und vollkommen reiner Fluorwasserstoffsäure dargestellt hatte. Letztere Säure hatte ich aus dem reinsten Fluorcalcium von Derbyshire und destillirter Schwefelsäure in Platingefässen dargestellt. Die Resultate dreier Versuche sind folgende:

I. 1 Grm. Fluorcalcium gab 1,737 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,734 Grm. schwefelsauren Kalk.

III. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,735 Grm. schwefelsauren Kalk.

Im Mittel 1,7353.

Diese Analysen stimmen vollkommen mit den vorbergehenden überein. Zu der Zeit, zu welcher ich diese Versuche anstellte (1846) glaubte ich, dass die Resultate der Ausdruck der Wahrheit wären.

Bei der Berechnung des Fluoräquivalents aus diesen Analysen, wobei ich das Aequivalent des Schwefels gleich 200 und das des Calciums gleich 251,61 annahm, gelangte ich zu der Zahl 239,81. Bei der Annahme von 250,00 für das Aequivalent des Calciums würde man für das Fluoräquivalent die Zahl 240,00 erhalten.

Ich habe an anderen Orten gezeigt, dass Fluorblei beim Behandeln mit Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt wird, sondern dass man eine Verbindung von schwefelsaurem Salze mit Fluorür erhält. Diese Beobachtung hatte mich bestimmt, die erwähnten Resultate nur mit einiger Vorsicht zu veröffentlichen, da geringe Mengen des Fluorcalciums sich der Zersetzung entzogen haben konnten, es hätte sich eine Verbindung zwischen dem Fluorcalcium und dem schwefelsauren Kalk gebildet haben können, die durch Schwefelsäure nicht zersetzt würde. Die darauf bezüglichen Zweifel waren um so mehr begündet, als das aus der Analyse des Fluorbleies berechnete Aequivalent des Fluors weit höher, als das aus dem Flussspath erhaltene war.

Zu den erwähnten Zweifeln gesellte sich noch ein anderer, der mir ziemlich richtig zu sein schien. Das Aequivalent 240,00

ist nämlich kein Multiplum vom Wasserstoffäquivalent. Ich weiss wohl, dass die Aequivalente des Chlors, Broms und Jods in demselben Falle sind, meiner Ansicht und meinen Versuchen nach darf aber das Fluor nicht zu den oben angeführten Körpern gezählt werden, da sich dasselbe mehr der Reihe des Sauerstoffs, Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, Arseniks und Kohlenstoffs oder mit andern Worten, den Körpern mit Aequivalenten, welche Multipla des Wasserstoffäquivalents sind, anzureihen scheint.

Diese verschiedenen Betrachtungen veranlassten mich, eine sorgfältige Untersuchung dieses wichtigen Gegenstandes von Neuem aufzunehmen.

Wegen der leichten Darstellbarkeit, der Leichtigkeit, diese Verbindung rein und wasserfrei zu erhalten, wählte ich das Fluornatrium zum Gegenstande meiner neuen Untersuchungen, das ausserdem nur sehr schwach hygroskopisch ist, und durch Schwefelsäure vollkommen zersetzt wird.

Dieses Salz wurde auf folgende Weise erhalten: ich destillirte aus einer Platinretorte ein Gemenge von reinem Flussspath von Derbyshire, der keine Spur von Kieselerde enthielt, mit der zwei bis dreifachen Gewichtsmenge destillirter Schwefelsäure, bei sehr gelinder Wärme, und fing die sauren Dämpfe in destillirtem Wasser auf, das sich in einer Platinschale befand. Diese sorgfältig dargestellte Säure enthielt keine Spur von Schwefelsäure; durch Zusatz einiger Tropfen einer sehr verdünnten, salpetersauren Barytlösung entstand, wenigstens in der ersten Zeit kein Niederschlag; wären in der Säure Spuren von Schwefelsäure oder von Kieselflussssäure gewesen, so hätte ein Niederschlag entstehen müssen.

Ich sättigte eine gewisse Menge dieser Säure mit reinem, kohlensaurem Natron so, dass etwas Säure im Ueberschusse vorhanden war. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in der Platinschale, die zur Darstellung der Verbindung gedient hatte, bis zum Rothglühen erhitzt, und darauf in einem Achatmörser gepulvert; es wurde dann abermals von Neuem anhaltend gegläht, wobei das Fluornatrium nicht einmal weich wurde. So dargestellt, greift das Fluornatrium das Glas nicht an, wie es bei den Fluorverbindungen des Kaliums und Ammoniums der Fall ist; bei gewöhnlicher Temperatur wird es von

Schwefelsäure angegriffen, die Zersetzung ist aber nicht vollständig. Wenn das Gemenge erhitzt wird, so steigt es heftig, und die Anwendung der Wärme darf nur allmählich und mit grosser Vorsicht stattfinden, um jeden Verlust zu vermeiden. Zu meinen Analysen bediente ich mich eines sehr hohen Platintiegels, um dieser Fehlerquelle vorzubeugen; es schien mir aber unmöglich, sie ganz zu umgehen. Die Schwefelsäuredämpfe reissen bei der Temperatur, die zur vollständigen Zersetzung des zweifachschwefelsauren Alkalis erforderlich ist, kleine Mengen des schwefelsauren Natrons mit sich fort. Ich hebe diesen Umstand besonders hervor, da alle Fehlerquellen auf der einen Seite sich befinden und Verlust hervorbringen, d. h. das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Natron erniedrigen.

Nehmen wir das Aequivalent des Fluors gleich 240,00 an, wie es meine ersten Untersuchungen gaben, so folgt aus der Berechnung, das ein Grm. Fluornatrium 1,680 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron liefern muss, wenn das Aequivalent des Natriums 287,2 ist.

Es folgen nun die Resultate von drei weiteren Versuchen.

I. 1 Grm. Fluornatrium gaben 1,686 schwefelsaures Natron.

II. 1 Grm. Fluornatrium gaben 1,683 schwefelsaures Natron.

III. 1 Grm. derselben Substanz gaben 1,685 schwefelsaures Natron.

Alle diese Zahlen sind höher, als die berechneten, hätte ich alle Fehlerquellen vermeiden können, so würden diese Zahlen noch höher ausgefallen sein. Diese Beobachtungen veranlassten mich, die Analyse des Fluorcalciums von Neuem vorzunehmen.

Da ich die Reinheit der zu meinen ersten Versuchen angewendeten Substanzen nicht bezweifeln konnte, so musste ich eine unvollständige Zersetzung, oder, wie ich schon oben angegeben habe, die Bildung einer Doppelverbindung annehmen. In Bezug auf den ersten Punct glaubte ich, da der Rückstand des schwefelsauren Kalkes durch nochmalige Behandlung mit Schwefelsäure sein Gewicht nicht veränderte, dass dasselbe unberücksichtigt gelassen werden könnte. Nach gründlicher Prüfung aber zeigte es sich, dass gerade hierin die Fehlerquelle zu suchen sei; ich wies dies auf folgende Weise nach. Wenn man,



anstatt den gebildeten schwefelsauren Kalk in dem Platintiegel selbst mit Schwefelsäure zu befeuchten, denselben aus dem Tiegel entfernt, höchst fein reibt, und nach dem Abwiegen einer gewissen Menge dieselbe mit Schwefelsäure behandelt, so bemerkt man eine Gewichtszunahme. Es kommt dies daher, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Fluorcalcium einige Theile der Verbindung von dem schwefelsaurem Kalke umschlossen und vor der Zersetzung geschützt werden. Durch die Gewichtszunahme einer gewissen Menge des schwefelsauren Kalkrückstandes kann man die Gewichtszunahme der ganzen Masse berechnen und zu einem genauen Resultate gelangen.

Auf diese Weise verfuhr ich bei meinen neuen Versuchen. Uebrigens kann man, wenigstens bei dem natürlichen Fluorcalcium, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln, schon beim ersten Glühen das Fluorür in schwefelsaures Salz umwandeln. Es genügt dazu, das Fluormetall bei niederer Temperatur mit Hülfe eines Platinspatels mit Schwefelsäure so lange umzurühren bis das Salz ganz aufgelöst ist; man erhält so eine durchsichtige Flüssigkeit, welche in der Wärme sogleich weiss wird. Erhitzt man dann allmählich, anfangs, um die Zersetzung zu bewirken und die Flussssäure zu verjagen, dann zur Austreibung der Schwefelsäure etwas stärker, und zuletzt anhaltend bis zum Rothglühen, so erhält man einen Rückstand, der beim Feinreiben und nachheriger Behandlung mit Schwefelsäure keine Gewichtszunahme erleidet.

Das von mir zu meinen neuen Versuchen angewendete Fluorcalcium war mit einer ganz besondern Sorgfalt ausgesucht worden. Es war vollkommen durchsichtig und ganz farblos, durch Feinreiben und Schlämmen wurde es in ein unfühlbares Pulver verwandelt. Dieses Pulver wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die Waschwässer durch salpetersaure Silberlösung nicht mehr getrübt wurden, darauf in einem Platingefässe bis zum Rothglühen erhitzt, von Neuem gepulvert, zur Entfernung von Spuren von Chlormetall nochmals gewaschen, von Neuem bis zum Rothglühen erhitzt, und endlich in einem Achatmörser fein gerieben. Ein Gemenge dieses so dargestellten Fluormetalls, wurde in einem Platintiegel, der vorher bis zum Glühen erhitzt und auf die Wagschale zum Erkalten gestellt worden war, abgewogen. Ich

habe weder das angewendete Fluorcalcium, noch den erhaltenen schwefelsauren Kalk in trockner Luft gewogen, da diese Operation besondere Platinapparate erfordert haben würde; ich glaubte, dass beide Fehlerquellen, wenn überhaupt Absorption von Feuchtigkeit bei beiden Wägungen stattgefunden hätte, sich gegenseitig aufheben würden. Ich bestimmte übrigens sorgfältig durch Versuche, welche Menge atmosphärischen Wassers unter den ungünstigsten Umständen von den angewendeten Mengen Flussspath und schwefelsaurem Kalk absorbirt werden können. Ich zog vor kleine Mengen Fluorcalcium anzuwenden, um von der vollständigen Zersetzung überzeugt zu sein, und auch die letzten Spuren von Schwefelsäure austreiben zu können, wozu eine anhaltende Rothglühhitze erfordert wird. Nach dem Abwiegen des Fluorcalciums giesse ich eine gewisse Menge sehr reiner Schwefelsäure darüber und rühre mit einem Platinspatel das Gemenge gut um. War das Fluormetall unfühbares Pulver, so geht die Auflösung ohne Schwierigkeit vor sich, da aber durch die Nothwendigkeit, das durch Schlämmen erhaltene Pulver zu glühen, die Theilchen desselben sich zusammenballen und dieselben sich dann nur schwierig in Schwefelsäure lösen, so muss man das Umrühren lange fortsetzen, um alle Klümpchen zu zerdrücken und eine vollständige Auflösung zu bewirken. Nachdem dies geschehen, spült man den Spatel mit etwas Schwefelsäure ab und reinigt ihn dann mit etwas schwedischem Filtrirpapier, welches letztere verbrannt wird, das Zurückbleibende wird nach dem Wiegen zu dem Rückstand im Tiegel hinzugerechnet.

Durch Anwendung von Wärme bei der Lösung des Fluorcalciums in Schwefelsäure, wird dieselbe sogleich weiss und undurchsichtig und steigt in dem Tiegel in die Höhe, die Fluorwasserstoffsäure entweicht unter Aufbrausen, und man muss zur Vermeidung alles Verlustes die grösste Vorsicht anwenden. Die beste Art der Zusammenstellung des Apparats ist die, den Tiegel in eine grosse Platinschale zu stellen und letztere gelind zu erhitzen. Will man genaue Resultate haben, so muss man so schwach erhitzen, dass man wenigstens 3—4 Stunden zur gänzlichen Zersetzung und Umwandlung von 1 Grm. Fluorcalcium in wasserfreien, schwefelsauren Kalk braucht. Bei zwei Versuchen unter den angeführten, erhielt ich Rückstände, die bei einer nochmaligen Behandlung mit Schwefelsäure nach dem Fein-

reiben ihr Gewicht nicht veränderten. Zu dieser Operation machte ich so gut als möglich, den am Platintiegel anhängenden schwefelsauren Kalk los, wusch ihn mit destillirtem Wasser, dann mit verdünnter, siedender Chlorwasserstoffsäure, daraufabermals mit Wasser, glühte und wog. Der erhaltene schwefelsaure Kalk wurde dann lange Zeit in einem Achatmörser gerieben, ein Gramm desselben in einem Platingefäss abgewogen, bis zum Erkalten auf die Wagschale gestellt, wenn das Gleichgewicht gestört wurde, stellte man dasselbe mit frisch geglühtem, schwefelsaurem Kalke her. Nachdem dies geschehen, wurde das schwefelsaure Salz mit Schwefelsäure, mit denselben Vorsichtsmassregeln, die oben beim Fluorcalcium angegeben wurden, gemengt und der Rest der Operation, das Wägen des Tiegels mit dem Rückstand und das Wägen des leeren Tiegels auf dieselbe Weise vorgenommen. Ich bemerke noch, dass die Wägungen erst dann beendigt wurden, wenn bei zweimaligem Glühen keine Gewichtsveränderung stattfand. Bei so delicaten Operationen, und besonders, wenn man mit so geringen Quantitäten operirt, muss man die bis ins kleinste gehenden Vorsichtsmassregeln anwenden, wenn man sich auf die erhaltenden Resultate verlassen will. So muss man z. B. den Platintiegel auf einem Platintriangel mittelst einer Aeolypile erhitzen.

Ich erhielt bei sechs Versuchen folgende Zahlen:

- I. 1 Grm. Fluorcalcium gab 1,742 schwefelsauren Kalk.
- II. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,744 schwefelsauren Kalk.
- III. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,745 schwefelsauren Kalk.
- IV. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,744 schwefelsauren Kalk.
- V. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,7435 schwefelsauren Kalk.
- IV. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,7485 schwefelsauren Kalk.

Im Mittel 1,7436.

Setzt man für das Aequivalent des Fluors die Zahl 237,50 d. h. 19 so berechnet sich aus einem Grm. Fluorcalcium 1,74358 schwefelsaurer Kalk, was nahe der mittleren Zahl der vorstehenden Versuche gleichkommt.

Daraus folgt, dass das Aequivalent des Fluors 237,50 ist.

Zur Controle dieses Resultates analysirte ich andere Fluorverbindungen. Weiter oben habe ich die mit dem Fluornatrium erhaltenen Zahlen gegeben; sie sind sämmtlich geringer, als die Theorie (1,69090) verlangt, was ohne Zweifel in dem unvermeidlichen Verluste und vielleicht auch darin seinen Grund hat, dass das zu meinen Berechnungen angewendete Aequivalent des Natriums (287,2) nicht vollkommen genau ist, wie es auch andere Versuche zu beweisen scheinen.

Ich ging darauf zur Analyse des Fluorbaryums über. Verdünnte Fluorwasserstoffsäure zersetzt natürlichen, fein gepulverten, durchsichtigen, kohlen sauren Baryt vollständig, das Product braust mit verdünnter, siedender Chlorwasserstoffsäure nicht auf. Das von mir angewendete Fluorbaryum war mit gefällttem und vollkommen reinem, kohlen saurem Baryt so dargestellt worden, dass ich den Baryt mit überschüssiger Flusssäure digerirte, ihn dann auf einem Filter mehrere Stunden lang wusch, trocknete, bis zum Rothglühen erhitzte, und darauf in einem Achatmörser fein pulverte. Die Umwandlung dieses Fluormetalle in schwefelsaures Salz kann nicht direct vorgenommen werden, da die Zersetzung nur unvollständig vor sich geht. Die Schwefelsäure entwickelt unmittelbar aus dem Fluorbaryum Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure. In zwei Versuchen gab ein Grm. dieses Salzes 1,289 und 1,288 Grm. schwefelsauren Baryt. Die berechnete Zahl ist 1,3309, wenn das Aequivalent des Fluors 237,50 und das des Baryums 858,0 ist. Um das Fluorbaryum vollständig in schwefelsauren Baryt umzuwandeln, musste ich das erstere in verdünnter, siedender Salpetersäure lösen, mit verdünnter Schwefelsäure fällen; eines Theils den entstandenen schwefelsauren Baryt glühen, und andertheils die ganze Flüssigkeit abdampfen, um eine kleine Menge des aufgelösten, schwefelsauren Baryts wieder zu erhalten. Ein für allemal erwähne ich, dass alle in dieser Abhandlung detaillirte Operationen in Platingefässen vorgenommen wurden. Die Resultate von drei Versuchen sind:

I. 1 Grm. Fluorbaryum gab 1,332 schwefelsauren Baryt.

II. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,331 schwefelsauren Baryt.

III. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,330 schwefelsauren Baryt.

## Im Mittel 1,331.

Das Mittel stimmt so genau als möglich mit der berechneten Zahl. Aber ungeachtet dieser Uebereinstimmung fand ich, dass das Fluorbaryum unter gewissen Umständen in der Zusammensetzung variiren könne, und ich würde diese Analyse zur Ableitung des Fluoraequivalents nicht benutzt haben, wenn das Resultat nicht so genau mit dem aus dem Fluorcalcium erhaltenen übereinstimmend gewesen wäre.

Wenn das Fluorbaryum mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure dargestellt worden ist, und man sich dann, anstatt des lange Zeit fortgesetzten Auswaschens, begnügt, die überstehende Flüssigkeit von dem Fluorbaryum abzugießen und den Niederschlag dann stark zu erhitzen, so erhält man stets für das Fluor eine zu hohe Zahl. Obgleich sich das Fluorbaryum in diesem Falle wie ein saures Salz erhält, so reagirt es doch vollkommen neutral. Das auf die angegebene Art dargestellte Fluorbaryum, welches aber nicht geglüht, sondern nur bei einer Temperatur von 200—300° getrocknet worden ist, giebt bei stärkerem Erhitzen (selbst wenn es durch Schlämmen in ein feines Pulver verwandelt worden war, reichliche Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure\*).

Daraus scheint hervorzugehen, dass es zwischen dem Fluorbaryum und der Flusssäure sehr stabile Verbindungen giebt. Neutrales Fluorbaryum wird in der Wärme gelb, nimmt aber beim Erkalten die weisse Farbe wieder an. Bei lebhafter Rothglühhitze schmilzt es ohne Gewichtsveränderung und giebt eine sehr schwere, zerbrechliche Masse mit strahliger Oberfläche. Wenn man gefällten, feuchten, kohleisuren Baryt mit überschüssiger Flusssäure gesättigt, den Niederschlag auf ein Filter gebracht und lange Zeit gewaschen hat, so bemerkt man, dass die Waschwässer stets sauer sind und durch Schwefelsäure gefällt werden. Sie enthalten ein saures Barytsalz. Das Fluor-

---

\*) Die sauren Dämpfe, welche das Fluorbaryum in dem vorliegenden Falle, beim Glühen von sich giebt, wirken mit grosser Heftigkeit auf die Schleimhäute der Nase und des Mundes, die Conjunctiva des Auges und selbst auf die Haut, ein augenblickliches Zusammenkommen mit dem Dampf verursacht schon heftiges Stechen.

baryum, dessen Analyse ich oben angeführt habe, war fünf Stunden lang gewaschen worden.

Ich wollte ferner untersuchen, ob sich das Fluorbaryum beim Waschen in ein Oxyfluorür und ein Fluorid zersetzte. Zu diesem Zwecke wusch ich das auf die angegebene Weise dargestellte Fluorür vierzehn Stunden lang, nach Verlauf dieser Zeit waren die Waschwässer nicht mehr sauer, ein in das breiartige Fluorbaryum getauchtes Lakmuspapier wurde aber stark geröthet. Aus den Waschwässern setzte sich ein krystallinisches Salz ab, das ich als ein saures Fluorür betrachte. Das auf dem Filter zurückbleibende Salz wurde getrocknet und darauf in einem Platintiegel allmählich bis zum Rothglühen erhitzt. Wie lange Zeit auch das Glühen fortgesetzt wurde, so gab doch diese Fluorverbindung stets Lakmuspapier röthende Dämpfe; so dargestellt, giebt diese Verbindung in einem Probiglase über der Wein-geistlampe erhitzt weder Wasser, noch saure Dämpfe und greift das Glas nicht an. Ein Grm. dieser Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst und wie schon erwähnt worden ist, durch Schwefelsäure gefällt, gab 1,338 Grm. schwefelsauren Baryt, eine Menge, die ungefähr 7 Milligramme mehr als die berechnete Zahl beträgt.

Das aus den Waschwässern ausgeschiedene, krystallinische Fluorbaryum verliert beim Erhitzen bis zum Rothglühen beträchtlich an Gewicht; in einer Röhre erhitzt, greift sie das Glas etwas an und giebt ein geringes, weisses Sublimat und saure Dämpfe.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man von der absoluten Neutralität des aus kohlenurem Baryt und Fluorwasserstoffsäure erhaltenen Fluorbaryums nie überzeugt sein kann. Ich vermurthe, dass die partielle Zersetzung des Fluorbaryums beim starken Erhitzen von einer kleinen Menge Wasser herrührt, die sich aus der erhitzten Masse verflüchtigt.

Wie ich im Eingange dieser Abhandlung sagte, fand Berzelius, dass 100 Theile künstliches Fluorcalcium, bei drei auf einander folgenden Versuchen, im Mittel 175 Th. schwefelsauren Kalk, entsprechend 1,750 Grm. auf 1 Grm. Fluorcalcium, gaben. Diese Zahl beträgt um 5 Milligramme mehr als das Resultat meiner mit natürlichem, vollkommen reinem Fluorcalcium ausgeführten Analysen. Da Berzelius mit weit grösseren

Mengen als ich, operirt zu haben scheint, so glaube ich, dass in Betracht der anhaltenden Wärme, die zur Verjagung aller überschüssigen Schwefelsäure angewendet werden muss, seine Rückstände von schwefelsaurem Kalk noch eine geringe Menge Schwefelsäure enthielten. Ferner glaubte ich, dass das künstliche Fluorcalcium durch fortgesetztes Waschen, wie es bei der von Berzelius dargestellten und analysirten Verbindung der Fall gewesen war, eine dem Fluorbaryum analoge Zersetzung erleiden könnte. Um diese Vermuthung zu bestätigen, stellte ich Fluorcalcium nach dem von Berzelius angegebenen Verfahren dar. Der kohlen saure Kalk wurde durch Auflösen des isländischen Doppelspathes in reiner Chlorwasserstoffsäure, Fällen durch Ammoniak und Auswaschen des Niederschlags dargestellt. Das feuchte Fluorcalcium wurde gewaschen, bis die Waschwässer nicht mehr sauer waren. Diese Fluorverbindung bildet beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure eine gallertartige Masse, die sich nur sehr schwierig auswaschen lässt, da sie die Poren des Filters verstopft. Um jede Spur von Säure zu entfernen, muss man dieselbe glühen, in einem Achatmörser mit Wasser reiben und waschen bis die Waschwässer keine Chlorwasserstoffsäure mehr enthalten.

Der Niederschlag wird dann durch Schlämmen in ein sehr feines Pulver verwandelt und in einem Platingefässe bis zum Rothglühen erhitzt; sollte sich hierbei das Fluormetall zusammenballen, so muss es von Neuem gepulvert werden. Die Wägungen werden unter Beobachtung aller früher erwähnten Vorsichtsregeln vorgenommen. Eben so wie früher wird der schwefelsaure Kalkrückstand fein gerieben, ein Grm. davon abgewogen, von Neuem mit Schwefelsäure behandelt, und aus der Gewichtszunahme die des ganzen Rückstandes berechnet. Es ist anzuführen, dass das künstliche Fluorcalcium eine von dem natürlich vorkommenden verschiedene Molekularconstitution haben muss: ersteres löst sich leicht in Schwefelsäure, und giebt eine helle Flüssigkeit, die endlich unter Entwicklung flusssaurer Dämpfe weiss wird, was bei Anwendung von Wärme sogleich geschieht. Das letztere giebt mit Schwefelsäure sogleich eine undurchsichtige, weisse Flüssigkeit und flusssaure Dämpfe.

Die Resultate von drei Analysen sind:

I. 1 Grm. Fluorcalcium gab 1,743 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,741 schwefelsauren Kalk.

III. 1 Grm. derselben Substanz gab 1,741 schwefelsauren Kalk.

Diese Zahlen sind im Allgemeinen niedriger, als die aus dem natürlichen Fluorcalcium erhaltenen; diess kommt daher, dass die Einwirkung der Schwefelsäure energischer ist, als die derselben Säure auf das natürliche Fluorcalcium, und dass bei letzterer nur schwierig eine vollständige Zersetzung erhalten werden kann.

Aus Vorstehendem folgt, dass frischbereitetes, künstliches Fluorcalcium sich durch Waschen nicht, wie das Fluorbaryum zersetzt, und dass eine solche Zersetzung nicht die Ursache der von Berzelius gefundenen Zahlen des schwefelsauren Kalks aus einem gegebenen Gewichte Fluorcalcium sein kann. In der letzten Ausgabe seines Lehrbuches der Chemie scheint Berzelius bei Gelegenheit des Aequivalents des Fluors und der darauf bezüglichen Versuche ausser Acht gelassen zu haben, dass er das dazu verwendete Fluorcalcium selbst dargestellt hatte, denn er sagt: „ich bemerke, dass dieses Atomgewicht noch genauer bestimmt werden muss. Natürliche Verbindungen sind niemals rein genug, um zu derartigen Untersuchungen dienen zu können.“

Ich musste die Untersuchung und die Analyse des Fluorbleies von Neuem vornehmen, um den Grund der grossen Differenz zwischen dem aus der Analyse dieser Verbindung hervorgegangenen Aequivalent und dem aus dem Fluorcalcium gefundenen, erklären zu können. Die Analyse des Fluorbleies konnte genau durch Lösen dieses Körpers in Salpetersäure, Zusatz von überschüssigem Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak, Glühen des gefällten, oxalsauren Bleioxydes und Wiegen des Oxydes ausgeführt werden. Nimmt man die Zahl 1294,86 für das Aequivalent des Bleies an, so folgt für das Aequivalent des Fluors die Zahl 248,48. Ich hatte aber nicht bedacht, dass wegen des grossen Unterschiedes zwischen den Aequivalenten des Bleies und des Fluors, der kleinste Irrthum in der Analyse eine beträchtliche Differenz in dem Aequivalent des Fluors, wenn man



besonders mit so kleinen Mengen, wie ich, arbeitete, nach sich ziehen müsste. So hätte ich auch, anstatt das Mittel meiner Versuche zu nehmen, das höchste Resultat nehmen sollen; auf diese Weise würde ich ein Aequivalent des Fluors erhalten haben, das den aus meinen letzten Analysen des Fluorcalciums erhaltenen, ziemlich nahe gekommen wäre.

Ich nahm die Analysen von Neuem vor und verfuhr folgendergestalt:

Das Fluorblei wurde dargestellt durch Fällen einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd mit reiner Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss, Auswaschen des Niederschlags auf einem Filter, bis die Waschwässer nicht mehr sauer reagirten, Trocknen desselben im Luftbade in einem mit Deckel verschlossenen Platintiegel und nachheriges Erhitzen bis zum Rothglühen, bei welcher Temperatur diese Verbindung schmilzt.

Geschmolzenes Fluorblei ist sehr schwer und bildet eine zerbrechliche, gelbweisse Masse. Sie wurde in einem Achtmörser zerrieben und dann analysirt durch Auflösen in verdünnter und siedender Salpetersäure, Fällen durch verdünnte Schwefelsäure, Trocknen des erhaltenen, schwefelsauren Bleioxydes in dem zur Fällung angewendeten Platingefässe, und nachheriges Glühen; die abgegossene Flüssigkeit wurde dann für sich abgedampft, und das Gewicht des Rückstandes zu dem des schwefelsauren Bleioxydes gerechnet.

Die Resultate von drei Versuchen sind:

- I. 5 Grm. Fluorblei gaben 6,179 schwefelsaures Bleioxyd.
- II. 5 Grm. derselben Verbindung gaben 6,178 schwefelsaures Bleioxyd.
- III. 5 Grm. derselben Verbindung gaben 6,178 schwefelsaures Bleioxyd.

Alle diese Zahlen sind geringer, als die mit 237,50 für das Fluoraequivalent und mit 1294,88 für das Bleiaequivalent berechnete Zahl; letztere würde geben 6,1828.

Ich bemerke hierbei, dass wir wahrscheinlich das Aequivalent des Bleis noch nicht kennen, und dass ausserdem beim Abdampfen der Flüssigkeit, die zur Fällung gedient hatte und etwas durch die freien Säuren aufgelöstes schwefelsaures Bleioxyd enthielt, ein geringer Verlust nicht zu vermeiden war.

Es ist ferner sehr leicht möglich, dass das Fluorblei ebenso

wie das Fluorbaryum in seiner Masse Spuren von Fluorwasserstoffsäure zurückgehalten haben konnte, die selbst in der Rothglühhitze nicht entweichen, denn ich muss bemerken, dass das von mir analysirte Fluorblei bei Luftzutritt geglüht, stets ein über den Tiegel gehaltenes Lakmuspapier röthete.

Aus meinen Versuchen scheint mir für das Aequivalent des Fluors die Zahl 237,60 oder 19 ( $H = 1$ ) festgestellt zu sein; ich finde darin die Bestätigung meiner Ansicht, nach welcher ich die Ampère'sche Hypothese, das Fluor als das Analogon des Chlors, Broms und Jods zu betrachten, gänzlich verwerfe. Alle meine in Bezug auf diesen wichtigen Gegenstand angestellten Untersuchungen veranlassen mich, das Fluor als eine Klasse für sich bildend zu betrachten. Nichtsdestoweniger würde ich, wenn sich das Fluor an andere einfache Körper anschliessen sollte, keinen Augenblick zögern, es dem Sauerstoff, Schwefel u. s. w. d. h. Körpern an die Seite zu stellen, deren Aequivalente Multipla nach ganzen Zahlen von dem Aequivalente des Wasserstoffs sind. Meine nächst dem vorzunehmenden Untersuchungen sollen diese Betrachtungsweise bestätigen.

Oben sagte ich, dass ich sorgfältigst durch Versuche zu bestimmen strebte, in wie weit der Grad der Absorption atmosphärischer Feuchtigkeit durch die bei der Analyse angewendeten oder durch die Rückstände der Zersetzung derselben gebildeten Körper auf die Resultate von Einfluss sein könnten.

Wie es auch jetzt noch meine Ansicht ist, vermuthete ich, dass diese Fehlerquellen sich compensiren möchten. Beim Abwägen eines Gramms Fluorcalcium in der Luft, konnte ich weniger haben, als ein Gramm, wog ich aber auch den schwefelsauren Baryt in der Luft, so konnte aus demselben Grunde die erhaltene Zahl zu hoch sein.

Zur Bestätigung brachte ich einen mit einem Hahn versehenen Kork in eine an dem einen Ende verschlossene Röhre. Der Hahn war an der einen Seite mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, das wieder mit einer Luftpumpe in Verbindung stand. Die Röhre wurde ziemlich stark erhitzt, ausgepumpt und dann mit Luft angefüllt, welche durch das Chlorcalcium getrocknet wurde. Diese Operation wurde dreimal wiederholt, die Röhre wurde dann erkalten gelassen, der Hahn geschlossen und die Röhre von dem Apparat entfernt. Es wurde nun das Gewicht dieser mit trockner

Luft erfüllten Röhre bestimmt; andererseits wog ich in einem sehr kleinen Platingefässe, das in die Röhre gebracht werden konnte, ein Gramm Fluorcalcium, und befolgte dabei die bei den Analysen gebräuchlichen Vorschriften; darauf wurde das Gewicht des Tiegels mit dem Fluorcalcium bestimmt. Der Tiegel wurde in die Röhre gebracht, der Hahn derselben geöffnet, die Röhre mit dem Chlorcalciumrohr verbunden und dann dreimal ausgepumpt; dabei wurde jedesmal das geschlossene Ende der Röhre, in welcher sich der Tiegel befand, erwärmt. Nach dem Erkalten des Apparats wurde der Hahn geschlossen und das Gewicht der Röhre bestimmt. Hätte das Fluorcalcium während des Wägens Feuchtigkeit absorbiert, so hätte das Gewicht der mit trockner Luft gefüllten Röhre und das des Tiegels mit einem Gramm Fluorcalcium in der Luft gewogen, grösser als das der Röhre sein müssen, die mit trockner Luft angefüllt war, den Tiegel und das Fluorcalcium enthielt.

Ich habe aber bei zwei an einem ziemlich feuchten Tage ausgeführten Versuchen, keine wägbaren Unterschiede mit einer Wage erhalten können, die noch deutlich ein halbes Milligramm angab.

Derselbe Versuch wurde mit wasserfreiem, schwefelsaurem Kalk wiederholt; er zeigte, dass unter diesen Umständen ein Gramm dieses Körpers, im Maximo, im ungünstigsten Fall, 1,3 Milligramm aus der Luft absorbiren könnte.

Bei meinen Analysen habe ich übrigens mehrmals Zahlen erhalten, die 1—1,5 Milligramm die mit der Zahl 237,50 für das Aequivalent des Fluor berechnete Zahl überstiegen.

Ich habe es für überflüssig gehalten, diese Versuche auch mit dem Fluorbaryum, Fluornatrium und Fluorblei, so wie mit dem schwefelsaurem Baryt, Natron und Bleioxyd zu wiederholen, da diese Körper nicht hygroskopischer sind, als das Fluorcalcium und der schwefelsaure Kalk.

## IX.

## Ueber die specifische Wärme des Kaliums.

Von

**V. Regnault.***Compt. rend. XXVIII, 325.*

Dulong und Petit haben entdeckt, dass zwischen der specifischen Wärme der einfachen Stoffe und ihrem chemischen Aequivalent folgendes merkwürdige Gesetz besteht: *Die specifischen Wärmen der einfachen Stoffe verhalten sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte.* Unter der kleinen Zahl numerischer Resultate, welche diese Physiker als Stütze ihres Gesetzes gaben, fanden sich mehrere, welche diese Relation zu den Atomgewichten, welche sie annehmen, vollständig bestätigten; diese Atomgewichte waren jedoch, wie man später fand, völlig ungenau. Die offenbaren Anomalien welche das Dulong- und Petit'sche Gesetz zeigt, haben lange Zeit die Chemiker abgehalten, sich desselben zu bedienen, um die Aequivalente der Stoffe festzustellen, welche man nicht ganz vollkommen sicher auf rein chemischem Wege ermitteln konnte.

In meiner Abhandlung über die specifische Wärme der einfachen Stoffe\*) habe ich gezeigt, dass die in jenem Gesetze gefundenen Anomalien herbeigeführt worden sind, durch die schon angenommenen Werthe, welche von Dulong und Petit für mehrere specifische Wärmen gefunden worden waren; aber ich fand auch zugleich, dass das Gesetz nicht den Grad von Genauigkeit habe, welchen man bei ihm annahm, und dass es nur eine Annäherung sei. Diess beruht darauf, dass die Wärmecapacität der Stoffe, wie wir sie durch unsere Versuche bestimmen, einige fremde Elemente einschliesst, welche wir bisher nicht davon zu trennen vermochten; namentlich die latente Dilatationswärme und einen Theil der latenten Schmelzungswärme, welche die Körper nach und nach absorbiren, im Masse wie sie erweichen, oft lange Zeit vor der Temperatur, welche man als ihren Schmelzpunkt betrachtet. Die Aenderungen, welche man seit ei-

---

\*) *Annales de chimie et de phys. LXXIII.* Auszug im Journal XXV, 129.

niger Zeit in der Bestimmung der chemischen Aequivalente vorgenommen hat, haben im Allgemeinen die Abweichungen vermindert, welche ich in meiner früheren Abhandlung bezeichnet hatte.

Dennoch finden sich unter der grossen Menge einfacher Stoffe, deren specifische Wärme ich bestimmen konnte, drei, welche nicht in das Gesetz hineinpassen, wenn man nicht die von den Chemikern gewöhnlich angenommenen Aequivalente für sie ändert. Diese sind: Das Uran, das Silber und die Kohle.

Das Uran zeigt eine ganz unerklärliche Abweichung, welche mich bestimmt zu neuen Untersuchungen über dieses Element aufzufordern. Die schönen Versuche von H. Péligot zeigten, dass die Substanz, welche man bisher für metallisches Uran gehalten hatte, ein Oxyd sei, und es gelang demselben das wahre Metall zu isoliren.

Was das Silber betrifft, so würde das Gesetz der specifischen Wärme, für dasselbe ein halb so grosses Aequivalent feststellen, als gewöhnlich von den Chemikern angenommen wird. Die Formel des Silberoxydes dürfte dann nicht  $\text{AgO}$ , sondern  $\text{Ag}_2\text{O}$  geschrieben werden; es würde dann analog sein dem Oxydul des Kupfers,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , und des Quecksilbers  $\text{Hg}_2\text{O}$ . Die Gründe, dieses neue Aequivalent anzunehmen, sind vorzugsweise der unbestreitbare Isomorphismus des Schwefelsilbers und des Schwefelkupfers ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), das es in gewissen, krystallisirten Mineralien in allen Verhältnissen ersetzt; die Analogie des Chlorsilbers mit dem Kupferchlorür  $\text{Cu}_2\text{Cl}$ . Ferner hat man niemals einen Isomorphismus eines Silberoxydsalzes beobachtet, mit einem Salze, dessen Oxyd  $\text{RO}$  ist. Diese Gründe scheinen mir hinreichend überzeugend, so dass ich nicht zweifle, die Chemiker werden bald das Aequivalent des Silbers annehmen, welches man aus der specifischen Wärme des Metalls ableitet\*).

Die Kohle existirt in drei verschiedenen Formen, und zeigt dann auch ganz verschiedene physikalische Eigenschaften. Ich habe gezeigt, dass diesen verschiedenen Zuständen auch sehr abweichende specifische Wärmen entsprechen. Man muss ent-

---

\*) H. Rose hat bekanntlich diese Gründe, welche für die Halbierung des Atomgewichts des Silbers sprechen, vor längerer Zeit angeführt: Poggend. Annal. XV, 585. XXVIII, 158. G. Rose ibid. p. 433.

scheiden, welcher Zustand der Kohle es sei, in welchem sie in die chemischen Verbindungen eingehe, und dies ist offenbar der, in welchem ihre specifische Wärme ihrem Aequivalente entspricht,

Es ist natürlich anzunehmen, dass dies die Modification sei, in welcher der Kohlenstoff am feinsten vertheilt ist. Die Wärmecapacität nun, welche ich für die, durch Zersetzung der organischen Stoffe durch die Wärme erhaltene Kohle gefunden habe, entspricht dem Aequivalent 150; also eine doppelt so grosse Zahl als sie von den Chemikern bisher fast allgemein angenommen ist. Ich habe früher die Gründe angeführt, welche dazu führen, dieses Aequivalent als das wahrscheinlichste zu betrachten. Unter diesen ist, wie mir scheint, einer ganz entscheidend. Wir kennen in diesem Augenblick eine grosse Menge von Stoffen, die aus der organischen Natur dargestellt sind, und deren Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt ist. *Alle Formeln derselben zeigen die merkwürdige Eigenthümlichkeit, dass die Zahlen der Kohlenstoffaequivalente gerade sind.* Diess ist nun ganz natürlich, wenn die Chemiker ein Aequivalent annehmen, welches halb so gross ist, als das wirkliche. Zwei Verbindungen machen allein eine Ausnahme; es sind die, welche dazu gedient haben, um das alte Aequivalent für den Kohlenstoff zu bestimmen: das Kohlenoxydgas und die Kohlensäure; wir haben aber gar keinen Grund, die Formel des Kohlenoxydgases zu schreiben  $\text{CO}$  oder  $\text{C}_2\text{O}_2$ . Was die Kohlensäure betrifft, so schreiben die Chemiker ihre Formel  $\text{CO}_2$ , weil sie die kohlen-sauren Salze, welche sich am zahlreichsten darstellen, als neutrale betrachten, wie z. B. der kohlen-saure Kalk, der kohlen-saure Baryt u. s. w., und als Bicarbonate die alkalischen Carbonate mit der doppelten Menge Kohlensäure. Die Anomalie verschwindet, wenn man diese letzten als die neutralen ansieht, wie es bereits einige Chemiker heut zu Tage thun, und dann die sogenannten neutralen als basische Salze betrachtet.

Zwischen den specifischen Wärmen der zusammengesetzten Stoffe besteht ein ganz ähnliches Gesetz, wie zwischen denen der einfachen Stoffe, das sich auch in denselben Grenzen bestätigt: *Die specifischen Wärmen der zusammengesetzten Stoffe, welche dieselben chemischen Formeln zeigen, verhalten sich unter einander, umgekehrt wie ihre Aequivalente.* Meine

Versuche zeigen jedoch, dass, damit dies Gesetz allgemein werde, einige von den Chemikern angenommene Aequivalente geändert werden müssen.

Die Verbindungen des Silbers, deren Formeln, wenn man die Zusammensetzung des Silberoxyds durch  $\text{AgO}$  bezeichnet, ähnlich sind den entsprechenden Verbindungen, welche die Oxyde  $\text{RO}$  geben, machen constant eine Ausnahme vom Gesetze. Wenn man indessen die Zusammensetzung des Silberoxyds  $\text{Ag}_2\text{O}$  schreibt, so findet man, dass seine Salze, verglichen mit denen des Kupferoxyduls und Quecksilberoxyduls, dem Gesetze der specifischen Wärme vollkommen entsprechen. Die specifischen Wärmen der Verbindungen des Silbers, wie die des metallischen Silbers selbst, führen daher zu dem Schlusse, dass man für das Silber ein Aequivalent aufstellen muss, welches halb so gross ist, als das, welches die Chemiker jetzt annehmen.

Meine Versuche zeigen eine andere Thatsache, welche die Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen verdient. Man nimmt im Allgemeinen an, dass das Kali und Natron die Formeln  $\text{KO}$  und  $\text{NaO}$  haben müssten, sie zeigen also Formeln, denen des Baryts, Kalkes, der Magnesia, Eisenoxyduls, des Bleis etc. ähnlich. Bei dieser Annahme indessen machen die Salze der Alkalien und die binären Verbindungen dieser Metalle eine Ausnahme von dem Gesetze der specifischen Wärmen. Wenn man hingegen die Formeln  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  schreibt, so verschwindet die Anomalie. Diese Basen werden dann isomorph mit dem  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$  und, wenn man das Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$  schreibt, auch mit diesem. In meiner Abhandlung über die specifische Wärme der zusammengesetzten Verbindungen habe ich die Gründe angegeben, welche die Chemiker veranlassen müssen, diese Veränderung anzunehmen. Die hauptsächlichsten sind folgende: Man kennt kein alkalisches Salz, welches isomorph wäre mit einer Verbindung einer Basis von  $\text{RO}$ ; niemals kann ein alkalisches Oxyd im unbestimmten Verhältniss ein Metalloxyd  $\text{RO}$  ersetzen. Die Mineralogen nehmen freilich eine solche Ersetzung oft an, welche die Aufstellung ihrer Formeln erleichtert; es ist dies indessen eine willkürliche Hypothese, welche für viele Mineralien, deren Zusammensetzung man genau kennt, bereits verlassen ist. Endlich ist nach Mitscherlich die Form des schwefelsauren

Silberoxyds dieselbe wie die des wasserfreien, schwefelsauren Natrons.

Um die Bestimmung der Aequivalente der alkalischen Metalle zu vervollständigen war es sehr wünschenswerth, die specifische Wärme des freien Kaliums zu finden. Ich habe diesen Versuch mehrere Male gemacht, bin jedoch dabei auf viele Schwierigkeiten gestossen. Es ist schwer, Kalium im Zustande der Reinheit zu erhalten und so zu behandeln, dass es sich nicht durch Berührung mit Luft verändere; ferner kann man die specifische Wärme nicht über  $0^{\circ}$  untersuchen, da sonst das Metall sich erweicht, und dabei eine beträchtliche Menge latenter Schmelzwärme einschliesst. Ich bin dazu gelangt die specifische Wärme sehr genau zu finden, indem ich das Kalium sich in fester Kohlensäure abkühlen liess, und untersuchte, eine wie starke Abkühlung es auf eine bestimmte Menge Steinöl hervorbrachte, welches in einem kleinen Kalorimeter enthalten war. Indem ich denselben Versuch mit einer bekannten Menge Blei machte, konnte ich das Verhältniss der specifischen Wärme dieser Metalle zu einander feststellen.

Die derartigen Versuche gaben mir folgende Verhältnisszahlen.

5,83    5,77    5,40

Die beiden ersten Werthe sind zu hoch, da ich es bei den beiden ersten Versuchen nicht vermeiden konnte, dass dem Kalium-Stückchen nicht eine kleine Menge fester Kohlensäure anhing, wodurch eine stärkere Temperatur-Erniedrigung hervorgerufen wurde.

Das Verhältniss der von den Chemikern angenommenen Aequivalente dieser beiden Metalle ist nun  $\frac{1224,5}{499,0} = 2,64$ , also fast genau die Hälfte von dem Verhältniss, welches ich in meinen Versuchen gefunden hatte. Wenn man also daher das von mir vorgeschlagene Aequivalent annimmt, so findet man  $\frac{1224,5}{245,0} = 5,29$ , eine Zahl, welche wenig abweicht von der, die ich durch den dritten, genauesten Versuch gefunden hatte.

Die specifische Wärme des Kaliums führt also zu demselben Schlusse, zu welchem bereits die der Kalium-Verbindungen geführt hatten: *Das Aequivalent des Kaliums muss halbrt, und die Formel der Alkalien  $B_2O$  geschrieben werden.*

Ich suchte nachzuweisen, dass die Methode, welche ich



zur Bestimmung der specifischen Wärme des Kaliums angewendet hatte, eine nur sehr geringe Unsicherheit gewährt. Zu diesem Zwecke nahm ich zwei Körper, deren Wärmeleitung bei Weitem schlechter ist, als die des Kaliums; nämlich Phosphor und Eis. Der Versuch wurde wie beim Kalium gemacht, nur das Steinöl durch Wasser im Calorimeter erhitzt. Indem ich annahm, dass die specifische Wärme des Bleis zwischen  $-78^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  dieselbe bleibe, nämlich 0,0314, welche ich für dieses Metall zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  gefunden hatte, eine Annahme, welche sich von der Wahrheit nur sehr wenig entfernen kann, fand ich für die specifische Wärme des Phosphors:

Zwischen $-78^{\circ}$ und $+10^{\circ}$	0,1740
Hr. Person fand zwischen $-21^{\circ}$ und $+7^{\circ}$	0,1788
Ich fand zwischen $+10^{\circ}$ und $+30^{\circ}$ , d. h. unter Umständen, wo der Phosphor bereits merklich erweicht worden war	0,1887

Man sieht, die specifische Wärme des Phosphors, welche ich bei niedriger Temperatur gefunden habe, ist die, welche man *à priori* erwarten musste, wenn man annimmt, dass die Wärmecapacität mit der Temperatur sinkt.

Die specifische Wärme des Eisens zwischen  $-78^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  fand ich bei meinem Versuche

0,474

Die übereinstimmenden Versuche von Desains und Person gaben 0,504 zwischen  $-20^{\circ}$  und  $0^{\circ}$ ; diese Zahl musste höher sein, da die meinige für viel niedrigere Temperaturen bestimmt worden war.

## X.

### Darstellung der gasförmigen Jod- und Bromwasserstoffsäure.

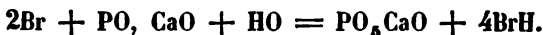
Von

*Ch. Mène.*

(C. R. XXVIII, 476.)

Um Bromwasserstoffgas zu entwickeln, bediene ich mich des krystallisirten, unterphosphorigsauren Kalkes, den man bei der Darstellung des Phosphorwasserstoffgases durch Phosphorcalcium erhält; ich bringe denselben in einen Kolben oder eine Retorte

und füge etwas Wasser hinzu; durch einen Trichter wird flüssiges Brom hineingegossen. Ohne Unterstützung der Wärme tritt sofort die Reaction ein; es entwickelt sich Bromwasserstoffgas, welches über Quecksilber aufgefangen werden kann. Es ist nur nöthig, in den Hals der Retorte einige Stücke Baumwolle oder Asbest zu bringen, um das durch die Hitze verflüchtigte Brom zurückzuhalten. Die Einwirkung des Broms auf das unterphosphorigsaure Salz bei Gegenwart von Wasser ist sehr leicht einzusehen. Das Wasser wird zersetzt; vier Theile Sauerstoff gehen auf den unterphosphorigsauren Kalk, und verwandeln ihn in phosphorsäuren; die vier Theile Wasserstoff gehen an das Brom, um dieses in Bromwasserstoff umzuändern.



Die Jodwasserstoffsäure wird auf dieselbe Weise dargestellt; man wendet auch dazu die unterphosphorigsaure Kalkerde an, nur muss die Reaction durch Wärme unterstützt werden. —

Man kann zu dieser Darstellung sich noch eines zweiten Salzes bedienen, nämlich des schwefligsauren Natrons; es ist hierbei nicht nöthig noch Wasser hinzuzufügen, da das krystallisirte Salz so viel Wasser enthält, dass dieses zur Reaction hinreicht; ich setze nur so viel Wasser hinzu, dass das Salz damit durchnässt ist; sodann wird das Brom oder Jod dazu gebracht; die Einwirkung muss durch Wärme unterstützt werden. Das Brom und das Jod verbinden sich mit 1 Aequiv. Wasserstoff, das schwefligsaure Natron verwandelt sich in schwefelsaures. — Das beste Verhältniss der Substanzen ist:

Wasser	1 Th.	Wasser	1 Th.
Jod oder Brom	5 Th.	Jod oder Brom	3 Th.
Krystallisirter unterphosphorigsaurer Kalk	4 Th.	Krystallisirtes schwefligsaures Natron	6 Th.

## XI.

### Ueber eine neue Basis im Opium.

Merck fand in dem Opium (Annal. d. Chem. und Pharm. LXVI, 126) eine neue Basis, die er *Papaverin* nennt. Die reine Basis krystallisirt aus Weingeist in spiessigen, weissen Krystallen,

aus Aether in etwas grösseren Spiessen. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, in Wasser ist sie unlöslich. Die Lösungen bläuen kaum geröthetes Lakmuspapier. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Krystalle blau gefärbt. Unter den Salzen ist besonders das *salzsaure Papaverin* durch seine leichte Krystallisirbarkeit ausgezeichnet. Die Analyse der Basis, des salzsauren Salzes und des Platin-Doppelsalzes führte zu folgenden Formeln:

- Papaverin  $C_{40}H_{21}NO_8$ ;
- Salzsaures Salz  $C_{40}H_{21}NO_8, ClH$ ;
- Platin-Doppelsalz  $C_{40}H_{21}NO_8, ClH, PtCl_2$ .

## XII.

### Ein Mittel zur Entsäuerung alter, abgelagerter Rheinweine.

Liebig schlägt vor (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, 352), zu diesem Zwecke neutrales, weinsaures Kali anzuwenden; wird dieses Salz in concentrirter Lösung zu dem Wein gesetzt, so entsteht der schwer auflösliche Weinstein, die freie Weinsäure verbindet sich mit dem neutralen Salze, und scheidet sich als saures Salz aus der Flüssigkeit aus. Nach dem Zusatz von 7 Grammen chemisch reinem, weinsauren Kali auf zwei Liter Wein vom Jahre 1811 sah der Verf. nach acht Tagen eine bedeutende Menge Weinstein sich abscheiden und der Wein war an Lieblichkeit und mildem Geschmack einem südlichen Weine gleich, ohne irgend eine der Tugenden, welche den Rheinwein auszeichnen, verloren zu haben.

### XIII.

## Ueber eine eigenthümliche blutige Milch einer Kuh.

Von

*R. F. Marchand.*

Zu Anfang dieses Jahres wurde auf einem Dorfe in der Nähe von Halle, Morl, von einem Landmanne gegen den hiesigen Thierarzt, Hrn. Dr. Tausch, geklagt, dass eine seiner besten Kühe nach dem Kalben statt der Milch „Syrup“ gäbe, und dies bereits früher gethan habe. Jedesmal habe die erste Milch diese jetzt wieder beobachtete, abnorme Beschaffenheit besessen, die sich nach einigen Wochen verloren, ohne dass an der Kuh die geringste krankhafte Erscheinung wahrzunehmen gewesen wäre. Auch diesmal war das Thier vollkommen gesund, und hatte bis zur Zeit des Werfens nichts Eigenthümliches bemerken lassen. Ende Januar wurde schnell und leicht ein Kalb geworfen, welches sogleich sog und die Milch ohne Beschwerden vertrug; als sie abgemolken wurde, zeigte sie jedoch zum Entsetzen des Besitzers und der Dienstleute eine braune Farbe, war dick, zähe, mit Gerinnsel untermischt, und eher einem schwarzen Syrup als einer Milch vergleichbar. Bei genauester Untersuchung konnte an der Kuh nichts Krankhaftes gefunden werden; das Euter war schlaff, nicht gespannt; Druck auf die Uteringegend brachte keine Schmerzen hervor, alle Functionen waren durchaus in Ordnung, und durch äusserliche Prüfung konnte keine Ursache der seltsamen Erscheinung aufgefunden werden. Der Besitzer weigerte sich das Thier schlachten zu lassen, so dass eine anatomische Untersuchung nicht angestellt werden konnte. Da der Zustand bereits mehrere Male wiedergekehrt, nämlich jedesmal nach dem Kalben, so ist die Hoffnung vorhanden, dass dies Mal nicht das letzte Mal gewesen sei, dass die Gelegenheit zur Untersuchung dargeboten ist; vielleicht dass später die anatomische dann noch nachgeholt werden kann.

Durch Hrn. Tausch, der so gefällig war, mir obige That sachen mitzuthellen, erhielt ich von der zuerst gewonnenen Milch, und darauf wenigstens alle zwei Tage neue, so dass es möglich war, die Veränderungen derselben zu studiren.

Die erste Milch war, wie gesagt, von schwarzbrauner Farbe, nach längerem Stehen hatte sich nicht der mindeste, weisse Rahm abgeschieden; sie war so zähe, dass es kaum möglich war, sie aus dem Gefässe, in welchem sie mir zugesendet worden, ausfliessen zu lassen; dabei roch sie deutlich milchartig, schmeckte fade, doch ebenfalls ähnlich der Milch. Sie besass eine ganz ausserordentlich hohe Dichtigkeit; bei 15° zeigte sie ein spec. Gew. von 1,0922, während die normale Kuhmilch etwa 1,02 zu zeigen pflegt. Die mikroskopische Prüfung liess eine grosse Menge, aber doch nicht die normale Quantität Milchkügelchen erkennen. Neben diesen wurden eine grosse Zahl von sehr wohl ausgebildeten, granulirten Körperchen entdeckt, welche bekanntlich dem Colostrum so eigenthümlich sind. Zugleich waren zahlreiche Faserstoffbündel und Schollen in der Milch enthalten, *während sich keine Spur von Blutkörperchen erkennen liess.* Als durch die chemische Analyse die Bestandtheile des Bluts, auch Blutroth mit Sicherheit nachgewiesen worden waren, so wurden die mikroskopischen Beobachtungen noch einige Male, und später mit allen einzelnen Proben auf das sorgfältigste angestellt; weder ich selbst, noch andere in mikroskopischen Beobachtungen sehr geübte Personen konnten das geringste von Blutkörperchen mit Sicherheit auffinden. Hr. Prof. Volkmann, Dr. v. Meckel, Dr. v. Baerensprung, suchten dieselben ebenso vergeblich wie ich selbst.

Die chemische Analyse liess sämmtliche Bestandtheile der Milch neben denen des Bluts erkennen.

Beim Erwärmen, z. B. durch Eintauchen eines mit der Milch gefüllten Gläschens in siedendes Wasser, coagulirte dieselbe ganz vollständig wie Eiweiss, nur dass die Masse eine braune Farbe zeigte, ganz ähnlich dem durch Hitze coagulirten Blute. Ebenso wurde sie durch Zusatz von Spiritus coagulirt; der Niederschlag hatte ganz vollkommen das rothe Ansehn, welches auf dieselbe Weise behandeltes Blut zeigt. Die alkoholische Lösung, welche Fett enthielt, wurde mittelst der Kupferoxydulprobe auf

Zucker untersucht, wobei eine grosse Menge dieser Substanz sich zu erkennen gab. Der durch Alkohol erhaltene Niederschlag wurde mit alkoholischer Schwefelsäure macerirt; er lieferte eine braunrothe, klare Lösung, während er selbst in eine graue, krümlige Masse verwandelt wurde. Die braune Lösung zeigte das bekannte Verhalten einer gleichen Bluthrothauflösung. Durch Ammoniak wurden braune Flocken gefällt, welche ein braunrothes Pulver gaben, das getrocknet und eingeäschert, gegen 9% Eisenoxyd hinterliess.

Dieses blutige Colostrum zeichnete sich, wie es sein hohes spec. Gew. erwarten liess, durch einen grossen Gehalt an festen Bestandtheilen aus. Im Wasserbade und später im Luftbade bei 120° getrocknet, gaben 40 Grammen der Milch 11,696 Grm. festen Rückstand, oder 29,24%.

Dieser bestand aus:

Fett	1,75
Zucker	5,14
Casëin	2,20
Albumin	15,00
Faserstoff	0,20
Hämatin u. andere Stoffe	4,95
	<u>29,24</u>
Wasser	70,76.

Die Gegenwart des Eiweisses im Colostrum ist bereits seit längerer Zeit bekannt; Lassaigue hat es vor vielen Jahren in dem der Eselin angetroffen. Die des Weibes ist oft so reich daran, dass es in siedendes Wasser getaucht vollkommen coagulirt; dagegen habe ich es es zuweilen so arm gefunden, dass sich kaum Eiweiss darin nachweisen liess; und zwar war dies am 2—5 Tage nach der Geburt.

Boussingault und Lebel hatten im Colostrum der Kuh\*) Eiweiss und Käsestoff 15,1% gefunden. Sie sagen von dieser Milch die gleich nach dem Kalben genommen war: „Diese Milch gerann wie Eiweiss, doch unterschied sich der Käsestoff nicht von dem aus anderen Proben.“ Chevallier und Henry fanden bei ihrer Untersuchung fast dieselben Zahlen. In diesem vorliegenden Falle ist die Summe des Käsestoffs und des Eiweisses auf mehr als 17% gesteigert.

\*) *Annales de chimie et de phys.* 1839. *Mat* 65. *Journ.* XVI, 390.

Die zähe Beschaffenheit des Colostrums ist eine allgemein bekannte Erscheinung und bereits durch Parmentier und Deyeux hervorgehoben\*); diese geben jedoch nicht das spec. Gew. der Flüssigkeit an.

Ich beobachtete die Veränderungen, welche die Milch erlitt, 24 Tage lang, indem ich namentlich die stets abnehmende Dichtigkeit untersuchte.

Am ersten Tage zeigte die Milch, wie angeführt, das spec. Gew. 1,09220 und besass die oben angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

4. Tag. Spec. Gew. 1,08307; sonst kaum wahrnehmbare Veränderung.

6. Tag. Spec. Gew. 1,07624. Farbe heller, minder braun; immer noch syrupartig.

8. Tag. Spec. Gew. 1,05830. Farbe jetzt roth; die Consistenz bedeutend dünner. An diesem Tage setzte die Milch zuerst eine deutlich sichtbare Rahmschicht ab; die darunter befindliche Flüssigkeit gewann dabei eine tiefer rothe Farbe.

10. Tag. Spec. Gew. 1,04512. Farbe chocoladenartig; die Milch war ziemlich flüssig, und sonderte von nun an stets die Rahmschicht ab, welche immer mehr an Volumen zunahm.

12. Tag. Spec. Gew. 1,04231. Consistenz immer flüssiger. Farbe viel heller. Unter dem Mikroskope noch immer Faserstoffcoagula; viel Colostrumkörperchen.

14. Tag. Spec. Gew. 1,03591. Farbe ganz ähnlich dem Milch-Kaffe; ganz flüssig; in heisses Wasser getaucht gerann sie noch ganz vollständig; sie wurde schnell sauer, obwohl sie einer niedrigen Temperatur (8—9°) ausgesetzt blieb.

16. Tag. Spec. Gew. 1,03420. Farbe rosenroth.

18. Tag. Spec. Gew. 1,03256. Farbe heller.

20. Tag. Spec. Gew. 1,03111. Unterschied zwischen dieser Probe und normaler Milch kaum äusserlich wahrzunehmen. Noch einige granulirte Körperchen; kaum Spuren von Fibringerinnsel; eben so nur äusserst geringe Mengen von Eiweiss.

---

\*) Neueste Untersuchungen und Bemerk. über die Milch. A. d. Fr. von Dr. Scherer. Jena 1800.

24. Tag. Spec. Gew. 1,02910. Der normalen Milch in jeder Beziehung ganz ähnlich; nur noch einige granulirte Körperchen zu beobachten.

Während der ganzen Zeit konnte, obwohl die Elemente des Blutes in reichlicher Menge in der Milch enthalten waren, niemals die Gegenwart von Blutkörperchen darin nachgewiesen werden.

Eigenthümlich war es besonders, dass die Ursache der Erscheinung durch keine krankhafte Affection des Thieres herbeigeführt zu sein schien.

Wenn eine blutige Milch, die nicht roth durch gefärbte Substanzen erscheint, die mit dem Futter verzehrt worden waren, nicht ganz selten bei Menschen und Thieren vorkommt, so ist sie jedoch immer nur durch einzelne, blutige Streifen ausgezeichnet. Dass diese meistens durch äussere Verletzungen der Euter veranlasst sein sollten, wie es Hermbstaedt besonders annimmt, scheint sich durch die Erfahrung nicht zu bestätigen\*). Einen Fall, wie der oben beschriebene, habe ich nirgends angeführt finden, auch weder von Landwirthen noch von Thierärzten eine Auskunft über einen ähnlichen erhalten können.

Die Erklärung, wie ein aufgelöstes Blutroth, ohne eine faulige Zersetzung sich den milchführenden Gefässen beimischen konnte, ist sehr schwierig; es kann, wie es scheint, kaum anders zu Stande kommen, als dass das Blut in ein erweitertes Gefäss ergossen, von dort mit der Milch endosmotisch in Communication tritt. Da die Blutkörperchen selbst nicht durch die Endosmose fortgeführt werden können, so würden diese dann nur auf die aufgelösten Stoffe, und eine Lösung des Blutroth wirken können. Dagegen sprechen indessen Versuche, welche Herr Dr. B. Fincke auf meine Veranlassung anstellte. Dieser benutzte den beschriebenen Fall und die von mir angestellten und ihm mitgetheilten Versuche zu seiner Inauguraldissertation: *De lactis immutationibus et in specie de lacte cruento. Hallæ Sax. 1849.*

Aus den Versuchen des Herrn Fincke geht hervor, dass Blutroth im aufgelösten Zustande mit den Membranen, deren er

---

\*) Hermbstaedt über blaue und rothe Milch. Erdmann's Journ. für techn. und ökon. Chemie. XVII, 1.



sehr verschiedene wählte, keine endosmotische Reaction hervorbringt, und dieselben durchaus nicht durchdringt, wenngleich die übrigen Bestandtheile des Blutes durch die Membranen hindurchgehen. Es scheint, als ob die anatomische Untersuchung das einzige Mittel zur Aufklärung dieses eigenthümlichen Falles liefern würde.

#### XIV.

### Ueber die quantitative Bestimmung des Milchzuckers.

Von

**Poggiale.**

(C. R. XXVIII, 505.)

Da es bis jetzt kein Verfahren giebt, welches schnell und leicht den Gehalt der Milch erkennen lässt, glaubte ich diesen Zweck erreichen zu können, indem ich einen ihrer wesentlichen Bestandtheile, ohne Hülfe der Wage durch die Massmethode bestimmte. Ich glaubte meinen Zweck erlangt zu haben, indem ich den Milchzucker quantitativ bestimmte. Ich stellte mit mehreren Proben meine Milchanalysen an, deren Mittel war:

Wasser	862,8
Butter	43,8
Milchzucker	52,7
Käsestoff	38,0
Salze	2,7
	<u>1000,0.</u>

Anstatt dieser 52,7 Theile die ich fand, hat das Mittel der Analysen von Boussingault 50 Theile geliefert; eine Differenz, die offenbar durch die Verschiedenheiten unserer Untersuchungsmethode hervorgerufen wurde. Die Menge des Zuckers ist, wie man sieht wohl beträchtlich, und nur unbedeutenden Schwankungen unterworfen. Die Probe beruht auf der Reduction eines Kupferoxydsalzes durch den Milchzucker.

Die Probeflüssigkeit wird folgendermassen dargestellt: Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird mit einer Lösung von zweifach-weinsaurem Kali gemischt, und der gebildete Nieder-

schlag in kaustischem Kali aufgelöst. Man bestimmt darauf mit Sorgfalt die Stärke der Probestlüssigkeit, indem man die Quantität des angewendeten Zuckers aufsucht, durch die ein bekanntes Volumen der Flüssigkeit entfärbt wird. Man muss hierzu Milchzucker und nicht Rohrzucker anwenden. Wendet man folgende Mischung an, so entsprechen 20 Cub. C. derselben 0,200 Grm. Molken.

Krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd	10	Grammen
Krystallisirtes zweifach-weinsaures Kali	10	"
Kaustisches Kali	30	"
Destillirtes Wasser	200	"

Die filtrirte Flüssigkeit ist klar und intensiv blau.

Um den Milchzucker zu bestimmen, ist es durchaus nöthig, die fetten Substanzen davon abzuscheiden; eben so den Käse. Zu diesem Ende bringt man 50–60 Grm. Milch in einen kleinen Kolben, fügt einige Tropfen Essigsäure hinzu und erhöht die Temperatur auf 40—50°. Die Flüssigkeit wird sodann filtrirt; 1000 Grm. Milch geben 923 Grm. Molken; von diesen geben 1000 Grm. ungefähr 57 Grm. Zucker.

Mit einer Pipette hebt man 20 Cubikcentim. der Probestlüssigkeit ab, gießt diese in einen kleinern Kolben, und erhitzt sie bis zum Sieden; sodann fügt man aus einer Burette, deren Eintheilung in Fünftel Cub. C. ausgeführt ist, die Molken tropfenweis hinzu und erhitzt, indem man den Kolben umschwenkt, nach jedem Zusatz die Flüssigkeit. Man fährt so lange mit dem tropfenweisen Zusatz fort, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Anfangs bildet sich ein gelber Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der bald roth wird, und sich auf dem Boden des Kolbens absetzt. Man liest nun an der Burette die verbrauchte Menge der Molken ab, und berechnet die darin enthaltene Quantität des Zuckers.

Ich habe oben angenommen, dass in 1000 Grm. Molken 57 Grm. Zucker enthalten sind; man kann hier indessen eine Toleranz von einigen Grammnen eintreten lassen. — Die meisten Verfälschungen werden sich entdecken lassen, wenn man die Menge des Zuckers bestimmt, da dieselben natürlich stets durch Zusatz von Wasser geschehen; es könnte aber auch geschehen, dass man den Rahm abnimmt, und kein Wasser, oder selbst Trauben- oder Milchzucker hinzufügt. Dann kann man auf eine sehr einfache Weise die Menge der fetten Substanz finden, in-

dem man zu der kochenden Milch Essigsäure setzt, die Flüssigkeit, nach dem Erkalten mit Aether schüttelt, welcher alle Butter aufnimmt; die ätherische Lösung wird abgegossen und abgedampft.

## XV.

### Ueber die von den Pferden ausgeathmete Kohlensäure-Menge.

Von

**J. L. Lassaigae.**

(*Journal de chimie méd. 1849. Mai 253.*)

Die Versuche wurden alle unter gleichen Umständen angestellt. Die zur Respiration dienende Luft war eingeschlossen; das Volumen des Stalls betrug nach genauer Berechnung 47,34 C. M. oder 47340 Liter. Nachdem das Thier eine Stunde in dem Raume geathmet hatte, wurde die Luft aufgesammelt und wie früher analysirt. Von der gefundenen Menge der Kohlensäure wurde die abgezogen, welche normal in der Atmosphäre enthalten ist, und aus dem Volumen des Stalls dann die ganze Menge der ausgeathmeten berechnet. Das Volumen der Kohlensäure wurde auf 0° und 760<sup>mm</sup> Barometerdruck berechnet.

#### 1. Gesundes Pferd vor der Bewegung.

Volumen der Kohlensäure, in einer Stunde ausgeathmet (0° 760 <sup>mm</sup> )	Liter. 172,66
Gewicht des Gases	Grm. 341,69
Kohlenstoff in einer Stunde verbrannt	93,38
Kohlenstoff in 24 Stunden	2241,12

#### 2. Gesundes Pferd, nach der Bewegung von einer Viertelstunde.

Volumen der Kohlensäure, ausgeathmet in einer Stunde (0° 760 <sup>mm</sup> )	Liter. 376,01
Gewicht des Gases	Grm. 745,90
Kohlenstoff, in einer Stunde verbrannt	203,63

Kohlenstoff in 24 Stunden verbrannt	4687,13
3. Gesundes Pferd. Vor der Bewegung.	
Volumen der Kohlensäure; in einer Stunde ausgeathmet	Liter. 346,33
Gewicht des Gases	685,38
Kohlenstoff in einer Stunde verbrannt	187,10
Kohlenstoff in 24 Stunden verbrannt	4490,40
4. Gesundes Pferd. Nach der Bewegung.	
Ausgeathmete Kohlensäure während einer Stunde (0° 760 <sup>mm</sup> )	Liter. 381,44
	Grm. 754,88
Gewicht derselben	754,88
Kohlenstoff in einer Stunde verbrannt	206,40
Kohlenstoff in 24 Stunden verbrannt	4945,68
5. Arabisches Pferd: Vollblut.	
Bei diesem Pferde war die vor und nach der Bewegung ausgeathmete Kohlensäure-Menge dieselbe; es betrug der verbrannte Kohlenstoff 232,48 Grm.; in 24 Stunden also 5579,59 Grm.	
6. Pferd mit Hydrothorax.	
Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure in einer Stunde (0° 760 <sup>mm</sup> )	Liter. 94,41
	Grm. 186,83
Gewicht des Gases	186,83
Kohlenstoff in einer Stunde verbrannt	51,00
Kohlenstoff in 24 Stunden verbrannt	1224,00
7. Pferd, mit <i>Tetanus traumaticus</i> .	
Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure, in einer Stunde (0° 760 <sup>mm</sup> )	Liter. 570,40
	Grm. 1126,00
Gewicht dieses Gases	1126,00
Kohlenstoff in einer Stunde verbrannt	307,6
Kohlenstoff in 24 Stunden verbrannt	7382,00
8. Rotziges Pferd.	
Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure in einer Stunde (0° 760 <sup>mm</sup> )	Liter. 281,52
	Grm. 557,12
Gewicht des Gases	557,12
Kohlenstoff in einer Stunde verbrannt	152,09
Kohlenstoff in 24 Stunden verbrannt	3650,16

9. **Gesundes Pferd.** Nach der Bewegung von einer Viertelstunde.

Volumen der Kohlensäure in einer Stunde ausgeathmet (0° 760 <sup>mm</sup> )	Liter. 331,44
	Grm. 754,88
Gewicht des Gases	754,88
In einer Stunde verbrannter Kohlenstoff	206,07
In 24 Stunden verbrannter Kohlenstoff	4945,68

---

*Schlüsse.*

1. Die Quantität der Respirationsproducte steigert sich im Allgemeinen durch Bewegungen, welche die Lungen in Thätigkeit setzen.

2. Bei einem Pferde arabischer Race ist dies nicht der Fall; diess athmet überhaupt mehr aus, als andere Pferde.

3. Affectionen der Brustorgane, welche die Respiration behindern, vermindern die Menge der Kohlensäure.

4. Die entzündlichen Affectionen steigern die Function der Lungen, und damit die Bildung der Kohlensäure.

---

**XVI.**

**Ueber die im gesunden und kranken Zustande ausgeathmete Kohlensäure-Menge.**

Von

**P. Hervier und Saint-Sager.**

(*Compt. rend. XXVIII, 260.*)

Die Resultate, welche die Verfasser aus ihrer Untersuchung im Allgemeinen ziehen, sind folgende:

**I. Im gesunden Zustande:** 1. Es existiren bei der Kohlensäure-Exhalation stündliche Schwankungen, welche mit denen des Barometers zusammenfallen; dieselben haben, wie diese, zwei tägliche Maxima und zwei Minima; jene gegen 9 Uhr Morgens

und 11 Uhr Abends, diese gegen 3 Uhr Nachmittags und 5 Uhr Morgens; das Maximum des Morgens ist grösser, als das des Abends.

2. Die Schwankungen der Temperatur und des Luftdrucks wirken einander entgegengesetzt auf die Respiration ein.

3. Während der Verdauung wird eine geringere Menge Kohle oxydirt.

4. Animalische Nahrung vermindert die Kohlensäure-Menge; ausschliesslicher Genuss von stärkemehlhaltigen Stoffen vermehrt sie.

5. Während schnellen Laufens enthält die ausgeathmete Luft mehr Kohlensäure.

6. Dasselbe ist der Fall nach der Inspiration von Chloroform und Aether.

7. Genuss geistiger Getränke bewirkt dieselbe Erscheinung.

8. Während des Schlags entwickelt sich weniger Kohlensäure, als während des Wachens.

9. Die Temperatur der ausgeathmeten Luft schwankt im normalen Zustande nicht merklich.

10. Die durch Kinder ausgeathmete Luft enthält mehr Kohlensäure als die der Erwachsenen.

*II. Krankhafter Zustand.* 1. In der Gehirnentzündung Peritonitis, Metroovaritis, und überhaupt in allen ausgesprochenen Entzündungen ist die Menge der Kohlensäure überwiegend (*Hypercrinie carbonique*).

2. Von dieser Regel machen alle entzündlichen Krankheiten, welche die Respiration und die Circulation beeinträchtigen, eine Ausnahme; also z. B. Pneumonie, Pleuresie, Pericarditis u. s. w.

3. Personen, mit acutem Gelenkrheumatismus behaftet, athmen mehr Kohlensäure aus.

4. Während eines Anfalls der Intermittens wird mehr Kohlensäure ausgeschieden; in dem Hitzestadium ist die Ausscheidung stärker, als während des Froststadiums; während des Schweisses ist die Ausscheidung der normalen sehr nahe.

5. In allen chronischen Krankheiten, welche nicht vom Fieber oder Marasmus begleitet sind, wie in der Chlorose, Diabetes, dem Beginne des Krebses, der nervösen Affectionen, der chronischen Entzündungen u. s. w. bemerkt man im Allgemeinen keine wesentliche Veränderung der Ausscheidung.

6. In den Pöcken, Masern, Scharlach, Rose wird weniger Kohle oxydirt.

7. Während der Eiterung hauchen die Lungen weniger Kohlensäure aus.

8. Im Skorbut, Purpura, Anämie, Hautwassersucht wird wenig Kohlensäure ausgeathmet (*Hypocrinie carbonique*).

9. Dasselbe ist der Fall in den letzten Perioden des Krebses, der syphilitischen und scrophulösen Kachexien.

10. Im Typhus, Ruhr und chronischen Durchfällen wird weniger Kohlensäure ausgehaucht.

11. Bei der Respiration Lungensüchtiger wird weniger Kohlensäure ausgeathmet.

12. Die Temperatur der ausgeathmeten Luft in Krankheiten steht im directen Verhältniss mit der Zahl der Athemzüge.

## XVII.

### Ueber die untersalpetersauren Verbindungen der Benzoylreihe und über die Derivate derselben.

Von

*Gustav Chancel.*

(*Comptes rendus des travaux de chimie, I, 177.*)

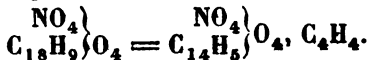
Die Untersuchungen, welchen den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ausmachen, beziehen sich hauptsächlich auf die Einwirkung des Ammoniumsulfhydrats auf das Nitrobenzamid. Bekanntlich wurde letztere Substanz von Field entdeckt; er erhielt sie durch Destillation des nitrobenzoësauren Ammoniaks. Dieses Verfahren gelingt aber nicht immer, und selbst in den günstigsten Fällen erhält man nur sehr kleine Mengen von Nitrobenzamid. Ich suchte deshalb nach einer vortheilhafteren Methode, und fand dieselbe auch in der That durch Anwendung der allgemein gebräuchlichen Methode zur Darstellung der Amide, welche in einer Behandlung der Aethylverbindungen mit Ammoniak besteht.

Zuerst gehe ich in einige Einzelheiten über die verschiedenen untersalpetersauren Verbindungen ein, die meiner Untersuchung als Ausgangspuncte dienen.

*Nitrobenzoëäther.*

Aus den Untersuchungen Emil Kopp's ist bekannt, dass man den Nitrobenzoëäther leicht erhält, wenn man einen Strom von chlorwasserstoffsauerm Gas durch eine alkoholische, im Sieden erhaltene Lösung von Nitrobenzoësäure leitet. Nach einiger Zeit und wenn eine gewisse Menge Alkohol überdestillirt ist, theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere derselben ist Nitrobenzoëäther, welcher nach dem Erkalten fest wird. Der in Alkohol aufgelöste Aether wird aus dieser Lösung mittelst Wasser gefällt. Diese Verbindung wird durch Schütteln mit einer erwärmten Lösung von kohlen-sauerm Natron, und nach wiederholtem Waschen mit kaltem Wasser, durch Auspressen zwischen Fliesspapier gereinigt. Man lässt dann den Aether aus Alkohol oder aus einem Gemenge von Aether und Alkohol krystallisiren und erhält auf diese Weise sehr schöne, vollkommen reine Krystalle.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz Zahlen, welche mit folgender Formel genau übereinstimmten



Dieselbe Formel war übrigens schon von Kopp aufgestellt worden.

- I. 0,400 Grm. krystallisirte Substanz gaben  
 0,809 Grm. Kohlensäure und  
 0,178 Grm. Wasser.
- II. 0,300 geschmolzene und längere Zeit bei 110° erhaltene Substanz gaben  
 0,607 Grm. Kohlensäure und  
 0,127 Grm. Wasser.
- III. 0,500 krystallisirte Substanz gaben  
 29 Kubikcentimeter trocknes Stickstoffgas bei 0°  
 und 760 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,16	55,20	—
Wasserstoff	4,94	4,70	—
Stickstoff	—	—	7,30
Sauerstoff	—	—	—

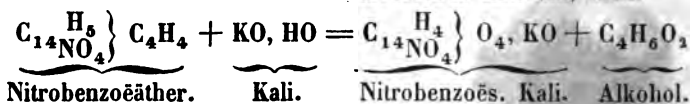


Die Theorie erfordert :

C <sub>10</sub>	108	55,39
H <sub>9</sub>	9	4,61
N	14	7,18
O <sub>8</sub>	64	32,82
	195	100,00.

*Eigenschaften.* Der Nitrobenzoëäther ist in Wasser unlöslich; sehr löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol und Aether; krystallisirt mit der grössten Leichtigkeit in rechtwinkligen Säulen, deren Basis ein schiefwinkliges Parallelogramm ist; der Winkel betrug 122°. Die Krystalle sind durchsichtig, farblos und glänzend, und haben einen angenehmen Geruch, welcher an den der Erdbeeren erinnert. Ihr Geschmack ist kühlend und etwas bitterlich. Sie schmelzen bei 42° und sieden bei 298°.

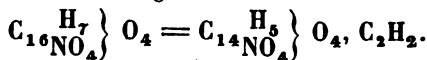
Mit Aetzkali behandelt, wandelt sich dieser Aether ziemlich leicht in Alkohol und in nitrobenzoësaures Kali um, denn



Diese Reaction kann zur Darstellung der reinen Nitrobenzoësäure benutzt werden. Ammoniak verwandelt, wie später angegeben werden wird, den Nitrobenzoëäther in Nitrobenzamid.

#### *Nitrobenzoëäther des Holzgeistes.*

Ich stellte diesen Aether in der Absicht dar, seine Eigenschaften mit denen des durch Weingeist erhaltenen zu vergleichen; er wird mit gleicher Leichtigkeit und ganz auf dieselbe Weise dargestellt. Mehrere Analysen gaben mir Zahlen, welche vollkommen mit folgender Formel stimmen



Diese Formel ist die des *Nitrobenzoëholzäther* (Nitrobenzoëmethylid).

- I. 0,300 Grm. krystallisirte Substanz gaben  
0,583 Grm. Kohlensäure und  
0,105 Grm. Wasser.
- II. 0,300 Grm. geschmolzene Substanz gaben  
0,581 Grm. Kohlensäure und  
0,108 Grm. Wasser.

III. 0,500 Grm. Substanz gaben 32 Kubikcentimeter Stickstoffgas bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,00	52,83	—
Wasserstoff	3,88	2,99	—
Stickstoff	—	—	7,87
Sauerstoff	—	—	—

Die Theorie erfordert:

C <sub>10</sub>	96	53,04
H <sub>7</sub>	7	3,86
N <sub>7</sub>	14	7,73
O <sub>6</sub>	64	35,37
	<hr/>	<hr/>
	181	100,00.

Dieser neue Aether hatte folgende Eigenschaften:

Er ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in Holzgeist. Beim Abdampfen setzt er sich aus seinen Lösungen in kleinen, ziemlich deutlichen, weissen, fast undurchsichtigen Krystallen ab. Er krystallisirt eben so wie der vorhergehende Aether; der Kantenwinkel beträgt 118—120°; diese Krystalle sind wahrscheinlich mit denen des Nitrobenzoëäthers aus Alkohol isomorph. Dieser Aether ist von schwach aromatischem Geruche und von erfrischendem Geschmacke. Er schmilzt bei 70° und siedet bei 279°. Die Methylverbindung schmilzt demnach bei einer 31° höheren Temperatur, als die analoge Aethylverbindung; steht dieses Factum mit einem allgemeinen Gesetz in irgend einer Beziehung, so ist es wahrscheinlich, dass die krystallisirten Verbindungen der Methylreihe einen um 31° höheren Schmelzpunkt haben, als die entsprechenden Verbindungen der Aethylreihe.

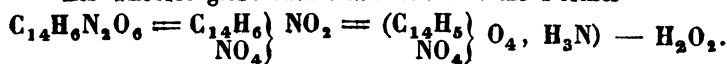
Die Metamorphosen des Nitrobenzoëholzäthers sind dann den Aethylverbindungen vollkommen ähnlich.

#### *Nitrobenzamid.*

Man erhält das Nitrobenzamid leicht und in grosser Menge, wenn man Nitrobenzoëäther unter dem Einflusse von Ammoniak zersetzt. Das von mir befolgte Verfahren, welches stets gute Resultate gab, ist folgendes. Ich löste Nitrobenzoëäther in einer grossen Menge Alkohol, und setzte zu der Lösung Ammoniak, in einer zur Fällung des Aethers nicht hinreichenden Menge,

und überliess dann das Gemenge in einem verschlossenen Gefässe sich selbst. Die Umwandlung des Nitrobenzoëthers in Nitrobenzamid ist vollständig vor sich gegangen, wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Zusatz einer grossen Menge Wasser nicht mehr getrübt wird. Diese Reaction findet schneller noch bei Anwendung einer gelinden Wärme, als bei gewöhnlicher Temperatur, statt; aber selbst im letzteren Falle ist die Operation stets nach Ablauf von acht bis zehn Tagen beendigt. Unter diesen Umständen bildet sich das Nitrobenzamid mit grösserer Leichtigkeit als das Benzamid, denn es ist aus Deville's Untersuchungen bekannt, dass die Umwandlung des Benzoëthers in Benzamid mehrere Monate erfordert. Wenn die Operation als beendigt erscheint, wird die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Beim Erkalten geseht das Nitrobenzamid zu einer Krystallmasse. Es wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Aether gereinigt.

Die Theorie giebt dem Nitrobenzamid die Formel



Diese Zusammensetzung stimmt völlig mit meinen Analysen überein.

- I. 0,300 Grm. aus Alkohol krystallisirte Substanz gaben  
0,558 Grm. Kohlensäure  
0,100 Grm. Wasser.
- II. 0,300 Grm. geschmolzene Substanz gaben  
0,533 Grm. Kohlensäure  
0,103 Grm. Wasser.
- III. 0,300 Grm. krystallisirte Substanz gaben  
5 Kubikcentimeter trocknes Stickstoffgas bei 0°  
und 760 Millimeter Barometerstand.
- IV. 0,300 Grm. geschmolzene Substanz gaben 40 Kubikcentimeter trocknes Stickstoffgas bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

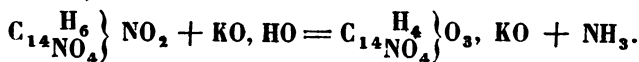
	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	50,7	50,3	—	—
Wasserstoff	3,7	3,8	—	—
Stickstoff	—	—	17,0	16,8

Die Theorie erfordert:

C <sub>14</sub>	84	56,6
H <sub>6</sub>	6	3,6
N <sub>2</sub>	28	16,9
O <sub>4</sub>	48	28,9
	166	100,0

Das Nitrobenzamid löst sich nur in sehr kleiner Menge in kaltem Wasser, in etwas grösserer in warmem. In Alkohol, Holzgeist und Aether löst es sich leicht; aus diesen Lösungen krystallisirt es durch freiwilliges Verdampfen in schönen, langen Nadeln; beim langsamen Verdampfen erhält man sehr deutliche und ziemlich grosse Krystalle. Diese Krystalle ähneln denen des Gypses. Das Nitrobenzamid schmilzt über 100° zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt.

Mit einer concentrirten Kalilösung erhitzt, verwandelt sich das Nitrobenzamid unter Ammoniakentwicklung in nitrobenzoësaures Kali, denn



*Einwirkung des Ammoniumsulfhydrats auf das Nitrobenzamid.*

Die Einwirkung des Ammoniumsulfhydrates auf das Nitrobenzamid in alkoholischer Lösung ist oft ziemlich complex; sie ist im Gegentheile sehr einfach, wenn man mit einer wässrigen Lösung operirt. Zu diesem Zwecke löst man Nitrobenzamid in siedendem Wasser und setzt zu der Flüssigkeit Ammoniumsulfhydrat; wenn man dieses Reagens in hinreichender Menge zusetzt, so scheidet sich beim Erkalten keine Spur von Nitrobenzamid aus. Das Gemenge wird vier und zwanzig Stunden lang sich selbst überlassen. Es bildet sich ein reichlicher Absatz von Schwefel; die helle Flüssigkeit wird von dem Schwefel abgegossen und im Wasserbade abgedampft. Der flüssige Rückstand wird mit warmem Wasser behandelt, man braucht nur noch zu filtriren um die letzten Spuren von Schwefel zu entfernen. Durch freiwilliges Verdunsten erhält man aus dieser Lösung sehr schöne Krystalle, die durch neues Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Diese Krystalle gaben bei der Analyse übereinstimmende Resultate, welche vollkommen mit der Formel



stimmten.

I. 0,300 Grm. zwischen Fliesspapier ausgepresste Substanz gaben

0,597 Grm. Kohlensäure

0,179 Wasser.

II. 0,300 Grm. einer anderen Darstellung gaben

0,599 Grm. Kohlensäure

0,180 Grm. Wasser.

III. 0,200 Grm. Substanz gaben

29 Kubikcentimeter Stickstoffgas bei 0° und 760  
Millimeter Barometerstand.

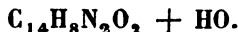
Diese Zahlen geben in 100 Theilen

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	54,1	54,46	—
Wasserstoff	6,6	6,66	—
Stickstoff	—	—	18,28

Die Theorie giebt:

C <sub>14</sub>	84	54,54
H <sub>10</sub>	10	6,50
N <sub>3</sub>	28	18,18
O <sub>4</sub>	32	20,78
	<hr/>	<hr/>
	154	100,00.

Vorstehende Verbindung enthält ein Aequivalent Krystallwasser (11,68 p. C.), das sie vollständig und ohne eine Veränderung bei einer Temperatur von 100—120° verliert (0,500 Grm. verloren 0,058 Grm. oder 11,6 p. C. Wasser). Die Zusammensetzung dieser Krystalle lässt sich demnach durch folgende Formel ausdrücken:



Die Analyse beweist ferner, dass die Formel



genau die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Substanz ausdrückt.

I. 0,300 Grm. geschmolzene und bei 120° getrocknete Substanz gaben

0,676 Kohlensäure und

0,161 Wasser.

II. 0,300 Grm. geschmolzene und bei 120° getrocknete Substanz von einer andern Darstellung herrührend gaben

0,678 Kohlensäure und

0,159 Wasser.

III. 0,250 Grm. geschmolzene und bei 120° getrocknete

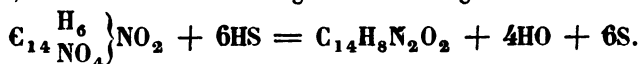
Substanz gaben 41 Kubikcentim. trocknes Stickstoffgas bei 0° und 760 Millim. Barometerstand.

IV. 0,200 Grm. geschmolzene und bei 120° getrocknete Substanz gaben 33 Kubikcentimeter trocknes Stickstoffgas bei 0° und bei 760 Millim. Barometerstand.

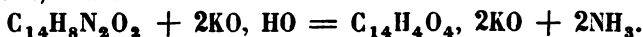
Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	61,46	61,63	—	—
Wasserstoff	5,95	5,88	—	—
Stickstoff	—	—	20,68	20,80.
$C_{14}$	84	61,76		
$H_6$	8	5,88		
$N_2$	28	20,59		
$O_2$	16	11,77		
	136	100,00.		

Die Bildungsweise dieser Verbindung durch die Einwirkung des Ammoniumsulfhydrates auf das Nitrobenzamid ist sehr einfach; sie lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Wenn man sich auf die gewöhnlichen Reactionen stützt, so könnte man annehmen, dass der hierbei entstehende Körper nichts anderes als Benzoyl-Diamid, d. h. das Diamid einer noch unbekanntem, zweibasischen Säure der Benzoylreihe sei, welche man durch Einwirkung von Kali auf dieses Amid erhalten müsste, denn:

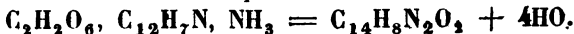


Hätte der Versuch diese Betrachtungsweise gerechtfertigt, so würde man eine zweibasische Säure erhalten haben ( $C_{14}H_6O_6$ ), welche mit der einbasischen Salicylsäure isomer gewesen wäre. Die Reaction geht aber keineswegs auf diese Weise vor sich, denn es findet eine merkwürdige Umänderung der Moleküle statt, welche in der Chemie nur sehr selten vorkommt. Die Verbindung



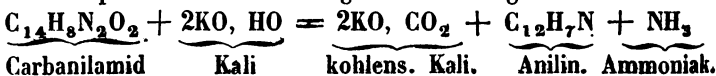
gehört nämlich nicht mehr der Benzoylreihe an; in der Reaction, durch welche dieser Körper entsteht, findet ein Uebergang von dieser Reihe ( $C_{14}$ ) zur Formyl- ( $C_2$ ) und zur Phenylreihe ( $C_{12}$ ) statt. Der Körper, welcher auf diese Weise erhalten, und von mir in der Folge mit dem Namen *Carbanilamid* bezeichnet werden wird, ist nichts anders, als ein Doppelsalz, bestehend

aus kohlenurem Anilin und kohlenurem Ammoniak, weniger den Elementen von vier Aequivalenten Wasser, denn:



Die Thatsachen, auf welche ich meine Ansicht basire, sind folgende:

Wenn man Carbanilamid mit Kalikalk erhitzt, so entwickelt sich bei nicht sehr hoher Temperatur, reines Ammoniak, das über Salzsäure aufgefangen und als Ammoniumplatinchlorid bestimmt werden kann. Man erhält auf diese Weise 11,0 p. C. Ammoniak, welche Menge genau der Hälfte der Stickstoffmenge entspricht, die sich in dem krystallisirten Carbanilamid befindet. Wie hoch man auch darauf die Temperatur erhöht, so erhält man keine Spur von Ammoniak mehr, sondern nur Anilin; diese Metamorphose kann durch folgende Gleichung erklärt werden:

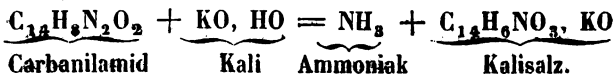


Der Versuch gab folgende Resultate:

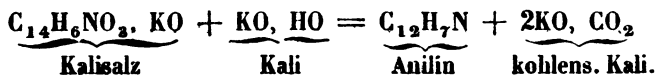
0,500 Grm. krystallisirtes Carbanilamid ( $C_{14}H_{10}N_2O_4$ ) wurden in einem Apparate zersetzt, welcher so eingerichtet war, dass die ganze Menge des in der Verbindung enthaltenen Ammoniaks in Salzsäure aufgefangen wurde; aus dieser Lösung wurde das Ammoniak auf die gewöhnliche Weise durch Glühen des Platinsalmiaks bestimmt. Es blieben 0,314 Grm. Platin zurück; diese Menge entspricht 9,0 p. C. Stickstoff, d. h. der Hälfte des in dem krystallisirten Carbanilamid enthaltenen Stickstoffs.

Vorstehende Gleichung drückt jedoch augenscheinlich nur die Endreaction aus; bei der Einwirkung des Kalis auf das Carbanilamid muss man aber nothwendigerweise zwei Phasen unterscheiden, weil sich zuerst ein Aequivalent Ammoniak entwickelt, und weil später die Temperatur bedeutend erhöht werden muss, um das Anilin zu erhalten. Drückt man beide Phasen in Gleichungen aus, so findet man:

*Erste Phase.*



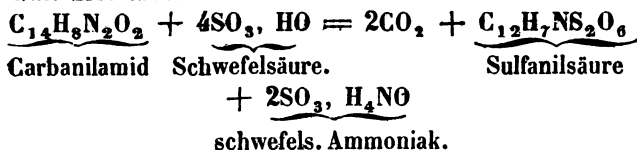
*Zweite Phase.*



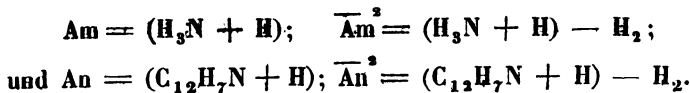
Das sich in der ersten Phase bildende Kalisalz muss nothwendigerweise *anthranilsaures* Kali oder eine mit demselben isomere Verbindung sein; letztere wäre dann eine wirkliche carbanilsaure Verbindung. Dieser Theil meiner Arbeit ist noch nicht beendigt, ich werde in einer anderen Abhandlung darauf zurückkommen.

Dieser Versuch beweist, dass das Carbanilamid die Rückstände von einem Aequivalent Ammoniak und von einem Aequivalent Anilin enthält.

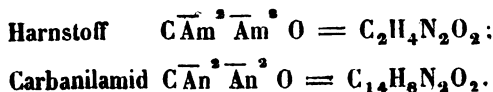
Die Einwirkung der Schwefelsäure ist übrigens ebenfalls sehr deutlich und einfach, und unterstützt unsere Betrachtungsweise. Giesst man concentrirte Schwefelsäure über Carbanilamid, so entwickelt sich Kohlensäure, während sich Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammoniak bilden:



Die beiden so eben beschriebenen Metamorphosen bestimmen die chemischen Functionen des Carbanilamids sehr deutlich; aus ihnen geht hervor, dass diese Substanz nichts anderes als Carbanilamid, d. h. *Harnstoff* ist, in welchem der Rückstand von einem Aequivalent Anilin ersetzt worden ist. Vorstehendes wird verständlicher werden, wenn man auf den vorliegenden Fall die synoptischen Formeln Laurent's anwendet, denn:



Zwischen dem Harnstoff und dem Carbanilamid findet folgende Beziehung statt:





Hofmann\*) giebt an, dass er Anilam-Harnstoff durch Mischen einer Lösung von schwefelsaurem Anilin mit cyansaurem Kali erhalten habe; dieser Chemiker hat aber nur die Bildungsweise des erwähnten Körpers angezeigt, ohne irgend eine Eigenschaft des Productes zu erwähnen. Ich meinestheils fand, dass, wenn man Lösungen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Anilin mit einander mischt, das erhaltene Product durchaus kein Harnstoff, sondern nur *cyansaures Anilin* ist. Erhitzt man diese Verbindung mit Kalilauge, so scheidet sich alles Anilin eher ab, als die Flüssigkeit zu sieden beginnt, und man bemerkt alsdann nur Ammoniakentwicklung. Es ist bekannt, dass die cyansauren Salze sich in kohlen-saure Salze und in Ammoniak zersetzen.

Das Carbanilamid hat meinen Beobachtungen zufolge, folgende Eigenschaften:

Es ist in Alkohol, Wasser und Aether löslich; die weingeistige und ätherische Lösung färbt sich ziemlich schnell dunkelroth und scheint sich zu verändern; die wässrige Lösung aber bleibt unverändert; bei freiwilligem Verdunsten erhält man aus derselben schöne, glatte, durchscheinende, ziemliche grosse und gelbgefärbte Säulen. Diese Krystalle sind geruchlos, ihr Geschmack ist erfrischend, etwas bitterlich und dem des Salpeters nicht unähulich; sie enthalten ein Aequivalent Krystallwasser, schmelzen bei 72°, und verlieren ihr Wasser erst bei hoher Temperatur. Die geschmolzene, wasserfreie Substanz besteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Getrocknetes Carbanilamid schmilzt erst über 100°; bei erhöhter Temperatur zersetzt es sich und lässt einen reichlichen, kohligen Rückstand.

Aus Vorstehendem folgt, dass das Carbanilamid die generischen Characteres mit dem Harnstoff theilt; ich erwähne aber noch eine andere Eigenschaft, die den genauen Zusammenhang, welcher zwischen beiden Körpern stattfindet, auffallend zeigen soll. Das Carbanilamid besitzt nämlich alle Eigenschaften eines wirklichen Alkaloids, es verbindet sich mit den Säuren, mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid.

\*) Annal. d. Chemie u. Pharm. LVII, 265.

*Carbanilamidsalze.*

Die Verbindungen des Carbanilamids mit den Säuren reagiren sauer.

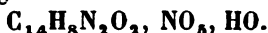
*Salpetersaures Carbanilamid.* Dieses Salz ist in Wasser sehr wenig löslich und setzt sich in Krystallrinden oder in kleinen, warzenförmig gruppirten Prismen ab.

0,300 Grm. Substanz gaben:

0,463 Grm. Kohlensäure;

0,128 Grm. Wasser.

Diese Analyse giebt die Formel:



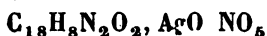
In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>14</sub>	84	42,21	42,09
H <sub>8</sub>	9	4,52	4,73
N <sub>2</sub>	42	21,11	—
O <sub>5</sub>	64	32,16	—
	199	100,00.	

*Salpetersaures Carbanilamid-Silberoxyd.* Man erhält dieses Salz durch Mischen siedender Lösungen von Carbanilamid und salpetersaurem Silberoxyd. Wenn die Lösungen nicht zu sehr verdünnt sind, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in Nadelgruppen heraus. Es färbt sich am Lichte.

0,300 Grm. dieses Salzes hinterliessen 0,107 Grm. Silber.

Dieses Resultat stimmt mit der Formel:



überein.

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>14</sub>	84	27,45	—
H <sub>8</sub>	8	2,61	—
N <sub>2</sub>	42	13,72	—
O <sub>5</sub>	64	20,92	—
Ag	108	35,30	35,7
	306	100,00.	

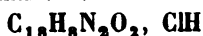
*Chlorwasserstoffsäures Carbanilamid.* Dieses Salz krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in Gestalt kleiner Nadeln.

0,300 Grm. Substanz gaben:

0,581 Grm. Kohlensäure;

0,149 Grm. Wasser.

Diese Resultate stimmen mit der Formel:



überein, denn:

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>14</sub>	84	48,55	48,27
H <sub>9</sub>	9	5,20	5,51
N <sub>2</sub>	28	16,19	—
O <sub>2</sub>	16	9,25	—
Cl	36	20,81	—
	173	100,00.	

*Oxalsures Carbanilamid* krystallisirt in atlasglänzenden Warzen.

*Quecksilberchlorid - Carbanilamid* fällt als krystallinisches Pulver nieder, wenn man Lösungen von Carbanilamid und Quecksilberchlorid mit einander mengt.

*Platinchlorid - Carbanilamid*. Diese Verbindung erscheint in sehr schönen Krystallen. Man erhält sie durch Auflösen von Carbanilamid in siedendem Wasser, Zusatz von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und eine Platinchloridlösung; nach dem Erkalten der Flüssigkeit setzen sich lange, orangenrothe Prismen von Platinchlorid - Carbanilamid ab.

I. 0,300 Grm. bei 130° getrocknete Substanz gaben:

0,267 Grm. Kohlensäure;  
0,073 Grm. Wasser.

II. 0,300 Grm. einer anderen Darstellung gaben:

0,270 Grm. Kohlensäure;  
0,074 Grm. Wasser.

III. 0,2500 Grm. bei 130° getrocknete Substanz (Darstellung No. I), hinterliessen beim Glühen 0,0718 Platin.

IV. 0,2500 Grm. Substanz (Darstellung No. II) hinterliessen beim Glühen 0,0720 Platin.

V. 0,300 Grm. Substanz gaben 19,5 Kubikcentimeter trocknes Stickstoffgas bei 0° und bei 760 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate führen zu folgender, procentischer Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	24,27	24,54	—	—	—
Wasserstoff	2,70	2,74	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	8,20
Sauerstoff	—	—	28,72	28,80	—

Die Zusammensetzung stimmte vollkommen mit der Formel:



denn die Theorie giebt:

C <sub>14</sub>	84	24,42
H <sub>9</sub>	9	2,61
N <sub>3</sub>	28	8,14
O <sub>3</sub>	16	4,65
Cl <sub>3</sub>	108	31,40
Pt	99	28,78
	<u>344</u>	<u>100,00.</u>

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen wird in einer nächsten Abhandlung folgen.

## XVIII.

### Ueber das Chinon und über verschiedene Derivate des Indigs.

Von

*A. Laurent.*

(*Comptes rend. des travaux de chim. I, 190.*)

#### Chinon.

Wöhler und Woskresensky, gaben dem Chinon und seinen Zersetzungsproducten folgende Formeln:

Chinon	$C_{25}H_8O_8.$
Grünes Hydrochinon (Quinhydrone)	$C_{25}H_{10}O_8.$
Farbloses Hydrochinon (Hydroquinone)	$C_{25}H_{12}O_8.$
Grünes Chlorhydrochinon (Chlorquinhydrone)	$C_{25}H_{10}O_8Cl_2.$
Chlorchinon (Chloroquinone)	$C_{25}H_2O_8Cl_6.$
Braunes Sulhydrochinon (Sulhydroquinone brune)	$C_{25}H_{11}O_7S_8.$
Gelbes Sulhydrochinon	$C_{25}H_{12}O_7S_{10}.$
Chinonamid	$C_{25}H_{12}O_6N_2.$
Chinonsäure	$C_{25}H_8O_{12}, HO.$

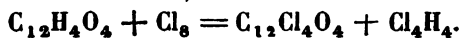
Keine dieser Formeln stimmte mit den von Gerhardt und mir aufgestellten Ansichten überein; ich nahm deshalb die Analyse des Chinons von Neuem vor und erhielt folgende Resultate:

0,300 Grm. gaben
0,730 Kohlensäure
0,100 Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>12</sub>	72	66,66	66,40
H <sub>4</sub>	4	3,71	3,70
O <sub>4</sub>	32	29,63	29,90
	<u>108</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

oder C<sub>24</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>; letztere Formel ist die von Wöhler und Woskresensky, minus ein Aequivalent Kohlenstoff; diese Formel war schon von Gerhardt vorgeschlagen worden. Ich hatte keine hinreichende Menge Substanz, um die Analyse des grünen Hydrochinons und der anderen Producte vornehmen zu können; es ist aber augenscheinlich, dass wenn die Correction bezüglich des Chinons richtig ist, diese Correction auch auf die andern Verbindungen dieser Reihe angewendet werden muss\*). Meine Formel findet übrigens in einer Umwandlung des Chinons eine Stütze, welche Hofmann mit diesem Körper bewirkte; als er Chinon mit chloresurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelte, bildete sich Chloranil, denn



Chloranil.

Das Chlorchinon ist das dem Chloranil voranstehende Glied; denn die corrigirte Formel desselben ist



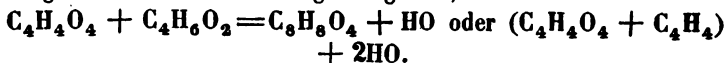
Das farblose Hydrochinon reducirt sich auf



Die anderen Glieder der Reihe sind nicht reducierbar; das grüne Hydrochinon würde in der That zu C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + H, und zeigte eine ungerade Zahl der Wasserstoffatome.

Prüft man aber die Eigenschaften und die Bildungsweise dieses Körpers, so findet man, dass dieselbe einen Fall von Homodesmidie zeigt, und dass seine Formel durch C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub> oder durch (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) ausgedrückt werden kann.

Als Beweis führe ich zum Beispiel das Product der Einwirkung des Alkohols auf die Essigsäure an. Beide Körper erzeugen bei ihrer Verbindung Essigäther, denn

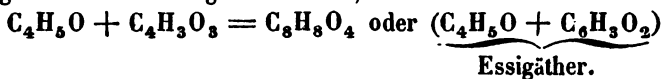


Den Essigäther könnte man also auch schreiben C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

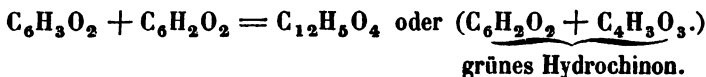
\*) Vergl. d. Jour. XLIII, 397.

und doch wird letztere Formel von Niemandem angenommen. Derselbe Fall kommt bei dem grünen Hydrochinon vor, welches entsteht, wenn man Chinon mit farblosem Hydrochinon zusammenbringt. Es liegt aber kein Grund vor, die Formel des Productes der directen Vereinigung zweier Körper zu halbiren.

Um die Analogie besser hervorzuheben, wollen wir den Essigäther mittelst Aether oder Aethyloxyd und mit wasserfrei angenommener Essigsäure bilden; wir haben dann:



Eben so haben wir:



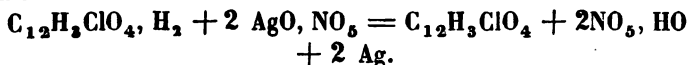
Das grüne Hydrochinon ist deshalb eben so wenig  $C_6H_2\frac{1}{2}O_2$ , als der Essigäther  $C_4H_4O_2$ .

Ich will übrigens noch einige andere Proben zum Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht anführen.

Zuerst mache ich darauf aufmerksam, dass durch die Verbindung des Chinons mit dem farblosen Hydrochinon ein grüner Körper entsteht. Diese Farbe soll uns einige Reactionen erklären.

Mit Chlorwasserstoffsäure und Chinon bildet sich eine farblose Verbindung, welche anstatt mit salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber zu bilden, das Silber reducirt, während die Lösung einen Geruch nach Chinon verbreitet.

Diese Verbindung enthält  $C_{12}H_4O_4 + ClH$ . Das Chlor ist aber jedenfalls darin nicht als Chlorwasserstoffsäure enthalten; die reducirende Eigenschaft dieser Verbindung stellt dieselbe neben das Hydrochinon. Stellen wir uns die letztere Verbindung nach irgend einer Art, z. B. nach der Formel  $C_{12}H_4O_4 + H_2$  gruppirt vor, so können wir das gechlorte Hydrochinon durch die Formel  $C_{12}H_3ClO_4 + H_2$  ausdrücken. Mit dem Silberoxyd entsteht:

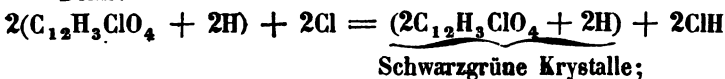


Wöhler giebt übrigens auch nicht an, dass Chlorsilber gefällt werde. Er erwähnt auch nichts von der Bildung des Chinons, sondern nur, dass es den Geruch des Chinons besitze;

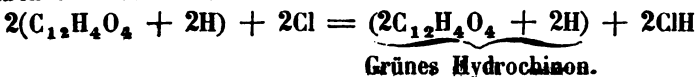
es ist daher wahrscheinlich, dass sich einfach gechlortes Chinon  $C_{12}H_3ClO_4$  bildet, welches durch äquivalente Substitution entstanden, wohl einen dem Chinon ähnlichen Geruch haben kann.

Das gechlorte Hydrochinon giebt beim Behandeln mit Eisenchlorid schwarzgrüne Prismen, die beide nicht analysirt worden sind. Halten wir uns an die Analogie, so müssen diese grünen Krystalle eine Zusammensetzung haben, welche sich der des grünen Hydrochinons nähert.

Denn:



eben so haben wir:

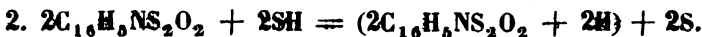
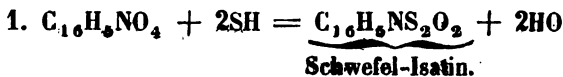


Durch Schwefelwasserstoff erleiden das Chinon und das Hydrochinon Umwandlungen, deren Natur nur schwierig bestimmt werden kann, weil die entstehenden Producte nicht krystallisiren und Gemenge zu sein scheinen. Ich will jedoch eine Erklärung dieser Umwandlungen versuchen, indem ich die Metamorphosen des Isatins unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffs in Betracht ziehe.

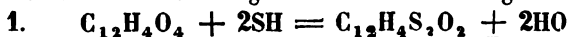
Behandelt man Isatin mit Schwefelwasserstoff, so entsteht ein Absatz von Schwefel und man erhält *Sulfesatyd* (Sulfisat)



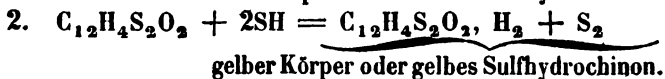
Bei Wiederaufnahme dieses Gegenstandes bemerkte ich, dass sich am Anfange der Operation kein Schwefel absetzt, obgleich sich schwefelhaltige Verbindungen bilden, die eben wegen ihrer Unfähigkeit zu krystallisiren weder isolirt noch gereinigt werden können. Meine Analysen gaben mir so verschiedene Schwefelmengen, dass ich die Resultate nicht anführen will. Nichtsdestoweniger ist leicht wahrzunehmen, dass die Umwandlung des Isatins in Sulfesatyd in zwei verschiedenen Processen vor sich geht.



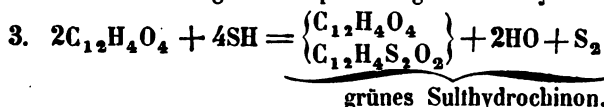
Nach Wöhler bildet sich beim Behandeln des Chinons mit Schwefelwasserstoff anfänglich ein brauner, dann ein gelber Körper. Nach Woskresensky erhielt man auch, unter denselben Umständen, einen grünen Körper, der wahrscheinlich das Mittelglied zwischen den beiden vorhergehenden bildet. Die Analysen Wöhlers stimmen nicht mit den von ihm aufgestellten Formeln überein; diejenigen, welche ich aufstellen will, stimmen zwar ebenfalls nicht besser mit dem Versuche; ich glaube aber, dass die Reactionen auf folgende Weise vor sich gehen:



brauner Körper oder braunes Sulhydrochinon.



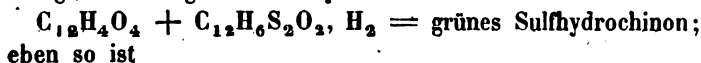
gelber Körper oder gelbes Sulhydrochinon.



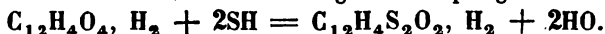
grünes Sulhydrochinon.

Ich glaube, dass die Ursache der Schwankungen in den Analysen Wöhlers eines Theils von dem Schwefelabsatze, anderen Theils von einem Gemenge der drei verschiedenen Sulhydrochinone herrührt. Die von mir dem grünen Sulhydrochinon gegebene Formel wird durch folgende Reaction bestätigt.

Wenn man die wässrige Lösung des gelben Körpers mit Chinon mengt, so fällt grünes Sulhydrochinon nieder:



Ich bemerke noch, dass das Hydrochinon, mit Schwefelwasserstoff behandelt, ebenfalls den gelben Körper giebt. Man hat



Es existirt endlich noch ein vierter grüner Körper, welcher die Homodesmidie aller Verbindungen von dieser Farbe bestätigt: es ist diess das *Chinonamid*. Wenn man die Formel von Woskresensky in Bezug auf den Kohlenstoff corrigirt, so erhält man die folgende:



Wenn man nach demselben Chemiker, eine Lösung von Chinon in Kali der Luft aussetzt, so bildet sich ein braunes Salz, welches mit einer Säure behandelt, einen voluminösen, braunen



Niederschlag giebt, für welchen er die Formel  $C_{25}H_9O_{13}$  aufstellt; diese Formel ist aber nicht wahrscheinlich.

Diese braune Säure scheint mir mit der Melansäure identisch zu sein, welche man durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung von salicyliger Säure erhält.

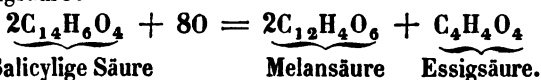
Woskresensky erhielt bei der Analyse dieses Salzes:

$$C = 56,65; H = 3,3 \text{ und } 3,5.$$

Nehmen wir an, dass das Chinon nur zwei Aequivalente Sauerstoff absorbiert, so haben wir folgende Zusammensetzung:

$C_{12}$	72	58,06
$H_4$	4	3,23
$O_6$	48	38,71
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
	124	100,00.

Andrerseits erzeugt die salicylige Säure mit Kali Melansäure und Essigsäure:



Das Chinon schliesst sich der Phenylreihe an und giebt folgende Verbindungen:

Chinon  $C_{12}H_4O_4$ ;

Dreifach-gechlortes Chinon  $C_{12}H_6Cl_3O_4$  Chlorchinon

Vierfach-gechlortes Chinon  $C_{12}Cl_4O_4$  Chloranil

Geschwefeltes Chinon  $C_{12}H_4S_2O_2$  braunes Sulhydrochinon

Chlorgeschwefeltes Chinon  $C_{12}H_3ClS_2O_2$ ? Chlorsulfochinon\*)

Hydrochinon  $C_{12}H_4O_4 + H_2$

Gechlortes Hydrochinon  $C_{12}H_3ClO_4 + H_2$  grünes Chlorhydrochinon

Geschwefeltes Hydrochinon  $C_{12}H_4S_2O_2 + H_2$  gelbes Sulhydrochinon

Chinonsäure  $C_{12}H_4O_6$  Melansäure.

#### *Homodesmidie; grüne Verbindungen.*

Grünes Hydrochinon  $C_{24}H_{10}O_8$

Zweifach-gechlortes grünes Hydrochinon  $C_{24}H_8Cl_2O_8$

Geschwefeltes grünes Hydrochinon  $C_{24}H_{10}S_2O_6$  schwarzgrüne Krystalle

Chinonamid  $C_{24}H_{12}N_2O_6$  grünes Sulhydrochinon.

\*) Entweder ist in der Analyse Wöhlers bei der Chlorbestimmung ein Irrthum, oder das Product ist nur zum Theil vom Chlor angegriffen worden.

*Verbindungen des Indigs.*

Wenn man Isatin mit Ammoniumsulfhydrat behandelt, so wandelt sich das Isatin in Isatid um, und es setzt sich Schwefel ab.

Derselbe Körper giebt bei der Behandlung mit Ammoniumsulfhydrat wahrscheinlich anfangs Sulfisatin ohne Schwefelabsatz, darauf Sulfesatyd mit Schwefelabsatz.

Da die Formel des Isatins  $C_{16}H_8NO_4$

und die Formel des Sulfisatins  $C_{16}H_8NS_2O_4$

so scheint es, als ob die Formel des Isatyds  $C_{16}H_8NO_4 + H$

und die des Sulfesatyds gleich sein müsste  $C_{16}H_8NS_2O_2 + H$ .

Bei den letzten Körpern ist die Summe des Stickstoffs und des Wasserstoffs keine gerade Zahl. Ich werde zeigen, dass hier, eben so wie es bei dem grünen Chinon und dem geschwefelten grünen Chinon geschah, die Formeln verdoppelt werden müssen.

Das Sulfesatyd geht mit Basen keine Verbindungen ein; es erzeugt aber zwei Körper, das Indin und das Hydrindin, welche mit Basen verbunden werden können. Diese Verbindungen können uns zur Bestimmung des Atomgewichtes des Sulfesatyds dienen.

*I n d i n.*

Wenn man Sulfesatyd mit Kali behandelt, so können sich sechs bis sieben verschiedene Verbindungen bilden, die nicht immer nach Belieben darzustellen sind. Ein anderer Umstand erschwert ausserdem das Studium dieser Verbindungen; letztere sind nämlich in Alkohol und Aether unlöslich oder nur sehr wenig löslich, und können desshalb nicht gereinigt werden. Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Hydrindin-Kalis nahm ich meine früheren Arbeiten vor, aber ungeachtet aller Mühe kann ich meine Analyse noch nicht für fehlerfrei ausgeben. Um meine analytischen Resultate interpretiren zu können, muss ich daher auf die Reactionen Rücksicht nehmen.

In meiner Arbeit über den Indig gab ich dem Indin, da dasselbe nicht mit den Analysen des Hydrindins übereinstimmte, die Formel  $C_{32}H_{12}N_2O_4$ . Diese Formel war aus meinen Analysen berechnet worden, welche 1 und 1,5 p. C. weniger Kohlenstoff

und eine geringere Menge von Wasserstoff zeigten, als nach der Berechnung hätte gefunden werden müssen.

Ich stellte diese Substanz zweimal von Neuem dar und erhielt bei der Analyse derselben folgende Resultate:

0,300 (erste Darstellung) gaben  
 0,802 Kohlensäure und  
 0,105 Wasser

0,300 (zweite Darstellung) gaben  
 0,790 Kohlensäure  
 0,115 Wasser.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C <sub>32</sub>	192	73,3	72,0	71,8
H <sub>10</sub>	10	3,8	3,88	4,2
N <sub>2</sub>	28	—	—	—
O <sub>4</sub>	32	—	—	—
262.				

Die zweite Analyse zeigt zu viel Wasserstoff und nicht genug Kohlenstoff; berücksichtigt man aber, dass Indin und Hydrindin unter denselben Umständen entstehen, und dass dieselben, wenn sie einmal gemischt sind, nicht getrennt werden können; berücksichtigt man ferner, dass das Hydrindin sich von dem Indin nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet, wird man mit mir annehmen müssen, dass das Indin der ersten Darstellung mit einer geringen Menge Hydrindin gemischt war.

**Indin-Kali.** Um dieses Salz darzustellen, bringt man mit einer geringen Menge Alkohol befeuchtetes Indin in eine Schale, und gießt eine warme und concentrirte, weingeistige Kalilösung darüber. Das Indin verbindet sich unmittelbar mit dem Kali und giebt eine schwarze Lösung. Man entfernt die Schale vom Feuer, und nach Verlauf einiger Augenblicke füllt sich die Lösung mit kleinen, schwarzen Krystallen an. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, die Krystalle werden schnell mit absolutem Alkohol gewaschen, auf Fliesspapier und mit demselben auf einen gelind erwärmten Ziegel gebracht, und darauf unter dem Recipienten einer Luftpumpe gestellt.

Sogleich nach beendigtem Trocknen müssen die Krystalle analysirt werden, denn sie ziehen schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandeln sich in rosenrothes Indin und in Kali.

Die Darstellung eines solchen Salzes ist zu schwierig, um bei der Analyse genügende Resultate erhalten zu können. Da es sich aber nicht darum handelt, zu erfahren, ob sich das Kali mit dem Indin, unter oder ohne Wasserausscheidung verbindet, sondern, ob das Indin wie das Isatin sechszehn Aequivalente Kohlenstoff oder die doppelte Menge enthält, so reichen folgende Resultate zur Beantwortung dieser Frage hin.

0,660 Salz gaben 0,170 schwefelsaures Kali;

0,600 Salz gaben 0,160 schwefelsaures Kali.

Die Formel erfordert:

	Berechnet. Gefunden.		
C <sub>32</sub>	192	—	—
H <sub>8</sub>	9	—	—
N <sub>2</sub>	28	—	—
O <sub>4</sub>	32	—	—
K	39	13	11,5—12,0.

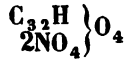
Die gefundene Menge des Kali würde besser mit folgender Formel übereinstimmen  $C_{32}H_{10}N_2O_4 + KO, HO$ , welche die Verbindung von Indin mit Kalihydrat ausdrückt; wie man aber sehen wird, bildet sich, wenn sich das Indin mit Wasser oder mit Kalihydrat verbindet, ein Körper, der kein Indin mehr enthält. Jedenfalls sieht man, dass das Indin 32 Aequivalente Kohlenstoff enthält, und dass dasselbe wahrscheinlich auch mit dem Sulfesatyd der Fall ist, aus welchem der erstere Körper entstand.

#### Nitrindin.

Wenn Salpetersäure auf Indin einwirkt, so entsteht ein Körper von genau derselben Farbe; dieser Körper ist Nitrindin. Früher gab ich demselben die Formel  $C_{32}H_8N_4O_{14}$ , ohne seine Bildung auf genügende Weise erklären zu können. Zieht man in Betracht, dass Indin und Hydrindin beide dieselbe Farbe haben, und dass es unmöglich ist, das Hydrindin zu reinigen, so wird man ungeachtet der Differenz zwischen der Berechnung und der Analyse, nicht zweifeln, dass das Nitrindin Indin ist, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Untersalpetersäure ersetzt worden sind.

	Berechnet. Gefunden.		
C <sub>32</sub>	192	54,5	52,1
H <sub>8</sub>	8	2,3	2,5
N <sub>4</sub>	56	15,9	15,5
O <sub>12</sub>	96	27,3	29,9
	352	100,0	100,0.

oder

*Hydrindin.*

Das Hydrindin entsteht, wenn man Isatyd, Sulfesatyd oder geschwefeltes Sulfesatyd, oder auch Indin mit einer weingeistigen Kalilösung erhitzt. Gewöhnlich erhält man anfangs eine schwärzliche Flüssigkeit, die Indin-Kali enthält; diese Färbung verschwindet aber bald, und die Lösung wird hellgelb. Zum Erkalten hingestellt, setzen sich gelbe, sehr glänzende Krystalle von der Grösse eines Stecknadelknopfes ab, welche aus Hydrin-Kali bestehen.

Früher hielt ich diese Krystalle für Hydrindin. In meiner ersten Abhandlung sind daher folgende Berichtigungen vorzunehmen.

Wenn man diese Krystalle mit Wasser behandelt, so zersetzen sie sich nach und nach, das Wasser löst das Kali auf und lässt das Hydrindin in Gestalt eines weissen Pulvers absetzen. Löst man diese Krystalle in siedendem Alkohol, zu welchem man etwas Kali gesetzt hat, und giesst langsam Wasser in diese Lösung, so geseht die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem krystallinischen, aus feinen und seidenartigen Nadeln bestehenden Brei. Durch Zusatz einer grösseren Menge Wasser verschwinden die Nadeln und verwandeln sich in ein weisses Pulver von Hydrindin. Ich weiss nicht, ob diese Nadeln Kali enthalten.

*Hydrindin-Kali.* Die gelben, glänzenden Krystalle gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,300 Grm. Substanz  
0,660 Kohlensäure  
0,115 Wasser.

II. 0,300 Grm. Substanz  
0,660 Kohlensäure  
0,116 Wasser.

0,600 Grm. verloren beim Trocknen 0,054 und gaben 0,075 schwefelsaures Kali.

Daraus berechnet man:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C <sub>64</sub>	384	60,50	60,00	60,00
H <sub>27</sub>	27	4,25	4,25	4,30
K	39	6,15	5,62	5,62
N <sub>4</sub>	56	8,83	—	—
O <sub>16</sub>	128	21,27	—	—
	<u>634</u>	<u>100,00.</u>		

Die Formel des wasserfreien Salzes ist demnach  $C_{64}H_{21}KN_4O_{10}$ , und folglich die des Hydrindins  $C_{64}H_{22}N_4O_{10}$ . Meine ersten Analysen hatten mir aber  $H_{26}$  gegeben, ich musste deshalb von Neuem analysiren. Drei verschiedene Darstellungen gaben mir sehr wenig verschiedene Analysen, die aber eher mit meinen früheren Resultaten, als mit der Formel des Hydrindin-Kalis übereinstimmten. Ich fand für den Wasserstoff 25, 25,5 und 26 Aequivalente. Es war hier ein Fehler, den ich nicht entdecken konnte; durch die Reactionen wurde ich veranlasst, 22 Aequivalente Wasserstoff anzunehmen.

$H_{22}$  erfordert 4,1 und  $H_{26}$  4,78. Wir sehen aber, dass, wenn das Isatin  $C_{16}$  enthält, Isatyd und Indin  $C_{32}$ , und Hydrindin  $C_{64}$  enthalten.

Dieses Verhalten ist ähnlich dem des grünen Hydrochinons, und es ist wahrscheinlich, dass gleiches auch bei der Umwandlung des Alloxans in Alloxantin stattfindet.

### Flavindin.

Jedesmal wenn man Hydrindin entweder mit Sulfesatyd, oder mit Indin und Kali darstellt, giebt die alkalische Lösung, aus der sich das Hydrindin ausgeschieden hatte, durch Zusatz einer Säure, einen geringen, gelben, flockigen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Hydrindin, Schwefel, bisweilen etwas Indin und einem neuen Körper besteht, welchen ich mit dem Namen *Flavindin* bezeichne. Letzterer bildet sich in grösserer Menge wenn das Sieden mit Kali längere Zeit fortgesetzt wurde. Zur Reinigung wird derselbe mit Wasser ausgewaschen, zu welchem man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat. Indin, Schwefel und Hydrindin bleiben auf dem Filter, während das Flavindin sich löst; man fällt letzteres durch Chlorwasserstoffsäure, wäscht und trocknet es.

Das Flavindin ist blassgelb, in siedendem Alkohol wenig löslich, und krystallisirt in sternförmig gruppirten, mikroskopi-

schen Nadeln. Beim Erwärmen scheint es sich fast ganz in einen weissen Körper umzuwandeln, der sich in benzoësäureähnlichen Nadeln sublimirt.

0,250 Grm. Substanz gaben

0,665 Grm. Kohlensäure

0,086 Grm. Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

C = 72,5

H = 3,82

Dieser Körper hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Indin und wie der Indig; das Indin enthält aber 32 und der Indig 16 Aequivalente Kohlenstoff.

*Flavindinsäure.* Eine Auflösung von Flavindin in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der nach dem Glühen 42 p. C. Silber hinterlässt.

Nach folgender Formel müsste man haben:

C <sub>16</sub>	96	—
H <sup>6</sup>	6	—
N	14	—
O <sub>4</sub>	32	—
Ag	108	42,2
	256	

Die Flavindinsäure enthält demnach C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>. Daraus folgt, dass das Flavindin, eben so wie das Isatin bei Gegenwart von Basen MO, HO absorhirt.

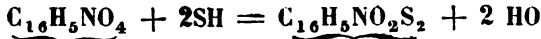
Erdmann hat unter den Namen <sup>b</sup>Chlorisatinsäure und <sup>b</sup>Bichlorisatinsäure die Eigenschaften zweier Körper beschrieben, welche er durch Behandeln von Chlorisatyd und Bichlorisatyd mit Kali erhielt. Zu gleicher Zeit bildet sich Chlorisatin, Bichlorisatin, oder entsprechende zweifach-gechlorte Producte. Seine Analyse veranlasste ihn, diese Säuren als mit der Chlorisatinsäure isomer zu betrachten.

Die <sup>b</sup>Bichlorisatinsäure wird durch eine Formel ausgedrückt, welche der der Flavindinsäure entspricht. Man würde demnach wahrscheinlich haben:

Flavindin	C <sub>16</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Flavindinsäure	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>
gechlortes Flavindin		gechlorte Flavindinsäure	
indin	C <sub>16</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub>	säure	C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> ClNO <sub>4</sub>
zweifach-gechlortes Flavindin	C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	zweifach-gechlorte Flavindinsäure	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> .

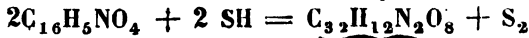
Ich wiederhole, dass Alles, was sich auf das Isatyd, das Indin und das Hydrindin bezieht, mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft ist; die von mir aufgestellten Formeln aber gestatten eine sehr einfache Erklärung der Metamorphose aller dieser Körper.

Die Reactionen gehen wahrscheinlich auf folgende Weise vor sich:

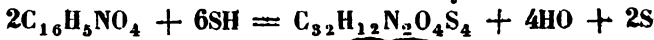


Isatin

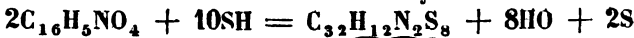
Sulfesatyd.



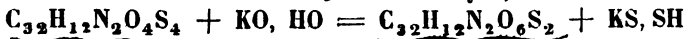
Isatyd.



Bisulfesatyd.

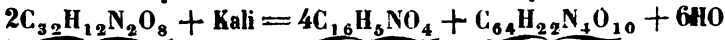


Quadrifulfesatyd\*).



Bisulfesatyd

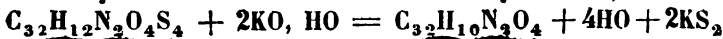
Sulfesatyd.



Isatyd

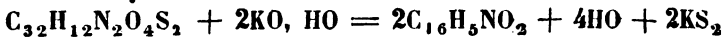
Isatin

Hydrindin\*\*).

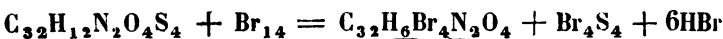


Bisulfesatyd

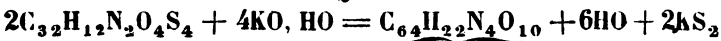
Indin.



Flavindin.



Quadriflavinindin.

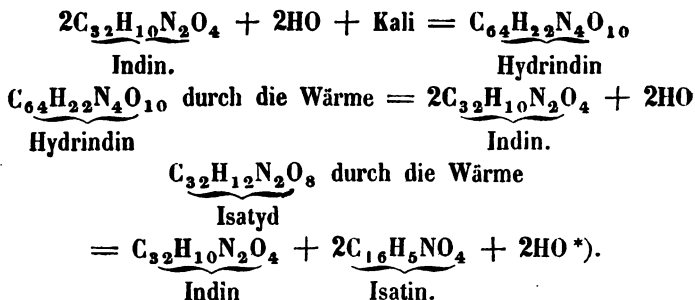


Hydrindin.

\*) Dieser Körper ist nicht bekannt; Erdmann entdeckte einen chlorhaltigen Körper, der nach seinen Analysen  $C_{32}H_{10}Cl_2N_2S_{10}$  enthält. Ich habe aber schon bemerkt, dass die von Erdmann gefundenen Zahlen besser mit der Formel  $C_{32}H_{10}Cl_2N_2S_8$  übereinstimmen. Erdmann scheint aus dem Isatin einen Körper erhalten zu haben, der noch mehr Schwefel enthält, als das Bisulfesatyd.

\*\*) Es versteht sich, dass sich Isatin und Hydrindin-Kali in diesem, wie in den folgenden Fällen bildet.





*I s a t y d.*

Die Darstellung des Isatyds mittelst Ammoniumsulfhydrat ist stets mit reichlichem Absatz von Schwefel begleitet, welcher letztere sich mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff entfernen lässt. Ich führe ein neues Verfahren an, um diesen Körper leicht und sehr rein zu erhalten.

Man giebt in einen Ballon gepulvertes Isatin, eine ziemliche Menge Wasser und etwas Schwefelsäure, bringt darauf ein Stück reines Zink hinein und erhitzt. In dem Masse, als das Isatin sich löst, bemächtigt es sich des frei werdenden Wasserstoffs und geht dadurch in Isatyd über, welches als krystallinisches Pulver niederfällt. Nach beendigter Operation wäscht man das Isatyd zu wiederholten Malen, und lässt dasselbe mit Alkohol sieden um die letzten Spuren von Isatin zu entfernen, welche das Isatyd gelb färben.

Die Analyse dieser Verbindung gab mir folgende Resultate:

		Berechnet.
Kohlenstoff	64,6	64,86
Wasserstoff	4,0	4,05.

\*) Diese Reaction ist nicht mit dem Isatyd, wohl aber mit dem Chlorisatin von Erdmann beobachtet worden.

## XIX.

## Ueber die Menge des Wassers und der Holz- faser in dem Getreide und in den haupt- sächlichsten Producten desselben.

Von

**E. Millon.**

(*Annal. de chim. et de phys.* XXVI, 5)

(Im Auszuge)

Das Getreide enthält bekanntlich Wasser, das beim Erwärmen leicht entweicht. Dieses Wasser gehört aber nicht zu den nährenden Bestandtheilen des Getreides, und obgleich es die Eigenschaften derselben nicht verändert, vermindert es doch ihre Menge. Eben so wie das Wasser, gehört auch die Holzfaser nicht zu den nährenden Bestandtheilen des Getreides: sie widersteht der Verdauung bei dem Menschen und den höheren Thierklassen. Um das Mehl von der Holzfaser zu trennen, hat man das Beuteln erfunden, und nimmt gewöhnlich an, dass die Menge der Kleie annähernd der Menge der Holzfaser entspreche. *Holzfaser* und *Wasser* bilden daher gemeinschaftlich die unwirksamen Bestandtheile der Cerealien. Ihre Menge zu bestimmen, ist der Gegenstand vorliegender Abhandlung *über den Wassergehalt der Cerealien und ihrer Producte, und ein Mittel denselben zu bestimmen*. Vauquelin trocknete das Mehl bei gelinder Wärme zwei Stunden lang; weder die Zeit noch die Temperatur war ausreichend. Andere Chemiker steigerten die Temperatur bis auf 120 und 130°. Diese Variationen in der Verfabrungsweise verhindern natürlicherweise eine Vergleichung der erhaltenen Resultate. Bei der Wasserbestimmung muss sowohl der Wärmegrad, als auch die Dauer der Einwirkung genau berücksichtigt werden.

Bis auf 130° erwärmtes Getreidemehl verlor  
 nach fünf Stunden 13,60 p. C.;  
 nach zehn Stunden 13,88 p. C.;  
 nach funfzehn Stunden 14,16 p. C.;  
 nach zwanzig Stunden 14,43 p. C.

Das Trocknen war nach zwanzig Stunden noch nicht beendet; steigert man die Temperatur bis auf  $150^{\circ}$ , so wird das Gewicht der getrockneten Substanz nach fünfzehn Stunden so constant, dass neun Stunden mehr oder weniger Zeit keine merkliche Veränderung hervorbringen. Der Verlust desselben Mehles bei  $150^{\circ}$  betrug

nach sechs Stunden 15,08 p. C.;

nach fünfzehn Stunden 15,41 p. C.;

nach vierundzwanzig Stunden 15,50 p. C.;

nach sechsunddreissig Stunden 15,60 p. C.

Wenn man die Temperatur bis auf  $180^{\circ}$  erhöht, so findet eine langsame Zerstörung durch die Luft und die Wärme statt. Dasselbe Mehl verlor bei  $180^{\circ}$

nach fünf Stunden 15,40 p. C.;

nach zehn Stunden 19,67 p. C.;

nach funfzehn Stunden 20,80 p. C.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Verbrennung des Mehles durch die Luft erst bei  $180^{\circ}$  beginnt, wenn dieselbe Temperatur fünf Stunden lang eingewirkt hatte; fing auch die Verbrennung schon bei  $150^{\circ}$  an, so ist dieselbe doch so gering, dass sie in neun Stunden Zeit noch nicht ein Milligramm Substanz zerstört. Ich schloss, dass zwischen  $150$  und  $180^{\circ}$  die Temperatur liegen müsse, bei welcher das Mehl sein Wasser am schnellsten verliert. Der Versuch hat meine Ansicht bestätigt, und durch eine fünf bis sechs Stunden lang fortgesetzte Wärme von  $160-170^{\circ}$  erhielt ich Zahlen, welche mit denen in funfzehn Stunden bei  $150^{\circ}$  und in fünf Stunden bei  $180^{\circ}$  übereinstimmten. Aus dem Vorstehenden folgt, dass das Mehl am vollkommensten und am schnellsten durch eine fünf bis sechs Stunden lang unterhaltene Temperatur von  $160-165^{\circ}$  entwässert werden kann. Ich wiederholte diese Versuche mit Erbsen-, Bohnen-, Mais-, Reis- und Buchweizenmehl, mit Korn, Kleie, Brotkrume und Brotrinde, und erhielt stets dieselben Resultate.

Nachdem ich die Bedingungen des Trocknens festgestellt hatte, ging ich zur Bestimmung des Wassergehaltes über, und bestimmte denselben in acht und zwanzig Mehlsorten des verschiedensten Ursprungs. Ich fand, dass alle Sorten Mehl ziemlich dieselbe Wassermenge enthalten, die geringste Menge des Wassers betrug 14,63, das Maximum 16,68 p. C. Diese Mehl-

sorten waren vom Jahre 1848; in einigen Sorten früherer Jahrgänge fand ich 14,0—18,2 p. C. Wasser.

In Bezug auf den Wassergehalt des Getreides könnte man annehmen, dass derselbe dem des Mehles gleich sein müsse; ich fand aber, dass das Korn, während es gemahlen und in Mehl und Kleie verwandelt wird, einen Theil seines Wassers verliert; der Wasserverlust differirte bei sechs verschiedenen Getreidesorten von 0,4—1,4 p. C. Der Wassergehalt der verschiedenen Kornsorten betrug 18,6, 16,5, 15,06, 14,0, 16,4 und 18,6 p. C. Die Entwässerung des Getreides während des Mahlens wird zum Theil durch die Wärme der Reibung erzeugt, sie liegt aber grösstentheils darin, dass das Korn an feuchten Orten aufbewahrt oder selbst mit Wasser befeuchtet worden war und Wasser angezogen hatte, das den Körnern äusserlich anhing. Ich wies nach, dass das rohe Mehl von befeuchtetem Korn 15 p. C. Wasser enthielt, während die Kleie desselben Mehles 16,3, das feine Mehl hingegen nur 15,2 p. C. enthielt. Kleie von sehr wasserhaltigem Getreide, das aber nicht befeuchtet worden war, enthält eine gleiche Wassermenge wie das Mehl; daraus folgt, dass befeuchtetes Mehl während des Mahlens an Gewicht verliert und dass dann das feinere Mehl weniger Wasser enthalten wird, als die Kleie. Wenn das Korn viel Vegetationswasser enthält, so wird es zwar auf der Mühle immer etwas Wasser verlieren, der Wassergehalt des Mehles und der Kleie ist aber gleich.

Der Wassergehalt eines Stückchens Brot lässt sich leicht bestimmen; es ist aber unmöglich aus diesem Stückchen, das 5—6 Grammen wiegt, den Wassergehalt des ganzen Brotes zu berechnen. Bei der Prüfung von neun Brotsorten, die in Bezug auf ihren Totalwassergehalt (34,05—38,74) ziemlich übereinstimmten, fand sich, dass die Rinden derselben sehr abweichende Resultate gaben, der Wassergehalt der letzteren differirte von 14,26—23,92 p. C. Der Wassergehalt der Krume kann ebenfalls nicht zur Bestimmung des Gesamtgehaltes des Wassers des Brotes benutzt werden, denn die Krumen der eben erwähnten Brote enthielten 39,82—46,69 p. C. Wasser. Ich bestimmte den Wassergehalt des ganzen Brotes, indem ich aus einem runden Brote ein Segment mit sehr spitzem Winkel von

von 100—150 Grm. Gewicht so genau als möglich ausschnitt und in einem Oelbade bei 165° trocknete.

Die Kenntniss des Wassergehaltes dient dazu, um die Menge des Brotes zu berechnen, die aus einer gegebenen Mehlmenge erhalten werden muss; die erhaltenen Resultate stimmen ziemlich mit den Erfahrungen der Bäcker überein. Ich bestätigte dies in neun Versuchen, die ich anführen will.

Brotmenge von 100 Kilogr. Mehl.

No.	Berechnet.	Erhalten.
1	136,0	135,0
2	137,0	137,0
3	131,5	132,0
4	136,0	134,5
5	133,0	133,0
6	134,5	133,0
7	135,0	134,0
8	137,0	137,5
9	133,0	134,0

*Die Holzfaser des Kornes.* Die Hülle der Getreidekörner besteht aus Holzfaser, welcher andere assimilirbare Stoffe so fest anhängen, dass kein mechanisches Mittel hinreichend ist um beide zu trennen. Die Kleie enthält stets noch eine stärkemehlartige Substanz, welche die eine ihrer beiden Flächen weiss färbt und durch einfaches Waschen mit Wasser entfernt werden kann.

Weil die Holzfaser nicht verdaut werden kann, so wird die Kleie weggeworfen; dadurch wird aber zugleich auch die anhängende Nahrungssubstanz geopfert. Die Menge der Kleie beträgt 15—20 und selbst bis 25 p. C. vom Gewichte des rohen Mehles. Die Abscheidung der Kleie geschieht durch das Beuteln; im Vergleiche zum Getreide ist die Kleie nur von geringem Werthe. Die Menge der wirklichen Holzfaser in dem rohen Mehl betrug 1,35—2,38 p. G.

Das von mir angewendete Verfahren ist von der grössten Einfachheit; es besteht darin, das Mehl zuerst wiederholt mit saurem, und dann mit alkalischem Wasser zu behandeln.

Ich wog 20—25 Grammen rohes Mehl, brachte dasselbe in einen Glasballon von 1,5 bis 2 Litern Capacität und goss darüber 140—150 Kubikcentimeter eines sauren Wassers, das aus 20 Th. Wasser und 1 Th. rauchender Chlorwasserstoffsäure bestand. Ich liess das saure Wasser 15—20 Minuten lang sieden, setzte ein halbes Liter Wasser hinzu, und decantirte

nach einigen Augenblicken auf ein Filter; nachdem ich vier bis fünf Mal Wasser hinzugesetzt hatte, brachte ich die Holzfaser auf das Filter und wusch dieselbe aus, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagierte; nach dem Abtropfen macht man die Holzfaser vom Filter ab, bringt sie zum zweiten Male in den Ballon und lässt dieselbe mit einer Lauge kochen, die auf 10 Th. Wasser einen Theil Kali enthält. Das Auswaschen geschieht auf dieselbe Weise wie vorher. Die Holzfaser wird zuletzt noch mit etwas angesäuertem Wasser ausgewaschen, zuerst im Wasserbade und dann im Oelbade bei 120° getrocknet. Nach dieser Behandlung ist die Holzfaser von grauweisser Farbe, wenn das Waschen lange Zeit genug fortgesetzt worden war; im entgegengesetzten Falle ist dieselbe grau oder braun und kann nicht zu einer genauen Bestimmung der Holzfaser angewendet werden. Diesem letzteren Uebelstande konnte ich nur durch gründliches Studium des Processes vorbeugen. Das rohe Mehl giebt eine blendend weisse Holzfaser, wenn man dieselbe in ein mit Chlor angefülltes Gefäss, sowohl nach der Behandlung mit der sauren Flüssigkeit, als auch nach der mit der alkalischen Lauge, welche letztere man vorher durch Auswaschen entfernt hat, bringt.

Durch die Einwirkung des Chlors wird die inkrustirende Substanz bis auf die letzte Spur zerstört; ich bin aber nicht sicher, ob das Chlor nicht auch die Holzfaser selbst angreift.

Vermittelst der folgenden Zahlen lässt sich die Einwirkung des Chlors auf die Kleie, welche ich dem Mehl vorgezogen habe, leicht betrachten.

Kleie von Getreide des Jahres 1848, erste Qualität; Bestimmung der Holzfaser durch Behandeln mit sauren und alkalischen Laugen, ohne Chlor:

Gewicht der Kleie.	Gewicht der Holzfaser.
10,0 Grm.	0,872 Grm.

Dieselbe Kleie, wie die vorhergehende behandelt und der Einwirkung von einem Liter Chlor in der Kälte ausgesetzt:

Gewicht der Kleie.	Gewicht der Holzfaser.
10,0 Grm.	0,817 Grm.

Dieselbe Kleie mit saurer und alkalischer Flüssigkeit behandelt und der Einwirkung von Chlor bei 100° ausgesetzt:

Gewicht der Kleie.	Gewicht der Holzfaser.
10,0 Grm.	1,720 Grm.

Dieselbe Kleie mit sauren und alkalischen Flüssigkeiten behandelt und darauf zweimal der Einwirkung des Chlors ausgesetzt.

Gewicht der Kleie.    Gewicht der Holzfaser.  
10,0 Grm.                    0,704 Grm.

Ich muss bemerken, dass ich erst nach vielfältigen Versuchen das oben angeführte Verfahren zur Bestimmung der Holzfaser angewendet habe.

So ist es nicht möglich, eine Säure von grösserer Concentration, als die von mir angegebene, anzuwenden, ohne befürchten zu müssen, die Holzfaser und den Zucker in Humussubstanzen umzuwandeln, welche die ganze Operation verderben würden.

In Bezug auf die Stärke der alkalischen Flüssigkeit ist zu bemerken, dass dieselbe auf das Gewicht der erhaltenen Holzfaser von grossem Einflusse ist; Variationen verändern aber das Endresultat keineswegs, da in allen Fällen, die Menge der Holzfaser sehr gering ist. Ich behandelte z. B. Kleie auf folgende Weise:

<i>1. Behandlung.</i>	<i>2. Behandlung.</i>	<i>3. Behandlung.</i>	<i>4. Behandlung.</i>
Salzsäure bestehend aus:	Salzsäure bestehend aus:	Salzsäure bestehend aus:	Salzsäure bestehend aus:
40 Wasser	20 Wasser	20 Wasser	20 Wasser
1 rauch. Säure;	1 rauch. Säure	1 rauch. Säure;	1 rauch. Säure;
alkalische Lauge	alkalische Lauge	alkalische Lauge	alkalische Lauge
bestehend aus:	bestehend aus:	bestehend aus:	bestehend aus:
40 Wasser	20 Wasser	10 Wasser	5 Wasser
1 Kali	1 Kali	1 Kali	1 Kali
Kleie: 10 Grm.	Klein: 10 Grm.	Kleie: 10 Grm.	Kleie 10 Grm.
Holzfaser 1) 0,968	Holzfaser 0,806.	Holzfaser 0,753.	Holzfaser 0,673.
2) 0,955.			

Ich wendete stets 140 Kubikcentimeter der sauren und alkalischen Flüssigkeit an; die Dauer des Siedens war stets dieselbe.

Aus den vorstehenden Resultaten folgt, dass die Menge der Holzfaser nur äusserst gering ist und dass durch diese geringe Menge der Verlust von 15, 20—25 p. C. der nährenden Bestandtheile des Getreides nicht gerechtfertigt ist. Die Ursache einer so bedeutenden Ausscheidung musste in den andern, durch das Beuteln entfernten Bestandtheilen liegen. Ich suchte deshalb vor allem die Zusammensetzung der Kleie kennen zu lernen.

Zuerst wurde die Holzfaser bestimmt.

Kleie von einem Gemenge dreier Arten Getreide gab folgende Mengen:

Angewendete Kleie.	Holzfaser.
1) 10 Grm.	1,0
2) 10 Grm.	1,192
3) 10 Grm.	1,100

andere Kleiesorten gaben auf 10 Grm. Kleie 0,968, 0,987, 0,872, und 0,753 Grm. Holzfaser.

Daraus folgt, dass die Kleie 7,5 — 10 p. C. Holzfaser enthält.

*Stickstoffbestimmung.* Ich wendete dazu die obige Kleie an.

I. 2,015 Grm. Kleie gaben 41 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 757 Millimeter Barometerstand; diese Menge entspricht 38,24 Kubikcentimeter oder 0,04881 Grm. oder 2,42 p. C. Stickstoff.

II. 1,127 Grm. Kleie gaben 28,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 14° Temperatur und 759 Millimeter Druck; diese Menge entspricht 26,04 Kubikcentimeter und in Gewichten 0,03359 Grm. oder 2,35 p. C. Stickstoff\*).

Zur Vergleichung mit der Menge des Stickstoffs in der Kleie wurde die Menge desselben in dem rohen und in dem feinen Mehle desselben Kornes bestimmt. Das rohe Mehl gab 2,00 und das feine Mehl 1,92 p. C. Stickstoff. Diese Quantitäten entsprechen zu Kubikcentimetern berechnet 12,48 und 12,0 p. C. Die Menge des Stickstoffs ist also in dem rohen und in dem feinen Mehle gleich. Aber der Stickstoffgehalt der Kleie beträgt im Mittel 2,38 p. C. und der des Mehls 2,00 p. C. Berechnet man diesen Stickstoff als eiweissartige Substanz, so erhält man für das rohe Mehl 12,48 und für die Kleie 14,9 p. C.

Die Kleie ist demnach unbestreitbar stickstoffhaltiger, als das rohe Mehl. Schon Bous sing ault fand dass die Kleie 20 p. C., das rohe Mehl 13,4 und das Korn 14,3 p. C. Kleber enthält.

Ich war der Ansicht, dass die grössere Menge Stickstoff in der Kleie nicht zu dem Schlusse berechtigen könne, als ob die Kleie mehr eiweissartige Substanzen enthielte; dieser Stickstoff konnte auch in einer andern, nicht assimilirbaren Form, vorhanden sein.

Ich goss auf 20 Grm. Kleie 130 Grm. verdünnte Essigsäure von 1,0267 spec. Gewichte. Das Gemenge wurde in einer ver-

\*) Ich werde nächstens eine Methode bekannt machen, vermöge welcher man 2—3 Grm. Substanz und bis zu 10—15 Grm. Flüssigkeit in eine Verbrennungsröhre bringen kann.



deckten Flasche während 24 Stunden öfters umgeschüttelt; nach Verlauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit ausgepresst, filtrirt und von Neuem das specifische Gewicht derselben bestimmt. 20 Grm. des rohen Mehles, von welchem die vorstehende Kleie herührte, wurden ganz auf dieselbe Weise behandelt. Die Säure musste, indem sie den Kleber auflöste, ein specifisches Gewicht erlangen, welches zu der aufgelösten Menge des Klebers in einem gewissen Verhältniss stand. — Ich fand, dass die mit der Essigsäure in Berührung gewesene Kleie ein specifisches Gewicht von 1,0394 hatte, während die mit dem rohen Mehl in Berührung gewesene 1,0352 specifisches Gewicht zeigte. Durch diesen Versuch wurde die Gegenwart von einer grösseren Menge Kleber in der Kleie nachgewiesen. Starker Alkohol zieht in der Wärme aus der Kleie eine grosse Menge aus, ich erhielt aus der Kleie 7,5 p. C. Extract, während mir das feine Mehl auf dieselbe Weise behandelt, nur 2,9 p. C. gab. Das Kleienextract ist ziemlich stickstoffhaltig, und enthält mehr als den vierten Theil seines Gewichts an Kleber.

Die Bestimmung der fetten Substanz gab mir auf 30 Grm. rohes Mehl, die durch Aether in einem Verdrängungsapparat erschöpft wurden, einen Rückstand von 0,518 oder 1,73 p. C.; ein gleiches Gewicht Kleie hinterliess 1,092 oder 3,64 p. Die Kleie enthält mithin zweimal mehr fette Substanz, als das rohe Mehl.

Zur Vervollständigung der Untersuchung der Kleie bestimmte ich ausser der Holzfaser noch die anderen kohlenwasserstoffhaltigen Stoffe, wie die Stärke, das Dextrin und die Glucose. Aus der Kleie lassen sich vollkommen ausgebildete Stärkekügelchen, Gummi, das keine Schleimsäure liefert, und Zucker auf leichte Weise abscheiden; die genaue Trennung dieser drei Stoffe würde aber die grössten Schwierigkeiten darbieten. Die Stärke ist z. B. mit der Epidermis des Getreides so innig verwachsen, dass dieselbe durch Waschen mit kaltem Wasser nicht entfernt werden kann; selbst siedendes Wasser hinterlässt noch stärkemehlhaltige Stellen, die sich unter dem Mikroskop durch Jod ausfindig machen lassen. Die Bestimmung des Dextrins und des Zuckers bietet ebenfalls Schwierigkeiten dar. Ich bestimmte deshalb diese drei Stoffe gemeinschaftlich und approximativ nach Barreswil's Verfahren. Die Kleie wurde gewogen, mit ver-

dünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, die saure Flüssigkeit mit Kali übersättigt, gemessen, filtrirt und dann allmählich in eine kalihaltige Lösung von weinsaurem Kupferoxyd gegossen. Ich fand auf diese Weisè, dass die Kleie ungefähr 50 p. C. Stärke, Dextrin und Zucker enthält.

Die Bestimmung der Natur des Zuckers war mit neuen Schwierigkeiten verknüpft, da die Kleie nicht mehr als zwei p. C. Zucker und das alkoholische Extract derselben mit Kleber, fetten Substanzen, und einer merklichen Quantität Glycyrrhizin gemengt, enthält. Nachdem ich einige Gramm Zucker gereinigt hatte, fand ich, dass derselbe auf eine kalihaltige Lösung von weinsaurem Kupferoxyd nicht reagirt, dass sogleich aber eine Reduction eintritt, wenn der Zucker vorher einen Augenblick lang mit einer Säure gekocht worden war. Der in der Kleie enthaltene Zucker lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, nach der Einwirkung der Säure aber nach links ab. Diese Zuckerart zeigt daher die optischen und chemischen Eigenschaften des Rohrzuckers, obgleich es mir nicht gelungen ist, denselben krystallinisch zu erhalten.

Die Menge der Salze in der Kleie differirt gewaltig von der des Mehles; zwei Versuche gaben mir folgende Resultate:

- I. Kleie 3,477 Grm. Asche 0,202 oder 5,80 }  
 II. Kleie 4,954 Grm. Asche 0,284 oder 5,63 } p. C.

Stellt man die Resultate der vorstehenden Versuche zusammen, so findet man, dass die Kleie folgendermassen zusammengesetzt ist:

Stärke, Dextrin, Zucker	50,0	} annähernd
Glycyrrhizin	1,0	
Kleber	14,9	
Fette Substanz	3,6	
Holzfaser	9,7	
Salze	5,7	
Wasser	13,9	
	<hr/>	
	98,8.	

Die fehlenden anderthalb Procente müssen inkrustirenden, harzartigen und färbenden Substanzen angehören, eben so wie gewissen aromatischen Stoffen, deren Existenz ich wiederholt wahrgenommen habe. Die fette Substanz hat z. B. den Geruch der Atmosphäre einer im Gange befindlichen Mühle. Wenn man verdünnte Essigsäure, in welcher Kleie digerirt worden war, sättigt, so bemerkt man deutlich einen Honiggeruch; das feine Mehl zeigt kein ähnliches Verhalten. Taddei schrieb diesen Honig-

geruch dem Gliadin zu; derselbe rührt aber wahrscheinlich von einem Stoffe des Klebers oder dessen Zersetzungsproducten her, weil derselbe der Kleie eigenthümlich ist.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, *dass die Kleie eine wesentlich nährnde Substanz ist*; sie sollte daher nicht verworfen, sondern fein gemahlen und unter das Mehl gemengt werden, oder man müsste unsere Mahlapparate dergestalt vervollkommen, dass man mittelst derselben sogleich ein feines und homogenes Mehl erhalte. Indem man die Kleie mit dem Mehle verbäckt, gewinnt die Oekonomie eben so viel als das Wohlbefinden des Consumenten.

## XX.

### Ueber die Einwirkung der Kälte auf den Wein und über das Gefrieren desselben.

Von

*Alfred de Vergnette-Lamotte.*

*(Annal. de chim. et de phys. XXV, 353.)*

Wenn man Wein einer starken Kälte aussetzt, und darauf durch Abgiessen die nicht gefrorenen Theile der Flüssigkeit sorgfältig trennt, so zeigt dieser Wein ganz neue Eigenschaften. Es schien mir nicht uninteressant, diese Veränderung zu erklären.

Die Einwirkung der Kälte auf den Wein ist complexer Art. Unter dem Einflusse einer Temperaturerniedrigung zwischen 0 und 6 Centigraden, findet eine theilweise Fällung der in dem Wein gelösten Substanzen statt, die darin um so weniger löslich sind, je niedriger die Temperatur ist. Unter 6 Grad wird ein Theil des Weines fest und kann von dem andern Theil getrennt werden.

Ehe ich zu den Characteren der so veränderten Weine übergehe, scheint es mir wesentlich, zuerst genau zu bestimmen, unter welchen atmosphärischen Umständen man sie am sichersten erhält.

Heflige und anhaltende Fröste sind in Burgund selten, und nicht häufig wird man die Weine zum Gefrieren bringen können. In unserer Gegend hingegen hat man oft einige kalte Tage, die man zum Gefrieren des Weines anwenden kann.

Die Bedingungen zum Gefrieren des Weines sind günstig, wenn der Himmel hell und wolkenlos, die Erde mit Schnee bedeckt ist, und ein gelinder Wind weht, wenn das Barometer 745 Millimeter und der Thermometer 6 Centigrade unter Null zeigt. Wenn man dann bei einer einbrechenden Nacht bemerkt, dass der Wind lebhafter wird und das Barometer langsam zu steigen beginnt, so kann man den Wein aus dem Keller schaffen; höchst wahrscheinlich fällt das Thermometer in der Nacht bis auf 9°. Die Küfer nehmen als Anzeichen eines hinreichenden Frostes das Anhaften ihrer Hände an das äussere Eisenwerk bei der Berührung an.

Wir wählten zum Aufstellen der Fässer ein freies, nach Norden gelegenes Terrain, auf welchem sich kein Baum befindet; wenn die Lage des Ortes nach der Mittagsseite zu mit einer Mauer versehen ist, so stellt man die zum Aufnehmen der Fässer bestimmten Unterlagen längs dieser Mauer; der Schatten derselben schützt sie während des Tages hinlänglich vor den Sonnenstrahlen. Die Fässer müssen in einer Linie in gewisser Entfernung von einander stehen, damit die Kälte auf alle gleichmässig einwirken kann. Mit einem Viertelfass von 57 Litern Inhalt wird man natürlicherweise einen schnelleren und vollständigeren Effect erreichen, als wie mit einem Fass von 228 Litern Inhalt. So geschah es im Februar 1845 bei demselben Wein unter gleichen Bedingungen, dass der in grossen Fässern befindliche nur einen Abgang von sieben Procenten erlitten hatte, während das Viertelfass mehr als zum fünften Theil gefroren war. Ich muss noch bemerken, dass in mit eisernen Reifen beschlagenen Fässern die Temperaturerniedrigung schneller und stärker, als in mit hölzernen Reifen eingebundenen stattfand.

Operirt man mit jungen Weinen, so ist es anzurathen, obgleich nicht unumgänglich nothwendig, sie vorläufig von der grössten Menge der Hefe zu trennen. Alte Weine kann man sogleich an Ort und Stelle setzen, ohne sie vorher abzuziehen. Da der Wein bei der Temperaturerniedrigung sein Volumen ver-

grössert, so darf der Wein das Gefäss nicht völlig anfüllen, das Spundloch darf ebenfalls nicht fest verschlossen sein.

Wenn man alle diese Vorsichtsmassregeln getroffen hat, so sieht man beim Hineintauchen eines Thermometers in die Flüssigkeit bald, dass dieselbe allmählich die äussere Temperatur annimmt; ehe die Temperatur gleich Null ist, trübt sich der Wein und man erhält einen Niederschlag von mehreren aufgelöst gewesenen Substanzen. Bei 6 Grad unter 0, fängt an den Wänden des Fasses eine geringe aus dünnen Blättchen bestehende Krystallisation an; unter der Einwirkung eines anhaltenden, stärkeren Frostes, kreuzen sich diese Blätter in allen Richtungen und durchziehen endlich die ganze Masse. Dieses Resultat ist erlangt worden, wenn das Thermometer sich während mehrerer Nächte bei 9 Graden oder einer Nacht 15° unter Null erhält, dann ist es nothwendig, die festgewordenen Theile des Weines zu trennen; es darf damit nicht bis zum Abschlagen der Kälte gewartet werden, da, so wie das Thermometer — 6° zeigt, ein Theil der Krystalle wieder in flüssigen Zustand übergegangen sein kann. Um eine vollständige Trennung der flüssigen Theile von den festen zu erlangen, muss man genau darauf sehen, dass beim Ablassen der Flüssigkeit das Fass nicht erschüttert wird; findet eine Erschütterung statt, so könnten einige Eiskrystalle zerbrechen und Theilchen derselben mit der Flüssigkeit fortgerissen werden.

Die Gefässe, welche den eben abgezogenen Wein enthalten, müssen, da es von Wichtigkeit ist, dass sich von dem reichlich in dem Wein suspendirten Eis nichts wieder löse, so viel als möglich, mehrere Tage lang bei 0° erhalten werden, man muss sie deshalb in sehr luftige und kalte Räume stellen. Der Wein wird bald klar und setzt, ohne dass eine Behandlung mit Hausenblase erforderlich wäre, einen schwarzen, dicken, sehr consistenten Niederschlag in reichlicher Menge ab. Vier bis sechs Wochen später kann man den Wein von Neuem abziehen und in den Keller schaffen lassen. Es versteht sich von selbst, dass der Schwefel in diesem Falle nicht angewendet werden darf, da derselbe in dem Fass warme Luft erzeugen würde, welche der beabsichtigten Abscheidung hinderlich wäre.

Um die Eiskrystalle aus dem leeren Fasse zu entfernen, wird der Boden auf der einen Seite aus dem Fasse geschlagen

und mittelst eines Besens das Eis herausgeschafft; darauf kann das Gefäss von Neuem benutzt werden.

Nachdem ich die Details des Verfahrens so genau als möglich beschrieben habe, gehe ich zur Untersuchung der erhaltenen Resultate über.

Wir untersuchen zuerst die Weine, von denen nur ein Theil der in Lösung gehaltenen Substanzen ausgeschieden worden ist. In dem ersten Absatz findet man eine bedeutende Menge von zweifach-weinsaurem Kali, einen Theil des Farbstoffs und auch stickstoffhaltige Substanzen. Der überstehende Wein ist feuriger, aber weniger zum Nachgähren geneigt, sein Geschmack ist reiner und in der Zukunft gibt er entweder in den Flaschen, oder in den Gefässen, in welchen man ihn aufbewahrt, nur einen sehr geringen Absatz.

Junge Weine gaben einen grösseren Absatz als alte, rothe mehr als weisse, und endlich gemeine Weine mehr als solche von einem guten Jahrgange.

Aus den der Einwirkung der Kälte ausgesetzten Weinen erhält man ausser diesem, die salzigen und stickstoffhaltigen Substanzen enthaltenden Niederschläge, einen Theil der Flüssigkeit im gefrorenen Zustande. Der daraus entstehende Wein ist reicher an Alkohol und die Abscheidung der stickstoffhaltigen Substanzen scheint vollständig vor sich gegangen zu sein. Obgleich der Wein noch etwas gefärbt erscheint, ist ein grosser Theil der färbenden Substanzen in den Niederschlag übergegangen, und vorzugsweise der blaue Farbstoff findet sich darin in grösster Menge\*). Der auf diese Weise erhaltene Wein ist von angenehmem Ansehn und von starkem Geschmacke, hinsichtlich seiner Conservation ist zu erwähnen, dass er nicht mehr gähren kann. Auf Flaschen setzt er an die Wände desselben einen sehr geringen, trocknen Niederschlag ab, der sehr fest sitzt. Wenn

---

\*) Die weissen Weine enthalten, der allgemein verbreiteten Ansicht zuwider, einen eigenthümlichen Farbstoff, den sie in der Kälte zum Theil abscheiden. Diese färbende Substanz wird leicht abgeschieden, wenn man die Traubenhäusen mit Alkohol behandelt, sie ist von olivengelber Farbe, wird durch Säuren gebleicht und durch Alkalien braun gefärbt. Daraus erklärt sich, weshalb die weissen Weine, nach dem Frieren, eine weit dunklere Farbe haben, da ein Theil der sauren Salze niedergeschlagen worden ist.

man endlich dem gefrorenen Wein den Vorwurf macht, er habe etwas von seiner Blume verloren, so bemerkt man an ihm einen geringen Traubengeschmack, der nicht unangenehm ist; seine Haltbarkeit scheint zugenommen zu haben.

Ich sagte so eben, dass gefroren Wein an Alkohol reicher sei. Was hierbei sehr merkwürdig ist, liegt in dem Umstande dass der Ueberschuss des Alkoholgehaltes nicht genau dem durch das Gefrieren angenommenen Abgange entspricht. So erhielt ich von rothem 1841er, der 12,27 p. C. Alkohol enthielt, nur einen Alkoholgehalt von 12,61 p. C., obgleich derselbe in der Kälte, bei 70° p. C. Abgang concentrirt worden war. Folgende Tabelle zeigt den Alkoholgehalt einiger dieser Weine vor und nach der Concentration durch Kälte.

Weinsorte.	Alkoholgehalt vor d. Gefrieren.	Alkoholgehalt vor dem Gefrieren.	Abfall vor dem Gefrieren.
1837	11,50	12,12	12 p. C.
1841	12,27	12,61	7 "
1842	12,70	13,10	7 "
1841	12,60	13,17	7,5 "
1842	13,20	14,65	20 "
1844	10,50	10,97	8 "
1846	13,60	—	— "

Hiernach musste ich untersuchen, ob der durch den Frost fest gewordene Theil des Weines nicht Alkohol enthielte. Bei der Destillation ergab sich, dass ich stets die ganze Menge von dem fand, was nicht in dem Wein war.

Durch die Einwirkung der Kälte erzeugt sich also in dem Wein ein neuer Körper, welchen ich später vom chemischen Standpunkte aus betrachten werde, dessen hauptsächlichste Eigenschaften aber darin bestehen, dass er bei 6° unter Null fest wird und die Elemente des Wassers und des Alkohols in vollkommen bestimmten Verhältnissen enthält. Aus diesen, so wie aus vielen anderen Thatsachen könnte man wohl den Schluss ziehen, dass der Alkohol, den man durch Destillation erhält, nur ein Product dieser Operation und keineswegs mit Wasser gemischt, ein constituirender Bestandtheil des Weines sei.

Derjenige welcher seine Weine durch Kälte concentriren will, hat sich zuerst zu fragen, ob dieses Verfahren in pecuniärer Beziehung von Interesse für ihn sein könne. Die Kosten der Handarbeit hierbei sind nicht beträchtlich, sie belaufen sich für ein Stück auf 1 Franc 55 Centimes. In Bezug auf den Abfall

ist zu bemerken, dass derselbe durch die Zunahme an Güte des gefrorenen Weines bezahlt wird, da einem Abfall von 7—10 p. C. immer eine Preiserhöhung von mindestens 15—20 p. C. entspricht.

Ich meines Theils rathe die Anwendung dieses Verfahrens besonders solchen Weinproducenten, deren Weine in den letzten Jahren in Misscredit gekommen sind.

Wenn für Weine, welche 12,50 p. C. Alkohol enthalten, ein einmaliges Aussetzen in die Kälte zu ihrer Verbesserung hinreicht, ohne die Erkältung bis zum Gefrieren fortzusetzen, bedarf es für feine und leichte Weine des Gefrierens, bis er einen Abgang von 10 p. C. gegeben hat.

Für verschnittene Weine, welche man der Kälte aussetzt, findet ein geringeres Gefrieren als in natürlichen Weinen von gleichem Alkoholgehalte statt. Durch diese Operation verliert sich der Geschmack der Mischung, den sie oft lange Zeit beibehalten; sie sind ferner einer Nachgärung weniger ausgesetzt, die man bei diesen Sorten Weinen so häufig findet.

---

## XXI.

### Bemerkungen über das Gefrieren des Weins und eines Gemenges von Alkohol und Wasser.

Von

*Boussingault.*

*(Annales de chimie et de phys. XXV, 363.)*

In der vorstehenden, interessanten Arbeit über die Einwirkung der Kälte auf den Wein, hat Vergnette-Lamotte nachgewiesen, dass der gefrorene Theil bei der Destillation eine Menge Alkohol giebt, welche der, die man in dem flüssig gebliebenen Theile nicht wiederfindet, gleich ist. Dieser Umstand erklärt, warum die Zunahme des Alkoholgehaltes nicht dem Verhältnisse des ausgeschiedenen Eises entspricht.

Wenn der Wein einer anhaltenden und hinlänglich starken Kälte ausgesetzt wird, sateimshon anfänglich an den Wänden



des Gefässes Krystallblätter von seidenartigem Ansehn sich bilden, die sich immer mehr vergrössern und endlich in das Innere der abgekühlten Masse gelangen. Diese Krystalle wären nach der Ansicht von Vergnette-Lamotte eine besondere Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, bei 6° unter Null fest wird und bestimmte Verhältnisse von Wasser und Alkohol enthält. Meinen Beobachtungen zufolge, deren Anführung der Zweck dieser Notiz ist, kann ich die Ansichten dieses geschickten Oenologen nicht theilen, und ich glaube, dass die bei dem Erkalten des Weines stattfindenden Erscheinungen erklärt werden können, ohne dass es nothwendig wäre, die Existenz einer besondern Verbindung anzunehmen.

Ich beginne damit, dass ich bei meiner Untersuchung, bezüglich der Verbesserung des Weins durch die Kälte, Gelegenheit hatte, die grosse Genauigkeit der von Vergnette-Lamotte angegebenen Thatsachen zu erkennen, ich fand das zweifachweinsaure Kali und die stickstoffhaltige Substanz sich in dem Masse ausscheiden, als die Temperatur des Weines abnimmt, ich fand auch, dass die Eisstücken nach dem Schmelzen eine alkoholische Flüssigkeit gaben und nicht, wie man gewöhnlich annimmt, aus fast reinem gefrorenen Wasser bestehen. Um den Fortschritten beim Erkalten des Weins oder in alkoholischen Flüssigkeiten folgen zu können, brachte ich diese Flüssigkeiten in Glasgefässe.

An dem Abend eines Tages im Monat December liess ein kalter Wind grosse Kälte erwarten, ich setzte daher in einen Garten zwei Flaschen Liebfrauenberg der Kälte aus, dieser Wein war vom Jahre 1846 und enthielt 12,5 p. C. absoluten Alkohol. Des Morgens war der Wein vollständig in den Flaschen gefroren und kaum liess sich aus der einen ein Kubikcentimeter einer angenehm schmeckenden Flüssigkeit ausgiessen, die jedoch nicht alkoholreicher als der gefrorene Wein zu sein schien. Die in den Flaschen enthaltene Masse war so fest, dass ein Eisenstab nur schwierig hindurchgestochen werden konnte. Der Thermometerstand 10° unter Null.

Da die Kälte anhielt, setzte ich die nächste Nacht verschiedene Flaschen dem Froste aus, sie enthielten:

A. Weisser Wein vom Jahre 1846, 12,5 absoluten Alkohol enthaltend;

B. Gemenge von Wasser und Alkohol 13 p. C. absoluten Alkohol enthaltend;

C. Gemenge von Wasser und Alkohol, 15 p. C. absoluten Alkohol enthaltend;

D. Gemenge von Wasser und Alkohol, 20 p. C. absoluten Alkohol enthaltend;

E. Gemenge von Wasser und Alkohol, 45 p. C. absoluten Alkohol enthaltend.

Am Morgen zeigte das Thermometer  $6^{\circ}$  unter Null. Der weisse Wein war flüssig geblieben, es war darin nur eine geringe Trübung zu bemerken.

In dem Gemenge von Wasser und Alkohol B, das an dem Alkoholometer  $13^{\circ}$  zeigte, fanden sich einige schöne Eisblätter, welche vollkommen durchsichtig und ausserordentlich dünn waren; diese Blätter schwammen auf der Flüssigkeit.

Die weingeistigen Gemenge C, D, E, welche den Volumen nach 15, 20 und 45 p. C. absorbirten Alkohol enthielten, zeigten keine Spur von Eisbildung.

Als dieselben Flüssigkeiten von Neuem während der Nacht in den Garten gebracht wurden, fand ich, dass der Wein A gefroren war.

Das 13 p. C. Alkohol enthaltende Gemenge von Wasser und Alkohol war eben so wie der Wein gefroren; die geringe Menge Flüssigkeit, die daraus abgegossen werden konnte, schien dem Geschmack nach, nicht mehr Alkohol, als das Gemenge zu enthalten.

Das 15 p. C. enthaltende Gemenge von Alkohol und Wasser zeigte Eisblätter, die ungefähr das Viertel des Gesamtvolumens einnahmen; dieses Eis wurde mittelst eines Filters getrennt; es fand sich, dass der nicht gefrorene Theil  $17^{\circ}$  am Alkoholometer zeigte; die Temperatur der Flüssigkeit war bis auf  $12^{\circ}$  C. gestiegen.

Die Gemenge D und E zu 20 und 45 p. C. blieben flüssig.

Den Morgen, an welchem diese Facta aufgezeichnet wurden, zeigte das Thermometer  $7^{\circ}$  unter Null; den Abend vorher, im Augenblick, in dem die Flüssigkeiten in den Garten gebracht wurden, war die Temperatur der Luft  $6,3^{\circ}$  unter Null.

Da Thauwetter eingetreten war, konnte ich die Versuche nicht weiter fortsetzen; so wenig zahlreich, wie sie auch sind,

zeigen sie doch zur Gnüge, dass ein Gemisch von Wasser und Alkohol, welches 13—15 p. C. absoluten Alkohol enthält, eben so wie Wein bei 6—7° unter Null, Eis bilden kann. Es ist deshalb höchst wahrscheinlich, dass in der Kälte sich der Wein nicht anders als die alkoholhaltigen Gemenge verhält, mit welchen ich operirte.

## XXII.

### Ueber die Zusammensetzung des Styracins.

In den *Annalen der Chemie und Pharmacie* Bd. LXX, S. 1 theilt Herr Fr. Toel eine Untersuchung über das Styracin mit, dessen Zusammensetzung er durch die Formel  $C_{30}H_{14}O_3$  ausgedrückt fand. Diese giebt procentisch;

$C_{30}$	2250	82,57
$H_{14}$	175	6,42
$O_3$	300	11,01
	2725	100,00.

Vor zehn Jahren habe ich die Zusammensetzung des Styracins, welches Herr E. Simon dargestellt hatte, analysirt, und war zu der Zusammensetzung  $C_{24}H_{11}O_2$  gelangt, welche den einfachsten Ausdruck der von mir gefundenen Zusammensetzung darstellte; ausserdem liess sich durch diese Formel die Bildung der Zimmtsäure aus dem Styracin ungezwungen ableiten. Diese Formel giebt indessen ( $C=76,43$ ) 84,47 $\frac{0}{100}$  Kohlenstoff, so dass scheinbar eine sehr grosse Differenz zwischen meinen Analysen und denen des H. Toel besteht.

Bei der Vergleichung der früher und jetzt gefundenen Zusammensetzung für organische Körper ist es jedoch nöthig, die unmittelbar erhaltenen Werthe zusammenzustellen, die den daraus abgeleiteten Zahlen verschiedener Berechnungen zu Grunde gelegt sind.

Von den zahlreichen, wohl mit einander übereinstimmenden Analysen, die ich mit dem Styracin angestellt habe, theile ich nur die mit, welche die grösste Kohlensäure-Menge geliefert.

0,5795 Grm. gaben 1,766  $\bar{C}$  und 0,329 Grm.  $\bar{H} =$   
83,11 $\frac{0}{100}$  C und 6,38 $\frac{0}{100}$  H.

Nach der früher angenommenen Zusammensetzung der Kohlensäure würde sich berechnen 84,26% C und 6,34% H. Hierbei ist noch eine kleine Correction anzubringen, welche man früher bei den Analysen, die mit gasförmigem Sauerstoff ausgeführt worden waren, Anfangs nicht beachtet; nämlich, das Gewicht des in dem Kaliapparate enthaltenen Sauerstoffs, welcher die spec. leichtere Luft verdrängt hatte. Diese Differenz steigert sich bei einem Liebig'schen Kugelapparat und einer Uförmigen Kaliröhre bis auf 8 ja 10 Milligramm. Zieht man diese 8 Milligramm von den gefundenen 1,766 Grm. Kohlensäure ab, so ergeben sich 82,71% C.

Die Verschiedenheit der Analysen des H. Toel und der meinigen ist also nur eine scheinbare. R. F. M.

## XXIII.

### Ueber die Darstellung der wasserfreien Salpetersäure.

Von

**H. Deville.**

(*Compt. rend. XXVIII, 257.*)

Die Ermittlung eines genauen Verfahrens für die Analyse der flüchtigen Chlormetalle, und die Bestimmung des Aequivalentes der darin enthaltenen Metalle, führte mich darauf, die Einwirkung des Chlors auf wasserfreie Silbersalze organischer und unorganischer Säuren zu untersuchen. Indem ich salpetersaures Silberoxyd durch ganz trocknes Chlor zersetzte, gelang es mir, die wasserfreie Salpetersäure zu isoliren. Diese schöne Substanz bildet farblose Krystalle von starkem Glanze, und vollkommener Durchsichtigkeit, die ein bedeutendes Volumen erreichen können. Wenn sie sich in einem stark abgekühlten Gasstrome absetzen, können ihre Seitenflächen fast einen Centimeter lang werden. Die Atmosphäre, in welcher die wasserfreie Salpetersäure in Gasgestalt, und in Mengung mit Kohlensäure sich befindet, kann vollkommen farblos sein. Aber im Augenblicke, wo man mit dem Löthrobre die Spitze der Glasröhre, in der die Säure enthalten ist, schliesst,

entwickelt sich etwas Untersalpetersäure, welche dem Gase eine leichte Röthung verleiht.

Die wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen, welche von einem geraden, rhombischen Prisma abgeleitet werden können. Sie schmilzt bei  $29,5^{\circ}$  und kocht ungefähr bei  $45^{\circ}$ . Bei  $+10^{\circ}$  ist ihre Tension sehr beträchtlich.

Die Analyse dieses Stoffes bietet einige Schwierigkeiten dar, indem die starke Tension, im Augenblick, wo man das Glaskügelchen, welches die Substanz einschliesst, zerbricht, eine starke Gasentwicklung herbeiführt. Sehr bald absorbirt das Kupfer den Dampf mit so grosser Heftigkeit, dass leicht eine grüne Glasröhre, in der man den Versuch ausführt, zusammengedrückt werden kann. Durch grosse Vorsicht gelang es mir indessen, die Zusammensetzung der Säure unzweifelhaft zu bestimmen. Ebenso konnte ich die Sättigungscapacität der Substanz feststellen; beides führt auf die Formel  $\text{NO}_5$ .

In Berührung mit Wasser erhitzt sich die wasserfreie Säure sehr stark; löst sich darin auf ohne Gasentwicklung und Färbung; die Lösung giebt mit Baryt salpetersauren Baryt, leicht erkennbar durch seine Form.

Die Zersetzung der Säure durch Wärme scheint sehr nahe ihrem Siedepunct zu beginnen, so dass es grosse Schwierigkeiten hat, die Dichtigkeit ihres Dampfes zu bestimmen. Das Verfahren, durch welches ich die wasserfreie Säure erhielt, ist ein sehr einfaches, indessen erfordert die Leichtigkeit, mit welcher die Säure die Caoutchoukröhre zerstört, dass alle Theile des Apparates an einander gelöthet sind. Ich wende eine U förmige Röhre an, welche 500 Grm. salpetersaures Silberoxyd fassen kann; dieses wird in der Röhre selbst, in einem trocknen Kohlensäure-Strom vollkommen getrocknet bei  $180^{\circ}$ . An diese Röhre ist eine zweite sehr weite U förmige Röhre angelöthet, welche unten in eine Kugel erweitert ist. In dieser Kugel sammelt sich während der Operation immer eine ganz ausserordentlich flüchtige Flüssigkeit (salpetrige Säure?) an. Die Röhre mit salpetersaurem Silberoxyd wird in ein Gefäss mit Wasser getaucht, welches mit einer Schicht von Oel bedeckt ist; das Wasser wird durch eine Lampe, mit constantem Spiritusniveau erwärmt. Das Chlor wird aus einem Glasgasometer hinzugeleitet; seine Austreibung aus derselben geschieht durch concentrirte Schwefel-

säure. Zuerst geht es durch eine Röhre mit Chlorcalcium, sodann durch eine mit schwefelsaurem Bimsstein. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint keine Reaction einzutreten. Man muss die Temperatur auf  $95^{\circ}$  steigern, dann aber schnell auf  $58-60^{\circ}$  sinken lassen, welche Wärme dann auch nicht mehr überschritten werden darf. Im Anfange entwickelt sich Untersalpetersäure, leicht erkennbar durch ihre Farbe und leichte Condensirbarkeit; hat die Wärme sodann jenen niedrigeren, angegebenen Grad erreicht, so beginnt die Bildung der Krystalle, welche bald einen bis auf  $-20^{\circ}$  abgekühlten Recipienten verstopfen; sie setzen sich immer an den Theil der Röhre an, welcher nicht in die Kältemischung taucht; und die Temperatur des Eises reicht vollkommen hin, um sie zu condensiren.

Die Gase im Apparat sind gefärbt, und die kleine Kugel an dem Ende der Röhre enthält eine geringe Menge einer Flüssigkeit, welche man erst verjagen muss, ehe man die Salpetersäure hindurchtreibt. Diess geschieht sehr leicht, indem man den Chlorstrom durch einen Kohlensäure-Strom ersetzt. Man hört dann auf, die Condensationsröhre abzukühlen, und taucht in das Kältegemisch die Kugel, welche die Säure aufnehmen soll; diese ist an dem Entwicklungs-Apparat durch eine mit Asbest ausgefütterte Caoutchoukröhre gebracht. Das Chlor muss sehr langsam hinzuströmen, 3—4 Liter in 24 Stunden; indessen wird nicht alles Gas von dem salpetersauren Silberoxyd absorbiert. Es entwickelt sich zugleich Sauerstoff. Ist der Apparat in angegebener Weise vorgerichtet, so geht der Versuch Tag und Nacht ohne Aufsicht fort. Man braucht nur für hinreichende Schwefelsäure zu sorgen, für Alkohol für die Lampe, und Kältemischung.

---

H. Dumas theilt mit, dass er die Glasröhre, in welcher H. Deville die Krystalle der wasserfreien Salpetersäure eingeschmolzen hatte, aufbewahrt habe; die Krystalle seien zerflossen, und um sie von Neuem erstarren zu lassen, tauchte er die Röhre in ein Kältegemisch. Wahrscheinlich wurde dabei die Röhre einer ziemlich heftigen Erschütterung ausgesetzt, denn sie zersprang in demselben Augenblick mit einer grossen Heftigkeit. H. Dumas glaubt, die Säure habe sich zerlegt, in Untersalpe-

tersäure und Sauerstoff, und der letztere habe durch seine Compression die Zerschmetterung veranlasst. *Ibid.* 323.

## XXIV.

### Ueber den Siedepunct der flüssigen Kohlensäure und des flüssigen Stickstoffoxyduls.

Von

**Regnault.**

(*Ibid.* p. 330.)

Ich habe zweimal die Temperatur bestimmt, welche ein Luftthermometer zeigt, wenn sein Gefäss mit fester Kohlensäure umgeben ist, welche an freier Luft verdampft. Der erste Versuch, in Herrn Dumas's Laboratorium angestellt, gab — 77,92° bei 767,3<sup>mm</sup> Barometerstand. Später machte ich einige andere Versuche mit flüssiger Kohlensäure; das Thermometer war so eingerichtet, dass man in dasselbe Luft oder andere Gase unter verschiedenem Drucke einschliessen konnte; es war ganz ähnlich dem Thermometer, welches ich in meiner Abhandlung über die Messung der Temperaturen beschrieben habe (*Mémoires de l'Académie des Sciences T. XXI*), jedoch war es viel kleiner.

Die einzelnen, gefundenen Werthe, mit der Bezeichnung, die in der gedachten Abhandlung erklärt ist, waren folgende:

Im schmelzenden Eise.

		I.
$H_0$	=	775,13
$\left(\frac{v}{V}\right)_0$	=	0,01549
$h_0$	= +	375,34
$(H_0 + h_0)$	=	1150,47.

In fester Kohlensäure. Im Brei v. Kohlensäure und Aether.

		I.	II.	III.
$H_0$	=	774,80	774,62	774,46
$\left(\frac{v}{V}\right)_0$	=	0,01614	0,01663	0,01546
$h_0$	= +	52,71	+ 51,52	+ 51,34
$(H_0 + h_0)$	=	827,5	826,14	825,80
$T$	= -	77,75°	- 78,13°	- 78,26°.

Hierbei wurde die Ausdehnung der atmosphärischen Luft zwischen 0 und  $-80^{\circ}$  gleich der zwischen  $0^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  genommen, nämlich 0,003665 (für jeden Grad).

In dem ersten Versuche wurde die Beobachtung angestellt, als das Thermometergefäss eine Viertelstunde lang vollkommen von der festen Kohlensäure umgeben gewesen war; man wollte erfahren, bis zu welchem Punkte die Temperatur stationär bliebe. Auf diese Weise musste jedoch die Temperatur ein wenig zu hoch ausfallen. Diess beruht darauf, dass sich sehr bald rings um das Gefäss des Thermometers eine dünne Gasschicht bildet, welche die Berührung der Wände mit der festen Kohlensäure hinderte, und nun wird das Quecksilber durch den Stiel des Thermometers durch Leitung erwärmt. Im zweiten Versuch wurde die Kohlensäure von Neuem aufgehäuft, eine neue Quantität hinzugefügt, und dann die Minimumtemperatur beobachtet. Diese muss als die richtige Zahl betrachtet werden, sie ist ein wenig höher als die, welche Pouillet vor mehreren Jahren beobachtet hat, nämlich  $-79^{\circ}$ .

Der dritte Versuch endlich wurde gemacht mit einem Brei von Aether und fester Kohlensäure; er giebt ganz nahe dieselben Zahlen, wie der zweite Versuch. Das stärkere Abkühlungsvermögen dieses Gemisches beruht nicht auf einer niedrigen Temperatur, sondern nur in der bessern Wärmeleitung.

#### *Bestimmung des Siedepunctes des Stickstoffoxyduls.*

Ich machte drei Bestimmungen über diesen Siedepunct, indem ich jedesmal 30 C. C. der Flüssigkeit in einer Röhre anwendete. Ich hatte mir vorgenommen, nicht allein den Siedepunct des Stickstoffoxyduls zu bestimmen, sondern auch bei dieser niedrigen Temperatur die Ausdehnbarkeit der atmosphärischen Luft unter verschiedenem Druck, und die des Wasserstoffgases zu untersuchen. Die Versuche konnten mit einer grossen Genauigkeit angestellt werden, da der Siedepunct des Stickstoffoxyduls *absolut constant* ist; und man konnte, für jede einzelne Bestimmung die Niveau-Differenzen der Quecksilbersäulen mehrmals messen. Das Stickstoffoxydul wird, da es bei der freien Verdunstung an der Luft eine ganz constante Temperatur zeigt, den Physikern grosse Dienste leisten; es giebt ihnen für thermometrische Scalen einen neuen, sehr tiefen, fixen



Punct. Dieser Punct schwankt indessen nach dem barometrischen Druck; es wird sehr wichtig sein, diese Schwankungen genau zu bestimmen; ich hoffe, diese Bestimmung bald ausführen zu können.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Das Luftthermometer ist mit Luft, ungefähr unter dem Atmosphärendrucke, gefüllt.

Im schmelzenden Eise.

$$\begin{aligned} H_o &= 759,05 \\ h_o &= + 83,61 \\ (H_o + h_o) &= 842,66 \\ \left(\frac{v}{V}\right)_o &= 0,01592. \end{aligned}$$

Im flüssigen Stickstoffoxydul.

$$\begin{aligned} H_o &= 758,29 \\ h_o &= + 182,98 \\ (H_o + h_o) &= 575,31 \\ \left(\frac{v}{V}\right)_o &= 0,01635. \end{aligned}$$

Nimmt man  $\alpha = 0,003665$ , so ist  $T = - 87,904^\circ$ .

Das Luftthermometer ist mit Luft unter starker Pressung gefüllt.

	Im schmelzenden Eise.	In Stickstoffoxydul.
$H_o$	= 757,38	758,01
$h_o$	= + 1256,68	614,06
$(H_o + h_o)$	= 2014,06	1372,07
$\left(\frac{v}{V}\right)_o$	= 0,01525	0,01638.

Wenn man  $\alpha = 0,003665$  annimmt, so erhält man eine Temperatur von  $- 88,15^\circ$ . Da aber der Ausdehnungscoefficient der zusammengesetzten Luft viel beträchtlicher ist, als der unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck stehenden, so muss man die umgekehrte Rechnung machen, und  $T = - 87,904^\circ$  nehmen, und darnach  $\alpha'$  berechnen. Diess ist dann

$$\alpha' = 0,0036754.$$

Das Thermometer wurde mit Wasserstoffgas gefüllt:

Im schmelzenden Eise.	Im Stickstoffoxydul.
$H_o$	= 755,84
$h_o$	= + 132,04
$(H_o + h_o)$	= 887,38
$\left(\frac{v}{V}\right)_o$	= 0,01538
	= 756,20
	= - 148,44
	= 607,76
	= 0,01496

Wenn man  $\alpha'' = 0,003665$  setzt, so würde  $T = - 87,47^\circ$  sein; aber der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffgases ist ohne

Zweifel in niederer Temperatur geringer, als der der atmosphärischen Luft. Man muss also auch hier  $T = -87,904^\circ$  setzen, woraus dann  $\alpha'' = 0,0036467$  folgt.

Die Ausdehnungskoeffizienten des Wasserstoffgases und der Luft unter den verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit zeigen Verhältnisse, welche man nach meinen Versuchen über diese Gase zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  bereits voraussehen konnte.

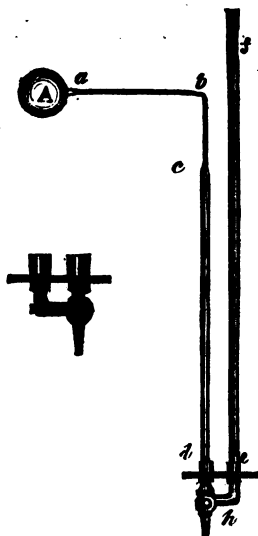
## XXV.

### Ueber das Messen der Temperatur.

In der umfangreichen Vor-Arbeit über die Dampfmaschinen hat Herr Regnault eine ausführliche Untersuchung über das Messen der Temperatur geliefert (*Mémoires de l'Académie royale des sciences de l'Institut de France. XXI, 162—269*). Die Arbeit zerfällt in drei Abtheilungen: 1) in die, über das Gasthermometer, 2) in die über das Quecksilberthermometer, und 3) in die über die Messung mit Hülfe des thermo-electrischen Stromes. Der Inhalt dieser trefflichen Abhandlung ist zu sehr Gegenstand der Physik, als dass wir hier genauer darauf eingehen könnten; es soll daher nur eine kurze Beschreibung des Verfahrens gegeben werden, welches bei der Messung mit dem Gasthermometer angewendet worden ist, um die Angaben in der vorhergehenden Abhandlung dadurch verständlich zu machen.

Das Thermometer besteht aus einer Kugel *A* welche man der Temperatur aussetzt, die man messen will. Durch die Capillarröhre *abc* ist sie mit der calibrirten Röhre *cd* verbunden. Diese vertritt gewissermassen den Stiel des Thermometers; sie nimmt das Gas auf, welches durch die Erhöhung der Temperatur aus der Kugel *A* ausgetrieben ist, sie wird auf einer Temperatur erhalten, die sehr nahe dieselbe ist, wie die der umgebenden Luft.

In einem gewissen Augenblick des Versuches ist das in dem Apparat eingeschlossene Gas aus zwei Theilen zusammengesetzt. Der erste, welcher sich im Reservoir *A* befindet, besitzt die gesuchte Temperatur  $x$ ; der zweite, in der Röhre *cd* hat die Temperatur der Umgebung  $t$ . Beide stehen unter demselben Druck, den man dem atmosphärischen nach Belieben nähern kann.



Es sei  $V$  das Volumen der Kugel  $A$  bei der Temperatur  $0^\circ$ ;  $k$  der kubische Ausdehnungscoefficient des Gefäßes zwischen  $0^\circ$  und  $x^\circ$ ;  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient des Gases, der für alle Temperaturen constant genommen wird.

Das Gasreservoir  $A$  sei in schmelzendes Eis getaucht, und nehmen wir an, dass die Luft des Thermometers ein Volumen  $v$  in der getheilten Röhre  $c d$  einnehme, und die Elasticität  $= H$  sei; ferner dass  $\delta$  die Dichtigkeit des Gases bei  $0^\circ$  und  $760^{\text{mm}}$  sei, so ist das Gewicht des Gases ausgedrückt durch

$$\left(v + \frac{v}{1 + \alpha t}\right) \delta \frac{H}{760}$$

Wird nun das Gasreservoir der Temperatur  $x^\circ$  ausgesetzt, so wird die Luft das Volumen  $v'$  in der Röhre  $c d$  einnehmen; und das Gewicht des Gases ist dann ausgedrückt durch

$$\left(v \frac{1 + kx}{1 + \alpha k} + v' \frac{1}{1 + \alpha t}\right) \delta \frac{H'}{760}$$

wobei  $H'$  sehr wenig verschieden ist von  $H$ . Man hat dann natürlich

$$\left(v + \frac{v}{1 + \alpha t}\right) \frac{H}{H'} = v \frac{1 + kx}{1 + \alpha x} + \frac{v'}{1 + \alpha t} \quad (1).$$

Diese Gleichung gestattet  $x$  zu berechnen.

Diese Methode der Bestimmung ist von Pouillet benutzt worden bei seinem Luftpyrometer. (*Traité de Physique T. I, p. 266*). Regnault wendete den Apparat an, um die Ausdehnung der Gase zu bestimmen. (*Journ. XXVI, 1. und 286*).

## XXVI.

# Analytische Untersuchungen über den Natrongehalt in Holzaschen je nach ihrem geognostischen Standpunct und ihrer Vegetationsstufe.

Von

Dr. *Carl Bischof*.

Sehr verschieden sind die gefundenen Natromengen bei den einzelnen, in Liebig's Agrikulturchemie zusammengestellten Holzartenanalysen. Auffallend ist es, dass während bei der Analyse einer zur Pottaschenbereitung gebrauchten Holzart die Natronmenge im Verhältniss zum Kali zwischen 5,5 bis 68,5 p. C. \*) schwankt, die Analysen der Pottasche, wie die der russischen nach Wittstock\*\*) nur zuweilen Spuren, nach Thaulow durchaus kein Natron ergeben. In der Pottasche aus Kasan findet sich nach Hermann\*\*\*) 4,14 p. C. Natron, in der illyrischen, nach Bley\*\*\*\*), durchaus kein Natron.

Diese Resultate, welche um so auffallender erscheinen, da, wie Berthier†) und Hertwig††) behaupten, durch Wasser sämmtliche alkalische Salze aus der Holzasche ausgezogen werden, was bis jetzt von keinem neuern Analytiker widerlegt worden †††), veranlassten mich zu folgenden Versuchen.

---

\*) Siehe in den später folgenden Tabellen die Analysen von *Pinus* *lybia*.

\*\*) Pogg. Ann. B. 61, S. 394.

\*\*\*) Dieses Journ. B. 23, S. 442.

\*\*\*\*) Pharm. Cbl. Jahrg. 1845. S. 383.

†) Ann. d. Chem. u. Phys. B. 32, S. 240.

††) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 46, S. 98 u. 99.

†††) Nach den sehr umfassenden, neuesten Analysen fand Wolff in dem unlöslichen Theile der Asche von Holz und den verschiedensten Theilen der Rosskastanie keine alkalischen Salze.

Da eine Probe einer mit Wasser hinreichend ausgekochten und ausgelaugten Holzasche zwar alkalische Salze, aber in so geringer Menge gab, dass ich sie vernachlässigen zu können glaubte, so suchte ich, indem ich mich auf den Wasserauszug beschränkte, zunächst den Grund jener grossen Verschiedenheiten und auffallenden Erscheinung \*) in der *Natur des Standortes* \*\*).

Es wurde daher Eichen- (*Quercus robur*) und Buchenholz (*Fagus sylvatica*) von den verschiedenen Bergspitzen \*\*\*) des *Siebengebirges* und *Vorgebirges* bei *Bonn* genommen, wovon die krystallinischen Gesteine des ersteren theils im *Labrador* (Basalt, Dolerit \*\*\*\*) theils im *Albit* (Trachyt) vorherrschend Natronsalze enthalten. Im glasigen Feldspath des Trachyts des *Drachenfels* herrscht dagegen das Kali gegen das Natron vor. Unter den basaltischen Gesteinen hoffte ich, in denen des *Rückersberges* bei *Obercassel*, nach *Bergmann's* Analysen, ein kalifreies Gestein zu finden, was sich jedoch nach den verschiedenen Gesteinsproben, die ich wegen der besonderen Wichtigkeit mit aller Sorgfalt untersuchte, keineswegs als allgemein herausstellte. Dem Basalte gegenüber erschien der Thonschiefer als ein natronfreies Gestein, da derselbe von *Benndorf* bei *Coblenz*, nach *Frick's* Analyse, nur Kali enthielt. Ausserdem habe ich Holz von dem naheliegenden *Venusberg*, welcher mit Braunkohlengerölle überdeckt, einen aus den verschiedensten Bruchstücken krystallinischer und sedimentärer Gesteine bestehenden Boden repräsentirt, der Untersuchung unterworfen.

Ueberdiess wurde das Holz †) von verschiedenem Alter und

\*) Als solche bezeichnet es schon mein Vater. *Bischoff's Geologie I*, p. 861. Anmerk.

\*\*\*) Diese Untersuchungen waren der Gegenstand meiner Dissertation „*de alcalibus in plantis*“ Bonn 1848. Seitdem habe ich aber noch viele Analysen angestellt, welche in diesem Aufsätze mit jenen zu einem Ganzen verarbeitet wurden und meine frühere Arbeit wesentlich vervollständigen.

\*\*\*\*) Es wurde das Holz an solchen Stellen genommen, wo weder aufsteigende noch herabsickernde Wasser dem Berggesteine fremde Stoffe zuzuführen schienen.

\*\*\*\*\*) Die ausführliche Angabe der Analysen der erwähnten Gesteine findet sich in der angeführten Dissertation S. 2 und 3.

†) Es wurde stets Holz von guter und normaler Beschaffenheit genommen.

in allen Jahreszeiten abgehauen. Gewöhnlich wurden jedoch jüngere Stämme von 2—4" Dicke mit der Rinde eingeäschert, und nur in einzelnen Fällen analysirte ich Holz und Rinde für sich.

Liessen nun diese verschiedenen Verhältnisse, von denen man zunächst merkliche Unterschiede im Natrongehalte des Holzes erwarten konnte, solche nicht erkennen, so musste man die wirklich gefundenen Unterschiede in andern mehr zufälligen Verhältnissen suchen. So lag es nahe, zu vermuthen\*), dass, je nachdem die Einäscherung in offenen Gefässen und daher heftiger, oder bei beschränktem Luftzutritte und bei gelinder Hitze statt hatte, grössere Verschiedenheiten im Natrongehalte vermindert und kleinere ganz aufgehoben werden möchten.

Daher wurde, nachdem die Einäscherung in offenen Gefässen keinen merklichen Unterschied ergeben hatte, dieselbe in einem eigens construirten Verbrennungsapparate vorgenommen, wobei jeder Verlust vermieden werden konnte\*\*). Dies war um so mehr nöthig, da beim offenen Verbrennen des in Form von Hobelspänen angewendeten Holzes theils ein mechanisches Fortreissen stattfinden, theils eine mögliche Zersetzung der Bestandtheile der Asche, oder die leichtere Verflüchtigung des Chlornatriums als des Chlorkaliums eine Aenderung in dem relativen Verhältnisse beider Alkalien oder gar ein gänzlich Ver-schwinden des ersteren veranlassen konnte.

Der Verbrennungsapparat war in grösserem Massstabe dem Liebig'schen Trockenapparat ähnlich konstruirt.

Es diente dabei ein 5 Ohm haltendes Fass als Expirator Statt der erweiterten Glasröhre, worin in jenem die Substanzen getrocknet werden, wurde eine starke eiserne Büchse angewandt, worin das Holz in Form von Hobelspänen verbrannt wurde. Durch eine dreihalsige, zwei Zoll hoch mit Wasser gefüllte Flasche,

---

\*) Siehe darüber Erdmann: d., J. 39, 276; H. Rose: über die Untersuchung der Asche organischer Körper. Pogg. Ann. 70, 449; und Heintz: über die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile thierischer Substanzen. Pogg. Ann. 72, 111.

\*\*\*) Die von H. Rose (Pogg. 70, 452.) angegebene, vorsichtige Methode überging ich wegen ihrer grösseren Langwierigkeit, und weil dennoch bei der schliesslichen Einäscherung der Kohle eine Verflüchtigung möglich ist.

wurde der bei der Verkohlung entstandene Rauch und die zur Einäscherung nöthige Luft geleitet. Die Verbrennung und Einäscherung geschah bei mässiger Rothglühhitze. Jene dauerte bei Anwendung von ungefähr einem Pfund lufttrocknen Holzes, wobei das Fass *einmal* ausfloss, und die Büchse anfangs verschlossen gehalten, später ein kleines Zugloch geöffnet wurde, eine Stunde lang; letztere beim zweiten Ausfliessen des Fasses, wobei der Deckel der ansteigend gelegten Büchse geöffnet wurde, ein bis zwei Stunden. Das nach der Einäscherung dunkelroth gefärbte und mit Aschenstäubchen und mit schwarzen Pechtropfen erfüllte Wasser gab nach dem Abdampfen einen Pechkuchen, dessen Asche\*) (gleichfalls in dem Apparat dargestellt) ungefähr 10 bis 20 Gran betrug. Diese mit Wasser ausgekocht, reagierte die erhaltene Lauge weder auf rothes noch auf blaues Lackmuspapier; Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd gaben aber Trübungen, die durch überschüssige Säure nicht verschwanden, oxalsaures Ammoniak trübte gleichfalls die Lauge, und bei Prüfung der höchst geringen Menge Alkalien mit Platinlösung zeigte sich kein Kali, wohl aber beim Zusatze von Alkohol die Gegenwart von Natron durch die gelbe Färbung der Flamme. Für eine weitere Behandlung des unlöslichen Theils der Asche war deren Menge zu gering.

Der Versuch, die Alkalien durch lang anhaltendes Kochen des Holzes mit Schwefelsäure auszuziehen, führte nicht zum Ziele; denn die vollständig ausgelaugte Holzmasse lieferte nach dem Einäschern noch alkalische Salze.

Da die im obigen Verbrennungsapparate dargestellten Aschen weder unter sich, noch von den frühern verschiedene Natronmengen ergeben hatten: so wurden, der grösseren Einfachheit und Schnelligkeit wegen, die weitem Verbrennungen und Einäscherungen in einem Kohlenbecken mit aufgesetztem, gut schliessenden, eisernen Rohre gemacht, in dessen oben knieförmig gebogenen Fortsatze sich eine Klappe aus einem sehr dichten Drahtnetz

---

\*) Die Menge der Asche liess sich nicht genau bestimmen, da ihr stets losgesprungene Eisenstücke von der schmiedeisernen Büchse beigemischt waren. Durch Anwendung einer Büchse von Gusseisen würde dies zu vermeiden sein.

befand. Die Verbrennung ging in diesem Kohlenbecken *langsam*, ohne dass sich das Rohr bis zum Rothglühen erhitzte, von Statten, und in einer halben Stunde Zeit wurde von einem Pfund Hobelspänen eine mit wenig Kohlentheilchen gemengte Asche erhalten. Diese Asche wurde nach kurzem Glühen in einem Platiniegel beinahe völlig weiss. Das mechanische Fortreissen konnte bei diesem Verfahren nur höchst gering sein, und eine Verflüchtigung löslicher Salze fand, so weit es die Prüfung des mit Wasser ausgespülten Rohres ergab, nicht statt. Auch die durch *diese* Einäscherung erhaltenen Natronmengen wären eben so unmerklich, wie bei den früheren Versuchen.

Es war daher im analytischen Verfahren selbst die Abweichung der Resultate meiner Versuche von denen früherer Chemiker und dieser unter sich zu suchen. Und in der That, je nachdem dieses ist, ergeben sich nicht allein grosse Schwankungen in den gefundenen Natronmengen, sondern man glaubt sogar noch Natron zu finden, wo die sorgfältigste Untersuchung es nicht mehr mit Sicherheit entdecken kann. Bei meinen so häufigen Wiederholungen änderte ich mehrmals das Verfahren ab, wobei ich mit Vorsichtsmassregeln vertraut wurde, die, wenn sie unbeachtet bleiben, leicht eine grössere Menge Natron finden lassen.

Nach der ersten Methode wurden nach dem Auskochen der Asche und nach dem Abfiltriren der Lauge die alkalischen Salze durch Zusatz von neutralem Chlorbaryum in Chlorüre umgewandelt. Das Chlorbaryum musste völlig neutral sein, damit sich nicht bei der Fällung des überschüssigen Chlorbaryums durch mit Ammoniak versetztes kohlen-saures Ammoniak die Menge des Salmiaks unnöthiger Weise vermehrte. Obgleich nur etwa eine Spur Magnesia in dem Filtrat zurückbleiben konnte; so erhielt ich doch nach dem Abdampfen desselben alkalische Chlorüre, welche mit kohlen-saurem Ammoniak geprüft einen Niederschlag gaben, der nichts anderes als kohlen-saurer Baryt war. Dieser Niederschlag rührte davon her, dass der kohlen-saure Baryt in einer Salmiaklösung etwas löslich ist, und dieses Salz in der Hitze, und zwar, wie ich fand, schon in der Siedehitze des Wassers sich mit Salmiak zersetzt, wodurch wieder Chlorbaryum



und kohlen-saures Ammoniak gebildet wird\*). Diese Beobachtung ist indess schon von andern Chemikern\*\*) gemacht worden. Erdmann weist auf diese Löslichkeit und Zersetzung als auf eine Ursache der zu hohen Natronbestimmung hin\*\*\*).

Daher habe ich *stets* nach der Verflüchtigung des Salmiaks\*\*\*\*) die alkalischen Chlorüre sorgfältig geprüft, und, wenn sich ein Erdsalz beigemischt fand †), sie von Neuem mit neutralem kohlen-saurem Ammoniak behandelt. Die alsdann nach Verflüchtigung der geringen Menge Salmiak zurückgebliebenen alkalischen Chlorüre erwiesen sich gewöhnlich frei von jedem Erdsalze. Bei dieser zweiten Prüfung wurde Schwefelsäure statt kohlen-saurem Ammoniak angewendet. Auf Magnesia wurde mit phosphorsäurem Ammoniak geprüft, welches aber nie merklich reagirte; schwefelsaure Magnesia schien zuweilen Spuren von Phosphorsäure anzuzeigen. Hatte ich mich auf diese Weise von der Reinheit der alkalischen Chlorüre überzeugt, so wurden dieselben nach Heine's ††) Vorschrift, unter Berücksichtigung der ange-

---

\*) Durch wiederholte directe Versuche habe ich mich von dieser Bildung des Chlorbaryums überzeugt. Versuche, ob sich vielleicht die alkalischen Chlorüre ähnlich dem Salmiak verhielten, gaben aber ein negatives Resultat (siehe die oben angeführte Dissertation).

\*\*) Vergl. Sprengel Bodenkunde S. 443. Abich: Pogg. Annal. Bd. 50, S. 131.

\*\*\*) Es mischt sich dadurch den alkalischen Chlorüren etwas Chlorbaryum bei, welches, da dieses mit Platinchlorid ein fast eben so leicht lösliches Doppelsalz, als mit Chlornatrium giebt, bei der Bestimmung des Kaliumplatinchlorid für ein Natronsalz genommen wird.

\*\*\*\*) Wendet man ein, dass durch Verflüchtigung des Salmiaks ein Verlust zum Nachtheile des Natron eintreten könne, so ist zu bemerken, dass vergleichende Versuche mit ähnlichen Mengen alkalischer Chlorüre, denen ähnliche Mengen Salmiak zugesetzt wurden, angestellt, keinen oder doch einen unmerklichen Verlust gaben. Dass übrigens bei längerem, anhaltendem Glühen Verluste entstehen können, darüber vergleiche man Fresenius quant. Analyse 1846, S. 459.

†) Diese zeigte sich aber gewöhnlich bedeutender, als es sich nach (Fresenius quant. Analyse 1846, S. 459) und nach von mir angestellten directen Versuchen, mit Chlorbaryum gefällt, durch mit Ammoniak versetztes kohlen-saures Ammoniak, ergab. Sollte der Grund in der schon von H. Rose angegebenen, nicht ganz unbedeutenden Löslichkeit der Erdsalze in den Auflösungen neutraler alkalischer Salze liegen? Pogg. Annal. Bd. 70, S. 454.

††) Karsten u. v. Dechen Arch. Bd. 19, S. 40—43.

gebenen Vorsichtsmassregel von Rose<sup>\*)</sup>, Abich<sup>\*\*)</sup> und Fresenius<sup>\*\*\*)</sup> mit Platinchlorid behandelt.

Ich übergehe mancherlei versuchte Abänderungen in der Methode; jedoch will ich den Weg, welchen ich als den einfachsten erprobt habe, bezeichnen. Die genaue, quantitative Bestimmung scheint vorzugsweise von der Anwendung der *genau* entsprechenden Menge Platinchlorid abzuhängen.

Nachdem zu der concentrirten Lösung der neutralen alkalischen Chlorüre Platinchlorid<sup>\*\*\*\*)</sup> welches mit etwas Kochsalz versetzt, in anscheinend hinreichender Menge gegossen, und nach gehörigem Umrühren und Verlaufe von mehreren Stunden ein derber Niederschlag entstanden war, wurde derselbe auf einem Filtrum gesammelt und mit 75-procentigem Alkohol ziemlich ausgewaschen. War das Filtrat nicht stark gelb gefärbt, so wurde vom Fällungsmittel von Neuem zugesetzt. Beim Abdampfen dieses Filtrats in einer Temperatur, welche 60° R. nicht erreicht, und selbst bis zur vollständigen Trockne ergab sich in mehreren Fällen ein nicht nur nicht zu hoher, sondern ein, dem angewandten, reinen Chlorkalium so genau wie möglich entsprechender Kaligehalt. Ein nochmaliges Abdampfen erschien daher überflüssig, wie sich auch ergab, als es dennoch vorgenommen wurde. Wurde jedoch die alkoholische Flüssigkeit bei einer Temperatur über 60° gänzlich fortgetrieben, so zersetzte sich ein Theil des Platinchlorids in das unlösliche Platinsalz. Eben so gab das Platinchlorid, ohne Zusatz von Chlornatrium angewandt, stets bei völliger Austrocknung eine zu grosse Kalimenge, selbst bei einer Temperatur von nur 40°. Bildet sich hierbei die bekannte, schwärzliche Substanz (Platinmohr) und versucht man dieselbe, da sie leichter als das Kaliumplatinchlorid, abzuschlämmen, so ist diess nicht ohne Verlust zu bewerkstelligen. Bei Anwendung des Platinchlorids für sich durfte nur bis zur Syrupconsistenz abgedampft werden, wobei aber leicht nicht alles Kali gefällt wurde.

\*) Rose analyt Chem. S. 413. Letzte Auflage.

\*\*) Pogg. Annal. Bd. 50, S. 137.

\*\*\*) Fresenius quant. Analyse 1846, S. 458.

\*\*\*\*) Das Platinchlorid war über siedendem Wasser bis zur Syrupconsistenz abgedampft, um es so neutral als möglich zu erlangen.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren und bei Vermeidung der angeführten Fehlerquellen wurden die übereinstimmendsten Resultate selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen von alkalischen Chlorüren erhalten.

Bei den letzten Untersuchungen wurde statt Chlorbaryum Aetzbaryt, das gewöhnliche Fällungsmittel der meisten Analytiker angewandt. Derselbe wurde durch Auflösen sorgfältig ausgewaschen, durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak erhaltenen kohlensauren Baryts in Salpetersäure dargestellt; alkalische Salze konnte er daher nicht enthalten. Aetzbaryt hatte überhaupt einen Vorzug vor dem Chlorbaryum, weil bei seiner Anwendung keine Bildung von Salmiak stattfinden konnte \*). Obige Vorsichtsmassregeln wurden jedoch auch hierbei beachtet, und bei Anwendung des Aetzbaryts wurde auch der beschriebene einfachere Weg zur Abscheidung des Kaliumplatinchlorids angewandt. Zur schärfen und zuverlässigern Vergleichung und zur Gewinnung von Anhaltspuncten wurde mit jeder Versuchsreihe ein Controleversuch mit, aus gut ausgewaschenem Kaliumplatinchlorid dargestelltem und mithin vollkommen reinem Chlorkalium, verknüpft. In wichtig scheinenden Fällen wurden die erhaltenen alkalischen Chlorüre in drei Portionen getheilt, und davon zwei so gleichmässig als möglich mit Platinchlorid, welches mit Kochsalz versetzt, und die dritte mit Platinlösung allein behandelt, um in dem, vom Kaliumplatinchlorid Abfiltrirten, das Natron direct, entweder dem Gewichte nach, wenn dies möglich, oder qualitativ vermittelt der Alkoholflamme bestimmen zu können. In mehreren Fällen wurde noch ausser einer zwei- bis dreimaligen Bestimmung mittelst Platinchlorid eine indirekte Bestimmung durch Umwandlung der Chlorüre in schwefelsaure Salze gemacht.

In folgenden Tafeln sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. \*\*)

---

\*) Die zur Bildung von alkalischen Chlorüren nöthige Salzsäure wurde deshalb erst ganz zuletzt zugesetzt, nachdem die Ueberzeugung von der Reinheit der Alkalien gewonnen war.

\*\*) Um dem Leser die nöthigen Data zur Hand zu geben, damit derselbe selbst beurtheilen könne, welches Vertrauen meinen Untersuchungen zu schenken ist, habe ich mich nicht bloss darauf beschränkt die Kalimengen nach Procenten anzugeben, sondern ich habe auch die absoluten Quantitäten der angewandten alkalischen Chlorüre und des erhaltenen Kaliumplatinchlorids angeführt.

Diese sämtlichen Zahlen führen alle zu demselben; einfachen Resultate: *dass die Ursache der grössten Verschiedenheiten in dem gefundenen Natrongehalte in der Art des analytischen Verfahrens zu suchen ist.* Die Controleversuche und die mit getheilten Portionen vorgenommenen Bestimmungen zeigen dies sehr deutlich. Die Zahlen in den Reihen 4. 5. 6. deuten einerseits darauf hin, dass ein möglichst fehlerfreies Verfahren keine Verschiedenheiten im Natrongehalte des wässrigen Auszuges der Asche finden lässt; andererseits beweisen sie, dass Verschiedenheiten, wenn sie bestehen sollten, da sie sehr unbedeutend sind, durch die jetzige Bestimmungsart mit Platinlösung unentdeckbar sind. Eine etwaige Beziehung zwischen dem Gehalte der Pflanzen an Kali oder Natron und ihrem Standorte oder ihrer Vegetationsstufe u. s. w. lässt sich also aus den analytischen Untersuchungen nicht nachweisen. Bemerkenswerth ist, nur wenige Ausnahmen abgerechnet, die häufige Wiederholung des geringeren Natrongehaltes des Eichenholzes gegen den des entsprechenden Buchenholzes.

Ich beschränke mich daher auf die Resultate, welche sich je nach der Art des Verfahrens ergeben haben. Sie zeigen, welcher Grad von Genauigkeit, bei der Scheidung des Kali vom Natron durch Platinauflösung zu erreichen ist. Die Zahlen der Reihen 1. und 3. thun dar, dass bei Anwendung eines nicht möglichst neutralen Platinchlorids und eines Alkohols von 60 p. C. das Kali um mehrere Procente zu gering bestimmt wird; in der Reihe 3. beweiset dies ins besondere die gefundene Natronmenge von 2,52 p. C. bei Anwendung von reinem Chlorkalium zur Analyse. Die Zahlen der Reihe 2. zeigen, wie bedeutend die Menge des Natrons steigen kann, wenn die Prüfung der alkalischen Chlorüre auf ihre Reinheit versäumt wird. — Bei den Zahlen der Reihe 4, wo die Schwankungen zu Gunsten der Natronmenge 1,11 p. C. betragen, ersieht man besonders deutlich, dass dieselben in der Bestimmungsweise liegen.

Von Reihe 5 an finden sich die Resultate von mehreren speciellen Untersuchungen. Die Zahlen der Reihe 6 zeigen keinen merklichen Unterschied zwischen dem in der Büchse und dem bei beschränktem aber freiem Luftzutritt verbrannten Eichenholz vom *Rückersberg*.

Bei Reihe 6 wurden Bestimmungen des Kali bloss mit Pla-

tinauflösung (ohne Zusatz von Kochsalz) gemacht. Es wurden, nachdem das von Kaliumplatinchlorid Abfiltrirte abgedampft, in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, der Rückstand mit Wasser behandelt, das metallische Platin abfiltrirt und das Filtrat eingedampft worden, Rückstände von 0,04—0,08 Gran erhalten, welche auf geringe Mengen von Chlornatrium deuten; aber nur zum Theil aus demselben bestanden und daher quantitativ nicht bestimmt werden konnten. Mehrere dieser Rückstände zeigten nämlich mit Alkohol übergossen, die gelbe Natronflamme, doch oft so unmerklich, dass sie sich nicht mit Sicherheit von der Färbung der Flamme, welche ein, aus Kaliumplatinchlorid dargestelltes reines Chlorkalium hervorbrachte, unterscheiden liessen. Der erhaltene Rückstand von 0,08 aus Eichenholz vom *Rückersberg* stimmt, verglichen mit dem berechneten Chlornatrium, so nahe überein, als es bei so kleinen Quantitäten nur zu erwarten ist. Bei demselben in der Büchse verbrannten Holze findet eine so nahe Uebereinstimmung nicht Statt; hier erscheint sogar die Natronmenge etwas geringer; jedoch liegt auch hier die Differenz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. — Auch im Buchenholz vom *Rückersberg* liegt die Natronmenge ausserhalb der sichern Bestimmung. Letzteres scheint ebenso für das Holz ohne Rinde zu gelten, was sich sowohl aus den in mehrere Portionen getheilten Bestimmungen, als auch aus den Controleversuchen ergibt.

Bei der indirekten Bestimmung des Kali wurde die Schwefelsäure der schwefelsauren Alkalien durch Chlorbaryum bestimmt. Die gefundene Schwefelsäuremenge erwies sich in dem wässrigen Auszuge *sämmtlicher* Holzaschen, bei denen dieselbe bestimmt wurde, der Annahme entsprechend, dass die schwefelsauren Alkalien *nur* schwefelsaures Kali enthielten.

Hatte sich somit für den löslichen Theil der Asche unter den verschiedensten Umständen eine Uebereinstimmung der Resultate mit denen der meisten Pottaschenanalysen ergeben, so war damit (denn selbst nach den neusten, umfassenden Analysen der Rosskastanie von Wolff finden sich in den unlöslichen Bestandtheilen der Holzasche keine alkalischen Salze vor) die Aufgabe, welche ich mir gestellt hatte gewisser Massen erledigt. Jedoch der Vollständigkeit wegen wollte ich wenigstens *eine* Untersuchung mit den unlöslichen Bestandtheilen vornehmen,

weil ich, bei Anwendung einer bedeutenden Menge derselben, ermitteln zu können hoffte, welches alkalische Salz in der oben gefundenen äusserst geringen Menge enthalten war. Ich wählte dazu die Asche des auf basaltischem, mithin natronreichem Boden gewachsenen Holzes.

Um eine vollständige Aufschliessung zu bewirken, wurde die mit kaltem Wasser ausgewaschene Asche von mehreren Pfunden Eichenholz vom *Rückersberg* (durch Einäschung in der Büchse erhalten) mit Flusssäure behandelt. Hierauf wurde diese Säure durch Schwefelsäure bei einer bis zum Rothglühen gesteigerten Hitze ausgetrieben, die rückständige, mit Salzsäure befeuchtete Masse mit Wasser ausgekocht und abfiltrirt, wobei ein grosser Theil des schwerlöslichen Gypses auf dem Filtrum zurückblieb. Bei Anwendung des schon früher angeführten Verfahrens (mit Aetzbaryt) wurde eine solche Menge alkalischer Chlorüre erhalten, dass sie in mehrere Portionen getheilt und jede für sich analysirt werden konnte. Es ergab sich das in der Reihe 7. angeführte Resultat, welches von dem frühern nicht sehr merklich abweicht\*).

Diese alkalischen Salze konnten in dem unlöslichen Bestandtheile der Asche als Silikate oder als Phosphate\*\*) vorhanden gewesen sein. In jenem Falle wurden sie von Flusssäure vollständig ausgezogen; in diesem konnte, nach dem Austreiben der Flusssäure durch Schwefelsäure bei noch mehr gesteigerter Hitze, diese durch die früher ausgeschiedene Phosphorsäure ausgetrieben werden und das von *Graham* beschriebene unlösliche alkalische Phosphat entstehen. Um hierüber ins Klare zu kommen, wurde der unlösliche Theil der Asche mit concentrirter Salzsäure behandelt. Ich wählte diese Säure, weil sie von den Chemikern welche die in *Liebig's* Agrikulturchemie zusammengestellten

---

\*) Vielleicht waren die Kalisalze noch nicht hinreichend genug aus dem unlöslichen Theile der Asche ausgewaschen, wodurch die Natronmenge in dem Flusssäureauszug relativ zu gering ausfallen mochte.

\*\*) Nach *H. Rose* werden durch Zersetzung phosphorsaure Alkalien gebildet bei heftiger Verbrennung einer Pflanze, wenn in derselben phosphorsaurer Kalk und kohlen-saures Alkali vorhanden sind. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* B. 60, S. 358; die neuesten Untersuchungen von *H. Rose* „über die unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern“ sind mir leider erst nach dem Schlusse dieser Arbeit zu Gesicht gekommen.

Holzaschen-Analysen angestellt hatten, stets zur Extraction angewandt worden war, und somit eine unmittelbare Vergleichung meiner Analysen mit denen jener stattfinden konnte.

Daher wurden von den unlöslichen Bestandtheilen sämtlicher Aschen, welche von den frühern Untersuchungen herrührten, Proben genommen, und dieselben, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser mit Salzsäure mehrere Stunden lang ausgekocht. Diese Säure löste bis auf einen geringen Rückstand Alles auf, und bei Befolgung obigen Verfahrens wurden alkalische Chlorüre erhalten. Diese in so hinreichender Menge dargeboten, dass sie in mehrere Portionen getheilt werden konnten, gaben *merkliche* \*) Quantitäten Natron, wie sich bei Vergleichung mit den Controleversuchen unzweifelhaft herausstellte.

Dieses Resultat veranlasste mich, die Analyse mit Aschen von Holzarten, die auf Thonschiefer und Basalt gewachsen waren, zu wiederholen. Diese Aschen, vollständiger als es vielleicht früher geschehen sein mochte mit kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf mit Salzsäure gehörig ausgekocht, gaben Resultate, welche die oben gefundenen *bedeutenden* Natronmengen noch mehr bestätigten und sogar auf ein, von den Gesteinarten *abhängiges* Verhältniss hinzudeuten schienen. Waren hiernach im Salzsäureauszuge Kali und Natron in einem unzweifelhaft *verschiedenen* Verhältnisse von dem im Wasserauszuge: so blieb zu bestimmen übrig, wie sich dieses Verhältniss herausstellen würde, wenn dem Salzsäureauszug der Wasserauszug hinzugesetzt werden würde. Für diesen Zweck war es nöthig, die relativen Quantitäten der alkalischen Chlorüre in jedem Auszuge für sich genau zu bestimmen.

Es wurden daher die Versuche mit neuen Quantitäten Asche wiederholt. Die Asche von Eichenholz, auf basaltischem und Thonschiefer-Boden gewachsen, wurde mehrere Stunden mit Wasser gekocht, hierauf mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis Lakmus nicht die mindeste Reaction mehr zeigte, und dann, wie vorhin, mit Salzsäure behandelt. Die alkalischen

---

\*) Dass sich hierbei eine geringere Natronmenge ergab, als es fernere Untersuchungen des Salzsäureauszuges der Holzaschen erwiesen. hat wohl gleichfalls seinen Grund in einem nicht hinreichend gewesenen Auswaschen der Aschen mit (kaltem) Wasser.

Salze waren vollständig extrahirt; denn der Rückstand, welcher aus Kohle und etwas Sand zu bestehen schien, trat an kochende Schwefelsäure keine Alkalien mehr ab. Der wässrige Auszug gab dasselbe Resultat, wie ich früherhin gefunden habe, und der salzsaure wiederum eine *bedeutende* Natronmenge. Die ganze Menge des Natron betrug diesem nach im Eichenholz vom *Rolandseck* (auf Thonschiefer) 3,34 p. C. und in dem vom *Rückersberg* (auf Basalt) 4,54 p. C. von den Alkalien überhaupt, wobei der bei der Analyse des wässrigen Auszuges berechnete Verlust für Natron genommen wurde. Die gefundenen Zahlen, aus denen diese Resultate hervorgehen, sind in der Tabelle, bei Reihe 9 angegeben.

Als diese quantitative Bestimmung mit Eichenholz vom *Rückersberg* wiederholt, dasselbe aber in der Büchse eingeäschert wurde, ergaben sich Resultate, wonach ein Verlust bei der Verbrennung im Kohlbecken mit aufgesetztem Rohre stattzufinden scheint aber keinesfalls bedeutend ist. Zugleich wurde bei Einäschering in der Büchse die quantitative Bestimmung der Alkalien im Buchenholze vom *Rückersberg* und vom *Rolandseck* vorgenommen. Die Resultate des ersteren stimmen nahe mit denen überein, welche das Eichenholz gab; dagegen scheint das letztere eine geringere Natronmenge zu enthalten\*).

Bei allen diesen letzteren Analysen hätte man daher, wäre die Asche *gleich* mit Salzsäure behandelt worden, eine nur geringe Menge Natron gefunden; ja dieses Alkali würde bei der so sehr vorherrschenden Kalimenge weniger deutlich hervorgetreten sein.

In der getrennten\*\*) Behandlung der Asche, vorausgesetzt obige Verbrennungsweise, zuerst mit Wasser und dann mit Salzsäure\*\*\*) dürfte demnach ein zweckmässiger Weg sich darbieten,

\*) Auch bei diesen drei Untersuchungen liessen sich in dem Rückstande von der Behandlung mit Salzsäure durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure keine Alkalien deutlich erkennen.

\*\*) Nach der Methode von H. Rose findet schon eine solche doppelte Behandlung der Asche statt. Wolff jedoch, der nach dieser Methode analysirte und einäscherte, fand in dem Salzsäureauszug der Holzasche der Rosskastanie keine Alkalien. —

\*\*\*) Um in dem abgesondert behandelten Salzsäureauszug der Asche eine hinreichende Menge alkalischer Chlorüre zu erhalten, ist wenigstens die Asche von zwei Pfund lufttrocknen Holzes erforderlich.



selbst sehr geringe Unterschiede im relativen Gehalte der Alkalien in den Pflanzenaschen zu entdecken.

Vielleicht ist es auf diesem Wege möglich zu ermitteln, ob die Natronmenge in verschiedenen Pflanzen oder in verschiedenen Theilen, ob je nach den verschiedenen Vegetationsstufen, oder den verschiedenen Standorten derselben etc. Verschiedenheiten zeigt oder nicht. Sollte dieser Weg wirklich ein neues Gebiet dieser Forschung eröffnen, so würde ich es versuchen, auf demselben heimisch zu werden.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergeben sich folgende allgemeine Resultate:

Im wässrigen Auszuge der ohne allen Verlust dargestellten Holzasche von Eichen- oder Buchenholz, gewachsen auf basaltischem, dolomitischem, trachytischem, aufgeschwemmtem oder Thonschiefer-Boden, ist, in Uebereinstimmung mit den meisten Pottaschenanalysen, das Natron gegen das Kali in so untergeordnetem Verhältnisse, dass es nicht bestimmt werden kann. Hierbei scheint es einerlei, ob das Holz mit oder ohne Rinde eingäschert wird.

In dem unlöslichen Theile, findet sich eine beträchtliche Menge Natron, wird derselbe jedoch durch Flusssäure zersetzt und auf die gewöhnliche Weise behandelt, so scheint sich eine weit geringere Menge Natron zu ergeben, als bei der Behandlung mit Salzsäure.

Der Grund davon liegt wahrscheinlich in der Bildung (bei der Hitze der Einäschierung) von unlöslichen phosphorsauren Alkalien, wobei die Phosphorsäure sich vorzugsweise mit Natron, und dann erst mit Kali zu verbinden scheint, wenn jene Base consumirt ist. Oder sollte diess von der sehr verschiedenen Löslichkeit dieser beiden phosphorsauren Salze herrühren oder sich etwa ein dem von Mitscherlich beschriebenen ähnliches unlösliches Doppelsalz bilden?

Nach meinen Versuchen und nach meiner Darstellungsweise der Asche sind die Natronsalze vorzugsweise die schwerlöslichen, sei es, dass sie als solche praexistiren oder erst gebildet werden. Dieses Verhältniss bietet ein neues Mittel dar, selbst sehr geringe Natronmengen mit grösserer Schärfe als ausserdem nachzuweisen.

Die Natronmenge beträgt, reducirt auf die ganze in der Asche vorhandene Menge der Alkalien, nur *wenige* Procente und dies selbst in einem, auf einem Gestein gewachsenen Holze, in welchem das Natron ungefähr fünf Mal soviel als das Kali beträgt.

Verschiedenheiten in den Aschen, wenn auch nur *kleine*, zwischen den auf sehr verschiedenem Boden gewachsenen Holzarten scheinen Statt zu finden; denn die Menge des Natrons in dem auf basaltischem Gesteine gewachsenen Holze ist eine *grössere*, als die in dem auf Thonschiefer gewachsenem.

So weit meine Untersuchungen reichen, ergibt sich endlich dass das Natron im Buchen- und Eichenholz eine sehr *untergeordnete* Rolle spielt, dass dagegen das Kali von diesen Holzarten mit ganz *besonderer* Vorliebe ausgewählt wird, und dass daher von einer Vertretung des Kali durch Natron in diesen Pflanzen durchaus *nicht* die Rede sein kann\*).

Die kurz zusammengestellten Ergebnisse meiner Untersuchungen sind demnach, dass:

1. Die Menge des vom Wasser aus der Asche des Eichen- und Buchenholzes ausgezogenen Natronsalzes *nicht bestimmbar* ist, das Holz mag auf diesem oder jenem Boden gewachsen sein.

2. dass dagegen Salzsäure aus dem unlöslichen Theile der Asche eine *beträchtliche* Menge Natron auszieht, welche jedoch auf die ganze Menge der Alkalien in der Asche reducirt, *nur wenige* Procente beträgt, und

3. dass sich die relativen Mengen von Kali und Natron in den Pflanzenaschen *durchaus nicht* gleichmässig nach denen im Boden, worauf sie gewachsen sind, richten.

---

\*) Die weitere Angabe der sich grössten Theils unmittelbar aus meinen Untersuchungen ergebenden Gründe, worin die Abweichungen meiner Resultate von denen früherer Chemiker zu suchen sind, folgt in der nachstehenden Abhandlung.

## XXVII.

# Beweise gegen eine Vertretung des Kalis durch Natron, und Gründe für eine bevorzugte Aufnahme des Kalis durch die Pflanzen.

Von

Dr. *Carl Bischof*.

Von den Resultaten in meinem vorigen Aufsätze ausgehend, sei es mir gestattet zu untersuchen, wie weit ähnliche Verhältnisse bei den Pflanzen im Allgemeinen Statt zu finden scheinen. Nirgends dürften zwar, selbst abgesehen von der Verschiedenheit zwischen den einzelnen Pflanzentheilen, so viele modificirende Umstände zusammentreffen, als bei der Aufnahme mineralischer Bestandtheile durch die Pflanzen; nirgends möchte es daher unsicherer und der Wissenschaft selbst nachtheiliger sein, aus noch sehr vereinzelt und in geringer Zahl vorhandenen Analysen von Pflanzenaschen allgemeine Schlüsse zu ziehen. Dennoch will ich versuchen, die unter sich gleichen oder ähnlichen Ergebnisse der Pflanzenaschen-Analysen von andern Chemikern zusammenzustellen, wobei das hinsichtlich des Verhältnisses der Alkalien sich von selbst ergebende, allgemeine Resultat meinen der Natur der Sache nach unvollkommenen Versuch rechtfertigen dürfte.

Ein Ueberblick sämmtlicher neueren, bis jetzt angestellten Pflanzenanalysen \*) bei denen eine Scheidung des Kalis vom Na-

\*) Die ältern Analysen von Aschen, wie die von einer Fichte aus Norwegen von Berthier, worin auf 41 p. C. Kali, 59 p. C. Natron kommen, die Sprengel's von einer sehr grossen Anzahl von Pflanzen, wobei er, fast nur mit Ausnahme einiger Seepflanzen, das Kali sehr vorwiegend fand, ferner die des Holzes von *Quercus robur* (70% Kali), von *Carpinus betulus* (82%), *Fagus silvatica* (91%) und *Betula Alnus* (sogar 100% Kali); und endlich die von Saussure, der das Kali nicht quantitativ bestimmte, dessen Analysen aber wegen des, unter andern vielfach bestätigten, allgemeinen Resultats, dass je saftreicher ein Theil einer Pflanze, desto grösser die Menge seiner Alkalien ist (siehe die Zusammenstellung der quantitativen Mengen der Asche und der Alkalien in meiner Dissertation S. 12) übergehe ich, weil sie, in einer frühern Zeit angestellt, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können.

tron vorgenommen wurde, zeigt folgende merkwürdige, numerische Verhältnisse.

Unter einer Anzahl von zweihundert Aschenanalysen von Landpflanzen oder von einzelnen Theilen derselben sind es mehr als  $\frac{1}{2}$ , bei denen die Menge des Kalis die des Natrons übertraf, und mehr als ein Fünftel, bei denen *nur* Kali gefunden wurde. Diese letztern Analysen sind grossentheils in der neuesten Zeit und von den bewährtesten Analytikern, welche ihre Aufmerksamkeit besonders auf das Natron gerichtet hatten, angestellt worden. Dagegen fand sich nicht eine einzige Pflanzenasche, worin *bloss* Natron enthalten gewesen wäre. Wollte ich fortfahren mit Aufzählen ähnlicher, auffallender, wenn auch nicht beweisender Zahlenverhältnisse, so würde sich ferner ergeben, wie höhere Kalimengen weit häufiger, als niedere sind, z. B. Kalimengen über 90 p. C. im Ganzen am häufigsten, die über 80 seltner und so fort progressiv immer seltener vorkommen, je mehr sie abnehmen; wie endlich, mit nur sehr geringen Ausnahmen, das Mittel aus mehreren Analysen derselben Pflanze eine entschieden hervortretende Kalimenge giebt.

Jedoch abgesehen von solchen Verhältnissen, die aus mehrfachen Gründen ein Spiel des Zufalls sein können, wende ich mich zu den Pflanzen selbst.

Eine untergeordnete Menge Kali gegen Natron wurde nur in folgenden wenigen Pflanzen: in den Fucusarten, im Mais (Stroh), in *Sessleria caerulea*, theilweise in *Pinus silvestris* (Holz), in *Beta vulgaris*, *Spinacea oleracea*, *Polygonum fagopyrum* (Samen), *Madia sativa*, *Rubia tinctoria*, im Tabak (Kraut) nur von Hertwig, in einzelnen Fällen in *Vitis vinifera* (Rebe) und in sehr wenigen Fällen im Flachs, in *Pyrus Amelanchier*, *Sorbus Aria*, *Cerasus avium* (Rinde), *Trifolium pratense*, *Pisum sativum* (Stroh) und in *Onobrychis sativa* gefunden. Wie sehr vorherrschend demnach in den meisten Pflanzen das Kali auftritt, so ist doch *damit* die *Bevorzugung* desselben eben so wenig, als die des Natrons bei den kaliärmeren Pflanzen bewiesen.

Zunächst ist zu ermitteln, in wiefern obige Zahlenverhältnisse von Gewicht und wie weit sie zuverlässig sind. Es ist daher nöthig, dass man die Methode der Analyse und den Standort der Pflanze genau kenne, um sichere Schlüsse ziehen zu können.

Sehr widersprechende Resultate, grosse Abweichungen, wenn man eine bestimmte Gesetzmässigkeit voraussetzt, und eine gänzliche Abweichung zwischen den Resultaten der neuesten, sorgfältigsten Analysen und denen der früheren treten hier entgegen. Alles dieses spricht für eine grosse Unzuverlässigkeit vieler und besonders der älteren Angaben. Die Zuverlässigkeit der bisherigen Aschenanalysen, sowohl im Allgemeinen als im Besondern, hinsichtlich der Kalibestimmung ist überhaupt in Zweifel gezogen worden, wie die Bemerkungen von Erdmann\*), Heintz\*\*), Mitscherlich\*\*\*), Rammelsberg\*\*\*\*) und Rose†) darthun.

Je älter im Allgemeinen die Analysen, um so eher sind sie als fehlerhaft zu betrachten. Zum Theil mussten die ältern Methoden der Verbrennung, zum Theil noch mehr die der Analyse der Aschen selbst mehr oder minder grosse Fehler veranlassen. Je offener und heftiger die Verbrennung, desto mehr konnte, wie ich schon in meinem vorigen Aufsätze auseinandergesetzt habe, Natron verloren gehen; die ältern analytischen Methoden dagegen waren von der Art, dass dadurch leicht die relative Menge desselben sich vermehren konnte. Ebenso war das verschiedene und noch nicht hinlänglich bekannte Verhalten der phosphorsauren Salze und deren Zusammensetzung, je nach dem Hitzgrade, von Einfluss auf die richtige Bestimmung der Natronmenge. Fehler sind bei der Bestimmung des Natrons um so leichter möglich, da dasselbe nicht direct bestimmt, sondern gewöhnlich aus dem Verluste berechnet wird. Daher wird jede zufällige Beimengung, etwa eines Erdsalzes, oder der Phosphorsäure, den Natrongehalt vermehren. Ersteres findet aber bei der von Will und Fresenius angewandten Methode leicht Statt, wie ich bei der Prüfung der alkalischen Chlorüre stets fand. Erdmann, welcher aus mehreren, unter seiner Auf-

---

\*) O. Erdmann: Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 54, S. 353. und dies. Journ. B. 39, S. 275.

\*\*) Pogg. Ann. B. 72, S. 113 und folg.

\*\*\*) Dies. Journ. B. 36, S. 231.

\*\*\*\*) Dies. Journ. B. 41, S. 84.

†) Pogg. Ann. B. 70, S. 452. Die neuesten Untersuchungen von H. Rose über die unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern sind mir leider erst nach dem Schlusse dieser Arbeit zu Gesichte gekommen.

sicht, oder von ihm selbst mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Analysen „das auffallende Resultat“ erhielt, „dass in keiner der analysirten Aschen Natron aufgefunden werden konnte“, untersuchte eine gleiche Asche nach dem ältern Verfahren von Will und Fresenius\*) und fand über fünf p. C. Natron. „Von Chlornatrium konnte er keine Spur auffinden.“ Er behauptet sogar, dass nach diesem Verfahren, was Rose auch in seiner analytischen Chemie bemerkt, das Chlorbaryum\*\*) nicht vollständig\*\*\*) niedergeschlagen wird, Dieselbe Fehlerquelle liegt auch in dem noch ältern Verfahren von Will.

Ebenso musste das Natron zu hoch bestimmt werden, wenn bei der Scheidung desselben vom Kali durch Platinchlorid die neuern Erfahrungen unberücksichtigt blieben. Dahin gehören z. B. die Anwendung eines Alkohols, der schwächer als 75 p. C. war, die Vernachlässigung eines zweimaligen Abdampfens der alkoholischen Lösung etc. Ueberdiess waren die Ansichten, dass das Kali das Natron in den Pflanzen vollständig vertreten könne etc., bei der Analyse der Pflanzen von gedüngtem oder überhaupt natronreichem Boden, einem sorgfältigen Aufsuchen des Kali gewiss nicht günstig. Endlich sind die wenigsten Analysen für den besondern Zweck einer genauen Scheidung des Kali vom Natron angestellt worden\*\*\*\*).

Unter sämtlichen Analysen können demnach nur wenige

---

\*) Nach diesem Verfahren wird aus dem salpetersauren Aschenauszuge Alles bis auf die Alkalien durch Aetzbaryt, und der Ueberschuss des letztern durch, mit Ammoniak versetztes kohlen-saures Ammoniak gefällt. Der in Menge entstandene Salmiak wird weggetrieben, und aus den erhaltenen alkalischen Chlorüren das Kali vermittelst Platinchlorid bestimmt und das Natron aus dem Verluste berechnet. Vergl. d. Weitere, d Journ. B. 38, S. 18. Ueber die Ursache der Fehler dieser Methode, siehe das in meinem vorigen Aufsätze Gesagte.

\*\*\*) Siehe darüber mein in meinem vorigen Aufsätze bezeichnetes Verfahren.

\*\*\*\*) Siehe das Weitere dies. Journ. B. 39. S. 280.

\*\*\*\*) Ausserordentlich grosse Differenzen könnten auch von der fehlerhaften Anwendung des gewöhnlichen anderthalb kohlen-sauren Ammoniaks statt des neutralen herrühren, denn in diesem Falle würde im Verlaufe der Analyse eine bedeutende Menge von Chlorbaryum den alkalischen Chlorüren sich beimischen.

auf eine möglich grosse Genauigkeit Anspruch machen, hauptsächlich nur diejenigen, welche nach Erdmanns<sup>\*)</sup> oder nach einer ähnlichen Methode ausgeführt wurden, und die, welche zu den neuesten gehören.

Welche Analysen hierher zu rechnen, ergibt sich aus den Tabellen. Es sind die Analysen von Schmidt und Geratwohl, wonach in der Asche der Körner von Gerste, Weizen\*\*), Roggen, im Mittel aus zwei genau stimmenden Analysen, und die von Knop und Schnedermann, wonach in Haferkörnern gar *kein* Natron, sondern *nur* Kali gefunden wurde. Wenn dem zu Folge nicht geschlossen werden kann, dass sich *stets* in den Getreidekörnern nur Kali vorfinde\*\*\*), so zeigt sich doch, besonders in dem auf gedüngtem Boden gewachsenen Getreide, eine bevorzugte Aufnahme des Kalis auf das Entschiedenste.

Von diesen Resultaten ausgehend, und die oben angedeuteten Fehlerquellen berücksichtigend, scheinen alle übrigen, zahlreichen Analysen, mit einziger Ausnahme der von Bichon (Methode I) zu bestätigen, dass das Kali gegen das Natron ein *bevorzugter* Bestandtheil ist. Von einer von Way analysirten Gerste (93,8 $\frac{1}{2}$  K) wird bestimmt angegeben, dass der Boden, worauf sie gewachsen, kürzlich gedüngt war. — Dass im Stroh die Menge des Natrons eine merklichere ist, als in den Körnern, worauf schon Rammelsberg\*\*\*\*) in einer kurzen Zusammenstellung aufmerksam machte, bestätigt sich, mit Ausnahme des Roggens, durchgängig. Beim Roggen wäre es auffallend, das Umgekehrte zu finden, wofern nicht die Abweichung der Methode

\*) Für die Richtigkeit der Erdmann'schen Methode anderen gegenüber, spricht, abgesehen von dem Vertrauen, welches ein so bewährter Analytiker einbringt, die völlige Uebereinstimmung in wiederholten Analysen, wobei freilich vorausgesetzt wird, dass kein Verlust durch die Art der Verbrennung stattgefunden habe.

\*\*) Erdmann bemerkt, dass zufolge des Verlustes im Weizen's *proc.* Natron enthalten seien, dass es aber *direct nicht* nachgewiesen werden konnte. Bei der Analyse der Roggenkörner führt er an, dass die berechnete Chlorkaliummenge genau den alkalischen Chlorüren entspreche. Journ. f. Chem. und Pharm. Bd. 51, S. 356.

\*\*) Einwenden lässt sich die leichte Verflüchtigung von geringen Mengen von Chlornatrium.]

\*\*\*\*) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 41, S. 84.

oder localen Verhältnissen zugeschrieben werden dürfte. -- Beim Weizen scheint sich der Unterschied herauszustellen, dass im brandigen, sowohl in den Körnern als im Stroh, die Natronmenge grösser, als im gesunden ist. — Die bei weitem grössere Zahl der Analysen der Haferkörner ergiebt die Abwesenheit des Natrons, obwohl, je nach ihren Theilen, ja selbst zwischen dem Innern und der Schale, so wie auch je nach der Art des Hafers, ein Unterschied stattzufinden scheint. Hierbei bemerke ich, dass nach Pitkin Norton in den Blättern der Haferpflanze mit zunehmendem Wachsthum das Kochsalz allmählich verschwindet, so wie es damit in den Halmen beträchtlich abnimmt.

Eben so fand Erdmann in dem Samen von *Brassica Rapa* und von *Pisum sativum* nach zweien Analysen nur Kali. Dasselbe Resultat erhielt Way bei der Analyse des ersteren und Rammelsberg bei dem letzteren. Dagegen tritt, wie oben bei dem Getreide, in dem Stroh des Raps und der Erbsen eine merklichere Natronmenge hervor. Hinsichtlich des letzteren differiren aber Erdmanns und Rammelsbergs Analysen, indem jener nach zweien Analysen 4,3 p. C., dieser 60,4 p. C. Natron fand.

Ebenfalls nur Kali, oder doch nur Spuren von Natron gaben, nach Boussingault, *Helianthus tuberosus* (ganze Ernte), *Solanum tuberosum* (Knollen), *Vicia Faba* und *Phaseolus vulgaris* (Ernte). — Ferner fand sich nach Glasson nur Kali in *Juglans regia* (Frucht) und nach Rüling in sämtlichen, von ihm (Methode II) analysirten *Compositen*, so wie in *Agrostemma Githago*. Die *Compositen* waren von einem Boden, der nach Rüling ebenfalls nur Kali(!) enthielt. — Endlich bemerkt Wolff bei Mittheilung seiner neuesten, werthvollen Analysen der verschiedenen Theile der Rosskastanie von zwei verschiedenen Standorten „dass von den fixen Alkalien das Kali hier in allen Theilen der Pflanze einzig und allein vorhanden und kaum eine Spur Natron irgendwo nachzuweisen war“.

Wenn alle diese Analysen auch nicht die gänzliche Abwesenheit des Natrons darthun sollten, so beweisen sie doch, dass das Kali ein *bevorzugter* Bestandtheil ist, besonders wenn darunter



Pflanzen sich befinden, welche auf gedüngtem \*) Boden gewachsen sind.

An diese Analysen schliessen sich diejenigen an, welche sich durch einen *sehr vorherrschenden* Kaligehalt auszeichnen. Unter denselben sind die Zahlen, welche den grössten Kaligehalt angeben, im Allgemeinen gewiss auch die richtigsten. Bei vielen ist wohl ein Natrongehalt von 5 p. C. \*\*) und wahrscheinlich bei nicht wenigen ein noch bedeutenderer gleich Null zu setzen\*\*\*).

Zu diesen gehören meist die gewöhnlichen, selten ohne Düngung gezogenen Kulturpflanzen. Ausser den oben erwähnten Getreidearten sind dazu zu rechnen ungefähr 16 Pflanzen (siehe die Tabellen). Unter diesen zeigt sich das Hervortreten der Kalimenge ganz vorzüglich in den Samen. Mehrere unter ihnen — besonders die mehrfach analysirten, wie das Zuckerrohr (ganze Pflanze), an verschiedenen, mitunter gedüngten Orten gewachsen, in welchem die gefundene Kalimenge niemals unter 75 p. C. herabkommt, nicht selten über 90 steigt und meist über 80 p. C. beträgt, ferner vielleicht auch der Tabak (Kraut), der jedoch auf nie gedüngtem Boden gewachsen war, bei dem die Kalimenge noch mehr hervortritt und bis auf 96,4 p. C. steigt — scheinen für eine allgemeine bevorzugte Aufnahme des Kalis zu sprechen.

Von leider geringer Anzahl, aber vielleicht noch entschiedener eine solche Bevorzugung des Kalis in den bezüglichlichen Pflanzen beweisend, sind diejenigen Analysen von Pflanzen, deren Standort *bestimmter* angegeben ist. Dazu gehören zwei auf Porphyr gewachsene Pflanzen: Weizen (Körner) und eine Rosskastanie. Im Weizen konnte Erdmann direct kein Natron nachweisen; in der Rosskastanie vermochte Wolff, der die in neuerer Zeit bei Aschenanalysen gemachten Erfahrungen\*\*\*\*)

---

\*) Man vergleiche Liebig's Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur 1846. S. 235, 354—359 u. 366; ferner Boussingault's Landwirthschaft (1845) Bd. II, S. 85 u. 86.

\*\*) Wie Erdmann durch vergleichende Versuche nachwies.

\*\*\*) In zwei von Wrightson (I) angestellten Analysen von demselben Ulmenholz findet sich für den Kaligehalt ein Unterschied von 6 p. C.

\*\*\*\*) Pharm. Cbl. Jahrg. 1848, S. 913.

*sorgfältig* berücksichtigt hatte, kaum eine *Spur* von Natron irgendwo aufzufinden; während doch die verschiedenen, im Porphyr vorkommenden Feldspatharten Natron, und der von Halle es sogar *vorherrschend* \*) enthalten. Die Rosskastanie stand aber ausserdem an einem Orte, wo ihr die vielfachen, in der Nähe eines Gasthauses abfliessenden Flüssigkeiten als Nahrung dienten: an einem Orte, wo, wie Wolff bemerkt, eine bedeutende Menge von Chlornatrium und selbst von kohlensaurem Natron in dem Boden vorhanden sein musste.

Hiermit wäre dann für diese Pflanze, und zwar für ihre einzelnen Theile ein so vollständiger Beweis wie möglich geführt, dass eine beliebige Vertretung des Kalis durch Natron *nicht* stattfindet, dagegen jenes ein *bevorzugter* Bestandtheil ist. —

Unter den analysirten Weinreben, die theils auf Glimmerschiefer, theils auf verwittertem Uebergangskalk und Porphyr gewachsen waren, sind es nur die von letzterem Standorte, welche auf eine bevorzugte Aufnahme des Kalis schliessen lassen. — *Viscum album*, 98,5 p. C. Kali haltend, gewachsen auf einem Aste von *Pyrus Malus*, dessen Holz 96,5 p. C. Kali gab, scheint darauf hinzudeuten, dass die erstere Pflanze das Kali vor dem Natron auswähle. — Endlich dürfte selbst *Scirpus lacustris* in der Lahn gewachsen, und der in stehenden Wässern und Flüssen wachsende *Acorus Calamus* in diese Kategorie gehören, da in Gewässern in der Regel die Kalisalze in sehr untergeordnetem Verhältnisse gegen die Natronsalze vorzukommen pflegen.

Von Bedeutung sind die Pflanzen, welche in der Nähe des Meeres wachsen. „Man sieht leicht, bemerkt schon Daubeny, dass in der Beschaffenheit der alkalischen Bestandtheile der Gerste, welche in der Nähe des Meeres, an der östlichen, wie an der westlichen Küste Englands wuchs, und der aus der mehr centralen Gegend von Oxfordshire *keine* Verschiedenheit nachgewiesen werden konnte\*\*)“.

Die Pflanzenanalysen, womit zugleich eine Analyse des Bodens, worauf sie gewachsen, verknüpft ist, können natürlich einen mehr unmittelbaren Beweis liefern. Es ist jedoch zu be-

\*) Vergl. Rammelsberg Handw. d. Min. Suppl. I, S. 117 und Suppl. II, S. 116.

\*\*) Vergl. Journ. für pract. Chem. Bd. 39, S. 70, 712, 73.

rücksichtigen, dass nicht das Verhältniss zwischen Kali und Natron, wie es die Analyse des Bodens anzeigt, auch für die Pflanze gelten kann, indem viel auf die relative Löslichkeit der Kali- und Natronsalze ankommt. In dieser Beziehung wird die Aufnahme des Kalis meist weniger begünstigt werden, als die des Natrons, da die Natronsalze im Allgemeinen die leicht löslicheren sind. Auch dass die natronreichen Gesteine leichter zersetzt werden, als die kalireichen, kommt hierbei in Betracht. Eben deshalb kann das Verhältniss der Alkalien im Gesteine nicht unbedingt mit dem in den darauf gewachsenen Pflanzen verglichen werden. So habe ich andererseits z. B. gefunden, dass bei der Verwitterung des Basalts zu Erde eine relative Zunahme der Kalimenge stattfindet. In einer von vollständig zersetztem Basalt herrührenden Erde wird daher bei einer Pflanze ein anderes Verhältniss der Alkalien sich vorfinden, als in einem Boden, der weniger zersetzten oder unzersetzten Basalt enthält\*); denn in einem solchen beladen sich die Gewässer mit einer relativ grösseren Natronmenge, als Folge der allmählich von Statten gehenden Verwitterung, wodurch aber natürlich die Basalterde relativ kalireicher wird.

Obenan stehen die Analysen des wässerigen Auszuges der Bodenarten, auf denen die von Way analysirten, sowohl permanenten als wechselnden Ernten\*\*) der Gerste, des Hanfs, der Kartoffeln, des Turnips, Flachs und der Bohnen gewachsen waren. Der wässerige Auszug der Bodenarten der permanenten Ernten mit kohlenensäurehaltigen Wasser gab, mit Ausnahme des auch etwas Kali liefernden Turnipsbodens, *nur* Natron, der der wechselnden Ernten, mit Ausnahme des Kali gebenden Turnipsbodens und des *nur* Natron liefernden Bohnenbodens *meist* Natron. Vergleicht man diese Resultate mit den in den entsprechenden Pflanzen gefundenen Alkalien, so zeigen sowohl die permanenten als wechselnden Ernten eine entschieden *bevorzugte* Aufnahme des Kalis.

\*) Siehe die Angabe der Resultate in einem später folgenden Aufsatze.

\*\*) Unter permanenten Ernten sind die fortwährend auf demselben Boden wachsenden und unter wechselnden Ernten die an verschiedenen Orten des Grundstücks gebauten Pflanzen verstanden.

In letzterer finden sich höhere Kaliwerthe, welches auf eine Vertretung des Kalis durch Natron bis zu einem gewissen Grade zu deuten scheint; wenn nicht der Hanf und Turnips, sofern sie gleichfalls das Kali mit Vorliebe aufsuchen, Zufälligkeiten andeuten. Daubeny<sup>\*)</sup> spricht sich hierüber folgendermassen aus: „In den meisten Fällen herrscht die Menge des durch kohlen-säurehaltiges Wasser aus den Bodenarten gezogenen Natrons über die des Kalis vor und *dennoch* wurde das letztere Alkali *haupt-sächlich* in den Aschen der Pflanze gefunden, welches mithin beweiset, dass das Kali für die Organisation der Pflanzen von *grösserer* Bedeutung ist, als das Natron.“ Sehr bemerkenswerth scheint mir noch, dass Way in dem wässerigen Auszuge des Bodens aus dem an die Versuchsfelder angrenzenden Garten ein dem obigen ganz entgegengesetztes Resultat, nämlich nur Kali fand. Ausserdem wurden von ihm unter andern vollständige Analysen der Erde: 1) des permanenten Gerstenbodens, nach Verlauf von 10 Jahren, 2) des Bodens, worauf 9 Jahre lang Kartoffeln kultivirt waren, und 3) des permanenten Turnipsbodens angestellt. Die erste Erde gab 91,0 p. C. Kali und 9 p. C. Natron, die zweite 85,5 und die dritte 38,3 p. C. Kali. Vergleicht man die beiden letztern Erden mit den Kalimengen der darauf gewachsenen Pflanzen (97,5 und 97,8 p. C.), so zeigt sich eine entschieden bevorzugte Aufnahme dieses Alkalis. Da die auf der ersten Erde gewachsenen Pflanzen nur 87,5 p. C. Kali lieferten, mithin 3,5 p. C. weniger, als im Boden enthalten waren: so scheint diess, die Genauigkeit der Zahlen vorausgesetzt, auf die geringere Löslichkeit der Kalisalze im Verhältniss zu den Natronsalzen zu deuten. —

Unter den Analysen des Flachses von Kane beweiset die die zuletzt gestellte (in den Tabellen) womit zugleich die Boden-analyse verknüpft wurde, die entschieden *bevorzugte* Aufnahme des Kalis. Die drei ersteren scheinen aber dagegen zu sprechen, abgesehen von der analytischen Methode (II'); wenn auch die hinzugefügten Bodenanalysen nur beweisen können, dass die Kalisalze weit schwerlöslicher, als die Natronsalze sind.

Endlich kann vielleicht noch *Erica herbacea* mit ihren 54,9 p. C. Kali, welche auf einem glimmerschieferartigen Gneiss

\*) Dies. Journ. B. 39, S. 87.

gewachsen war, dessen Analyse 62,5 p. C. Natron gab, hierher gerechnet werden\*).

Zuletzt mögen einige aus allgemeineren Gesichtspuncten abgeleitete Beweise für eine bevorzugte Aufnahme des Kalis, als eine ziemlich allgemein gültige Erscheinung eine Stelle finden.

Auffallend muss es erscheinen, dass sich gewöhnlich bei demselben Analytiker ziemlich dieselben relativen Quantitäten von Kali und Natron, selbst in den verschiedenartigsten Pflanzen finden. So lieferten sämtliche von Erdmann oder nach dessen Methode analysirten Pflanzen: die Getreidearten (stets Körner), *Brassica Rapa* (Samen), Erbsen (Samen), mit einziger Ausnahme des Erbsenstrohs, nur Kali und kein Natron. Dasselbe Resultat erhielt Rüling bei acht verschiedenen Pflanzen, nur eine einzige ausgenommen, wie schon oben ausführlicher bemerkt worden; und Wolff bei den einzelnen Theilen der Rosskastanie von zwei verschiedenen Standorten. Auch Bousingault fand in Hafer- und Weizenkörnern, in *Topinambour*, in den Kartoffeln, in *Vicia Faba* und *Phaseolus vulgaris*, mit Ausnahme der Erbsen (Samen), des Strohes von Hafer und Weizen, bloss Kali. Sehr grosse Kalimengen im Verhältniss zum Natron fand er in der Runkelrübe (89,2) in Stoppelrüben (86,7) und im Klee (98,2).

Im Allgemeinen ergeben sich auch in allen von Way analysirten Pflanzen sehr hohe Kaliquantitäten. Sollten solche Aehnlichkeiten oder ein solches Zusammentreffen nur ein Spiel des Zufalls bei den bezüglichen Pflanzen oder Pflanzentheilen sein? Ist diess nicht der Fall, so wird man dadurch nicht bloss auf

---

\*) Es ist auffallend, dass Hruschauer in einem glimmerschieferartigen Gneisse 3,37 p. C. Natron und nur 2,02 p. C. Kali gefunden hat, da doch in einem solchen Gesteine Natronfeldspath nur in untergeordneten Quantitäten zu vermuthen ist, und der Glimmer, von welcher Art er auch sein mag, immer nur Spuren von Natron enthält. Er bemerkt zwar, dass sich der Natrongehalt von einem Feldspathe herleiten lasse, der, wenn er im Trachyt vorkommt, nach Abich und Andern, immer natronhaltig sei, und dass solche Trachytmassen gar nicht fern von Guttenberg seien; wie aber aus dem Natrongehalte eines Fossils im Trachyt auf den Natrongehalt eines glimmerschieferartigen Gneisses, einer davon ganz verschiedenen Gebirgsart, geschlossen werden kann, vermag ich nicht einzusehen, und deshalb müssen jene relativen Mengen Kali und Natron einiges Misstrauen erregen.

die bevorzugte Aufnahme des Kalis, sondern auch auf neue Wege der Forschung geführt, und um so mehr, sofern Abich's Vermuthung begründet ist, dass Kali ohne Begleitung von Natron in einem feldspathartigen Gesteine nicht gefunden wird\*)

Kann man ferner eine grössere Verbreitung der Natronsalze\*\*) als der Kalisalze auf der mit Pflanzen bedeckten Erd-

\*) Pogg. Ann. B. 51. S. 531.

\*\*) Richten wir unser Augenmerk auf das Meer, auf die Flüsse, Seen und Quellen, besonders auf die sogenannten Sauerlinge: so erscheinen uns die Natronsalze im Verhältniss zu den Kalisalzen als die bei weitem vorherrschenden. So fand Deville (*Annal. de chim. 1848. c. XXIII, 33—48*) in der *Garonne*, *Seine*, im *Rhein*, in der *Loire*, im *Rhône* und in der *Donau* stets Natron in viel grösserer Menge als Kali. Dasselbe fand er in 6 süssen Quellen und 3 Pumpbrunnen mit Ausnahme eines einzigen. Ebenso fand Clark (*Pharm. Cbl. Jg. 1848, N. 41*) im Wasser der *Themse*, sowie Müller (*Pharm. Cbl. Jg. 1847, S. 286*) in dem des *Rheines* ebenfalls die Natronsalze sehr vorherrschend. Da man selbst die Bestandtheile des Meerwassers, und mithin das in so überwiegender Menge darin enthaltene Chlornatrium nicht als etwas Ursprüngliches betrachten kann, indem ganz unzweifelhaft das, was wir in den Gewässern überhaupt finden, den Gesteinen und den daraus entstandenen Bodenarten entzogen worden ist (*Bischof's chem. und phys. Geologie B. I, S. 571 ff.*): so ergibt sich, dass die Extraction des Natrons aus diesen Massen in einem bei weitem grössern Verhältnisse stattgefunden haben müsse, als die des Kalis. Diess ist auch in völliger Uebereinstimmung mit dem Umstande, dass natronhaltige Gesteine leichter verwittern, als kalihaltige, und dass, wenn beide Alkalien, wie ohne Zweifel in allen Fällen, zugleich vorhanden sind, das Natron in grösserem Verhältnisse als das Natron extrahirt wird. Es stimmt auch mit dem ausschliesslichen Kaligehalt des Thonschiefers nach Frick und des Alaunschiefers von Bornholm nach Forchhammer vollkommen überein; denn was für ein Gestein es auch gewesen sein mag, welches das Material zur Bildung der mächtigen Thonschiefer-Formation geliefert hat: so kann man sich doch nicht wohl denken, dass in ihm gar keine natronhaltigen Feldspathe vorhanden gewesen sein sollten. Alle krystallinischen Gesteine wenigstens, und selbst die granitischen, enthalten natronhaltige Feldspathe, und dieser Natrongehalt überwiegt im *Orthoklas* sogar das Kali, und auch die von *Svanberg* (*d. Journ. B. XXXI, S. 161*) untersuchten feldspathartigen Substanzen aus den *skandinavischen* Graniten sind mehr oder weniger reich an Natron. Das kann man sich aber sehr gut denken, dass gerade während der sedimentären Bildung des Thonschiefers von dem damaligen Meerwasser das Natron vorzugsweise ausgezogen wurde, und das Kali vorzugsweise zurückblieb. Der vorherrschende Natrongehalt in

oberfläche annehmen, so müssen die oben angeführten numerischen Verhältnisse, und noch mehr die durchschnittlichen Mittel von mehreren Pflanzenanalysen als beweisend für die bevorzugte Aufnahme des Kalis erscheinen. Und ebenso sprechen dafür die wildwachsenden Pflanzen mit ihrem vorherrschenden Kaligehalte. Eine gegen das Natron untergeordnete Kalimenge findet sich nur in *Pinus silvestris* (zum Theil), *Sessleria caerulea*, *Pyrus Amelanchier* und *Sorbus Aria*, wovon die drei letztern von demselben Chemiker Hruschauer (II) analysirt wurden.

Die oben schon bemerkte merklichere Natronmenge im Strohe als im Samen scheint sich hinsichtlich der Holzarten insofern zu bestätigen, als auch bei diesen die analysirten Samen eine viel grössere Kalimenge, als das entsprechende Holz gaben. Sollte der Buchensamen davon eine Ausnahme machen? Im Samen von *Pinus silvestris* konnte Wackenroder, nach den Resultaten mehrerer Analysen, durchaus kein Natron auffinden\*). Was die bedeutenden Abweichungen der von andern Chemikern gefundenen Kalimengen, zunächst des Eichen- und Buchenholzes,

---

den Gewässern und die leichtere Zersetzung und Auslaugung der Natronsilikate in den Gesteinen und Erden kann jedoch in der Beziehung auf den Natrongehalt im Boden, wie ich schon oben auseinandergesetzt, ganz entgegengesetzte Verhältnisse herbeiführen. Denken wir uns z. B. einen über das Grundgebirge hervorragenden Basaltkegel, aus welchem also durch die Meteorwasser nur Stoffe fort-, aber keine zugeführt werden: so ist klar, dass in der durch Verwitterung des Basalts entstandenen Basalterde sich das Natron gegen das Kali sehr vermindern müsse, weil das Natron mehr, als das Kali extrahirt wird. Auf der andern Seite aber wird in Niederungen, welche der Ueberschwemmung durch Flüsse ausgesetzt sind, oder über welche Kohlensäuerlinge fließen, der Natrongehalt zunehmen, wenn diese Gewässer in ihnen eintrocknen, und diese Zunahme muss immer merklicher werden, da durch die auf solchen Niederungen wachsenden Pflanzen dem Boden mehr Kali als Natron entzogen wird. Obgleich diese Verhältnisse sich schon *a priori* ergeben, so dürfte es doch nicht überflüssig sein, auf die Natronseen, welche sich in Ungarn, Aegypten und an mehreren Stellen in Asien, Afrika und Amerika, unter andern in Columbien, finden, zu deuten; denn hier zeigt sich ganz deutlich, wie da, wo Quellen eintrocknen, der Boden an Natronsalzen zunimmt. Nach Chancourtois's Analyse (*Compt. rend. T. 31, p. 1111*) enthält das Wasser des Van-See's im südlichen Armenistan nahe an der persischen Grenze 2,132 p. C. Natronsalze und nur 0,055 Kalisalze. —

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 51, S. 167.

von meinen Resultaten betrifft: so bemerke ich, dass dieselben lange nicht so gross sind, als sie sich in den Tabellen, selbst bei einer und derselben Pflanze, z. B. bei den Getreidesorten, herausstellen.

Für die Allgemeinheit des Gesetzes, dass die Pflanzen das Kali mit *besonderer* Vorliebe auswählen, sprechen ganz vorzüglich die Analysen der Asche von Meerespflanzen und vor allem der 14 Fucusarten, welche wir den Bemühungen von Forchhammer\*) verdanken. Nimmt man aus diesen Analysen das Mittel, so ergibt sich, dass diese Pflanzen fast eben so viel Kali als Natron liefern; in einzelnen, wie in *Laminaria latifolia*, *Eklonia buccinalis*, *Iriclaea edulis* und *Polysiphonia elongata* herrscht sogar die Kalimenge vor. Und diese Verhältnisse zeigen sich bei Pflanzen, die in einem Medium wachsen, in dem das Natron ungefähr 20 Mal so viel beträgt, als das Kali. „Das Kali macht einen sehr wichtigen Bestandtheil aus; denn es beträgt im Durchschnitt  $2\frac{1}{2}$  p. C. der getrockneten Pflanze“. — Soedechen's ältere Analysen von 4 Fucusarten geben im Mittel 31 p. C. Kali und 69 p. C. Natron. — Eben so fand Girardin\*\*) in zwei Sorten Varek (bekanntlich durch Verbrennung von Fucusarten erhalten) von Cherbourg 69,4 und 73,1 p. C. Kali. — Nordmann\*\*\*), welcher ebenfalls eine grosse Menge Kali in Meerespflanzen fand, stellt diess als ein „höchst merkwürdiges Resultat“ hin, und schliesst hieraus auf die nothwendige Gegenwart dieses Alkalis zur Entwicklung der Pflanzen. — Es ist ferner anzuführen, dass Mitscherlich in der Hefenasche, die er mit ganz besonderer Sorgfalt auf Natron prüfte, dieses Alkali durchaus nicht fand. Er bemerkt gewiss sehr richtig, dass die Zusammensetzung der Asche der

\*) Forchhammer bediente sich einer Methode, die der von Fresenius und Will ähnlich ist. Ferner wandte er zur Scheidung des Kaliumplatinchlorids einen Alkohol von 40 p. C. an. Endlich ist es gewiss schwierig, Meerespflanzen von dem mechanisch anhängenden und dieselben erfüllenden Meereswasser so vollständig zu befreien, dass dieses von keinem Einfluss auf die erhaltene geringe Kalimenge der Asche sein kann.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 235.

\*\*\*) Nordmann Bericht über die Vers. d. K. Pr. Akad. der Wiss. 1843.



Hefe für die Bestimmung der den Pflanzen wesentlichen, unorganischen Bestandtheilen von besonderer Wichtigkeit ist, weil sich die Hefe mitten in einer Flüssigkeit entwickelt, aus welcher sie *nur* diejenigen Substanzen aufnimmt, welche ihr nothwendig sind.

Schliesslich sei es mir erlaubt, nur mit wenigen Worten das zu beleuchten, was man überhaupt *gegen* eine bevorzugte Aufnahme des Kalis durch die Pflanzen anführen kann.

Es lässt sich leicht einwenden, dass die Tabellen häufig ein Vorherrschen des Natrons nachweisen. Abgesehen davon, dass ein allgemeines Gesetz unter ganz besonderen Umständen eine Modification erleiden kann, so sind die für das Natron gefundenen höhern Werthe deshalb nicht beweisend, weil sie bei Anwendung der ältesten, oder doch älteren Scheidungsmethoden erhalten worden sind. Bei vielen dieser Untersuchungen fehlt sogar die Angabe der Methode, weshalb nicht einmal der Grad der Genauigkeit beurtheilt werden kann. Weichen nicht selten selbst die Resultate neuerer Analysen von denen der neuesten so bedeutend ab, dass sie sich mit einander gar nicht vergleichen lassen, so ist diess bei den ältesten noch mehr der Fall. Nur als einzige Ausnahme steht das von Rammelsberg analysirte Erbsenstroh mit seinen 39,6 p. C. Kali da; während Erdmann darin 95,7 und Baer 98,5 p. C. fanden. Jedoch selbst jene 39,6 p. C. können, da der Standort der Pflanze, welche eine so geringe Menge Kali lieferte, nicht bekannt ist, nicht als entschiedener Gegenbeweis gelten.

Gegen die bevorzugte Aufnahme des Kali kann man ferner die häufig bedeutenden Schwankungen in dem Kaligehalte und selbst bei derselben Pflanzenspecies anführen. Je grösser diese Schwankungen, desto mehr sprechen sie, ihre Richtigkeit vorausgesetzt, für eine gegenseitige Vertretung beider Alkalien und für eine Abhängigkeit vom Standorte. Aber sie sind keineswegs so gross, als sie erscheinen, wie ich schon weiter oben gezeigt habe, und wie diess besonders aus meinen eigenen Untersuchungen hervorgeht.

Einige wenige, einzeln dastehende Fälle, welche auf eine beschränkte Vertretung deuten, übergehe ich, da ihnen zahlreiche entgegenstehen, welche das Gegentheil darthun. Zur Bestätigung

der ersteren würden daher noch mehrfache Versuche erforderlich sein.

Was die übereinstimmenden Sauerstoffmengen der Basen in denselben Pflanzen betrifft, so erscheinen sie in ihren Schwankungen gross genug\*), um fast jedes Verhältniss zwischen Kali und Natron rechtfertigen zu können.

Abgesehen von einer zu hohen Kalibestimmung bei unvorsichtiger Behandlung der Platinlösung sind noch die schon von Rose und Heintz mehr im Allgemeinen erwähnten Ursachen anzuführen, welche die Menge des Kali zu hoch finden lassen können. Dahin gehören die Zersetzung und Verflüchtigung der Natronsalze. Ueber die Verflüchtigung des Chlornatriums, spricht sich Erdmann\*\*) bei der Analyse des Getreides zweifelnd aus. Bei meinen vergleichenden Versuchen, sowohl in dem, die Verflüchtigung so viel wie möglich ausschliessenden Verbrennungsapparate, die aber überhaupt *nur geringe* Mengen Natron lieferten, als im Kohlenbecken bei freiem Luftzutritt, zeigte sich nie eine merkliche Verflüchtigung der Natronsalze. Das Chlornatrium scheint aber die phosphorsauren Erdsalze in einer Temperatur zu zersetzen, welche die Rothglühhitze noch nicht erreicht. Dieser Zersetzung scheint das Natronsalz überhaupt zuerst unterworfen zu sein. Findet eine solche Zersetzung Statt, so wäre es möglich, dass, je nach dem Hitzgrade, ein dem von Graham beschriebenen ähnliches unlösliches Natronsalz\*\*\*) entstünde. Da indess Erdmann\*\*\*\*) und andere Chemiker in den Rückständen der selbst an phosphorsauren Erdsalzen reichen Aschen nur Kohle und Sand angeben, so ist nicht zu erwarten,

\*) Vergl. Journ. für pract. Chem. Bd. 38, S. 47.

\*\*) Journ. für pract. Chem. Bd. 39, S. 276.

\*\*\*) Vergl. Berzelius Lehrbuch d. Chemie. Auflage 5. Bd. III, S. 231.

\*\*\*\*) Erdmann fand nur einmal bei einer Weizenasche nach dem Auflösen der phosphorsauren Alkalien eine weisse, unlösliche Masse, die sich in Essigsäure löste, aber nach dem Glühen wieder unlöslich wurde. Dieselbe ergab sich aber als eine unlösliche oder wenigstens sehr schwer lösliche Modification von einbasisch-phosphorsaurem Kali (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 354). Dass die phosphorsauren Salze in der Asche durch Glühen Veränderungen erleiden, darüber vergleiche Journ. für pract. Chem. Bd. 38, S. 18.

dass solche Verhältnisse die Ursache einer zu geringen Bestimmung des Natrons gewesen sind. Wolff's Analysen von Pflanzentheilen, die bei einer Temperatur verkohlt wurden, wobei nach der Art der Verkohlung eine Verflüchtigung nicht zu erwarten ist, zeigten, dass in der Rosskastanie Chlornatrium gänzlich oder fast gänzlich fehlt. Die Analysen von Heintz und Baer, wobei jeder Verlust bei der Einäscherung *sorgfältigst* vermieden wurde, gaben sowohl im Rapssamen als im Erbsenstroh sehr bedeutend vorherrschende Kalimengen. So lange jedoch nicht solche Versuche und Analysen, wie die von Wolff, Heintz und Anderen angestellten, zahlreich wiederholt werden, muss es unbestimmt bleiben, ob nicht eine Verflüchtigung in einzelnen Fällen stattgefunden habe. Mit Wahrscheinlichkeit sind aber bei den Analysen sorgfältiger Chemiker grosse Verluste, von diesem Umstande herrührend, nicht zu vermuthen. —

Die grossen Unterschiede in der Vertheilung der Mineralsubstanzen in der verschiedenen Species der Pflanzen, in den einzelnen Theilen derselben, in den verschiedenen Zeiten ihres Wachstums und ihrer Vegetationsstufe etc. scheinen der Aufstellung eines allgemeinen Gesetzes entgegenzutreten. Diese grossen Unterschiede zwischen Stroh und Samen, und Stengeltheilen und Samen in gewissen Pflanzen scheinen in Bezug auf das Verhältniss zwischen Kali und Natron entweder von *geringerer* Bedeutung, worauf die Analysen verschiedener Theile der Orange hindeuten, oder, nach den neuesten Analysen der einzelnen Theile der Rosskastanie von Wolff, *gar nicht* vorhanden zu sein. Doch hier stehen sehr vereinzelt Resultate einander gegenüber, weshalb keine allgemeinen Folgerungen gezogen werden können.

Ob daher eine bevorzugte Aufnahme des Kalis von diesem oder jenem Pflanzentheile, wie sie sich bei *vielen* Pflanzen herausgestellt hat, als ein allgemeines oder als ein limitirtes Gesetz aufgestellt werden kann, bleibt noch unentschieden.

Indem ich Aehnliches und Wahrscheinliches zusammengestellt habe, zeigte ich, welche Widersprüche noch vorhanden sind. Indem ich auf das scheinbar Gesetzmässige hingedeutet habe, ergab sich, wie sehr viel noch zu thun übrig bleibt, und worauf der Blick bei ferneren Untersuchungen zu richten ist.

Sie müssen zeigen; wie weit das Angedeutete seine Bestätigung findet\*).

## XXVIII.

### Ueber einige Verbindungen der Borsäure mit Bleioxyd.

Von

**Thornton J. Herapath,**

(*Philosophic. Magaz. XXXIV, 375*)

*Neutrales borsäures Bleioxyd.* ( $\text{PbO} + \text{BO}_3$ ) wird dargestellt, indem man den schweren, weissen Niederschlag, welchen man durch Zusammengiessen einer Lösung von zweifach borsäurem Natron mit einer Lösung eines neutralen Bleioxyds erhalten hat, 12—14 Stunden lang mit starkem Ammoniak digerirt (I. IV). Dasselbe Salz erscheint, wenn man basisch-essigsäures Bleioxyd unvollständig mit zweifach-borsäurem Natron fällt, oder wenn eine saure Lösung eines der in Folgendem beschriebenen borsäuren Salze, mit Ammoniak übersättigt wird (III. VI.)

Das neutrale borsäure Bleioxyd erscheint als schweres, weisses, nicht krystallinisches Pulver, das in kaltem und warmem Wasser fast unlöslich ist, und sich in Alkohol durchaus nicht

\*) Kann aus den Resultaten meiner Versuche, kann aus den angeführten Zahlenverhältnissen, kann aus den beigebrachten Beweisgründen geschlossen werden, dass sich Kali und Natron, zwei so nahe verwandte Körper, in der Regel *nicht* vertreten können, so ist zu erwarten, dass in Pflanzen, in denen z. B. der Kalk ein wesentlicher Bestandtheil ist, auch diese Erde *nicht* durch eine andere vertreten werden könne. Hieraus würde sich das für Landwirthe nicht unwichtige Resultat ergeben, dass solche Stoffe, die sich als wesentliche erwiesen haben, *ohne Nachtheil* für die Pflanze nicht von anderen ersetzt werden können, und dass in diesen Fällen der Boden den Pflanzen angepasst werden müsse, nicht aber diese genöthigt werden, sich jenem anzupassen. So viel ist gewiss, dass das Kali in den Pflanzen eine *sehr wichtige* Rolle spielt, und dass Alles, was von Liebig, Botssingault, Wiegmann und Polstorff, Salm-Horstmar und Anderen über die Alkalien und über deren wichtige Bedeutung gesagt wurde, nach Vorstehendem vorzüglich vom *Kali* gilt.

löst. Es löst sich aber selbst in der Kälte mit grosser Leichtigkeit in verdünnter Salpetersäure, und ebenfalls in siedender Essigsäure. Aus diesen Lösungen wird es auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak unverändert gefällt. Es zersetzt sich leicht durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, eben so durch eine siedende Kali- oder Natronlösung. Vor dem Löthrohre bläht es sich auf, giebt Wasser von sich, wird undurchsichtig und schmilzt in der Rothglühhitze zu einem durchsichtigen, farblosen Glase von 5,5984 spec. Gewichte, welches etwas weicher als Flintglas ist. Auf der Kohle wird es zum Theil reducirt und die geschmolzene Masse enthält viel Metallkugeln.

Das wasserhaltige Salz wurde analysirt, nachdem es vorher bei 100° in Liebig's Trockenapparat drei bis vier Stunden lang erhitzt worden war. Ich erhielt folgende Resultate:

I. 9,2 Gran verloren beim Erhitzen in einer Platinschale 0,598 Gran oder 6,50 p. C.

H. 10 Gran, eben so behandelt, verloren 0,683 Gran oder 6,83 p. C.

III. 11,01 Gran verloren 0,684 Gran oder 6,2125 p. C.

IV. 10 Gran wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung durch überschüssige verdünnte Salpetersäure gefällt.  $\text{PbO}$ ,  $\text{SO}_3$  9,77 Gran = 7,198 = 71,980 p. C.  $\text{PbO}$ .

V. 20 Gran gaben 19,80  $\text{PbO}$ ,  $\text{SO}_3$  = 14,0221 Gran oder 72,890 p. C.  $\text{PbO}$ .

VI. 20 Gran gaben 19,03  $\text{PbO}$ ,  $\text{SO}_3$  = 14,0221 Gran oder 70,1105 p. C. Bleioxyd.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Im Mittel.
HO	5,500	6,830	6,2125	—	—	—	6,5141
PbO	—	—	—	71,98	72,89	70,110	71,6601
BO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	21,8258,

Drücken wir die Zusammensetzung dieses Hydrates durch die Formel

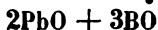


aus, so erfordert dieselbe

1 Aeq. Wasser	9	5,7692 p. C.
1 Aeq. Bleioxyd	112	71,7939 „
1 Aeq. Borsäure	35	22,4364 „

Dieses Salz fängt an, zwischen 115 und 130° Wasser zu verlieren; bei fortgesetztem Trocknen bei einer Temperatur von 230—260° wird es endlich wasserfrei, ohne dabei merklich die Farbe zu verändern.

**Anderthalb-borsaures Bleioxyd**  $2\text{PbO} + 3\text{BO}_3$ . Diese Verbindung wird erzeugt, wenn eine siedende Lösung von salpetersaurem, oder einem andern löslichen Bleioxydsalze mit einem grossen Ueberschusse von zweifach-borsaurem Natron gefällt wird. Dieses Salz wurde bisher als  $\text{PbO} + 2\text{BO}_3$  betrachtet. Meinen Versuchen zufolge scheint es jedoch aus



zu bestehen. Es ist aber, so wie das vorbergehende Salz, ein weisses Pulver; es gleicht demselben in allen seinen Eigenschaften. Vor dem Löthrohre schmilzt es zu einem farblosen Glase, dessen specifisches Gewicht etwas geringer, als das des mit dem neutralen Salze erhaltenen ist; die Härte dieses Glases ist so ziemlich der des Flintglases gleich. Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz gab folgende Resultate:

I. 10 Gran verloren beim Erhitzen  $0,918 = 9,180$  p. C.

II. 11,26 Gran, eben so behandelt, verloren  $1,106 = 9,8223$  p. C.

III. 25 Gran verloren 2,3 Gran oder  $9,20$  p. C.

IV. 10 Gran gaben 8,34 Gran  $\text{PbO}$ ,  $\text{SO}_3 = 6,1452$  Gran oder  $63,5150$  p. C.  $\text{PbO}$ .

V. 10 Gran gaben 8,34 Gran  $\text{PbO}$ ,  $\text{SO}_3 + 6,1452$  Gran  $+ 61,4520$  p. C.  $\text{PbO}$ .

VI. 10 Gran gaben 8,411  $\text{PbO}$ ,  $\text{SO}_3 = 6,1975$  Gran  $= 61,9750$  p. C.  $\text{PbO}$ .

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Im Mittel.
HO	9,180	9,8223	9,20	—	—	—	9,4007
PbO	—	—	—	63,515	61,453	61,975	62,3149
BO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	28,2853.

Diese Zahlen nähern sich dann der Formel:



welche erfordert:

4 Aeq. Wasser	36	9,863	p. C.
2 Aeq. Bleioxyd	224	61,369	„
3 Aeq. Borsäure	105	28,768	„

Zwischen  $180$  und  $200^\circ$  verliert dieses Salz zwei Atome Wasser und wird dann durch die Formel  $2\text{PbO}, 3\text{BO}_3 + 2\text{HO}$  ausgedrückt.

I. 10 Gran dieser Verbindung verloren beim Erhitzen  $0,495 = 4,950$  p. C.

Die Theorie giebt 5,1873 p. C.

*Zweifach-borsaures Bleioxyd*  $PbO + BO_3$  wird leicht erhalten, wenn man eine der beiden vorhergehenden Verbindungen im frisch gefällten Zustande und noch feucht in eine concentrirte Borsäurelösung bringt. Sie erscheint als amorphes Pulver, das in der Rothglühhitze nur schwierig zu einer glasigen Masse schmilzt. Es war fast unmöglich, dieses Glas frei von Luftblasen zu erhalten, ich konnte deshalb das spec. Gew. desselben nicht mit Gewissheit ermitteln. Dieses Glas war etwas härter als das Flintglas.

Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 10 Gran verloren beim Erhitzen 1,579 Gran oder 15,790 p. C.

II. 25 Gran verloren 4,021 Gran oder 16,084 p. C.

III. 10 Gran gaben 7,07  $PbO, SO_3 = 5,2095$  Gran oder 52,095 p. C.  $PbO$ .

IV. 25 Gran gaben 17,784 Gran  $PbO, SO_3 = 13,1040$  oder 52,416 p. C.  $PbO$ .

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
Wasser	15,790	16,084	—	—	15,937
Bleioxyd	—	—	52,095	52,416	52,255
Borsäure	—	—	—	—	31,807

Drücken wir die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel



aus, so giebt die Theorie:

4 Aeq. Wasser	4	36	16,513 p. C.
1 Aeq. Bleioxyd	1	112	52,376 „
2 Aeq. Borsäure	2	70	32,111 „

Zwischen  $200$  und  $230^\circ$  getrocknet, enthält es 4,435 p. C. Wasser, welche Menge einem Aequivalent entspricht; die Theorie erfordert 4,712 p. C.

*Salpeter-borsaures Bleioxyd.* Wenn eins der vorstehenden borsauen Bleioxydsalze in mässig concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung filtrirt, und durch Abdampfen concentrirt wird, bis ein Häutchen auf der Oberfläche erscheint, so scheiden sich beim Erkalten an den Wänden des Gefäßes ungleichmässige, glänzende Krystalle aus, so dass die Wände davon bedeckt werden. Beim Erhitzen dieser Krystalle bei  $120^\circ$  werden dieselben

fast undurchsichtig, verknistern etwas, und geben Wasser und Spuren von Salpetersäure. Bis zum Rothglühen erhitzt, geben diese Krystalle salpetrige Dämpfe in reichlicher Menge und der Rückstand schmilzt zu einem farblosen Glase. Die Verbindung ist jedenfalls ein Doppelsalz, bestehend aus borsauerm Bleioxyd und salpetersauerm Bleioxyd; die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten aber zu wenig überein, um daraus eine Formel berechnen zu können. Die wahrscheinliche Formel dieser Verbindung ist  $\text{PbO}, \text{BO}_3 + \text{PbO}, \text{NO}_5 + \text{HO}$ .

*Chlor-borsaures Bleioxyd.* Dieses interessante Doppelsalz hatte ich zufällig gebildet, als ich borsaueres Bleioxyd durch Fällen einer heissen Lösung von zweifach-borsauerm Natron mit einer siedenden, concentrirten Lösung von Chlorblei darstellen wollte. Durch Filtriren der noch warmen Lösung und Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter mit warmem Wasser wurde dieses Salz rein erhalten.

Dieses Salz zeigte sich unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen unregelmässigen, nadelförmigen Krystallen von Perlmutterglanz bestehend.

Die so erhaltene Verbindung wird durch kaltes Wasser nicht verändert; siedendes Wasser aber zersetzt sie allmählich in die beiden constituirenden Salze. Sie ist in Alkohol vollkommen unlöslich. In verdünnter Salpetersäure löst sie sich leicht und wird dabei zersetzt; es wird Chlorblei frei, welches sich beim Erkalten der Lösung in langen, nadelförmigen Krystallen absetzt. Beim Erhitzen bis zu  $150 - 180^\circ$  verliert diese Verbindung 3,59 p. C. Wasser und wird wasserfrei. Beim Erhitzen bis zum Rothglühen schmilzt sie zu einer farblosen, bernstein-gelb gefärbten Perle, welche beim Erkalten farblos und etwas opalisirend wird, beim Erhitzen aber auf der Kohle, oder in einer offenen Platinschale verhält sich diese Verbindung anders; es entweichen weisse Dämpfe, die geschmolzene Masse wird nach und nach dunkler und dicker und gleicht im Aeussern geschmolzenem Schwefel. Beim Erkalten erstarrt sie schnell zu einer undurchsichtigen, strohgelben, zerbrechlichen Masse, welche aus einer Menge nadelförmiger, von einem gemeinsamen Mittelpuncte ausgehender Krystalle besteht und die grösste Aehnlichkeit mit Molybdänsäure hat.

Das krystallisirte, über Schwefelsäure und bei gewöhnlicher



Temperatur getrocknete Salz, gab bei der Analyse folgende Zahlen.

I. 4,42 Gran wurden in einer Verbrennungsröhre geglüht; der Verlust betrug 0,180 Gran oder 4,072 p. C.

II. 3,86 Gran, eben so behandelt, verloren 0,12 oder 3,109 p. C.

III. 5,00 Gran wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; 2,60 Gran ClAg = 0,6411 oder 12,822 p. C. Cl.

IV. 3,32 Gran, wie oben behandelt, gaben 1,82 Gran ClAg = 0,4487 oder 13,515 p. C. Cl.

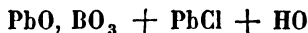
V. 4,581 Gran gaben 4,824 Gran PbO, SO<sub>3</sub> = 3,3009 oder 72,058 p. C. Pb.

VI. 3,6 Gran gaben 3,833 Gran PbO, SO<sub>3</sub> = 2,6226 Gran oder 72,8510 p. C. Pb.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Wasser	4,072	3,109	—	—	—	—	3,5905
Chlor	—	—	12,822	13,515	—	—	13,1685
Blei	—	—	—	—	72,058	72,851	72,4545
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	10,7865.
Borsäure }	—	—	—	—	—	—	

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel:



überein. Diese Formel erfordert:

1 Aeq. Wasser	9	3,040 p. C.
1 Aeq. Chlor	36	12,162
2 Aeq. Blei	208	70,030
1 Aeq. Sauerstoff	8	2,703
1 Aeq. Borsäure	35	12,065

Der Ueberschuss an Chlor und an Blei rührt jedenfalls von der Schwierigkeit her, das überschüssige Chlorblei vollständig zu entfernen. Es gelang mir nicht, dieses Salz wieder hervorzubringen und die Versuche zu wiederholen.

## XXIX.

Vorkommen des Jods und Broms in  
Württemberg.

Von

Prof. *Sigwart* in Tübingen.

(Auszug aus d. Würtemb. naturw. Jahresheft 4, 269.)

Rieckher's Angabe, dass in der concentrirten Mutterlauge der Friedrichshaller Soole im Centner 1160 Gran Jod, und in der von Clemenshall (Offenau) 2205 Gran Jod enthalten seien, konnte Sigwart nicht bestätigen. Er fand selbst in der concentrirtesten Mutterlauge höchstens zweifelhafte Spuren von Jod. Rieckher hat die Lauge überdiess in einem silbernen Kessel eingedampft, und Sigwart fand, dass in einem solchen das Jodkalium zerlegt würde, unter Bildung von Jodsilber. Rieckher giebt an, das Jod durch Chlorpalladium gefällt zu haben; Sigwart konnte mit diesem Reagenz keine Spur von Jod auffinden. Mit diesem negativen Resultat stimmen die Untersuchungen von Degen, C. Gmelin und Fehling (siehe Journ. Bd. XLVI, S. 200.)

In andern Mineralwässern von Württemberg existirt jedoch Brom und auch Jod.

In dem Cannstatter und Berger Sauerwasser findet man in der Mutterlauge leicht das Brom durch die Reaction mit Stärke; Jod entdeckte Sigwart 1832 in dem Schwefelwasser zu Sebastiansweiler, zwischen Tübingen und Hechingen. Das Schwefelwasser zu Boll enthält davon noch grössere Mengen. 100,000 Grn. des Wassers gaben  $96\frac{1}{2}$  Grn. festen Rückstand; dieser mit Alkohol ausgezogen gab eine Flüssigkeit, die mit Braunstein und Schwefelsäure versetzt, sogleich Kleister bläute. In dem Teinacher Sauerwasser und der warmen Quelle von Wildbad ist weder Brom noch Jod gefunden worden.

---

Nach den Untersuchungen von Henry ist in allen Steinsalzlagerstätten etwas Jod enthalten, jedoch in so geringer Menge und in derartiger Mischung, dass es sehr schwer ist, dasselbe

zu entdecken. Henry fand in den Proben von französischem, deutschem und polnischem Steinsalz Jod, in welchen es auf gewöhnlichem Wege nicht zu entdecken war. Man muss nämlich, um die leichte Zersetzung und Verflüchtigung des Jodnatriums zu umgehen, zu der Lösung kaustisches Kali setzen, wodurch Jodkalium gebildet wird. Dann unterwirft man die Flüssigkeit der Concentration und reagirt auf die Mutterlauge durch Stärke und Salpetersäure oder Chlor. Da die jodhaltigen Quellen durch Terrains fließen, welche keine Spur von Jod enthalten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie dasselbe mit dem Kochsalz aus den Steinsalzlagerstätten aufnehmen, und dass das Brom keinen andern Ursprung hat. (*Journ. de Chim. méd. 1849. Fev. 81.*)

### XXX.

## Ueber eine neue Anwendung des Platins in der Porcellanmalerei.

Von

*Salvétat.*

(*Ann. de chim. et de phys. XXV, 342.*)

In einer Notiz über ein zur Porcellanmalerei geeignetes Gelb (dieses Journal Bd. 37, 46) sprach ich die Vermuthung aus, dass die Chemie einst einige feuerbeständige Verbindungen entdecken würde, welche ihre eigenthümliche Farbe beibehalten und ohne sich selbst oder die damit gemengten Substanzen zu verändern, eine zum Schmelzen der beigemengten Flüsse erforderliche Temperatur vertragen würden.

Heute lenke ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Anwendung eines seit langer Zeit bekannten Körpers, der wegen seiner Unschmelzbarkeit und Unveränderlichkeit durch die meisten chemischen Agentien selbst bei gesteigerter Temperatur, schon längst hätte Anwendung finden sollen.

Wenn man einen Theil Platinpulver und drei Theile aus 3 Mennige, 1 Sand und  $\frac{1}{2}$  geschmolzenem Borax bestehenden Fluss mit einander mengt, so erhält man einen feinen grauen Ton.

der sich vorzüglich zur Porcellanmalerei eignet und alle anderen bis jetzt angewendeten grauen Farben übertrifft.

Jedesmal, wenn Eisen- und Kobaltoxyd, oder Kobalt, Eisen, Mangan oder Kupfer in etwas beträchtlicher Menge mit einer kieselerdehaltigen Substanz zusammengebracht wurden, welche bei der Temperatur schmilzt, der man es aussetzt, so ist die Farbe der Verbindung nach dem Schmelzen schwarz, gleichgültig, ob das Kobaltoxyd in dem ursprünglichen Gemenge blau oder nicht, das Eisen roth oder braun war. Diese Behauptung ist wahr eben so wohl für die höhere Temperatur in den Krystallglasöfen, so wie für die noch höhere der Glashütten.

Auf diese, jedem Chemiker bekannte Reactionen gründet sich nun die Bereitung der in der Porcellan-, Krystall-, und Glasmalerei angewendeten grauen und schwarzen Farben. Die Nuance und die Intensität kann man je nach den angewendeten Verhältnissen von Kobalt-, Eisen- und Zinkoxyd und durch grössere Menge des sogenannten grauen Flusses, dessen Zusammensetzung ich vorhin angegeben habe verändern und dadurch den Ton der Farbe verdünnen und das hellste Grau erzeugen.

Das Blau wird übrigens mittelst Kobalt- und Zinkoxyd dargestellt, und die Farbe wird um so lebhafter sein, je weniger die angewendeten Oxyde Eisenoxyd enthalten.

Das Roth wird durch Eisenoxyd und die Ockerfarbe durch Eisen- und Zinkoxyd erzeugt. Diese Nuancen sind um so reiner, je weniger das Eisen- und das Zinkoxyd fremde Substanzen, wie Manganoxydul und Kupferoxyd, enthalten.

Es geht daraus hervor, dass, wenn der Künstler Blau, Roth oder Ockerfarbe brechen will und Grau oder Schwarz darunter mengt, er eine Mischung erhält, deren Verhältnisse an Eisen-, Kobalt- und Zinkoxyd ihm nicht bekannt sind; die Farbe derselben ist schwarz; er kann aber die Intensität und die Nuance nur bei sehr grosser Geschicklichkeit voraussehen; da ferner der Ton nach dem Brennen ein ganz anderer als der auf die Malerei aufgetragenen ist, da bekanntlich der bläuliche und der rothe Ton verändert werden und selbst ganz verschwinden können, so lässt sich der rohen Malerei nie die Farbe, welche sie nach dem Brennen zeigt, geben; der Künstler muss demnach beur-

theilen, auf welche Weise seine Malerei mit dem Aussehen nach dem Brennen in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

Es ist diess ein grosser Uebelstand, besonders in der Malerei von Figuren und in dem Copiren von Gemälden berühmter Maler, bei welchem die grösste Vollendung erforderlich ist.

Das Platingrau bietet keinen dieser Uebelstände dar. Da es kein Kobaltoxyd enthält, so kann es sehr gut zur Vermischung der rothen und ockergelben Farben angewendet werden, ohne dass man durch das Brennen ein zu starkes Hervortreten der Schatten zu erwarten hätte. Da es eisenfrei ist, so hat man ferner nicht zu fürchten, dass es beim Mischen mit dem Blau dasselbe über den gewünschten Grad schwärze, es ertheilt den Gemengen nur den ihm eigenthümlichen Ton, welcher derselbe vor und auch nach dem Brennen ist.

In Bezug auf die Darstellung dieser Farbe ist zu bemerken, dass sie leicht und immer von gleicher Zusammensetzung und gleicher Nuance zu erhalten ist. Reines Platinpulver lässt sich leicht darstellen dadurch, dass man eine Lösung von Platinchlorid mit überschüssigem Salmiak fällt und bis zum vollständigen Verdampfen des letzteren Salzes erhitzt. Man erhält so das Platin als graues Pulver, das man ohne weiteres in den oben angegebenen Verhältnissen mit dem Flusse mengen kann, und das sich leicht fein reiben lässt.

Das Platin ist übrigens nicht das einzige Metall, das in dieser Weise angewendet, eine nutzbare Farbe liefert. Alle die dasselbe begleitenden Metalle können als Schwamm in der nämlichen Weise und mit demselben Vorzuge vor Kobalt- und Eisengrau angewendet werden. Ich versuchte zu diesem Zwecke das Palladium und das Ruthenium, von welchem letzteren ich mir ungefähr 2 Decigramme dargestellt hatte. Das Palladium giebt ein blässereres, das Ruthenium ein mehr röthliches Grau als das Platin.

Schon vor langer Zeit hat Frick das Iridiums sesquioxyd zu einem Schwarz empfohlen, das allen andern bekannten schwarzen Farben vorzuziehen sei. Malaguti bestätigte in der Nationalmanufactur zu Sevres die Angaben von Frick.

Das Platingrau kann aber das Iridium vollkommen ersetzen, der Preis desselben ist weniger hoch, die Nuance angenehmer

und seine Darstellung minder schwierig; es ist ferner weit mehr verbreitet, und der Versuch hat sich für die Anwendung sehr günstig ausgesprochen.

### XXXI.

## Ueber den Baierit (Baierine) von Limoges.

Von

**A. Damour.**

(*Compt. rend. XXVIII, 353.*)

H. Rose hat in dem Tantalite von Baiern ein neues Metall entdeckt, das Pelopium. H. Damour hat dasselbe wieder gefunden in dem Tantalit von Limoges. Diess Mineral ist tief-schwarz, von glänzendem, unregelmässigem Bruch; das Pulver ist grauschwarz. Es krystallisirt in geraden, rechtwinkligen Prismen, dieselben Flächen und Winkel wie der Tantalit von Baiern zeigend. Es ritzt Glas; spec. Gew. zwischen 5,60 und 5,727.

Unschmelzbar vor dem Löthrohre; mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme ein braungelbes Glas; im Oxydationsfeuer Manganreaction. Die Analyse wurde mit Hülfe von Schwefelsäure ausgeführt, welche so stark erhitzt wurde, dass sie ohne zu stossen in dicken Dämpfen entwich. Die syrupdicke Flüssigkeit gab mit heissem Wasser einen Niederschlag, der weiss und flockig war, und nach allen Kennzeichen zum grössten Theil Pelopsäure war.

Drei Analysen gaben:

Pelopsäure (oder auch Niobsäure?)	0,7844	0,7888	0,7890	0,7874
Eisenoxydul	0,14,96	0,1404	0,1450	0,1450
Manganoxydul	0,0652	0,0783	0,0715	0,0717
	0,9992	1,0075	1,0055	1,0041.

Diese Zusammensetzung bestätigt die Identität des Minerals von Limoges und Baiern welchem letztern Beudant den Namen Baierit gegeben. —

Früher hatte H. Damour einen anders zusammengesetzten Tantalit bei Limoges gefunden. Dieses Journ. XLII, 451.

## XXXII.

## Bemerkungen über Lepolith, Lindsayit und Hyposklerit.

Von

*August Breithaupt.*

In der 12. Fortsetzung der Untersuchungen russischer Mineralien vom Herrn R. Hermann, dieses Journ. B. 46. S. 386 u. ff., wird gesagt, dass vom *Lepolith* noch keine Beschreibung existire. Eine solche steht jedoch im 3. Band meines vollständigen Handbuchs der Mineralogie S. 530. Die meisten Krystalle desselben sind oberflächlich zu einer weichen fettigen Substanz umgeändert, welche eine Haut bildet. Nach meinen Beobachtungen wird daraus der *Lindsayit* oder *Linseit* — welches die richtige Schreibart ist, kann ich nicht angeben — wenn in jene fettige Substanz die ganzen Krystalle umgewandelt sind. Lindsayit ist also eine Pseudomorphose nach Lepolith, wie Praseolith, Pinit, Aspasiolith u. s. w. Pseudomorphen nach Dichroit sind. Dergleichen umgewandelte Substanzen kann ich nicht für selbständige Körper halten, und wenn man sie auch als besondere Mineralien betrachten will, so gehören sie *nicht in* ein Mineral-System, sondern nur anhangsweise *an* dasselbe.

Das spezifische Gewicht des *Hyposklerits* ist mit 2,66 zu hoch angegeben, nach 3 Wägungen, die ich damit vorgenommen, beträgt es 2,609 bis 2,612. Es ist dankbar anzuerkennen, dass Herr R. Hermann davon eine Analyse ausgeführt hat. V. d. L. kann man den Natrongehalt des Minerals schon durch die wachsgelbe Färbung der Flamme errathen.

## XXXIII.

# Ueber die Zusammensetzung der Shea- Butter und über den chinesischen, vegeta- bilischen Talg.

Von

Dr. **B. D. Thomson** und **E. T. Wood**.

(Philos. Magaz. XXXIV, 350.)

*Sheabutter.* Diese Substanz ist ein Pflanzenproduct aus dem westlichen Afrika und wurde zuerst von Mungo Park bei seiner Reise 1796 erwähnt. Die Mutterpflanze dieser Substanz soll mit der amerikanischen Eiche grosse Aehnlichkeit haben, und die Frucht (aus deren Kern zuerst durch Trocknen an der Sonne und Auskochen derselben mit Wasser die Butter abgeschieden wird) in gewisser Beziehung der spanischen Olive gleichen. Der Kern liegt unter einer dünnen, grünen Rinde, mit einem weichen Mark umgeben; die aus dem Mark genommene Butter hat den Vortheil, dass dieselbe jahrelang ohne Salzzusatz unverändert aufbewahrt werden kann, und, nach Park, von angenehmerem Geschmack als die beste aus Kuhmilch dargestellte Butter ist. Die Cultur und die Gewinnung dieser Substanz scheint ein hauptsächlicher Gegenstand der afrikanischen Industrie zu sein, und bildet einen wichtigen Artikel des dortigen Binnenhandels. Die Sheabutter ist ungemein verbreitet und findet sich in Gambia, so wie in den am Niger gelegenen Gegenden. John Duncan beschreibt den Baum, welcher die Sheabutter liefert, als dem Lorbeerbaum ähnlich; seine Höhe soll achtzehn bis zwanzig Fuss betragen. Die Blätter dieses Baumes sind etwas länger als die Lorbeerblätter und an der Spitze ein wenig breiter. Die Nuss ist von der Grösse und der Form eines Taubeneis und von hellbrauner Farbe. Der frische Kern besteht fast ganz aus Butter. Um letztere zu gewinnen, wird die Schale von dem Kern entfernt und mit etwas Wasser in einem Topf eine halbe Stunde lang gekocht, dann durchgegossen und der Rückstand ausgepresst. Ein ausgewachsener Baum giebt ungefähr ein Bushel\*) Nüsse.

\*) 1 Bushel = 32 preussischen Quart.



Sheabutter scheint dieselbe Substanz zu sein, welche man mit dem Namen der Galambutter von einer Bassia-Art herrührend bezeichnet. Die Species ist aber noch nicht ermittelt, da weder Proben der Blüten, noch der Früchte von den Botanikern erlangt worden sind. Das Oel, mit welchem folgende Versuche angestellt worden sind, verdanken wir der Güte des Herrn Jameson. Die Farbe desselben ist weiss mit einem Stiche ins Grüne. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 95° hat es die Consistenz weicher Butter und bildet bei 110° ein helles Oel. Beim Sieden mit Alkohol wird der grösste Theil desselben aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln ab, es löst sich in kaltem Aether und wird aus dieser Lösung beim Abdampfen ebenfalls in Nadeln abgeschieden. Das Oel wird mittelst Kali in einer silbernen Schale verseift, die Seife aus der Lösung mittelst Kochsalz ausgeschieden und darauf durch Weinsäure zersetzt. Nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Auspressen zur Auscheidung der anhängenden Oelsäure, wird die Säure in, bei 142° schmelzenden, perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. Mit Natron gab diese Säure ein ebenfalls in Schuppen krystallisirendes Salz. Zu der Atomgewichtsbestimmung wurde das Silbersalz angewendet. Bei dem ersten, zweiten und dritten Versuche kann das Silbersalz durch Fällen einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer wässrigen Lösung der Natronverbindung dieser Säure erhalten werden. Zu dem vierten und fünften Versuche war eine alkoholische Lösung dieser Säure durch eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt worden.

I. 3,73 Gran Silbersalz gaben 1,05 Gran metallisches Silber = 1,126 Gran oder 30,19 p. C. Silberoxyd.

II. 10,65 Gran Silbersalz gaben 3,01 Silber = 3,221 Gran oder 30,23 p. C. Silberoxyd.

III. 2,85 Gran gaben 0,861 Silberoxyd = 30,21 p. C.

IV. 4,71 Gran gaben 1,30 Silber = 1,394 = 29,5 p. C. Silberoxyd.

V. 2,72 Gran gaben 0,743 Silber = 0,797 oder 29,30 p. C. Silberoxyd.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Säure	69,81	69,77	69,79	70,41	70,70
Silberoxyd	30,19	30,23	30,21	29,59	29,30.

Nimmt man das Mittel dieser Versuche, so wird die Zusammensetzung des Silbersalzes ausgedrückt durch

Säure	70,10
Silberoxyd	29,90

das Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist

Säure	33,97
Silberoxyd	14,50
	48,47.

Wenn wir die beiden letzten Bestimmungen nicht berücksichtigen, so erhalten wir als Mittel der drei ersten Versuche die Zahl 33,82 für das Atomgewicht dieser Säure. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der wasserfreien Säure wurden die drei folgenden Analysen mittelst Kupferoxyd und chloresurem Kali ausgeführt.

I. 2,85 Grm. Silbersalz gaben 2,30 Grm. Wasser und 5,73 Grm. Kohlensäure.

II. 3,91 Grm. Silbersalz gaben 3,39 Grm. Wasser und 7,87 Grm. Kohlensäure.

III. 3,667 Grm. Silbersalz gaben 3,058 Grm. Wasser und 7,334 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.	Wasserfreie Säure.
Kohlenstoff	54,73	54,88	54,54	54,71	77,73
Wasserstoff	8,94	8,78	9,22	8,98	12,77
Sauerstoff	6,12	6,75	6,94	6,60	9,40
Silberoxyd	30,21	29,59	29,30	29,71	—

Aus dem Vorstehenden folgt, dass diese Säure Margarinsäure ist, welche sich in dem Menschenfette und in der Butter findet. Es ist kein Zweifel, dass man bei näherer Untersuchung diese Säure häufig in dem Pflanzenreiche verbreitet finden wird. Die Gegenwart der Margarinsäure in der Sheabutter stimmt mit Park's Bemerkung überein, dass die frische Substanz im frischen Zustande der Butter gleich sei.

*Chinesischer vegetabilischer Talg* ist ein festes Oel, das in China längst bekannt und dort zur Kerzenfabrikation angewendet wird. Es wird aus den Samen der *Stillingia sebifera* gewonnen; zu diesem Zweck werden die Samen in einen hölzernen Cylinder mit durchlöcherter Boden und dieser dann über ein mit Wasser gefülltes eisernes Gefäß gebracht. Man bringt das Wasser ins Sieden; die Wasserdämpfe erweichen den Talg

in den Samen; nach Verlauf von zehn Minuten werden die Samen in einem steinernen Mörser zerstampft, um den Talg von den übrigen Theilen abzuscheiden, und die Masse dann auf erwärmte Filter gebracht, durch welche der Talg abläuft. Er wird darauf auf eine eigenthümliche Weise gereinigt. Er wird als hartes, weisses, festes Oel eingeführt, das einen Stich ins Grünlliche zeigt. Diese Substanz schmilzt bei 80°. Der Talg wurde verseift und die Säure auf dieselbe Weise, wie bei der Sheabutter angegeben worden ist, abgeschieden. Aus dem Natronsalz wurde das Silbersalz dargestellt.

14,38 Grm. dieses Salzes hinterliessen beim Verbrennen 7,03 Grm. metallisches Silber.

Diese Menge giebt in 100 Theilen:

		Atomgewicht.	Procente.
Silberoxyd	4,328	14,50	30,03
Säure	10,052	33,67	69,97.

Diese Säure war aber nicht vollkommen rein; sie wurde bei 143° weich, nahm bei 150° Rahmconsistenz an und schmolz bei 154°; sie enthielt jedenfalls eine geringe Menge Stearinsäure, obgleich sie zum grössten Theile aus Margarinsäure bestand, da die Stearinsäure bei 167° schmilzt. Es erleidet keinen Zweifel, dass beide Oele vortheilhaft zur Seifenfabrikation angewendet werden können.

## XXXIV.

# Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile.

Von

*Franz Schulze.*

(Auszug aus einer grössern vom Verfasser mitgetheilten Abhandlung.)

Die Untersuchung beginnt mit dem *Einsammeln der Erde*. Auf die Frage, ob es zweckmässig sei, von mehrern Stellen eines Feldes einzelne Proben zu nehmen, diese durch einander zu mengen, und sich mit der Untersuchung dieses Gemisches zu begnügen, oder lieber jede Probe für sich besonders zu untersuchen, lässt sich die ganz bestimmte Antwort ertheilen: dass es jedenfalls am besten ist, das letztere zu thun, besonders wenn im Pflanzenwuchse keine grosse Gleichförmigkeit auf einer Feldflur sich zeigen, oder Unterschiede in der Zusammensetzung des Bodens sich schon in dem äussern Habitus verschiedener Stellen desselben markiren sollten. Was die Quantität betrifft, die wir von jeder Probe mitnehmen, so lässt sich dafür keine bestimmte Vorschrift geben. Rechnet man darauf, jeden Versuch mehrmals zu wiederholen, oder ist das Erdreich so steinig, dass es wünschenswerth ist, die Menge der grössern und kleinern Steine richtig zu bestimmen, so sind mindesten 5—10 Pfund Erde nothwendig. Ein geringeres Quantum als 2 Pfund ist in der Regel nicht als genügend anzusehen.

*Das Gewicht eines bestimmten Volumens oder das scheinbare specifische Gewicht einer Erde*, ist bei gleichem Feuchtigkeitsgehalte und gleichem Düngungszustande des Bodens nach dem Grade der Lockerung desselben verschieden. Je sorgfältiger die letztere durch den Frost, durch Pflug oder Haken und Egge bewerkstelligt war, und je trockener die Erde, d. h. je vollständiger das Wasser in den Zwischenräumen durch Luft ersetzt

ist, um so weniger wird, wie leicht einzusehn, ein Kubikfuss wiegen, dieses Gewicht sich aber in dem Masse erhöhen, wie Regen und Abtrocknung in der Hervorrufung des entgegengesetzten Verhaltens einander abwechselnd unterstützen. Wollen wir daher das Gewicht eines gleichen Volumens verschiedener Bodenarten vergleichen, so müssen wir dabei eine gleiche Norm im Lockerungszustande zum Grunde legen. Wir wählen am zweckmässigsten das Verhalten, welches sich am leichtesten bei einer Erdprobe künstlich herstellen lässt, nämlich die möglichst grösste Auflockerung, wie wir sie durch Zerreiben der trocknen Erde in einer Reibschale bewirken. Mit der so zerriebenen Erde füllen wir, so dass wir sie nicht eindrücken, sondern bloss zusammenrütteln, irgend ein Gefäss, dessen kubischen Inhalt wir genau kennen, und reduciren das gefundene Gewicht auf dasjenige eines Kubikfusses. Den kubischen Inhalt eines Gefässes erfahren wir bekanntlich am einfachsten, indem wir das Gefäss erst leer und dann mit Wasser gefüllt wägen. 293½ Gran Wasser nehmen genau den Raum von 1 Pr. Kubikzoll ein. Wiegt also z. B. der Inhalt eines solchen Gefässes an Wasser 2640 Gran, so beträgt das Volumen desselben Gefässes fast genau 9 Kubikzoll. Ein Kubikfuss hat aber 1728 Kubikzoll. Der Inhalt des ausgemessenen Gefässes beträgt also  $\frac{9}{1728}$  oder  $\frac{1}{192}$  eines Kubikfusses. Wird demnach das Gewicht eines jeden andern Stoffs, der denselben Raum ausfüllt, mit 192 multiplicirt, so erfahren wir, wie viel ein Kubikfuss dieses Stoffs wiegt. Wöge der Inhalt des Gefässes an getrockneter und pulverisirter Erde  $\frac{1}{2}$  Pfund, so würde das Gewicht eines Kubikfusses derselben Erde in demselben Zustande der Trockenheit und Lockerung =  $\frac{1}{2} \times 192$  oder = 96 Pfund sein. — Sollten wir uns veranlasst fühlen, diesen Versuch öfter auszuführen, so würden wir uns die jedesmalige Rechnung sehr erleichtern, wenn wir ein für allemal ein Gefäss aussuchen oder anfertigen lassen, welches  $\frac{1}{100}$  eines Kubikfusses (etwas über 17¼ Kubikzoll) fasst.

Zu wissen, wie viel 1 Kubikfuss Erde wiegt, dient uns als eine der ersten Grundlagen für manche weitere Untersuchungen über dieselbe, und ist namentlich überall nothwendig, wo man den durch die Analyse ermittelten Gehalt eines Bodens an diesem oder jenem Bestandtheil, nach Gewichtsprocenten ausdrückt, auf die Fläche einer Quadratruthe oder eines Morgens,

unter Annahme einer bestimmten Tiefe der Ackerkrume, übertragen will. Fragen der Art liegen sehr nahe. Man will z. B. feststellen, um wie viel Gewichtsprocente an Gyps eine Erde bereichert wird durch eine gewöhnliche Gypsdüngung von  $\frac{1}{2}$  Pf. auf die Quadratruthe; oder an kohlenurem Kalk durch 1000 Kubikfuss Mergel pro M. Morgen, von welchem bereits ermittelt ist, dass 1 Kubikfuss ohngefähr 12 Pf. kohlenurem Kalk enthält; desgleichen an Ammoniak durch eine Mistdüngung u. dergl. m. Zur Characterisirung einer Erdmischung trägt ihr scheinbares specifisches Gewicht in so fern bei, als es von dem specifischen Gewichte, der Grösse, Gestaltung und Aneinanderlagerung ihrer Gemengtheile abhängig ist, das Resultat aller dieser Bedingungen also in einen einzigen Ausdruck zusammenfasst. — Bei einer und derselben Erde dasselbe nach Massgabe der verschiedenen und wechselnden Zustände von Lockerung und Feuchtigkeit, denen sie auf dem Felde unterworfen ist, vergleichsweise zu bestimmen, kann vielfältige Belehrung über die Wirkung der jene Zustände bedingenden Ursachen gewähren. Mittelst eines, von E. John angegebenen und „*Porositätsmesser*“ genannten Instrumentes \*) lassen sich leicht und zweckmässig Erdproben zu dem Behufe vom Felde entnehmen. Vergleichen wir die Gewichtsmengen der trocknen Substanz dieser, z. B. zu verschiedenen Jahreszeiten genommenen Erdproben eines und desselben Bodens, so haben wir darin allerdings einen genauen Ausdruck für die verschiedenen Porositätszustände desselben, und können deren Zusammenhang mit der wasserhaltenden Kraft und der Consistenz der Erde leicht darthun; aber aus einer derartigen Vergleichung mehrerer Bodenarten gewinnen wir keinen richtigen Ausdruck für die relativen Mengen der in ihnen vorhandenen Summe von mit Luft oder Wasser ausgefüllten Zwischenräumen, weil, wie leicht einzusehn, das wirkliche specifische Gewicht der in so ungleichem Verhältniss die verschiedenen Bodenarten zusammensetzenden Bestandtheile dabei mit concurrirt. So interessant auch die Folgerungen sind, die sich aus dem scheinbaren specifischen Gewichte der Erden, in Verbindung mit den übrigen physikalischen Eigenschaften derselben ziehen lassen, so können wir doch diese Bestimmung entbehren,

\*) Sprengels allg. landw. Monatsschr. Bd. 23. Heft 2. p. 176.

wo wir uns bei einer Bodenuntersuchung nur auf die wichtigsten Momente beschränken wollen. Das Nähere siehe in Schüb-ler's Grundsätzen der Agriculturchemie Bd. II. p. 60—64.

*Das wirkliche specifische Gewicht der Erden* gehört gleichfalls zu denjenigen Umständen, deren Ermittlung zur vollständigen Characterisirung der Bodenmischungen zwar einen wesentlichen Beitrag liefert, aber nicht unumgänglich nothwendig ist, wenn wir die Untersuchung nur nach practischen Gesichtspuncten vornehmen. Denken wir uns die Bodengemengtheile ohne Luft- oder Wasser-erfüllte Zwischenräume, also zu einer soliden und gleichförmigen Masse vereinigt, so ist das relative Gewicht eines bestimmten Volumens der verschiedenen Bodenarten, auf das als Einheit gesetzte Gewicht eines gleichen Volumens Wasser bezogen, das wirkliche specifische Gewicht. Wir erfahren das wirkliche Volumen einer bestimmten Gewichtsmenge Erde, indem wir die Luft aus den Poren durch Wasser verdrängen, und darnach das Gewicht des Wassers ermitteln, dessen Raum durch die Erde ausgefüllt wird. Das zuweilen sehr hartnäckige Anhaften von Luft an den Erdtheilen und in den Zwischenräumen derselben wird dadurch beseitigt, dass wir die Erde mit Wasser längere Zeit kochen. Auf folgende Weise wird der Versuch überhaupt ausgeführt. Besitzt man ohnediess ein, zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten dienendes sogenanntes 1000 Gran-Gläschen, d. h. eine, mit gut eingeriebenem Stöpsel versehene Flasche, die bei aufgesetztem Stöpsel und einer bestimmten Temperatur (gewöhnlich 14° R.) genau 1000 Gran Wasser fasst, so ist diess zu unseren Zwecke sehr geeignet. Sonst kann man auch jede andere, circa 2 Unzen Wasser fassende Glasflasche mit Glasstöpsel dazu nehmen. Das Gewicht dieser Flasche, wenn sie mit Wasser von 14° R. gefüllt ist, möge 2560 Gran betragen; das Gewicht der zu diesem Versuche dienenden trocknen Erde 475 Gran. Wir giessen, nachdem diese Zahlen ermittelt sind, und die Erde mit ihrem ohngefähr gleichen Volumen Wasser bis zur Vertreibung aller Luft aus den Zwischenräumen, in einer kleinen kupfernen Schale gekocht ist, dieses letztere Gemisch von Erde und Wasser in das leere Glasfläschen; spülen mittelst einer Spritzflasche die an der innern Wand der Schale haften gebliebenen Erdtheile vollends nach in die Flasche;

giessen mit der Vorsicht, dass die Erde in der Flasche nicht aufgerührt wird, Wasser hinzu, bis die Flasche ganz gefüllt ist, und lassen dieselbe mit ihrem Inhalte bis zu der Temperatur von  $14^{\circ}$  R. erkalten. Nachdem alsdann der Stöpsel aufgesetzt, und die Flasche auswendig abgetrocknet ist, wiegen wir sie. Das Gewicht muss natürlich, sofern die Erde mehr wiegt, als das Wasser, welches sie aus der Stelle drängt, mehr als 2560 Gran betragen. Gesetzt es wäre = 2920 Gran, so beträgt das Wasser, welches neben den 475 Gran Erde in der Flasche ist 2920 minus 475 d. i. 2445 Gran. Ziehen wir diese Zahl von dem Gewichte der mit blossem Wasser gefüllten Flasche, 2560 Gran, ab, so erhalten wir 185, d. i. die Menge von Wasser, welche denselben Raum einnimmt, wie jene 475 Gran Erde. Beide Zahlen verhalten sich aber wie 1 : 2,567. Die letztere Zahl drückt demnach das specifische Gewicht der Erde aus.

Nur wenn das specifische Gewicht einer Erde ungewöhnlich hoch oder ungewöhnlich niedrig sein sollte, können wir daraus einen Schluss auf die Bestandtheile derselben machen, also z. B. einen grossen Reichthum an Eisenoxyd oder umgekehrt an Humus, daraus entnehmen. Indessen brauchen wir, um darüber einen vorläufigen Fingerzeig zu bekommen, nicht erst das specifische Gewicht zu Rathe zu ziehen. Wir haben dasselbe daher nur als eine, die Charakterisirung eines Bodens ergänzende Zugabe, keineswegs aber als eines von den wesentlichen Hilfsmitteln für diesen Zweck anzusehn. Seiner Ermittlung bei einer Bodenuntersuchung ist in allen den Fällen ein besonderer Werth beizulegen, wo es uns wünschenswerth erscheint, das Verhältniss des Volumens zum Gewichte einer Erde mit ihrer Mischung, Lockerheit, wasserhaltenden Kraft, und dem specifischen Gewichte zusammenzustellen.

*Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrocknen Erde* darf auch selbst bei der abgekürztesten Untersuchungsmethode nicht unermittelt bleiben, da alle quantitativen Bestimmungen ihre volle Schärfe erst dadurch erlangen, dass wir sie auf den vollkommen trocknen Zustand der betreffenden Erde zurückführen. Je mehr Wasser eine Erde enthalten kann ohne uns feucht zu erscheinen, um so grösseren Täuschungen sind wir ausgesetzt, wenn wir auf diesen, der unmittelbaren Wahrnehmung nicht zugänglichen Feuchtigkeitsgehalt keine Rücksicht nehmen. Bo-



denarten z. B. die reich an humosen Stoffen sind, erscheinen uns durchaus trocken, wenn sie auch bis zu 10 p. C. mechanisch gebundenes Wasser enthalten. Waren sie künstlich vollständig ausgetrocknet, so nehmen sie in Berührung mit der atmosphärischen Luft ebenso viel Feuchtigkeit wieder auf, und verlieren umgekehrt dieselbe nicht, wenn sie auch noch so lange der Luft ausgesetzt bleiben. Aber auch selbst wenn dieser Feuchtigkeitsgehalt nur 1—3 p. C. beträgt, wie es bei den meisten lufttrocknen Ackererden der Fall ist, dürfen wir ihn nicht übersehn, um für die festen Bodenbestandtheile das richtige procentische Verhältniss angeben zu können, da die Bezeichnung „lufttrocken“ weder bei einer bestimmten Erde, noch viel weniger bei verschiedenen Bodenarten, einen unveränderlichen Feuchtigkeitsgehalt ausdrückt. Bei einer und derselben Erde ist die durch Verdunstung an der Luft nicht mehr sich vermindernde Wassermenge von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, bei verschiedenen Bodenarten unter gleichen äussern Umständen von deren Zusammensetzung und mechanischer Beschaffenheit abhängig. Gesetzt wir fänden den Sandgehalt einer Erde, die 3 p. C. Feuchtigkeit enthält, zu 65 p. C., so würde uns dieselbe Erde, nach dem sie vollständig ausgetrocknet war, 67,53 p. C. geben. Noch grösserem Irrthume setzten wir uns aus, wenn wir die meisten Bestandtheile direct, die übrigen als Verlust bestimmen, ohne den Feuchtigkeitsgehalt der Erde zu berücksichtigen. Es gilt diess namentlich von den feinsten abschlämmbaren im Gegensatz zu den sandigen Gemengtheilen. Ein Unterschied von wenigen Procenten bei jenen ist schon sehr erheblich. Hätten wir also z. B. in 100 Theilen einer in dem lufttrocknen Zustande, wie sie uns gerade zur Hand ist, 3 p. C. Wasser enthaltenden, Erde 64 Theile gröberen und 18 Theile Staub-Sand, ausserdem 2,5 Humus gefunden: so blieben für die feinsten abschlämmbaren nebst den in Wasser löslichen Stoffen 15,5 p. C. übrig. Von diesen wäre aber in dem angenommenen Falle 3 Theile Wasser und also nur 12,5 die richtige Zahl, oder auf 100 Theile der wirklich trocknen Erde reducirt, 12,886. Wir gehen daher immer am sichersten, wenn wir bei allen Untersuchungen entweder jede besondere Portion der betreffenden Erde vorher vollständig von allem nicht chemisch gebundenen Wasser be-

freien, oder diesen Feuchtigkeitsgehalt wenigstens bei einer Probe ermitteln und für die übrigen in Anrechnung bringen. Es gilt dies natürlich auch für den physikalischen Theil der Untersuchung, z. B. für die Bestimmung der wasserhaltenden Kraft. — Eine besondere Bedeutung gewinnt die Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes der lufttrocknen Erde noch insofern, als, wie schon zuvor erwähnt wurde, verschiedene Bodenmischungen unter gleichen äussern Umständen ungleiche Mengen Wasser so zurückhalten, dass es durch Verdunstung nicht daraus entweicht, oder, wenn sie künstlich ausgetrocknet waren, es aus der Luft aufnehmen. Das Vermögen fester Körper, Wassergas aus der umgebenden Atmosphäre aufzunehmen, nennen wir *Hygroskopicität*. Die Ackererden theilen diese Eigenschaft mit allen pulverförmigen, festen Substanzen. Sie wächst mit der Feinheit der Zertheilung, und ist demnach bei dem feinen Sande, grösser als bei gröberem, beim Thone bedeutender wie bei jenem. Aber auch die substantielle Beschaffenheit des Stoffs ist von grossem Einfluss, und besonders in dieser Hinsicht ausgezeichnet alle organischen Körper, sowie ihre humusartigen Zersetzungsproducte. Zeigt sich demnach in dem Vermögen der Bodenarten, Wassergas hygroskopisch aufzunehmen, oder ein entsprechendes Quantum Wasser der Verdunstung zu entziehen, eine grosse Verschiedenheit, so finden wir uns um so mehr veranlasst, bei Bodenuntersuchungen dieses hygroskopisch von der Erde festgehaltene Wasser zu bestimmen, als wir demselben eine nahe und wichtige Beziehung zur lebenden Pflanze heizumessen haben. Die Hygroskopicität der Erden bietet nämlich den Gewächsen für den andauernden Mangel wässriger Niederschläge aus der Atmosphäre einen kleinen Ersatz, indem die jüngsten und zartesten Wurzelorgane, besonders die haarförmig ausgedehnten Oberhautzellen der feinen Wurzelfasern, das von dem Boden hygroskopisch verdichtete Wasser sich anzueignen vermögen.

Die quantitative Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der lufttrocknen Erden erfordert Hilfsmittel zur vollständigen Austrocknung derselben. Diese geschieht am raschesten und sichersten dadurch, dass wir eine abgewogene Quantität Erde von etwa 200 Gran in einer trocknen Atmosphäre so lange einer Temperatur von 110° C. aussetzen, bis wir keine Gewichtsverminderung

mehr wahrnehmen. — Die Temperatur von  $110^{\circ}$  C. dürfen wir bei diesem Versuche, so wie überhaupt bei den meisten Austrocknungen, derjenigen vorziehen, welche durch das Wasserbad erreicht wird. — Die ausgetrocknete Erde zieht, je nach ihrer Hygroskopicität, sogleich wieder Wassergas an, wenn sie an die freie Luft gebracht wird. Um das Maximum von Feuchtigkeit zu bestimmen, welches eine bestimmte Bodenart so zu absorbiren im Stande ist, müssten wir den Versuch jedesmal in Luft von einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalte anstellen, da die absolute und relative Menge von Wassergas in der freien atmosphärischen Luft beständig wechselt. Am leichtesten ist es, einen Luftraum mit der möglichst höchsten Dunstsättigung für die Temperatur der gewöhnlichen Zimmerwärme, also etwa  $17^{\circ}$  C. herzustellen, wie ihn Schübler bei seinen Untersuchungen an verschiedenen Erdarten benutzt\*). Indessen bedürfen diese Schübler'schen Untersuchungen, ehe sie als Anhaltspunkte zu Vergleichen dienen können, einer sorgfältigen Revision. Meine eignen Versuche gaben mir sehr abweichende Resultate. So absorbiren nach Schübler z. B. 1000 Gran in einer Fläche von 50 Quadratzoll ausgebreiteter Ackererde, innerhalb eines bei  $12$  bis  $15^{\circ}$  R. mit Wassergas gesättigten Raums binnen 72 Stunden nur 23 Gran; ich dagegen beobachtete unter gleichen Umständen bei einer der Mischung nach lehmig-sandigen und 2 p. C. Hnmus enthaltenden Erde eine Gewichtsvermehrung von 45 Gran oder 4,5 p. C., welche in 82 Stunden auch nicht abschloss, sondern sich bis  $6,4$  p. C. steigerte, so dass nach vierzehn Tagen die Erde sich feucht anfühlte. Auch für den Humus, als dessen Repräsentant fein zerriebener Rasentorf diente, erhielt ich noch einmal so hohe Zahlen, wie Schübler.

*Die wasserhaltende Kraft* oder das Vermögen der Erden, tropfbar-flüssiges Wasser in ihre Zwischenräume schwammartig aufzunehmen, gehört zu ihren bei weitem wichtigsten physikalischen Eigenschaften. Die Leichtigkeit und Sicherheit, womit sie sich bestimmen lässt, muss uns daher doppelte Veranlassung sein, bei allen Bodenarten, deren Mischung und ganzes Verhalten näher ermittelt werden soll, diesen Versuch zur Aus-

\*) S. Schübler, Grundsätze der Agricultur-Chemie II. Th. p. 84.

führung zu bringen. Dass die Menge von Wasser, welche ein poröser Körper zu fassen vermag, von seiner Porosität, d. h. von der Zahl und Grösse der Zwischenräume abhängig ist, welche ein bestimmtes Volumen oder Gewicht desselben einschliesst, liegt sehr nahe. Als Bedingungen wirken dabei, wenn wir Erdgemische im Auge haben, und die wasserhaltende Kraft dem Volumen nach bestimmt werden soll, die Grösse, Beschaffenheit, Gestalt und Art der Aneinanderlagerung der einzelnen Gemengtheile, oder wenn die Menge des aufgenommenen Wassers dem Gewichte nach ausgedrückt wird, ausser jenen Bedingungen noch das specifische Gewicht der Erds substanz.

In so nahem Zusammenhange auch die wasserhaltende Kraft mit der Porosität steht, so ist sie doch keineswegs als ein genauer Ausdruck derselben anzusehen, denn einestheils drängt das Wasser manche Bodenbestandtheile, z. B. den Thon, zu einem grössern Volumen auseinander, als sie im trocknen Zustande besaßen, andrerseits haben die Zwischenräume nicht immer die geeignete Grösse und ihre Wandungen diejenige Beschaffenheit, um eine vollständige Capillarwirkung gegen das Wasser zu gestatten. Wie sehr die wasserhaltende Kraft sich ändern kann, ohne das die Porosität in gleichem Grade grösser oder geringer würde, nehmen wir vorzugsweise am Humus wahr, wenn er durch Austrocknung in den sogenannten verkohlten Zustand übergeht, oder umgekehrt durch andauernde Berührung mit überschüssigem Wasser versäuert.

Um die Bedeutung der wasserhaltenden Kraft für die Bodenbeschaffenheit richtig würdigen zu können, ist es nothwendig, dass wir sie nicht bloss nach Gewichts-, sondern auch nach Volumenprocenten angeben. Wir haben also bei jeder Untersuchung die doppelte Frage zu beantworten: welche Gewichtsquantität Wasser vermögen 100 Gewichtstheile der betreffenden Erde zu fassen? und, wieviel Kubikzoll Wasser werden von 100 Kubikzoll Erde aufgenommen? Die erste Frage ist so gestellt das ihre Beantwortung sich den meisten übrigen quantitativen Ergebnissen der Bodenuntersuchung formell anschliesst, und daher die Beziehung des in einer ganz durchnässten Erde enthaltenen Wassers zu den durch die Analyse gefundenen übrigen einzelnen Bestandtheilen derselben am unmittelbarsten ausdrückt. Vergleichen wir die wasserhaltende

Kraft der hauptsächlichsten Bodengemengtheile oder verschiedener Bodenarten nach Gewichts- und nach Volumenprocenten, so zeigt sich bei den ersteren ein ungleich grösserer Unterschied, als bei den Bestimmungen nach dem Volumen. Ein Blick auf die Tabelle p. 67 der citirten Schübler'schen Schrift belehrt uns darüber. Wir finden dort z. B. die wasserhaltende Kraft dem Gewichte nach beim Quarzsand zu 25, bei der feinen Bittererde (basisch-kohlensaurem Magnesiahydrat) zu 256, dem Volumen nach jedoch das Verhältniss beider wie 37,9 zu 79,1 angegeben. Ebenso zeigen sich auch bei den übrigen Stoffen die Differenzen dem Gewichte nach viel grösser, als nach Volumenprocenten. Derjenigen Bestimmung, welche uns bei der Vergleichung von Bodenarten die grössten Unterschiede giebt, werden wir den Vorzug geben müssen, wo es auf schärfere Charakterisirung einer bestimmten Ackererde ankommt. Wir haben darin also einen zweiten Grund, die wasserhaltende Kraft nach Gewichtsprocenten auszudrücken. Durch die Volumenprocente ist dagegen nicht bloss, wenigstens annähernd, die Porosität, sondern auch zugleich am unmittelbarsten die Wassermenge bezeichnet, welche von der durch den Regen ganz durchnässten Ackerkrume, je nach ihrer Tiefe, aufgenommen ist. Haben wir z. B. gefunden, dass 1 Kubikzoll Erde  $\frac{1}{2}$  Kubikzoll Wasser aufnehmen kann, so macht dies für eine Ackerkrume von 9 Zoll Tiefe auf jeden Quadratzoll Oberfläche 3 Kubikzoll Wasser, oder  $\frac{1}{4}$  der ganzen jährlichen Regenmenge, wenn diese für eine bestimmte Gegend 24 Zoll beträgt.

Bei der Ermittlung der wasserhaltenden Kraft nach dem Gewichte verfährt man gewöhnlich so, wie es Schübler (am citirten Orte p. 65) vorschreibt. Man bringt nämlich ohngefähr 400 Gran von der zerriebenen und vollständig getrockneten Erde auf ein zuvor benetztes und im nassen Zustande gewogenes Filter. Dieses wird entweder in einen Glastrichter oder noch besser auf eine über einen Rahmen gespannte Leinwand gelegt. Hier wird die Erde so lange mit destillirtem Wasser übergossen, bis sie einerseits ganz durchnässt ist, andererseits kein Wasser mehr unten abfließt. Man nimmt sie dann mit dem Filter vom Trichter oder von der Leinwand herunter, wägt sie, und zieht von dem gefundenen Gewichte dasjenige des nassen Filters ab.

Diese Methode hat zweierlei gegen sich: dass man nämlich

mit einem nassen Filter zu thun hat, womit sich unbequem handthieren lässt, wenn die Genauigkeit des Resultats nicht beeinträchtigt werden soll. Auch sind 3 Abwägungen nöthig, während bei der Methode die ich in Vorschlag bringe, nur zweimal gewogen wird. Der triftigste Einwand, der gegen jenes Verfahren gemacht werden kann, ist aber: dass die Erde vor der Durchnässung sorgfältig getrocknet werden muss. Hierdurch wird ihre wasserhaltende Kraft vermindert wenn Bestandtheile in ihr enthalten sind, die durch vollständiges Austrocknen in einen erhärteten oder verdichteten Zustand übergehen, aus welchem sie erst nach sehr langer Berührung mit Wasser wieder in den frühern zurückkehren. Es gilt dies namentlich wie schon oben bemerkt wurde, von den humosen Stoffen, so dass wir bei sehr humusreichen Erden oft einen grossen Unterschied in der wasserhaltenden Kraft beobachten, je nachdem wir sie vor der Untersuchung austrocknen, oder in dem frischen Zustande, wie sie sich im Boden befinden, mit Wasser tränken. Am zweckentsprechendsten scheint mir daher folgende Methode:

Wir nehmen eine gehörige Portion Erde, wo möglich frisch vom Felde, und lassen sie nur eben so weit abtrocknen, dass sie sich leicht pulverisiren lässt, dass wir sie also noch nicht als ganz lufttrocken ansehen können; pulverisiren sie in einer Reibschale ebenso, als wenn das Gewicht eines bestimmten Volumens in möglichst gelockertem Zustande ermittelt werden sollte. Ebenso, wie dieses nicht bloss von der Mischung, sondern auch von dem Grade der zufälligen Auflockerung abhängig ist, so beobachten wir auch bei einer und derselben Erde einen Unterschied in der wasserhaltenden Kraft, je nachdem dieselbe vor der Tränkung mit Wasser aufgelockert oder zusammengedrückt war. Es ist also auch hier nöthig, zum Behufe der Vergleichung verschiedener Erden eine bestimmte Norm, und am zweckmässigsten diejenige zu wählen, welche künstlich sich am leichtesten und bestimmtesten herstellen lässt. Von der so vorbereiteten Erde schütten wir eine beliebige Portion, jedoch nicht unter 2000 Gran, auf einen Glastrichter, der auf eine Flasche oder auf ein cylindrisches Gefäss von weissem Glase aufgesetzt ist, und in dessen Spitze sich ein, nur etwa einen Zoll breites mit Wasser benetztes

Filter von grobem Filtrirpapier (grauem Löschpapier) befindet. Das untergesetzte Gefäss dient dem Trichter als Gestell, und nimmt das aus seiner Spitze abfliessende Wasser auf. Die Klarheit oder trübe Beschaffenheit des letztern, seine Farblosigkeit oder weingelbe Färbung, und das raschere oder langsamere Abfliessen desselben lässt sich leicht beobachten, und verdient um so mehr Beachtung, als sich daraus noch besondere Schlüsse auf die eigenthümliche Beschaffenheit der Erde ziehen lassen: ob sie nämlich viel Thon, Humusextract u. dgl. m. enthält. Dass die Erde nicht bis zum Rande des Trichters, sondern nur bis wenigstens einige Linien unterhalb desselben reichen darf, versteht sich von selbst: denn es muss ja noch Raum für darüberstehendes Wasser übrig bleiben. Das Filter dagegen braucht nur klein zu sein, also die aufgeschüttete Erde bei weitem nicht zu fassen. Es ist dies sogar vortheilhafter, sofern das aufgegossene Wasser, ehe es bis zum Filter gelangt, eine solche Quantität löslicher Stoffe aus der Erde aufnimmt, dass dadurch ein klareres und rascheres Filtriren möglich wird. Es klingt dies paradox, hat sich mir aber durch die Erfahrung vielfach bestätigt, und steht im Zusammenhange mit der Thatsache, dass sehr thonige Erden, welche, mit destillirtem Wasser übergossen, das Filter und sich selbst verstopfen, diess nicht thun, sobald ein hartes Brunnenwasser, oder noch besser Kalkwasser, angewandt wird. — Ist nun die Erde in den Trichter geschüttet und ihre Oberfläche abgeebnet, so übergiesst man sie mit der Vorsicht, dass sie nicht aufgerührt wird, zuerst nur mit wenig Wasser. Wollte man gleich viel Wasser aufgiessen, so würde man häufig durch das verhinderte Entweichen der eingeschlossenen Luft die vollständige Tränkung der Erde und das Abfliessen des Wassers sehr verzögern. Hat man den Versuch öfterer wiederholt, so erlangt man dadurch einen sehr sichern Takt für die Beurtheilung aller der kleinen Umstände, auf die es dabei ankömmt, namentlich ob die Erde schon gehörig mit Wasser durchzogen sei. Sobald man diess voraussetzen kann, giesst man kein Wasser von neuem auf, sondern wartet ab, bis das Abtropfen desselben aus der Spitze des Trichters aufgehört hat. Sollte das letztere sehr langsam geschehen, so bedeckt man den Trichter einstweilen, mit einer Glasplatte, damit nicht unterdessen die Oberfläche der Erde,

wenn auch nur wenig, abtrocknen könne. Von der so durchnässten Erde nimmt man mit einem kleinen Löffel eine beliebige Quantität, etwa 2 bis 3 Theelöffel voll, heraus, schüttet dieses in ein tarirtes, kleines Porcellangefäß, wägt sie mit demselben, und setzt sie so in den Trockenapparat, bis alles Wasser verdunstet ist. Nach dem Trocknen wird sie wieder gewogen. Das Gewicht der trocknen Erde von der nassen abgezogen giebt die Menge des Wassers in der letztern. Gesetzt wir hätten 485 Gran nasse Erde abgewogen und das Gewicht derselben nach dem Austrocknen betrüge 350 Gran, so hätten wir 135 Gran Wasser. Wenn nun 350 Theile trockne Erde 135 Theile Wasser aufnehmen, so ist das ein Verhältniss von 100 : 38,571, oder : die wasserhaltende Kraft dieser Erde beträgt 38,571 p. C. — Wird der Versuch nach dieser Methode mit Befolgung aller theils erwähnten, theils sich von selbst verstehenden Vorsichtsmassregeln ausgeführt, so wird man bei mehrmaliger Wiederholung desselben selten Differenzen bekommen, die bis zu 1 p. C. betragen.

Es gewährt viel Belehrung über die Abhängigkeit der wasserhaltenden Kraft einer Bodenart von dem mechanischen Zustande, in welchem ein und dasselbe Feld sich zu verschiedenen Zeiten findet, wenn man zu verschiedenen Malen die Erde gleich auf dem Felde mit Wasser übergiesst, bis sie ganz davon durchnässt ist, oder dies Geschäft dem Regen überlässt, und nun davon eine Probe nimmt, die man in einem wohl verschlossenen, tarirten Gefässe nach Hause trägt, sie abwägt, und damit weiter verfährt, wie oben beschrieben wurde.

Um die wasserhaltende Kraft nach Volumenprocenten zu bestimmen, muss man dieselbe nach dem Gewichte, und ausserdem das Gewicht eines bestimmten Volumens der nassen Erde kennen. Die Berechnung ist darnach leicht auszuführen. Schübler giebt dazu auf p. 66 Anleitung. Noch einfacher lässt sich der Versuch mit Hilfe des John'schen Porositätsmessers anstellen. Das Instrument wird mit der zu prüfenden, nassen Erde gefüllt, diese gewogen, getrocknet und wieder gewogen. Gesetzt das Instrument fasste genau 5 Kubikzoll, und sein Inhalt an nasser Erde wöge 2950 Gran, dieselbe nach dem Trocknen 2175 Gran; so kämen auf 5 Kubikzoll nasser Erde 775 Gran d. i. 2,642 Kubikzoll (1 Pr. Kubikzoll Wasser wiegt 1½ Loth



oder 293½ Gran), oder auf 100 Kubikzoll Erde 52,84 Kubikzoll Wasser, d. h. die wasserhaltende Kraft dieser Erde beträgt nach dem Volumen beinahe 53 p. C.

Die Austrocknungsfähigkeit der Erden, vermöge deren nach ihrer Durchnässung das Wasser rascher oder langsamer wieder in die Luft verdunstet; ferner ihr Vermögen, mehr oder minder leicht das ihrer wasserhaltenden Kraft entsprechende Wasserquantum in sich aufzunehmen und nach allen Seiten hin zu vertheilen; hiermit in nahem Zusammenhang stehend, in welchem Grade sie, namentlich im Untergrunde, das Wasser durch sich hindurchdringen lassen oder ihm den Durchgang versperren; die Consistenz- und Volumenverhältnisse je nach verschiedenen Graden der Feuchtigkeit und nach Massgabe der wechselnden Einwirkung der Atmosphärrilien, der Düngung und mechanischen Bearbeitung; so wie endlich die mannigfaltigen Beziehungen des Bodens zu den Imponderabilien, namentlich zur Wärme: — alles diess kann süglich nicht in den Kreis der gewöhnlichen, agronomischen Untersuchungen hineingezogen werden, sofern diese ein genaues, quantitatives Resultat erstreben. Es fehlt uns hierfür an festen Normen zur Vergleichung; auch träten, wenn wir wirklich solche hätten, der comparativen Ausführung der Versuche zu viele Schwierigkeiten entgegen, da es in den meisten Fällen ganz unmöglich ist, an einer der Untersuchung unterworfenen Erdprobe den auf dem freien Felde obwaltenden Bedingungen nahe zu kommen. Wir wenden uns daher sogleich zu der *Zerlegung des Bodens in seine Bestandtheile*. Diese ist nach Massgabe der Hülfsmittel, die dabei in Anwendung kommen, und der gewonnenen Resultate, eine doppelte, nämlich eine *mechanische* und eine *chemische*.

*Der mechanische Theil der Bodenzersetzung* trennt die Erde hauptsächlich in gröbere und feinere Gemengtheile, deren jede noch einer weiteren besonderen Prüfung unterworfen werden, je nachdem die ganze Untersuchung auf einen grösseren oder geringeren Grad von Genauigkeit und Ausführlichkeit Anspruch macht. In letzterer Beziehung dürfen wir nie versäumen, wenigstens die organischen Reste von den unorganischen oder mineralischen Bodengemengtheilen zu scheiden.

Der Grösse nach können wir beiderlei Bodengemengtheile in eine beliebig grosse Zahl von Abtheilungen sortiren. Für

den Zweck der Characterisirung einer Erdmischung genügen etwa folgende: 1) Gerölle, 2) Steine, 3) Kies, 4) grandiger Sand, 5) Streusand, 6) Staubsand und 7) feinste abschlämmbare Theile. Diesen Abtheilungen annähernd parallel möchten wir bei den organischen Bodengemengtheilen unterscheiden: 1) Baumstämme oder Stümpfe und grössere Wurzeläste, 2) lose im Boden liegende, den Ackerinstrumenten ausweichende Holz- und Wurzelstöcke, 3) Pfahlwurzeln und Strünke krautartiger Pflanzen (Raps, Tabak, Kohl, Topinambours), so wie die der Grösse nach entsprechenden, sonstigen organischen Reste, 4) Wurzelfasern, Stoppeln, strohige Theile aus dem Mist, grössere Unkrautsämereien u. dgl. 5) feinere Fasern und kleines Unkrautgesäme, überhaupt die kleinsten noch unterscheidbaren organischen Reste, 6) Humus. Der Beschreibung des Verfahrens, wonach die mechanische Zerlegung des Bodens geschieht, schicken wir folgende Erläuterungen zu den für die einzelnen Abtheilungen gewählten Bezeichnungen voraus.

*Gerölle* oder *Geschiebe* nennen wir diejenigen Felsstücke und grösseren Steine aller Art, welche vermöge ihres Umfangs und Gewichts den Ackerinstrumenten nicht ausweichen. Es kann natürlich nicht davon die Rede sein, bei der Untersuchung einer blossen Erdprobe auf sie Rücksicht zu nehmen. Die Rolle, welche sie jedoch nach ihrer Menge und Beschaffenheit als, in den meisten Fällen lästiger und auf die Vegetation nachtheilig wirkender, eben so wie umgekehrt unter Umständen wesentliche Fehler in der Lage und Mischung des Bodens corrigirender Bodengemengtheil spielen, darf nie verkannt werden: weshalb sie überall, wo sie vorkommen, mit in den Kreis von Beobachtungen hineinzuziehen sind, welche man auf einem Felde mit allen örtlichen Eigenthümlichkeiten desselben anstellt. Dasselbe gilt von den *Steinen* in der engeren Bedeutung des Wortes, wonach wir alle diejenigen Felsstücke und festen Conglomerate darunter verstehen, welche, mögen sie abgerundete, eckige, schiefrige Form besitzen, glatt und solid, oder rau und porös sein, vermöge ihres geringeren Volumens und Gewichtes der Bearbeitung des Bodens keine wesentlichen Hindernisse entgegenstellen, indem sie von den Ackerwerkzeugen vorwärts oder auf die Seite geschoben werden. Auch sie lassen wir auf dem Felde zurück, wenn wir eine Erdprobe zum Behufe näherer Unter-

suchung nehmen, da eine solche Probe nur so gross sein kann, um das mittlere Verhältniss der in einem Boden enthaltenen Menge von Steinen richtig auszudrücken. Halten wir die Ermittlung dieses Verhältnisses für nothwendig, so müssen wir sie auf dem Felde selbst vornehmen, indem wir eine Fläche von mehreren Quadratfussen bis zur Tiefe der Ackerkrume mit schmalen Spatenstichen umgraben, und alle uns dabei begegnenden Steine auslesen.

Werden die Steine so klein, dass sie sich leicht in einer genommenen Erdprobe verstecken, so nennen wir sie *Kies*. Da dieser schon in den Kreis der eigentlichen Untersuchung mit hineinfällt, und zwar als der uns hier begegnende grösste Gemengtheil, so müssen wir willkürlichen Schätzungen eine Grenze stecken, und uns über die Grösse der Theile, die wir dazu rechnen, näher verständigen. *Kies* mögen also alle diejenigen kleinen Steine heissen, welche ihrem grössten Durchmesser nach zwischen 1 Zoll und  $\frac{1}{2}$  Zoll ( $1\frac{1}{2}''$ ) betragen. — Von da abwärts kommen wir zunächst zum *grandigen Sand*, dessen Theile von  $1\frac{1}{2}''$  bis  $\frac{1}{2}''$  im Durchmesser herabgehen. In vielen Fällen, wenigstens bei allen Erden, welche arm an solchen Beimengungen sind, wird es genügen, den Kies und grandigen Sand gemeinschaftlich zu bestimmen. Häufig jedoch wird uns die Trennung und gesonderte Bestimmung ihrer Quantitäten nöthig erscheinen. — *Streusand* nennen wir den eigentlichen gewöhnlich vorzugsweise so genannten Sand, in der Grösse seiner Theile ( $\frac{1}{2}''$  bis  $\frac{1}{12}''$  Durchmesser) und überhaupt in seinem ganzen Verhalten dem zum Streuen in den Stuben und zu ähnlichen Zwecken benutzten Sande nahe kommend. Er ist ein Hauptgemengtheil aller zur Pflanzencultur geeigneter Erdmischungen, und als solcher gewissermassen die vorzüglichste materielle, unorganische Grundlage nicht bloss der sandigen, lehmig-sandigen, und sandig-lehmigen Ackererden ausmachend, sondern auch in denjenigen Bodenarten, welche ihrer Grundmischung nach nicht als „sandig“ bezeichnet werden, meistens in grösserer Quantität vorhanden. — Werden einzelne Körnchen des Sandes so klein, dass sie nur noch mühsam durch das Auge einzeln unterschieden werden können, so bezeichnen wir ihn als *Staubsand*. Der Einfluss, den er auf die physische Beschaffenheit der Erden ausübt, besonders als ein Vermittler der extremen Eigenschaften des grösseren Sandes

und der thonigen Bodengemengtheile, lässt die besondere Abscheidung desselben bei allen Bodenuntersuchungen als nothwendig erscheinen. Man rechnete ihn bisher meistens nicht mit zum Sande, sondern zu den abschlämmbaren Stoffen. Daraus sind die so allgemein verbreiteten falschen Vorstellungen über die Mischung der Thonarten, des Lehmcs und der Ackererden hervorgegangen, wonach man denselben einen viel geringeren Sandgehalt beimisst, als ihnen bei näherer Untersuchung wirklich zukommt. — Die *feinsten abschlämmbaren Theile* wurden früher meistens unter dem Namen „Thon“ zusammengefasst. Auch wenn man nicht den Staubsand mit dazu rechnet, so ist diese Bezeichnung doch sehr unrichtig. Allerdings wird sich unter jenen durch Schlämmung abgeschiedenen feinsten Bodengemengtheilen der in jeder Erde enthaltene Thon mit befinden; ausser diesem ist aber noch vieles Andere mit beigemengt, was nur in der Kleinheit der Theile und der dadurch bedingten Suspendirbarkeit im Wasser mit dem Thon übereinstimmt. Die nähere Auseinandersetzung darüber wird weiter unten erfolgen. Hier möge nur noch die Bemerkung hinzugefügt werden, dass es ebenso fehlerhaft wäre, die Bezeichnung „Thon“ für diese Stoffe beizubehalten, wie wenn man alle steinigen und sandigen Bodengemengtheile als „Quarz“ gelten lassen wollte.

Die Hülfsmittel, welche wir anwenden, um die Bodengemengtheile nach den angeführten Abtheilungen zu trennen, sind keine anderen, als wie sie im gewöhnlichen Leben zu ähnlichen Trennungsoperationen benutzt werden, nämlich das *Sieben* und *Schlämmen*. Das erstere geschieht mittelst zweier Durchschläge von Weissblech, welche vor eigentlichen Sieben den Vorzug grösserer Dauerhaftigkeit haben, und namentlich für die Erhaltung der bestimmten Dimension der Oeffnungen die genügende Garantie bieten. Auch ist die kreisrunde Form der Löcher der viereckigen Gestalt der Maschen eines Siebes vorzuziehen. Ihrer Gestalt und Grösse nach können die Durchschläge denjenigen gleichen, welche man in den Küchen gebraucht. Was die Löcher betrifft, so müssen diese bei jedem Siebe alle von gleicher Grösse sein, und in ihrem Durchmesser genau den Dimensionen entsprechen, welche wir für das Minimum der zum *Kies* einerseits und zum *grandigen Sande* andererseits gehörigen Dimensionen festgestellt haben. Bei dem einen Durchschlage

haben also die Löcher einen Durchmesser von  $1\frac{1}{2}'''$ , bei den andern  $\frac{1}{3}'''$ . Durch diese beiden Siebe werden nur der Kies und der grandige Sand abgeschieden. Was aus kleineren Theilen besteht, wie der letztere, wird der Operation des Schlämmens unterworfen.

Das Verfahren beim *Sieben* ist nun einfach folgendes:

Von der zu untersuchenden Erde wägt man, nachdem sie vollständig lufttrocken geworden, und die dann noch bleibende hygroskopische Feuchtigkeit durch einen besondern Versuch bestimmt ist, eine Quantität von wo möglich nicht weniger als 2 Pfd., am besten, wenn man die geeigneten Gewichte hat, genau 1000 Grm. (ungefähr 2,14 pr. Pfd.) ab, zerdrückt und reibt sie in einer Reibschale, bis alle Klöse zertheilt sind, und schüttet sie dann auf das grössere Sieb. Was auf diesem nach dem Durchsieben der Erde zurückbleibt, nemlich der Kies und die gröbern organischen Reste, muss noch mit Wasser abgewaschen werden, um allen daran adhären den Sand und Thon etc. zu entfernen, auch wohl Erdklumpen, welche der Wirkung des Zerreibens entgangen waren, vollends zu zertheilen. Dieses Abwaschen geschieht so, dass man das Sieb bis zur halben Höhe seines Randes in eine Schale mit Wasser senkt und den auf diese Weise von Wasser umgebenen Inhalt desselben mit den Händen knetet und rührt, bis er rein abgewaschen ist. Man nimmt ihn dann heraus, trocknet ihn, trennt die organischen Stoffe durch Auslesen von dem Kies, und wägt beide. — Die durch das grössere Sieb hindurchgegangene Erde kommt auf das zweite Sieb, und wird der nach dem Durchsieben der feineren Theile als Rückstand bleibende grandige Sand nebst den dem gehörigen Fasern etc. gerade so mit Wasser ausgewaschen, wie der Kies auf dem ersten Siebe. Das Waschwasser von diesem wird zuletzt noch durch das zweite Sieb gegossen und mit reinem Wasser nach gespült. Von dem was durch das zweite Sieb hindurchgegangen ist, gebraucht man zur ferneren Untersuchung nur einen kleinen Theil: es ist daher durchaus nicht nöthig, auf die Aufsammlung desselben so sorgfältig Bedacht zu nehmen, wie auf das, was durch das erste Sieb hindurchging. Den ausgewaschenen Inhalt des zweiten Siebes durch Auslesen in organische und unorganische Gemengtheile zu sortiren, würde viel zu mühsam sein. Man kann denselben entweder nach dem

Trocknen und Abwägen unter Luftzutritt glühen, bis die organischen Substanzen verbrannt sind, und so das Gewicht der letzteren als Verlust bestimmen; oder man schüttet das Gemenge von beiden in ein Gefäß mit Wasser, rührt es heftig darin um, und giesst das Wasser rasch davon ab, so dass die aufgerührten organischen Gemengtheile mit dem Wasser abfließen. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation wird zuletzt der grandige Sand ganz frei von den Fasern und sonstigen Pflanzenresten. Die letztern werden am raschesten vom Wasser getrennt, indem man sie durch ein Filter von grauem Löschpapier filtrirt, durch welche das Wasser schnell abfließt, während jene auf dem Filter bleiben. Sie werden mit diesem zusammen getrocknet, sodann herunter genommen und abgewogen. Es gewährt ein besonderes Interesse, unter ihnen die schon oben erwähnten Unkrautsamen näher zu beachten, sofern wir deren meistens erstaunenswürdig viele antreffen. Ueberhaupt dürfen wir Fasern und sonstige auf dem Siebe bleibende Pflanzenreste nie bei der genauen Untersuchung einer Erde vernachlässigen, wenn ihre Menge in Gewichtsprocenten ausgedrückt auch noch so klein erscheinen sollte. Es bleibt wenigstens immerhin der Mühe werth, sich positiv davon zu überzeugen, wie gering das Gewichtsquantum gerade dieser durch ihr Volum so sehr in die Augen fallenden Bodenbestandtheile ist\*). Bei Waldboden, Heideland, Wiesenerde, Moor- und Torfgrund treffen wir sehr gewöhnlich die Quantität jener Stoffe in einem solchen Grade vermehrt an, dass das ganze physikalische Verhalten dieser Erden wesentlich dadurch modificirt ist. Werden solche Bodenarten zu Ackerland gemacht, so verlieren die Holzigen Theile, Blätter, Wurzelfasern etc. sehr bald ihre organische Struktur und unterliegen der Verwesung, durch welche sie entweder ganz verzehrt oder in Humus umgewandelt werden. Durch die öfter wiederholte Untersuchung eines solchen Bo-

---

\*) Die Erde vom Versuchsfeld in Eldena enthielt im Frühjahr 1846 an einer Stelle, wo im Jahr vorher Raps gestanden hatte, nur 0,1 Procent zum Kies und 0,15 Procent zum grandigen Sande gehörige Fasern, oder  $\frac{1}{10}$  des Kieses und  $\frac{3}{10}$  des grandigen Sandes. Dennoch erschien das Volum des letztern durch die beigemengten Fasern sehr vermehrt.

dens kann man die Umwandlung Schritt vor Schritt verfolgen, und wird sie bei verschiedenen Bodenarten in dem Grade beschleunigt finden, wie auch der in dieselben hineingebrachte Dünger rascher consumirt wird. Noch weniger können wir also erwarten, dass diese fasrigen Gemengtheile sich in einem in regelmässiger Ackerkultur stehenden Boden anhäufen werden. — Wenn wir den bei der Untersuchung rein abgeschiedenen Kies und grandigen Sand vor uns haben, so bietet uns dies Gelegenheit und Veranlassung, noch einige nähere Betrachtungen dabei anzustellen. Es ist meistens sehr leicht, den ihnen zukommenden oryktognostischen Charakter zu erkennen. Bei den einzelnen kleinen Steinen und gröberem Sandkörnern unterscheiden wir Trümmer von Granit, Gneuss, Glimmerschiefer, Porphyry, Syenit, Thonschiefer; Muschelkalk, Sandstein, Trachyt, Basalt etc. oder die einzelnen Mineralien, welche jenen Gebirgsarten zukommen, namentlich Quarz, Feldspath, Hornblende, Augit, kohlelsauren Kalk etc. Insofern es überhaupt gestattet ist, und eine Bedeutung hat, aus dem oryktognostischen Charakter eines Bodens Schlüsse zu ziehn auf seinen Werth als Standort für die Culturgewächse, in demselben Grad erscheint es nothwendig, die Untersuchung desselben dahin auszudehnen. — Es schliesst sich daran noch die besondere Beachtung der Form und sonstigen mechanischen Beschaffenheit, welche den einzelnen Kiesstücken und Grandkörnern zukommt; ob dieselben nämlich eine mehr abgerundete, eine eckig unregelmässige, eine plattgedrückte, schiefrige oder zackige Gestalt besitzen; ob sie glatte oder raue Oberfläche haben, und ganz besonders, ob sie solid oder porös sind. Vergleichen wir z. B. Bruchstücke von Quarz, Sandstein, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Grauwacke, Steinmergel, Gyps, Bimstein oder anderen porösen Laven mit einander, so ergibt sich schon auf den ersten Blick der ungleiche Antheil derselben an der Lockerheit, wasserhaltenden Kraft, Austrocknungsfähigkeit und anderen physikalischen Eigenschaften der Erden, deren Gemengtheile sie bilden.

Der durch das zweite Sieb hindurchgegangene Sand mit den übrigen feinerdigen Gemengtheilen werden auf keine zweckmässigere Weise weiter mechanisch zerlegt, als durch die Operation des *Schlämmens*. Dieselbe beruht darauf, dass in einer Flüssigkeit feste Körper um so langsamer niedersinken, je

grösser bei gleichem specifischem Gewichte das Verhältniss der Oberfläche zur körperlichen Masse derselben, d. h. zu ihrem absoluten Gewichte ist. Denken wir uns einen Quarzwürfel von 1 Kubiklinie, so beträgt seine Oberfläche  $6 \square'''$ . Wird derselbe durch Halbierung der Kanten in 8 kleinere Würfel getheilt, so beträgt die Gesamt-Oberfläche dieser kleinen Würfel  $12 \square'''$ ; sie ist also gegen den ganzen Würfel verdoppelt. Diese Verdoppelung setzt sich mit weiterer Theilung der kleineren Würfel in entsprechender Weise fort, so dass z. B. bei einem Würfel, dessen Seite  $\frac{1}{16}'''$  lang ist, die Grösse der Oberfläche 16 mal so viel im Verhältnisse zur körperlichen Masse beträgt, wie bei dem; der eine Kubiklinie gross ist. Wir wollen hier davon absehen, dass es sich bei dem Widerstande, den eine Flüssigkeit der Bewegung fester Körper entgegenstellt, nicht bloss um die Grösse der Oberfläche der letztern sondern vornehmlich auch um die Grösse und Gestalt der Fläche handelt, welche bei der Bewegung der Flüssigkeit entgegensteht, wonach z. B. ein Stück Schiefer mit seiner scharfen Kante viel rascher Luft und Wasser durchschneidet, als mit der platten Seite. Denken wir uns also Kugeln. Das Verhältniss in welchem der Widerstand mit der Grösse der Oberfläche wächst, ist zwar nicht genau bekannt, aber doch so viel gewiss, dass der Widerstand in viel bedeutenderem Verhältnisse zunimmt, wie die Oberfläche. Ein rundes Sandkorn von  $\frac{1}{16}'''$  Durchmesser findet also, wenn es in Wasser niederfällt, einen weit mehr als 16 mal so grossen Widerstand, wie ein Quarzkügelchen von  $1'''$  Durchmesser. Daraus geht eine Verlangsamung des Falles hervor, welche es möglich macht, gröbere Theile von feineren zu trennen. Schüttet man ein Gemisch von beiden in ein Gefäss mit Wasser, so sind nach kurzer Zeit jene schon zu Boden gefallen, während diese sich noch nach unten bewegen. Dasselbe muss sich natürlich jedesmal wiederholen, wenn man das Gefäss umschüttelt, und dann wieder hinstellt. Wird das Wasser abgossen, noch ehe der feine Sand den Boden erreicht hat, so folgt derselbe dem Wasser, während der gröbere in dem Gefäss zurückbleibt. Man nennt eben diese Art der Abscheidung feinerer Theile von gröberen *Abschlammung*. Sie wird zu verschiedenen technischen Zwecken ange-



wandt\*), und ist ganz analog der Operation wodurch das Getreide von Staub und Spreu gereinigt wird. Hier ist es die Luft, dort Wasser, von welchen die leichtern Theile getragen und durch Bewegung des Fluidums fortgeführt werden. Ebenso wie durch das Schlämmen eine Sichtung des Sandes nach der Grösse seiner Körner möglich ist, um so viel mehr noch muss sich auf demselben Wege die Trennung des Thones und der übrigen feinsten Gemengtheile einer Erdmischung von dem Sande bewirken lassen, da der Widerstand, welchen das Wasser dem Niederfallen kleinerer Körper entgegenstellt, zuletzt bis zu einem solchen Grade wächst, dass die kleinsten Partikelchen, z. B. die des Thones, bei ruhigem Stehen des Wassers Tage und selbst Wochen lang darin suspendirt bleiben, oder durch die geringste Bewegung des Wassers wieder aufgewühlt und nach oben geführt werden. Eben darum, weil unter den gewöhnlichen Bestandtheilen der Ackererden vorzugsweise der Thon sich so verhält, — denn die einzelnen Partikeln desselben sind so klein, dass sie kaum unter dem Mikroskop in ihrer Gestalt und Grösse deutlich unterschieden werden können, — so gebrauchte man früher diese Bezeichnung für Alles, was sich bei Erduntersuchungen als abschlämmbare zeigte; jedoch, wie schon vorher erwähnt wurde, ganz mit Unrecht. Wir können also auf diesem Wege durchaus nicht die Menge des Thons in einer Ackererde bestimmen, sondern nur eine Trennung der Gemengtheile in Partien von verschiedenem Grade der Feinheit bewirken. Nach vielen Versuchen, durch eine solche Scheidung den entsprechenden Charakter von Bodenarten für praktische Zwecke festzustellen, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass es vollkommen genügt, ausser dem Streusande noch Staubsand zu unterscheiden, und Alles, was leichter suspendirbar ist, wie dieser, unter einem gemeinschaftlichen Rubrum „feinste abschlämmbare Theile“ zusammenzufassen. Die quantitative

---

\*) Beim Smirgel, einem der vorzüglichsten und unter andern zum Glasschleifen unentbehrlichen Schleif- und Polir-Mittel, werden die einzelnen, durch das Schlämmen gewonnenen Sorten unterschieden und bezeichnet nach der Zeitdauer, innerhalb deren sie nach dem Umrühren in Wasser noch nicht zu Boden gesunken waren. Fünf-Minuten-Smirgel ist also z. B. derjenige, welcher erst nach 5 Minuten langem Stehen des in Wasser angerührten Gemisches sich absetzt.

Bestimmung des eigentlichen Thons lässt sich nur auf chemischem Wege bewerkstelligen.

Das Verfahren, welches gewöhnlich beim Schlämmen in Anwendung kommt, ist von Schübler\*) mit folgenden Worten beschrieben: „Man nimmt 400—500 Gran der zuvor bei „mässiger Wärme ausgetrockneten Erde, und bringt sie in ein „cylinderrörmiges, oben mit einem etwas engeren Rande versehenes gläsernes Gefäss, wonach sich sogenannte Zuckergläser „sehr gut eignen, übergiesst das Ganze mit destillirtem oder „filtrirtem reinem Regenwasser und rührt die Flüssigkeit mit „der Erde stark um; man stellt nun die Erde einige Minuten „ruhig zur Seite, bis sich der Sand zu Boden gesetzt hat, „giesst die darüber stehende trübe Flüssigkeit vorsichtig in ein „zweites grösseres Gefäss, übergiesst nun die Erde aufs Neue „mit reinem Wasser, rührt das Ganze wiederum stark um, und „wiederholt diese Operation des Abschlämmens der thonigen „suspendirbaren Erdtheilchen so lange, bis das Abspülwasser „klar abläuft; man erhält auf diese Art in dem ersten Gefässe „den Sand, in dem zweiten die übrigen feinen, erdigen Theile, „welche gewöhnlich vorherrschend aus Thon in Verbindung mit „Humus bestehen, oft aber auch feine Kalk- und Bittererde „mit anderen einzelnen Erden beigemengt enthalten, nach mehreren Stunden Ruhe setzen sich auch diese feinen in Wasser „suspendirten Erdtheilchen zu Boden. Wünscht man, aus diesen feinen abschlämmbaren Theilchen auch noch den feineren „schon enger mit dem Thon verbundenen Sand zu scheiden, „so kocht man diese abgeschlämmten Thontheile zuvor  $\frac{1}{2}$  Stunde „lang unter starkem Umrühren mit Wasser, und wiederholt die „Operation des Schlämmens aufs Neue, wobei der feinere Sand „als in Wasser weniger suspendirbar zurückbleibt.“

Verfährt man genau nach dieser Angabe, so erhält man Resultate, welche bei öfterer Wiederholung des Versuchs, namentlich wenn derselbe von Verschiedenen angestellt wird, nicht in dem Grade übereinstimmen, wie es nothwendig ist, um diese Methode zu Bouirungszwecken anwenden zu können. Denn hierbei handelt es sich darum, dass Bodenarten, welche nach äusseren, unmittelbar wahrnehmbaren Merkmalen, in Ueberein-

\*) Grundsätze der Agriculturchemie II. Th. p. 102.

stimmung mit den vorliegenden Erfahrungen über ihre Ertragsfähigkeit, in verschiedene, wenn auch noch so nahe stehende Klassen gebracht werden, bei der genaueren mechanisch-chemischen Untersuchung sich als scharf von einander unterscheiden herausstellen. Gewährt die Untersuchungsmethode, auch selbst in geschickten Händen, nicht einen weit grösseren oder zum allerwenigsten denselben Grad von Genauigkeit und Zuverlässigkeit, wie der geübte Blick und praktische Takt des routinirten Boniteurs, so kann sie diesen auch nicht in seinen Beschäftigungen unterstützen, oder wohl gar seine amtlichen Aussagen controliren. Es ist mir bei Anwendung des beschriebenen Schlammverfahrens nie möglich gewesen, den Gehalt einer bestimmten Erde an feinsten, abschlämmbaren Theilen bis zu 4 p. C. übereinstimmend zu finden, wenn ich den Versuch öfter wiederholte. Noch weit grössere Differenzen stellten sich bei minder geübten Experimentatoren heraus, welche unter meinen Augen arbeiteten. Ein Unterschied von 4 p. C. im Gehalte an feinsten abschlämmbaren Gemengtheilen macht sich aber bei sandigen und sandig-lehmigen Erden schon in einem solchen Grade geltend, dass es gar nicht erst der Untersuchung im chemischen Laboratorium bedarf, um ihn zu erkennen. Eben so wollte es mir nicht gelingen, die Scheidung des Sandes in zwei dem Grade der Feinheit nach verschiedene Sorten zu bewirken, ohne dass sich in den so gewonnenen Zahlen Verschiedenheiten von mehreren Procenten herausstellten. Eine genauere Kritik und eine Untersuchung der Gründe, warum das mitgetheilte Schlammverfahren nicht genügen kann, abgesehen von den besonderen Schwierigkeiten, welche es bei der Ausführung darbietet, würde uns zu weit führen. —

Der erwünschte Erfolg zahlreicher eigener Versuche und die beistimmenden Urtheile aller Derjenigen, welche nach meiner Anleitung experimentirten, haben mich darin bestärkt, seit längerer Zeit das Schlämmen der Erden in folgender Weise auszuführen: Es dient dazu nicht rohe Erde, sondern ein Theil von derjenigen, welche durch das zweimalige Sieben bereits von Kies, grandigem Sand und Fasern befreit ist. Diese gesiebte Erde ist jedenfalls ein hinreichend homogenes Gemisch, um zuverlässige und bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs übereinstimmende Resultate zu ermöglichen, wenn auch nur

kleine Portionen von höchstens 500 Gran oder circa 30 Grammen angewandt werden. Wären in einer solchen oder auch selbst in einer doppelt so grossen Quantität zufällig ein oder mehrere Kieselstücke und gröbere Sandkörner, in einer anderen eben so grossen Portion keine dergleichen, so könnte diess in den durch den Schlämmversuch gewonnenen Procentzahlen bemerkenswerthe Unterschiede bedingen. Von der durch das zweite Sieb hindurchgegangenen Erde nimmt man also, nachdem zur grösseren Sicherheit ihr Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit noch besonders bestimmt ist, 30 Grammen ab, schüttet diese in eine kleine halbkugelförmige kupferne Schale, übergiesst und mengt sie mit etwa ihrem 2- bis 3fachen Volumen Wasser. Durch eine untergesetzte Spirituslampe wird das Wasser bis zum Kochen erhitzt, und unter beständigem Umrühren des Gemenges so lange im Kochen erhalten, bis alle thonigen und sonstigen feinem Theile zerfallen, und von dem Sande, den sie vorher zum Theil sehr fest umkleideten, abgelöst sind. Zugleich wird durch das Kochen alle Luft ausgetrieben, und eine vollständige Benetzung derjenigen Gemengtheile bewirkt, welche sich zuweilen sehr dagegen sträuben, wenn sie bloss mit kaltem Wasser angerührt werden. Je sandiger die Erde ist, um so kürzere Zeit ist das Kochen nöthig. Bei sehr thonigen Erdarten dagegen reicht oft längeres Kochen allein nicht aus, eine vollständige Zertheilung aller Partien des Gemisches zu bewirken. Man muss alsdann dasselbe in einer Reibschale so lange zerrühren und zerreiben, bis der beabsichtigte Erfolg herbeigeführt ist. Die so vorbereitete Erde mit dem Wasser, worin sie gekocht wurde, giesst man nun in ein Gefäss, wie es auf Taf. 1. Fig. 1, A. abgebildet ist und spült den Rückstand in der Schale mittelst einer gewöhnlichen Spritzflasche vollends nach. Das Gefäss A heisst *Schlämmglas*. Der untere und Haupttheil desselben gleicht einem Champagnerglase von ungewöhnlicher Länge und kurzem aber gehörig breitem Fusse. Auf die Mündung desselben ist ein 1—2" breiter Messingrand  $\alpha$  aufgekittet, welcher an einer Seite, einige Linien unter der obern Kante, von einer mit der Mündung etwas nach unten gebogenen Tülle durchbohrt ist. Die Höhe des Schlämmglases im Lichten, also von der Spitze bis zum obersten Rande beträgt 10 Zoll, der Durchmesser an der Mündung  $2\frac{1}{4}$ ". Wenn die gekochte Erde in das Schlämmglas eingespült ist, so senkt

man in dasselbe einen Glstrichter *B*, dessen Mündung ohungefähr eben so weit ist, wie diejenige des Schlämmglases, und dessen Spitze in ein Glasrohr von 18 Zoll Länge ausläuft. Das Kaliber dieses Rohres beträgt  $2\frac{1}{2}$ '' im Durchmesser. An der Stelle, wo es an die Spitze des Trichters angeschmolzen ist, darf keine Verengung stattfinden. An dem unteren Ende dagegen ist das Kaliber bis auf  $\frac{1}{2}$ '' verengt. Am Halse ist der Trichter durch eine Schnur *b* an den Hahn *c* des als Wasserreservoir dienenden Gefässes *C* befestigt. Das Einsenken des langen Trichters in das Schlämmglas geschieht am bequemsten so, dass man denselben während er an dem Hahne befestigt bleibt, so weit auf die Seite biegt, um durch eine entsprechende Neigung des Schlämmglases die Spitze in dasselbe einbringen zu können. Man öffnet, sobald das letztere geschehen ist, sofort den Hahn *c*, damit ein Wasserstrahl aus dem Trichter ausflüsse, noch ehe dessen Spitze die in dem Schlämmglase befindliche Erde erreicht hat. Diese wird dadurch sofort aufgerührt, und kann demgemäss die Spitze des Trichterrohres nicht verstopfen, was geschehen würde, wenn man dasselbe ohne weiteres einsenken wollte. Das Gefäss *C* habe ich der grösseren Dauerhaftigkeit halber von Messingblech anfertigen lassen. Sein Inhalt beträgt 2—3 Quart. Oben mündet es in einen Tubulus, durch welchen es mittelst eines aufgesetzten Trichters *d* bequem mit Wasser gefüllt werden kann. Es steht auf dem Gestelle *D*, dessen oberer Theil zum Höher- und Niedrigerschrauben eingerichtet ist. Bei den angegebenen Dimensionen ragt das Rohr des Trichters, nachdem der Apparat so aufgestellt ist, wie ihn die Zeichnung veranschaulicht, um eben so viel aus dem Schlämmglase hervor, wie es in dasselbe eintaucht, das untere Ende nämlich etwa 1 Zoll von der Spitze des Schlämmglases entfernt. Hat das Ausströmen des Wassers durch den Trichter begonnen, so unterbricht man es nicht eher, als bis der Versuch beendet ist. Nachdem Schlämmglas und Trichter die richtige Stellung eingenommen haben, öffnet man den Hahn so weit, dass das Niveau des Wassers in dem Trichter constant einige Linien unterhalb seiner Mündung bleibt. Die Oeffnung des Hahnes lehnt sich an die innere Seitenwand des Trichters, damit das Wasser ausströme, ohne zu spritzen oder Luftblasen in den Trichter hineinzudrängen. Die Höhe der Flüssigkeitssäule in

dem Trichter oberhalb des Wasserniveaus in dem Schlämmglase und die Dimension der Oeffnung an seiner Spitze bedingen die Stärke des Wasserstromes, der aus dieser hervortretend, die Erde beständig aufwühlt, und ihre einzelnen Gemengtheile um so höher emportreibt, je leichter suspendirbar sie sind. Ist der Strom so stark, dass in 3 Minuten 1 Quart Wasser abfließt, so werden bis zur Mündung des Schlämmglases die feinsten abschlämmbaren Theile nebst dem Staubsande gehoben, und fließen hier durch die Talle mit dem Wasser in das untergestellte Becherglas *E* ab. Gewöhnlich sind auf diese Weise alle genannten feinem Theile entfernt, nachdem ungefähr 2 Quart Wasser abgeflossen sind. Man bemerkt zwar noch lange, nachdem das abfließende Wasser seine anfänglich wolzig trübe Beschaffenheit verloren hat, feinen Sand dazwischen. Verschliesst man aber alsdann den Hahn, und giesst das Wasser aus dem horizontal gehaltenen Schlämmglase sofort ab, nachdem der Trichter rasch herausgehoben ist, so folgt demselben aller noch darin suspendirte Staubsand, und der Strousand bleibt zurück. Als oberste Schicht desselben erblickt man humose Theile, welche, obschon in der Grösse den Sandkörnern nicht nachstehend, wegen ihres geringern specifischen Gewichtes höher gehoben wurden, und langsamer sich absetzen. In Bezug auf ihre Menge gilt dasselbe, was ich bereits von den Fasern anführte, welche dem Kies und grandigen Sande beigemengt sind: sie erscheint dem Auge viel bedeutender, als sich bei näherer Untersuchung ergibt. Bei Erden von mässigem Humusgehalt (2 bis  $2\frac{1}{2}$  p. C.) fand ich sie selten höher als  $\frac{1}{4}$  p. C. vom Gewicht der ganzen Erde. Der nach dem Abgiessen des Wassers in dem Schlämmglase bleibende Sand lässt sich leicht mittelst einer Spritzflasche, deren Spitze unter einem rechten Winkel gebogen ist, herausspülen. Man hält nemlich, wie es auf Taf. 1. Fig. 2. dargestellt ist, mit der einen Hand das Schlämmglas unter einem Winkel von ungefähr  $45^\circ$ , die Mündung nach unten gekehrt, gegen eine untergesetzte Schale geneigt. Die andere Hand hält die Spritzflasche so, dass die Spitze dem innern Raume des Schlämmglases zugekehrt ist. Hat man nun durch starkes Hineinblasen in die Flasche die Luft in derselben comprimirt, so treibt diese einen kräftigen Wasserstrahl aus der Spitze, welcher geeignet ist, den

sämmtlichen Sand in wenig Secunden vollständig herauszuspülen. Es gehört nur eine geringe Uebung dazu, allen Verlust dabei zu vermeiden und den Sand in der Schale mit so wenig Wasser zu überfluthen, dass dessen Menge kaum das doppelte von der des Sandes beträgt. Dieses Wasser wird alsbald aus der Schale zu dem Inhalte des Becherglases, welches den Staubsand und die übrigen abgeschlämmtten Theile aufgenommen hatte, abgossen, und die Schale mit dem Sande in das Luftbad zum Trocknen gestellt. Nach dem Trocknen wird der Sand gewogen, ausgeglüht und nochmals gewogen. Die durch das Glühen bewirkte Gewichtsverminderung ist auf Rechnung der dem Sande beigemengten verbrennlichen Substanzen, von denen bereits die Rede war, zu bringen. — In dem Becherglase senken sich diejenigen Theile, welche wir zum Staubsande rechnen, bald aus dem Wasser zu Boden. Um sicher zu sein, dass sie sich vollständig niedergeschlagen haben, lassen wir das Glas wenigstens 6 Stunden ruhig stehen. Wurde zum Schlämmen ein hartes Brunnenwasser angewandt, so zeigt sich alsdann gerade so, als wenn Alaun oder ein anderes Klärmittel angewandt wäre, auch der grösste Theil des Thons und der übrigen feinsten abschlämmbaren Theile mit niedergeschlagen, während diess bei Anwendung von Regenwasser nicht der Fall ist. Man giesst das Wasser von dem Niederschlage ab, spritzt diesen mit der Spritzflasche in das Schlämmglas, und wiederholt die Schlämmoperation ganz ähnlich wie das erste Mal, nur mit dem Unterschiede, dass man nicht Brunnen- sondern abgeklärtes Regenwasser anwendet, um die klärende und niederschlagende Wirkung des ersteren zu vermeiden. Das Wasser darf in den Trichter nicht strömen, sondern nur stark tropfen. Die Tropfen dürfen auch nur an der Seitenwand des Trichters abfliessen, damit sie keine Luftblasen vor sich her drängen, welche den Inhalt des Schlämmglases zu stark aufrühren würden. Der verlangsamte Wasserzufluss bewirkt, dass das Niveau in dem Trichterrohre nur wenig höher steht, als in dem Schlämmglase, und also auch nur unter ganz schwachem Drucke aus der untern Oeffnung des Trichters ausfliesst. Auf diese Weise werden nur die am leichtesten suspendirbaren Erdtheile bis zur Mündung des Schlämmglases emporgehoben und zum Abfliessen gebracht, während der Staubsand kaum die halbe Höhe des Schlämmglases erreicht.

Diese zweite Schlämmoperation dauert, wie zu erwarten steht, viel länger als die erste, bedarf aber weiter keiner Beaufsichtigung, nachdem sie gehörig eingeleitet ist. Nach etwa 1 Stunde ist sie gewöhnlich beendigt, was man daran erkennt, dass das Wasser in dem Schlämmglase, und dasjenige, welches aus demselben abfließt, durchaus keine wolkige Beschaffenheit mehr zeigt, sondern vollkommen klar erscheint. Man hebt alsdann den Trichter heraus, lässt das Schlämmglas einige Minuten ruhig stehen, giesst das klare Wasser ab, und verfährt mit dem Staubsande genau ebenso wie nach dem ersten Schlämmen mit dem Streusande. Die Quantität der dem Staubsande beigemengten organischen Stoffe, welche man durch den Glühverlust erfährt, pflegt grösser zu sein wie bei dem Streusande, so dass ich z. B. bei Erden von  $2\frac{1}{2}\%$  Humusgehalt,  $\frac{3}{4}$  p. C. vom Gewicht der ganzen Erde fand, während der Streusand nicht viel über  $\frac{1}{2}$  p. C. enthielt. — Wenn man den Sand rein vor sich hat, so bietet das die geeignetste Gelegenheit dar, seine oryktognostische und physische Beschaffenheit, sowie auch theilweise sein chemisches Verhalten näher zu prüfen. Die erstere ist beim Streusande meist schon mit blossen Augen zu erkennen, während der Staubsand die Betrachtung mit der Lupe, oder noch besser mit einer schwachen Vergrösserung des zusammengesetzten Mikroskops, erfordert. In manchen Fällen hat diese Beobachtung einen ganz besondern Werth. Findet man z. B. nur Quarzkörner, wie es bei Haideerden sehr gewöhnlich der Fall ist, so lässt dies auf einen Mangel von Alkalien und anderen Stoffen schliessen, welche zu den wesentlichen Attributen fruchtbarer Bodenmischungen gehören. Nicht selten ist der Sand ausgezeichnet durch Reichthum an Glimmerblättchen. Rechnen wir diese ab, so wiederholt sich bei ihm im verjüngten Massstabe Alles, was von der oryktognostischen und physischen Beschaffenheit der Steine, des Kieses und des grandigen Sandes gilt. Wir haben also Quarz-, Feldspath-, Hornblende- etc. -Theilchen dazwischen, desgleichen abgerundete, eckige und anders gestaltete Körner. Was die chemische Prüfung betrifft, so fällt sie nicht in den Kreis der eigentlichen chemischen Untersuchung, sondern beschränkt sich darauf, durch Aufgiessen einer Säure die Gegenwart oder Abwesenheit von kohlensaurem Kalk zu ermitteln, auch wohl



durch Kochen des Sandes mit concentrirter Salzsäure das Eisenoxyd zu entfernen, welches häufig die Sandkörner umkleidet und daher ihren eigentlichen Charakter versteckt.

Die feinsten abschlämmbaren Theile direct zu bestimmen, ist nicht nöthig, wenn man die Gesammtmenge der übrigen Gemengtheile genau kennt, und das hygroskopisch gebundene Wasser gehörig berücksichtigt. Allenfalls dürfte die bei der chemischen Untersuchung sich ergebende Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile mit in Rechnung zu bringen sein. Wollte man sich jedoch nicht damit begnügen, das Abgeschlämmte als Verlust zu berechnen, so bedürfte es dazu einer Filtration desselben. Was von dem Bodensatze des ersten Abschlämmens abgossen ist, müsste den Inhalt des Becherglases von der zweiten Schlämoperation hinzugefügt, das Gemisch durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, und mit diesem zusammen nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$  C. gewogen werden. Aber gerade die Filtration eines solchen thonigen Gemisches bietet sehr grosse Schwierigkeiten dar, wenn man sie ohne Weiteres vornehmen will. Ein Theil des Thones geht nämlich durch die Poren selbst der feinsten Filter hindurch, oder verstopft dieselben so, dass nach einiger Zeit gar kein Wasser mehr abläuft. Das Gemisch so lange stehen zu lassen, bis der Thon sich abgesetzt hat, und das darüberstehende klare Wasser abgossen werden kann, zeigt sich zuweilen unausführbar: denn wenn man auch auf diese Weise das grosse Uebermass von Wasser los wird, ohne es mit durch das Filter giessen zu müssen, so begegnet man dabei dem Uebelstande, sehr lange auf diese Abklärung warten zu müssen. Eine grosse Erleichterung bei derartigen Filtrationen, wo es nur darauf ankommt den unlöslichen Rückstand auf dem Filter, und nicht zugleich die in der filtrirten Flüssigkeit enthaltenen festen Bestandtheile zu bestimmen, verschafft man sich dadurch, dass man in dem Wasser, worin der Thon oder andere fein zertheilte feste Stoffe suspendirt sind, gewisse Salze auflöst, welche schon bei sehr verdünnter Lösung eine, die rasche und klare Filtration befördernde, eigenthümliche molekulare Wirkung auf jene Stoffe ausüben. Zu diesen Salzen gehört nicht blos der als Klärmittel sehr bekannte Alaun, sondern auch noch viele andere z. B. der Salmiak, das kohlen-saure Ammoniak, der zweifach-kohlen-saure

Kalk, selbst Gyps, und wenn wir von der graduellen Verschiedenheit in der Wirkung absehen, können wir dahin alle lösliche Salze und viele andere lösliche Substanzen z. B. den Aetzkalk, rechnen. Für unsern Zweck habe ich immer mit dem besten Erfolge Salmiak angewandt. Kohlensaures Ammoniak würde, obschon es den Vortheil hat, dass nach bendigter Filtration der in dem Filter gebliebene Antheil desselben durch Erwärmung sich so leicht verflüchtigen lässt, weniger zu empfehlen sein, weil es auf die humosen Bestandtheile in der Erde auflösend wirkt. Eine Auflösung von 1 Theil Salmiak in 3000 Theilen Wasser ist derjenige Verdünnungsgrad, wobei das Salz noch seine volle Wirkung ausübt. Wenn wir also zu den beiden Schlämoperationen 4 Quart Wasser, d. i. 10 Pfd. gebrauchten, so gehört dazu  $\frac{1}{300}$  Pfd. oder ungefähr 25 $\frac{1}{2}$  Gran Salmiak. Nehmen wir auch die doppelte Quantität, so beträgt die Menge von Salmiak, welche nach bendigter Filtration in dem Filter bleibt, und nach dem Trocknen desselben sein Gewicht vermehrt, so wenig, dass wir sie ganz vernachlässigen können, und nicht einmal mit destillirtem Wasser nachzuwaschen brauchen.

Die mikroskopische Untersuchung der feinsten abschlämmbaren Theile belehrt uns sogleich über die grosse Mannigfaltigkeit von Stoffen, welche sich darunter befinden. Wir sehen Quarkörnchen, sowohl vollkommen rein und durchsichtig, als durch Ueberkleidung mit Eisenoxyd und humosen Stoffen gelb oder braun gefärbt, ferner Blättchen von amorpher (opaliger) Kieselerde, Panzer von Kieselinfusorien und Kieselzellen von der Oberhaut grasartiger Gewächse, Humuspartikel in allen Farbenabstufungen von der ersten in Zersetzung begriffenen Pflanzenzelle bis zur vollendeten kohligten Substanz, verschiedene gestaltlose und äussert feinkörnige Partien, unter denen Thon als Hauptgemengtheil und Eisenoxyd als färbende Beimischung sich befinden. War die untersuchte Erde erst frisch vom Felde genommen, so bemerkt man häufig auch lebende thierische und pflanzliche Organismen von mikroskopischer Kleinheit dazwischen.

Sollen die bei der mechanischen Zerlegung des Bodens gewonnenen Zahlenresultate zusammengestellt werden, so ist dazu eine Berechnung derselben auf Procente nothwendig. Wie man dabei verfährt, wird am besten durch ein Beispiel deutlich

werden. Die betreffende Erde möge von so steiniger Beschaffenheit sein, dass es der Mühe werth erschien, eine Sichtung derselben von den Steinen schon auf dem Felde vorzunehmen, und die Menge der Steine in mehreren Kubikfussen Ackerkrume nach dem Gewichte zu bestimmen. Es fanden sich  $5\frac{1}{2}$  Pfd. in 4 Kubikfussen Erde, d. i., wenn wir den Kubikfuss der trocknen Erde zu 85 Pfd. annehmen, 1,6 p. C. \*) Nach der Sichtung von den Steinen wurde eine, zur ferneren Untersuchung erforderliche Quantität der Erde mit nach Hause genommen, und an der Luft möglichst getrocknet. 100 Grm. dieser lufttrocknen Erde verloren beim schärferen Trocknen im Luftbade (Temperatur  $110^{\circ}$  C.) 2,3 Grm. an Gewicht. 1000 Grm. lieferten durch das erste Sieb 26,5 Grm. Kies und 1,2 gröbere Fasern; durch das zweite Sieb 45,7 Grm. grandigen Sand und 1,3 feinere Fasern nebst sonstigen organischen Beimengungen. Im Gehalte an hyroskopischer Feuchtigkeit hatte sich bei der gesiebten Erde nichts geändert. In 30 Grm. derselben fanden sich beim Schlämmen 18,5 Grm. Streusand mit 0,25 Grm. organischer Substanz, und 7,3 Staubsand mit 0,3 Grm. Humus. Um alle diese Zahlen auf Procénte zu berechnen, fangen wir mit den Steinen an, wofür wir 1,6  $\%$  fanden. Wenn 100 Grm. von den Steinen befreiter Erde beim schärfern Trocknen 2,3 Grm. an Gewicht verloren, so würden 100 Theile nicht von den Steinen befreite Erde 2,2632\*\*) hyroskopische Feuchtigkeit enthalten. Dieser Unterschied ist so gering, dass wir ihn ganz vernachlässigen können. Wäre die Erde steiniger gewesen, so würde die so berechnete Differenz im Feuchtigkeitsgehalte der Erde, je nachdem sie von den Steinen befreit war oder nicht, sich entsprechend mehr geltend machen. Wenn 1000 Grm. trockne und von Steinen befreite Erde die oben angegebene Menge Kies und grandigen Sand lieferten, so berechnete sich für die vollkommen trockene und noch mit dem ursprünglichen Gehalte an Steinen versehene Erde das wirkliche Procentverhältniss sehr nahe mit jenem übereinstimmend. Anstatt 1000 Grm. würden wir haben  $1000 - 23 + 16$ , d. i. 999,3. Wir sagen also:  $999,3 : 26,5 = 1000 : x$ , oder  $99,93 : 2,65 = 100 : x$ . Führen

\*) Auf mehr als 1 Decimalstellen zu berechnen ist nicht nöthig.

\*\*)  $100 : 2,3 = 100 - 1,6 : x$ , also  $x = 2,2632$ .

wir die Rechnung aus, so erhalten wir für  $x$  die Zahl 2,6518. Ohne Berücksichtigung der Steine und der hygroskopischen Feuchtigkeit hätten wir aber als Procentzahl für den Kies 2,6500. Der Unterschied ist viel zu klein, als dass wir ihn zu berücksichtigen, und uns darnach die Mühe der Rechnung zu nehmen hätten. Dasselbe gilt auch für den grandigen Sand. Die corrigirte Berechnung giebt uns 4,5732 p. C., während wir ohne diese Correktion 4,5700 erhalten. Wir können also gleich sagen: 100 Theile lufttrockne Erde enthalten 2,3 hygroskopische Feuchtigkeit, 1,6 Steine, 2,65 Kies (incl. 0,12 grobe Fasern) und 4,57 grandigen Sand (incl. 0,13 feinere Fasern).

Für die Berechnung der durch das Schlämmen gewonnenen Resultate fällt die Berücksichtigung der hygrosk. Feuchtigkeit weg, weil die gesiebte Erde vor dem Schlämmen nicht im Luftbade getrocknet wurde. Addiren wir die für die Steine, den Kies und grandigen Sand gefundenen Procentzahlen zusammen, so giebt das die Summe 8,82. Von 100 Theilen Erde bleiben also nach Abzug dieser Summe 91,18 übrig. In 30 Theilen gesiebter Erde fanden wir 18,5 Streusand inclus. 0,25 verbrennlicher Substanz, 7,3 Staubsand inclus. 0,3 Humus, und 0,60 hygroskopischer Feuchtigkeit. Es bleibt also für die feinsten abschlämmbaren Theile 3,51. Wollen wir diese Zahlen auf Procente für die ganze (nicht gesiebte) Erde berechnen, so setzen wir die Proportion  $30 : 18,5 = 91,18 : x$ , und erhalten für den Streusand 56,228; eben so für den Staubsand 22,187; für die hydr. Feuchtigkeit 2,3 und für die feinsten abschlämmbaren Theile 10,668. Alle so gefundenen Zahlen (mit Beibehaltung von bloss einer Decimalstelle) zusammengestellt, geben als die procentische Zusammensetzung der Erde:

2,3	hygrosk. Feuchtigkeit
1,6	Steine
2,6	Kies (incl. 0,12 Fasern)
4,5	grandiger Sand (incl. 0,13 Fasern)
56,2	Streusand (incl. 0,76 org. Substanz)
22,2	Staubsand (incl. 0,91 org. Substanz)
10,6	feinste abschlämmbare Theile (incl. der in Wasser löslichen Substanz)

100,0.

Lassen wir die Steine und die hygroskopische Feuchtigkeit weg, so sind in 96,1 die obigen Mengen der übrigen Bestandtheile oder in 100 Theilen enthalten:

2,7	Kies
4,7	grandiger Sand
58,5	Streusand
23,1	Staubsand
11,0	feinste abschlämbbare Theile
<u>100,0.</u>	

Es ist uns nun noch der ganze eigentlich *chemische Theil der Bodenuntersuchung* übrig. In der Einleitung sind bereits die Gründe auseinandergesetzt, warum die weit ausgedehnte chemische Analyse von Erden, wie sie z. B. in der sonst so vortrefflichen Otto'schen Anleitung dazu in Sprengel's Bodenkunde\*) vorgeschlagen ist, einen im Verhältniss zu dem ausserordentlich grossen Aufwande an Arbeit und chemischer Geschicklichkeit so geringen praktischen Werth hat. Handelt es sich um die Lösung wissenschaftlicher Probleme, deren die Agronomie unzählige darbietet, so kann unbestreitbar die Untersuchung nicht weit genug ausgedehnt werden, und es möchte zu diesem Zweck, wenigstens in einzelnen Parteen, nicht einmal die Otto'sche Anleitung genügen. Eben so halte ich es zur vollständigen agriculturchemischen Ausbildung eines studirenden Landwirths für unerlässlich, dass er wenigstens *eine* ganz ausführliche Untersuchung der Art angestellt habe. Auf keinem andern Wege gewinnt er diejenige allseitige Vorstellung von der chemischen Natur der Erdgemische, ohne welche eine lebendige Anschauung über den Vorgang in denselben und ihre Beziehungen zur lebenden Pflanze unmöglich ist. Ueber Alles, was die Literatur von dem Vorkommen des Kalis, der Phosphorsäure, der Kalkerde, Schwefelsäure etc. im Boden aufzuweisen hat, orientirt zu sein, ist für diesen Zweck nicht so viel werth, wie auch nur ein einziges Mal unter den im Wasser löslichen Bestandtheilen eines bestimmten Bodens, desgleichen im Säureextract und aus den durch wässrige Säuren nicht aufschliessbaren Verbindungen jene Stoffe abgeschieden und quantitativ bestimmt zu haben.

---

\*) Carl Sprengel: die Bodenkunde oder die Lehre vom Boden. 2te Auflage, p. 308 bis 476.

**Praktisch brauchbar** nennen wir eine Bodenuntersuchungsmethode, wenn sie sich einestheils ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit in den Resultaten so leicht ausführen lässt, dass die Zeit und Geschicklichkeit, welche sie erfordert, den praktischen Landwirth oder Boniteur vor ihrer Anwendung nicht abschreckt, anderentheils jedes der gewonnenen Resultate unmittelbare Folgerungen über den Werth des Bodens und die erfolgreichste Art der Behandlung desselben zulässt. Beide Anforderungen werden freilich im strengsten Sinne überhaupt nicht befriedigt werden können. Es wird aber doch gewiss ein Versuch, ihnen zu entsprechen, vor dem andern den Vorzug verdienen. Einen solchen relativen Werth beansprucht daher auch nur die im Folgenden gegebene Anleitung. Dieselbe umfasst zwar eine Reihe von chemischen Operationen, welche in ihrer Gesamtheit immer noch als eine schwierige und weitläufige Arbeit erscheinen; für gewöhnlich werden wir uns jedoch damit begnügen können, einige wenige daraus hervorzuheben, auf deren genauere Ausführung wir uns beschränken, während für die übrigen eine qualitative Prüfung genügt, und auch diese sogar häufig schon durch die unmittelbare Sinneswahrnehmung erledigt wird. Wie weit überhaupt die Untersuchung innerhalb der oben bezeichneten Grenzen ausgedehnt werden soll, muss in jedem einzelnen Falle dem richtigen Urtheile desjenigen, der sie veranlasst oder selbst ausführt, überlassen bleiben. Am Schlusse dieser Anleitung werde ich noch besonders diejenigen Punkte hervorheben, auf welche es bei jeder Bodenuntersuchung hauptsächlich ankommt, und welche daher namentlich zu einer physikalisch-chemischen Charakteristik der verschiedenen Bodenklassen als wesentliche Grundlage anzusehen sein möchten.

Der chemischen Beschaffenheit nach können wir zunächst sämmtliche Bodenbestandtheile eintheilen in feuerbeständige und solche, die es nicht sind. Unter den letztern befinden sich vorzugsweise der Humus und die sonstigen organischen Reste. Es gehören aber ausserdem dahin das in dem Thon, dem Eisenoxyd-, Thonerde und anderen Hydraten chemisch gebundene Wasser, das Ammoniak und seine Verbindungen mit Kohlensäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, die letztere zugleich in ihren sonstigen Verbindungen. *Der Glühverlust einer Erde*, d. h. die Gewichtsprocente, um welche sie, nachdem

sie vorher bei 100° sorgfältig getrocknet war, durch Glühen unter Luftzutritt leichter wird, ist daher nicht bloss auf Rechnung der humosen, überhaupt organischen Gemengtheile zu bringen, sondern auf alle genannten Stoffe zu vertheilen. Die Menge der Ammoniak- und salpetersauren Salze ist im Vergleich zu den organischen Stoffen und dem Hydratwasser zu gering, um hierbei nur bemerkt zu werden. Die durch Zerstörung und Verflüchtigung derselben bewirkte Gewichtsverminderung wird in den meisten Fällen nicht so viel betragen, wie die Sauerstoffmenge, durch welche das vorhandene Eisenoxydul beim Glühen in Eisenoxyd verwandelt, und dadurch sein Gewicht entsprechend vermehrt wird.

*Die Ermittlung des Glühverlustes*, oder wir können eben so gut umgekehrt sagen, der feuerbeständigen Bestandtheile geschieht durch einen Versuch, der schon wegen seiner Einfachheit in jede Erdanalyse mit aufgenommen zu werden verdient. Er knüpft sich unmittelbar an die Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit der zweimal gesiebten Erde, welche zum Schlämmen bestimmt ist. Nach dem Trocknen und Abwägen wird das Gefäss mit der betreffenden Portion Erde (höchstens 10 bis 20 Grm.) sogleich über die Berzelius'sche Spirituslampe gebracht, und so lange geglüht, bis die organischen Substanzen in der Erde vollständig verbrannt sind. Zuerst verkohlen sie, wobei die entweichenden brenzlichen Dämpfe leicht einen Theil der feinen erdigen Stoffe mit fortreissen. Diess muss durch Mässigung der Hitze und durch Auflegen des Tiegel-Deckels verhütet werden. Hierauf steigert man die Gluth und nimmt den Deckel ab, damit die Luft freien Zutritt bekommt, welcher durch öfteres Umrühren der Erde mittelst eines starken Platindrahtes noch befördert wird. Nachdem alle Kohle weggebrannt ist, was man leicht an dem Verschwinden der schwarzen Färbung erkennt, lässt man den Tiegel erkalten, und wägt ihn, ehe die darin befindliche Erde wieder Feuchtigkeit aus der Luft anziehen konnte\*),

---

\*) Hierzu, wie in allen ähnlichen Fällen, bedient man sich einer besondern Vorrichtung, um die Erkaltung erhitzt gewesener hygroskopischer Körper in einer Atmosphäre vor sich gehen zu lassen, welche ganz frei vom Wassergas ist. Sehr gewöhnlich ist zu diesem Zwecke eine Glasglocke, deren etwas breiter Rand mattgeschliffen und mit Talg bestrichen ist, so dass sie, mit diesem Rande auf eine matte-

Die Farbe der Erde wird nach beendigtem Glühen meistens ziegelroth sein. Je intensiver diese Farbe ist, auf einen um so grösseren Gehalt an Eisenoxyd kann man schliessen. Das letztere war in der ungeglühten Erde entweder als Hydrat oder in einer anderen Verbindungsform von matterer Färbung enthalten. Ein Theil desselben entstand erst beim Glühen durch Oxydation aus dem Eisenoxydul, welches auch in vielen seiner Verbindungen diesem Farbenwechsel unterworfen ist, wenn es in Eisenoxyd übergeht. Das schon vor dem Glühen vorhanden gewesene (nicht hydratische) Eisenoxyd wurde durch die humosen Stoffe mehr oder weniger verdeckt. Die Quantität des Mangans ist meistens zu gering, als dass man den betreffenden Verbindungen desselben einen bemerkbaren Antheil an der durch Glühen bewirkten Farbenveränderung einer Erde beimessen dürfte. — Die brenzlichen Dämpfe, welche während der Einwirkung der ersten Hitze entweichen, verdienen in so fern einige Beachtung, als aus ihrem Geruche und ihrer Reaction zuweilen richtige Schlüsse auf die Beschaffenheit der humosen Stoffe zu ziehen sind. Je weiter diese nämlich in der Verwesung vorgeschritten sind, um so mehr entfernen sich die Produkte der trocknen Destillation, welche sie liefern, von denen der reinen Holzfaser. Gewöhnlich verbreiten sie den Geruch des Torfes, aber mit vielerlei Modificationen, welche man erst nach längerer Uebung unterscheiden lernt. Die Reaction der brenzlichen Dämpfe ist um so hervortretender eine alkalische, je stickstoffhaltiger die Erde, oder je mehr ihre humosen Bestandtheile sich dem Charakter thierischer Substanzen nähern und umgekehrt. Das Holz liefert bekanntlich brenzliche Dämpfe von entschieden saurer Beschaffenheit (ausgezeichnet durch Gehalt an freier Essigsäure). Die Steinkohlendämpfe sind alkalisch. Beim Torfe schwanken die Producte der trocknen Destillation in allen Abstufungen von der schwach sauren bis zur alkalischen Reaction. Gerade so verhalten sich die organischen Gemeng-

---

schliffene Glasplatte aufgesetzt, luftdicht schliesst. Befindet sich unter der Glocke ein Gefäss, z. B. ein Glasteller mit Schwefelsäure, so wird durch diese die Luft unter der Glocke fortwährend trocken erhalten. Oberhalb des Schwefelsäure-Tellers ist ein Gestell angebracht, auf welches man den vor der Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft zu schützenden Gegenstand legt.



theile der Erden. Die Prüfung der Reaction geschieht ganz einfach dadurch, dass man, nachdem die Zersetzung begonnen hat, die Flamme einstweilen entfernt, und in die Dämpfe einen vorher befeuchteten Streifen Lakmuspapier hineinhält. Die Röthung desselben giebt freie Säure, die Bläuung Alkali (Ammoniak) zu erkennen. — Noch müssen wir in Bezug auf die Gewichtsverminderung, welche die Erde durch das Glühen erleidet, die bei höherer Temperatur sich zersetzenden kohlen-sauren Verbindungen, namentlich den kohlen-sauren Kalk und die kohlen-saure Magnesia, berücksichtigen. Kohlen-saures Eisen-oxydul kommt nur im Untergrunde oder in solchen Erden vor, welche noch keiner längern Cultur unterworfen waren; auch nicht selten in Mergelarten. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Eisenoxydhydrat. Der kohlen-saure Kalk, welcher in Bezug auf seine allgemeinere Verbreitung und seine zuweilen sehr reichliche Gegenwart in den Ackererden am meisten Beachtung verdient, bedarf zu seiner Zersetzung einer weit höheren Temperatur, als wir sie erreichen, wenn wir 10—20 Gramm Erde in einem offenen Porcellantiegel über der Spirituslampe erhitzen. Selbst im Platintiegel habe ich unter diesen Umständen auch nicht einmal theilweise eine Verwandlung des kohlen-sauren Kalks in Aetzkalk bewirken können. Leichter als der kohlen-saure Kalk zersetzt sich die kohlen-saure Magnesia. Diese findet sich jedoch selten in solcher Quantität, dass der aus ihrer Zersetzung hervorgehende Gewichtsverlust für die Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile irgend von Belang wäre. Sollte sich bei der weiteren chemischen Untersuchung einzelner Erden eine grössere Menge kohlen-saurer Magnesia herausstellen, so liesse sich leicht ermitteln, welchen Grad der Zersetzung sie unter den obwaltenden Bedingungen erleidet. Die nähere Anleitung dazu wird sich aus dem Folgenden ergeben.

*Die verbrennlichen Bodenbestandtheile* oder die *organischen Reste* verdienen unter allen Umständen Gegenstand einer besondern Prüfung und quantitativen Bestimmung zu sein. Wenn wir auch weit davon entfernt sind, den *Humus*, (unter welchem Collectivnamen man sie häufig zusammenfasst), für die eigentliche, oder auch nur wichtigste Pflanzennahrung zu halten, und demgemäss den Reichthum des Bodens, seine Kraft und Frucht-

barkeit einzig nach seinem Humusgehalte zu bemessen: so dürfen wir doch keinen Augenblick die hohe Bedeutung jener Stoffe in physikalischer und chemischer Beziehung verkennen. Was ihre Menge betrifft, so ist man nie im Stande, dieselbe nach dem blossen Augenscheine annähernd zu schätzen. Eben so täuscht man sich leicht über ihre Beschaffenheit, besonders über den Grad der Verweslichkeit und ihren Gehalt an Stickstoff und andern Bestandtheilen, nach welchen wir den eigentlichen Werth jeder besonderen Art von Humus zu beurtheilen hätten. Leider sind die Hülfsmittel, welche uns die Chemie bis jetzt darbietet, um auf eine leichte und zuverlässige Weise diesen Werth in jedem vorkommenden Falle zu ermitteln, noch sehr ungenügend. Dagegen gehört die quantitative Bestimmung des Humusgehaltes einer Erde, so weit sie für praktische Zwecke genau zu sein braucht, zu den leichtesten chemischen Operationen. Wir schicken ihr voraus, oder verbinden überhaupt damit gewisse qualitative Ermittlungen, welche sich auf einzelne, dem Humus angehörende oder ihn besonders charakterisirende Beimengungen beziehen. Dahin rechnen wir zu allererst sein *Reactionsverhalten*, um dadurch die Gegenwart oder Abwesenheit *freier Säure* zu erfahren. Es ist ein sehr verbreiteter Irrthum, dass nur Bodenarten, welche an stigmirender Nässe leiden, oder wenigstens eine mehr feuchte Beschaffenheit besitzen, sauer sein könnten. Wir finden sowohl ganz nasse Torf- oder Wiesen-Erden häufig frei von Säure, als auch umgekehrt den trockensten und leichtesten Sandboden von stark saurer Beschaffenheit. Neben kohlensaurem Kalk kann keine freie Säure bestehen. Sie ist daher überall nicht bloss auf trockenem oder mässig feuchtem Boden, sondern auch bei vorwaltender Nässe ausgeschlossen, wo die verwesenen organischen Stoffe von kohlensaurem Kalk begleitet sind, wie das bei torfigen Erden nicht selten der Fall ist. Umgekehrt liefern alle Pflanzenreste, wenn sie nicht durch einen mehr als gewöhnlichen Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen ausgezeichnet sind, unter ihren Zersetzungsprodukten freie Säuren, mag die Zersetzung unter Mitwirkung oder Abschluss der Luft, unter Wasser oder in mässig feuchter Umgebung vor sich gehen. Von der Natur dieser Säuren wissen wir noch sehr wenig, wesshalb auch alle zu ihrer genaueren Bestimmung vorgeschlagenen Verfahrungsarten wenig Werth haben. Ob in einer

Erde freie Säure vorhanden sei oder nicht, lässt sich durch Lakmuspapier leicht entscheiden. Zu diesem Behufe klemmt man einen Streifen dieses Papiers zwischen einen angefeuchteten Ballen der zu prüfenden Erde, so dass das Papier schwach benetzt wird. Durch die bekannte rothe Färbung desselben wird sogleich die Gegenwart der Säure verrathen. Extrahirt man die Erde mit Wasser, so löst sich ein Theil der Säure auf, die Auflösung ist aber so verdünnt, dass der Extract meistens gar keine Reaction zeigt. Noch weniger darf man erwarten, dass diese hervortrete, wenn man den wässrigen Extract abdampft, um die aufgelöste Säure zu concentriren. Es ist mir häufig begegnet, dass dabei die Auflösung zuletzt sogar eine schwach alkalische Reaction annahm. Von weiteren chemischen Untersuchungen über die Natur dieser Verbindungen müssen wir Aufklärung über diese Anomalien erwarten. Zu den letzteren ist ganz besonders noch die merkwürdige Erscheinung zu rechnen, dass eine Erde, welche, auf die vorher empfohlene Weise geprüft, sauer reagirte, nach dem Erhitzen diese Reaction verlor, und dass sogar die Dämpfe, welche sich aus dem kochenden wässrigen Gemische einer stark sauren Wiesenerde entwickelten, deutlich alkalisch reagirten. Es ist also wiederholt zu empfehlen, dass man, um die Gegenwart oder Abwesenheit freier Säure in einer Ackererde oder einem sonstigen humosen Erdgemenge sicher zu erfahren, das zu diesem Zwecke dienende Lakmuspapier zwischen einen Ballen der mässig feuchten Erde einpresse, bis es gehörig angefeuchtet ist, um eine Reaction zeigen zu können. — Zu den Merkmalen, nach welchen man die Beschaffenheit der humosen Bestandtheile in einer Erde häufig beurtheilt, gehört der charakteristische Geruch derselben. Die grossen Täuschungen, denen man dabei ausgesetzt ist, machen dieses Prüfungsmittel ganz werthlos. Der öfter ausgesprochene Grundsatz, dass der Humus um so besser sei, je mehr er nach faulenden thierischen Substanzen rieche, und um so schlechter, je weniger sein Geruch an den des Mistes erinnere, ist ein ganz verwerflicher; denn schon abgesehen von dem stärkern Hervortreten oder Verschwinden des Geruchs, je nach dem Feuchtigkeitsgrade, den die betreffende Erde, während wir sie prüfen, besitzt, oder welchem sie vorher längere Zeit unterworfen war, so werden wir überhaupt selten, ausser etwa nach

kurz vorhergegangener starker Mistdüngung, den Geruch als einen wirklich animalischen bezeichnen dürfen. Wollten wir etwa den bei frisch gegrabenen Moderarten vorkommenden Schwefelwasserstoff- (faulen Eier-) Geruch für ein besonders günstiges Zeichen halten, weil faulende thierische Stoffe häufig denselben ausstossen, so wäre das ein gewaltiger Irrthum, da zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auch solche Bedingungen Veranlassung geben, welche weit davon entfernt sind, auf die Gegenwart von organischen Stickstoffverbindungen und phosphorsauren Salzen schliessen zu lassen. Nur den Ammoniakgeruch würden wir mit Bestimmtheit als bezeichnend für faulende animalische Stoffe annehmen dürfen, und allenfalls den leimartigen Geruch, den frisch auf dem Felde ausgebreiteter Mist häufig verbreitet. Aber die Nase täuscht sich hierüber, wie über den sonst so charakteristischen Thongeruch, desgleichen über denjenigen des Heidehumus, der Moorerde, Garten-erde etc. um so leichter, da alle diese Gerüche mehr oder weniger in einander übergehen, und die Empfindlichkeit der Nasen eine so ungleiche ist. — Die *Farbe* und überhaupt die Art, wie die Humusarten sich dem Auge darstellen, kann auch nur in sehr beschränktem Grade als Merkmal für den Werth derselben gelten, wenn nicht etwa solche organische Reste vorhanden sind, welche mit Sicherheit auf ihren Ursprung, d. h. auf die organischen Substanzen (Pflanzenarten etc.), von denen sie herkommen, und auf die Bedingungen, unter denen sie der Zersetzung unterworfen waren, schliessen lassen. Oft bedarf es gar nicht erst einer besondern Untersuchung der Art, um hierüber Auskunft zu erhalten, sondern die örtlichen Verhältnisse, unter denen der Boden vorkommt, und die uns bekannte frühere Beschaffenheit desselben sind dafür entscheidend. — Der Grad der *Löslichkeit* des Humus im Wasser und wässrigen Alkalien hat sich endlich auch als ein sehr unzuverlässiges Merkmal für seinen Werth als Bodengemengtheil erwiesen. Was die Löslichkeit in Wasser betrifft, so kommen wir darauf noch näher zu sprechen bei Gelegenheit des Wasserextrakts der Erden. Die in wässrigen milden Alkalien (kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron, Aetz- und kohlensaurem Ammoniak) löslichen Theile des Humus pflegt man als *Humussäure* oder genauer als ein Gemisch von Humin-, Ulmin-, Gein-, Quell-

Quellsatz-Säure zu bezeichnen. Was von diesen Lösungsmitteln nicht angegriffen wird, nennt man *Humuskohle*, (Humin, Ulin, Gefn). Diese verwandelt sich durch Kochen mit einer Lösung von Aetzkali in Humussäure. Ungelöst bleiben hierbei die noch nicht vollständig humificirten organischen Reste. Ausserdem unterscheidet man *Wachharz* als den in Alkohol und Aether löslichen Theil des Humus, und den durch gerbstoffartige Eigenschaft ausgezeichneten *adstringirenden Humus*. Alle diese Unterscheidungen haben einen sehr beschränkten praktischen Werth. Die genaueste Zerlegung der humosen Gemengtheile einer Erde in die genannten nähern Bestandtheile berechtigt nur wenig zu Folgerungen über den durch seinen Humusgehalt bedingten Grad des Reichthums oder der Fruchtbarkeit des betreffenden Bodens. Ausserdem ist die Untersuchung so weitläufig und schwierig, dass wir um so mehr davon abzusehen uns veranlasst fühlen müssen. — Wenn wir aber den eigentlichen Werth eines Humus als in seinem Gehalte an Stickstoff, Alkali- und phosphorsauren Salzen, so wie in dem Grade seiner Verweslichkeit begründet bezeichneten, so liegt die Frage sehr nahe: warum wir alle diese Stoffe gerade auf ihn, und nicht vielmehr auf die ganze Erdmischung beziehen? Es führt uns diess auf die besondere Bedeutung, welche wir dem Humus in agronomischer Beziehung vom chemischen Standpunkte aus beizulegen haben. Denken wir uns aus einem sehr reichen Boden alle verbrennlichen Theile entfernt, den ganzen Stickstoffgehalt desselben aber in Form von Ammoniak- oder salpetersauren Salzen nebst den übrigen zur Pflanzenernährung beitragenden unorganischen Stoffen zurückgeblieben, so haben wir eine Erdmischung, von der wir in keinerlei Weise mehr die früheren ausgezeichneten Resultate erwarten dürfen. Abgesehen von der, und gewiss nicht zum Vortheil, ganz und gar veränderten physikalischen Beschaffenheit; abgesehen ferner von dem etwaigen Antheile, welchen der Kohlenstoff der organischen Substanz an der Ernährung der Gewächse hatte: — es fehlt an einem Stoffe, welcher alle diejenigen mechanischen und chemischen Eigenschaften in sich vereinigt, durch welche der vorhandene Reichthum an Stickstoffverbindungen und sonstigen Salzen zu einem unerschöpflichen, aber stets nach dem Bedürfnisse ergiebigen, Vorrathe von Nahrungsmaterial für die

Pflanzen zusammengefasst wurde. Unter allen unorganischen Bodengemengtheilen kann hierin kein einziger den Humus ersetzen, so sehr auch einige ihn dabei zu unterstützen geeignet sein mögen. Ganz vorzüglich gilt das Gesagte von der Beziehung der hämosen Stoffe zum Ammoniak. Das Eisenoxyd, der Thon und andere feinerdige unorganische Bestandtheile der Ackererden können auch verhältnissmässig grosse Quantitäten von Ammoniak binden. Sie geben dasselbe aber eben so wenig an Wasser wie an die Saugwurzeln der Pflanzen ab, so lange sie nicht davon in einem gewissen Sinne übersättigt sind. Auch erleiden sie nach und nach keinerlei Veränderungen, wodurch sie veranlasst würden, einen Theil des von ihnen gebundenen Ammoniaks loszulassen. Dasselbe bleibt in ihnen latent, bis es durch Erhitzung oder andere gewaltsame Einwirkungen aufgeschlossen wird. Das letztere mag vielleicht theilweise durch das Kalken oder Mergeln des Bodens geschehen, würde sich aber alsdann nach einiger Zeit erschöpfen. Finden wir daher in rohem Lehm und anderen sterilen Erden Stickstoffmengen, welche ihrem Totalgewichte nach allenfalls ausreichend sein würden, eine lange Reihe von Jahren das Bedürfniss der landwirthschaftlichen Culturgewächse an Stickstoff zu decken, so wird diess Bedürfniss dadurch doch nicht befriedigt, weil eben jene Erden ihr Ammoniak nicht loslassen, sondern sogar aus dem Dünger, durch welche man sie in Cultur zu setzen sucht, nach und nach so viel davon in sich aufnehmen, bis sie den von ihnen beanspruchten Sättigungsgrad erreicht haben. Ganz anders verhält es sich mit dem Stickstoffgehalte der organischen Stoffe im Boden. Diese sind je nach der von den Statikern sogenannten Thätigkeit des Bodens einer fortdauernden, durch Mitwirkung des kohlen sauren Kalkes wesentlich gesteigerten, und unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes stattfindenden Verwesung unterworfen, welche alle von ihnen mechanisch und chemisch gebundenen Bestandtheile aus dem latenten Zustande erwecken, d. h. in lösliche oder gasförmige Verbindungen übergehen lässt. Würden diese auf einmal in Freiheit gesetzt, so wäre das Resultat dasselbe, als wenn man auf humusleerem Boden eine übermässige Düngung mit löslichen Salzen anwenden wollte, die ihren wirksamen Bestandtheilen nach der Quantität jener frei gemachten Stoffe entsprächen. Ein Beispiel

möge diess näher erläutern. In einer durch ihre unerschöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichneten Erde (bester Weizboden aus der Wallachei) fand ich 5,78 p. C. verbrennliche Bestandtheile, und eine Stickstoffquantität, welche 0,249 Ammoniak in 100 Theilen der bei 110° getrockneten Erde entspricht. Die übrige Mischung dieses Bodens lässt sich als eine „mergelig-lehmige“ bezeichnen. Nehmen wir das Totalgewicht der Ackerkrume von 1 Fuss Tiefe und für die Fläche eines Magdeburger Morgens zu 2500000 Pfd. an, so berechnet sich die Ammoniakquantität zu 6225 Pfd. Gesetzt auch, die Hälfte dieses Ammoniaks wäre von den unorganischen Bodengemengtheilen gebunden, und somit dauernd latent, so behalten wir für das mit dem Humus verbundene Ammoniak 3112 Pfd. Diess entspricht einer Gewichtsmenge von 9786 Pfd. Salmiak, oder nach dem Stickstoffgehalte 18983 Pfd. Salpeter. Von dem letzteren genügen zu einer mässigen Düngung 50 Pfd. pro M. M. (200 Pfd. Salpeter entsprechen ihrem Stickstoffgehalte nach einer ziemlich starken Mistdüngung). Der Humus in diesem Boden brauchte also jährlich nur  $\frac{1}{175}$  seines Stickstoffs herzugeben, um Jahr aus Jahr ein den Verbrauch der Erndten an Stickstoff zu decken, und in 12 Menschenaltern würde das an den Humus gebundene Ammoniak noch nicht aufgezehrt sein, wenn auch gar kein Ersatz dafür gegeben würde. Offenbar müsste, wenn wir 9786 Pfd. Salmiak oder 18983 Pfd. Salpeter auf einen Magdeburger Morgen bringen wollten, (was ja dasselbe ist, als wenn auf einmal aller Humus aus dem Boden entfernt und sein Stickstoffgehalt in Form von salpetersauren oder Ammoniak-Salzen zurückbliebe) für längere Zeit vollständige Unfruchtbarkeit hervorgebracht werden, so lange nämlich, bis der Regen den grössten Theil dieser Salze ausgewaschen hätte. Auch wenn wir eine der schwerlöslichsten Ammoniakverbindungen, z. B. die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nehmen, so wäre dadurch weder der momentanen Uebersättigung, noch dem allmählich eintretenden Mangel abgeholfen, woran die Gewächse auf so gedüngtem Boden leiden würden. Es war oben von dem ausserordentlich ungleichen Werthe der verschiedenen Humusarten die Rede, und von der Schwierigkeit, zu sicherer und genauer Kenntniss über ihren Werth zu gelangen. Den letzteren verkennt man darum so häufig, weil über die eigentliche Bedeu-

tung des Humus für die physikalischen Eigenschaften der Bodenmischungen und für die Pflanzenernährung noch so wenig Klarheit herrscht. In ersterer Beziehung kann man allen Humusarten eine annähernd gleiche Bedeutung beilegen. Wie viel Procente das richtige Mass seien, darüber lässt sich keine feste Norm aufstellen, da diess von der übrigen Mischung des Bodens, und von den örtlichen, zum Theil auch klimatischen Einflüssen abhängig ist, unter welchen er steht. Als eine fest begründete Ansicht können wir es aber aussprechen: dass jede Art von Humus durch richtige Behandlung in einen für die Gewächse nutzbaren Zustand müsse versetzt werden können. Wo ein Uebermass desselben vorhanden ist, also in den sogenannten „überhumosen“ Bodenarten, da leistet die Anwendung des Feuers häufig die vorzüglichsten Dienste, während für gewöhnlich Kalk, Mergel, Asche, ohne oder in Verbindung mit animalischem Dünger, hinreichen, um die schädlichen Beimengungen (freie Säure, adstingirende Stoffe, lösliche Eisensalze) zu entfernen oder unschädlich zu machen, und durch Belebung des Verwesungsprocesses die werthvollen Bestandtheile aufzuschliessen. Geht hieraus die Wichtigkeit des Humus auch nur theilweise hervor, so wird diese Betrachtung doch schon genügen, um darauf hinzuweisen, wie nothwendig es sei, bei allen Erduntersuchungen ihm einen der ersten Plätze anzuweisen.

*Die quantitative Bestimmung des Humus*, sofern sie nicht auf eine Zerlegung desselben in seine näheren Gemengtheile gerichtet ist, sondern sich nur auf die Gesamtmenge der verbrennlichen Substanz im Boden richtet, gehört zu den leichtesten analytischen Operationen. Durch mechanische Hilfsmittel lässt sie sich nicht bewerkstelligen, obschon ein Theil der hierher gehörigen Stoffe, nämlich die Fasern etc., auf dem früher vorgezeichneten Wege besonders abgeschieden werden. Dass der Glühverlust einer Erde nicht als Humus zu rechnen sei, wurde bereits oben näher erörtert. Es sind daher auch alle Erdanalysen, welche den Humus als auf diesem Wege ermittelt angeben, zu verwerfen. Die Methode, welche hier in Vorschlag gebracht werden soll, beruht auf den Grundsätzen, welche bei der gewöhnlichen organischen Elementaranalyse in Anwendung kommen. Darnach wird nämlich die organische Substanz, deren Gehalt an Koh-



lenstoff man nach Gewichtsprocenten erfahren will, verbrannt, und die durch diese Verbrennung entstandene Kohlensäure so aufgefangen, dass sich das Gewicht derselben genau finden lässt. Wendet man dasselbe Princip auf Erdarten an, so ergibt sich allerdings zunächst eine Menge von Kohlensäure, welche durch die Verbrennung der vorhandenen organischen Substanz erzeugt wird, mithin auch zugleich der Kohlenstoff, der diese Kohlensäure lieferte, da man die Zusammensetzung der letztern kennt; aber um hieraus die Menge des Humus zu berechnen, müsste nicht bloss dessen Zusammensetzung bekannt, sondern namentlich sein Kohlenstoffgehalt ein bestimmter und unabänderlicher sein. Das letztere ist nun durchaus nicht der Fall: denn wenn wir auch die Zusammensetzung der verschiedenen näheren Bestandtheile in den Humusarten oder überhaupt in den organischen Resten des Bodens nicht genau und vollständig kennen, so liegt uns doch wenigstens eine hinreichende Zahl Analysen von verschiedenen derartigen Verbindungen vor, wornach wir annehmen können, dass der Kohlenstoffgehalt derselben sich von demjenigen des Holzes (ohngefähr 52 p. C.) um so mehr erhöht, je weiter die Zersetzung der Holzsubstanz vorschreitet, und humusartige Producte liefert, die in der Form wie sie als Bodenbestandtheile auftreten, durchschnittlich zwischen 58 und 62 p. C. Kohlenstoff enthalten. Nehmen wir also den Kohlenstoffgehalt der humusartigen Verbindungen zu ohngefähr 60 p. C. an, denjenigen der noch unverwesten Pflanzenreste zu 52, so würde ein Gemisch von mehr oder weniger in der Verwesung vorgeschrittenen organischen Bodengemengtheilen seinem Kohlenstoffgehalte nach zwischen diesen beiden Zahlen, also zwischen 52 und 60 p. C., schwanken. Hätten wir also z. B. eine Erde, worin von den verbrennlichen Bestandtheilen  $\frac{1}{4}$  unverwest und die übrigen  $\frac{3}{4}$  vollständig humificirt sind, so würde der Kohlenstoffgehalt dieses Gemisches 58 p. C. betragen  $\left(\frac{52 + (3 \times 60)}{4}\right)$ . Diese letztere Zahl wollen wir allen unseren Berechnungen zum Grunde legen. — 75 Gewichtstheile Kohlenstoff verbinden sich mit 500 Theilen Sauerstoff zu 275 Kohlensäure, also liefern 58 Kohlenstoff 212 $\frac{1}{2}$  Kohlensäure. Nach unserer Annahme von der durchschnittlichen Zusammensetzung des Humus wurden also 212 $\frac{1}{2}$  durch Verbren-

nung der organischen Reste in einer Erde erhaltene Gewichtstheile Kohlensäure 100 Theile Humus, oder 100 Theile Kohlensäure 47 Humus entsprechen. Gesetzt also wir hätten z. B. aus 20 Grm. Erde 1,128 Grm. Kohlensäure bekommen, so würde dies 0,530 Grm. oder 2,65 p. C. (vom Gewichte der Erde) Humus bedeuten. Betrüge der Kohlenstoffgehalt des Humus nur 55 p. C., so entsprächen 201 $\frac{2}{3}$  Kohlensäure 100 Theilen Humus. 1,128 Grm. Kohlensäure würden dann 0,559 Grm. oder 2,795 p. C. Humus bedeuten. Ein Unterschied von 3 Procent im Kohlenstoffgehalte des Humus macht sich daher bei dieser Berechnung in einem solchen Grade geltend, dass die aus der gefundenen Kohlensäure berechnete Humusquantität nur um 1 $\frac{1}{2}$  Tausendel differirt. Diese Differenz ist geringer, als diejenige, welche wir erhalten, wenn wir mehrere Portionen einer und derselben Erde mit den besten uns zu Gebote stehenden Hilfsmitteln, und mit Zugrundelegung eines bestimmten Kohlenstoffgehaltes im Humus analysiren. Sollte daher der angenommene Kohlenstoffgehalt von 58 Procent auch entweder überhaupt nicht richtig, oder für die humosen Bestandtheile verschiedener Erden nicht zutreffend sein, so können wir den daraus hervorgehenden Fehler in der Berechnung vernachlässigen, wenigstens überall, wo es sich nicht um eine möglichst scharfe Beantwortung wissenschaftlicher Fragen, sondern nur um praktische Folgerungen, und um die zu diesen notwendige mechanisch-chemische Charakterisirung einer Erde handelt. Uebrigens ist es auch gar nicht nöthig, aus der durch den Versuch gefundenen Kohlenstoffmenge den Humus zu berechnen und diesen in Procenten auszudrücken, sondern es genügt, den Gehalt einer Erde an Kohlenstoff, welcher darin in Form verbrennlicher Verbindungen enthalten ist, anzugeben. Wir würden also in dem obigen Beispiele, wo 20 Grm. Erde 1,128 Grm. Kohlensäure geben, den Kohlenstoffgehalt der letztern zu 0,3087 berechnen, d. i. 1,525 p. C. der Erde. — Für die möglichst genaue Bestimmung des in einer Erde enthaltenen verbrennlichen Kohlenstoffs gelten alle diejenigen Anforderungen, welche man an jede organische Elementaranalyse stellt, und die dazu einzuschlagende Untersuchungsmethode ist genau dieselbe, welche sich bei der organischen Elementaranalyse für nicht flüchtige organische Stoffe, denen Stickstoffverbindungen heigemengt

sind, als die zweckmässigste herausgestellt hat. Es kommen bei den Erdarten nur zweierlei besondere Schwierigkeiten noch hinzu, nämlich die Gegenwart von kohlen-sauren Salzen, welche bei der zur elementaranalytischen Verbrennung erforderlichen Hitze Kohlensäure abgeben, also namentlich kohlen-saure Magnesia und kohlen-saure Kalkerde, und der verhältnissmässig sehr bedeutende Ueberschuss von unverbrennlichen (sandigen und erdigen) Stoffen. Bei der Untersuchung von Erdarten können wir den Wasserstoffgehalt der organischen Reste ganz vernachlässigen, da wir ohne dies nicht im Stande sein würden, die Menge desselben genau zu finden. Dadurch wird der ganze Versuch weit einfacher, weil wir weder für vollständige Austrocknung des Kupferoxydes und der organischen Substanz zu sorgen, noch die zweimalige Abwägung des Chlorcalciumrohres vorzunehmen haben. Dagegen bleibt eine Veranstaltung, dass die Kohlensäure alles Wassergas abgegeben habe, ehe sie zu der Kalilauge gelangt, unerlässlich. Die Gegenwart von kohlen-saurer Kalkerde und kohlen-saurer Magnesia würde den Versuch ungenau machen, wenn man nicht diese Verbindungen vorher entweder ganz entfernen oder wenigstens die Kohlensäure austreiben wollte. Die Menge der Kohlensäure durch einen besonderen Versuch zu bestimmen, und alsdann von derjenigen in Abzug zu bringen, welche man bei der Verbrennung erhielt, würde das Bedenken unerledigt lassen, ob nicht ein Theil des kohlen-sauren Kalkes in dem Verbrennungsrohre unzersetzt bliebe. Das Austreiben der Kohlensäure aus den kohlen-sauren Verbindungen, bevor man die abgewogene Portion Erde mit dem Kupferoxyd mengt, hat einige Schwierigkeiten. Man wendet dazu die Schwefelsäure an, welche mit ihrem 20- oder, je nach der wasserhaltenden Kraft der Erde, auch noch mehrfachem Gewichte Wasser verdünnt ist. Mit dieser verdünnten Schwefelsäure wird die Erde innig gemischt, und so viel von der Säure nach und nach hinzugefügt, bis die Zersetzung der kohlen-sauren Salze vollendet ist. Wir haben nun in dem Gemisch schwefel-saure Magnesia, freie Schwefelsäure und einen Ueberschuss von Wasser. Die freie Schwefelsäure wird durch Bleioxyd, welches man mit jenem Gemisch innig zusammenreibt, neutralisirt. Ein geringer Ueberschuss des Bleioxyds ist ebenso wenig wie das entstandene schwefel-saure Bleioxyd und die andern schwefel-sau-

ren Salze nachtheilig. Es darf nur nicht zu viel sein, dass es zur Entstehung eines leicht schmelzbaren Glases Veranlassung giebt. Nachdem das Wasser verdunstet ist, wird der trockene Rückstand mit Kupferoxyd gemengt, und dann weiter damit verfahren, wie bei der gewöhnlichen Untersuchung. Am einfachsten ist es die kohlensauen Verbindungen ganz zu entfernen, indem man die Erde mit verdünnter wässriger Salzsäure so lange in Berührung lässt, bis unter Entweichen der Kohlensäure der Kalk oder die Magnesia sich aufgelöst haben. Man schüttet hierauf das Gemisch aufs Filter, wäscht dessen Inhalt mit destillirtem Wasser aus, bis die Chlorverbindungen nebst der überschüssigen Säure entfernt sind, trocknet ihn mit dem Filter, nimmt ihn dann vom Filter herunter und mengt ihn mit Kupferoxyd. Es lässt sich hiergegen einwenden, dass die verdünnte Salzsäure einen Theil der humosen Stoffe auflöst, und also aus der Erde entfernt. In den meisten Fällen ist diese Quantität jedoch zu gering, um auf das Resultat von irgend erheblichem Einflusse zu sein. Man erfährt sie ohnedies annähernd aus dem Wasserextracte der Erde, von welchem weiter unten näher die Rede sein wird. Glüht man den abgedampften und nach scharfer Austrocknung gewogenen Wasserextract unter Luftzutritt, so erleidet er durch Verbrennung der organischen Stoffe, die er enthält, eine Gewichtsverminderung. Diese würde der aus der gefundenen Kohlensäure berechneten Humusquantität hinzuzufügen sein, um den Verlust an humoser Substanz zu corrigiren, welcher aus der Behandlung der Erde mit verdünnter Salzsäure hervorging. Hierbei bleibt freilich noch zu erinnern, dass die Löslichkeit gewisser Humusarten in wässriger Salzsäure etwas grösser ist, als in reinem Wasser. Indessen, setzt man das Auswaschen der Erde auf dem Filter nicht länger fort, als gerade nöthig ist, um die Chlorverbindungen zu entfernen, so compensirt sich dieser Fehler gegen die Wirkung, welche bei der Bereitung des Wasserextractes ein längere Zeit fortgesetztes Auswaschen hervorbringt. — Es bedarf wohl kaum noch einer besondern Erwähnung, dass in allen solchen Fällen, wo der Gehalt einer Erde an kohlensaurem Kalk zu gering ist, um beim Uebergiessen derselben bemerkt zu werden, also namentlich auch dann, wenn die Erde schon durch ihre saure Reaction die Abwe-

senheit von kohlensaurem Kalk zu erkennen giebt, sofort die Mengung mit Kupferoxyd vorgenommen wird.

Um die quantitative Bestimmung der humosen Gemengtheile einer Erde auch dem praktischen Landwirth oder Boniteur zugänglich zu machen, will ich hier ein Verfahren beschreiben, welches zwar keine ganz so genauen Resultate gestattet, wie sie für andere Zwecke der organischen Elementaranalyse verlangt werden, aber doch vollkommen hinreicht, um allen vom praktischen Standpuncte aus an eine agronomische Untersuchung gestellten Anforderungen zu genügen. — Schon Berzelius\*) hat ein solches Verfahren nach dem Vorgange von Th. de Saussure beschrieben. Da sich das unsrige ihm in der Grundidee nahe anschliesst, so mögen hier die eigenen Worte des grossen Meisters nach einer etwas freien Uebersetzung vorausgeschickt werden: „Man nehme eine kleine Glasretorte, welche einen Inhalt von ohngefähr  $1\frac{1}{2}$  Kubikzoll (gegen „2 Loth Wasser fassend) und einen langen Hals hat. Man „bringe in dieselbe eine abgewogene Quantität getrocknete Erde; „worauf der Retortenbauch in einen kleinen Thontiegel gesetzt „wird, der nur ein wenig weiter als die Retorte selbst ist. Hier- „auf umgebe man die Retorte im Tiegel mit feinem Sande, so „dass der Tiegel voll wird, und dass der Sand über oder we- „nigstens gleich hoch mit der Erde steht. Der Retortenhals „wird nun niedergebogen, und seine Mündung in eine kleine „Schale mit Wasser gesenkt, so dass dieselbe unter der Was- „serfläche befindlich; über diese Mündung stürze man eine „mit Wasser gefüllte Flasche, so dass die Oeffnung der Flasche „die Retorte umgiebt. Sollte der Retortenhals zu kurz sein, „so steckt man in die Oeffnung desselben einen in der Mitte „durchbohrten Kork, in dessen Durchbohrung eine Glasröhre „luftdicht eingepasst ist. Anstatt des Retortenschnabels senkt „sich nun die Mündung des Glasrohres in Wasser. Man feu- „ert hierauf rings um den Tiegel (vermittelt eines Beckens „oder kleinen Ofens mit Holzkohlen), so dass der Sand im

\*) Einige Erläuterungen über die Zusammensetzung der Ackererden, nebst der Weise, dieselben zu untersuchen. Aus dem Schwedischen übersetzt und mitgetheilt im 1sten Stück des 27. Bandes der Möglin'schen Annalen der Landwirthschaft. 1831.

„Tiegel und von ihm aus die Retorte langsam zum Glühen  
 „kommen, wobei sich aus der in der Retorte befindlichen Erde  
 „eine Menge von Luft entwickelt. Nachdem die Gasentwicklung  
 „aufgehört hat, und die etwaige höhere Temperatur des Gases  
 „bis auf 13° R. gesunken ist, markirt man mit Kreide den  
 „Stand des Wassers in der Flasche, stellt dieselbe dann auf-  
 „recht hin, und füllt sie wieder bis zum gezeichneten Kreide-  
 „striche. Das Volum dieses Wassers wird durch Ausmessen  
 „oder Abwägen bestimmt, und in Kubikzollen ausgedrückt. Es  
 „entspricht dem Volum der Luft, welche aus der Retorte durch  
 „Hitze ausgetrieben war. Theodor de Saussure giebt als  
 „einen Beweiss für die Anwendbarkeit dieses Versuchs in der  
 „Landwirthschaft an, dass, als er denselben mit Ackererden an-  
 „gestellt hatte, deren Fruchtbarkeit der Besitzer des Bodens,  
 „der Erfahrung zufolge, von ungleichem Geldwerthe angab, er  
 „folgende Resultate erhielt: 2 Loth an der Luft getrockneter  
 „Erde eines Ackers, von welchem eine bestimmte Fläche 5 Rthlr.  
 „werth war, gaben 16½ Kubikzoll; bei einem andern, von wel-  
 „chem eine gleiche Fläche ohngefähr 6 — 12 Rthlr. werth war,  
 „erhielt er 42½ Kubikzoll Luft; ein dritter, dessen Werth zwi-  
 „schen 12 und 20 Rthlr. schwankte, gab 56 Kubikzoll; und  
 „schliesslich gab ein Acker, dessen Werth noch höher war,  
 „bis 72 Kubikzoll Gas.“

Ohne diese letzteren Resultate der Saussure'schen Ver-  
 suche anders als sehr bedingt massgebend für den Zusammen-  
 hang zwischen Fruchtbarkeit und Humusgehalt der Ackererden  
 anzunehmen, halte ich die beschriebene Untersuchungsmethode  
 für vollkommen befriedigend, wo es sich weniger um feste Nor-  
 men, als um blosse approximative Vergleichen handelt. Uns  
 ist es aber gerade erst um Feststellung von Normen zur Ver-  
 gleichung und um bestimmte Zahlenverhältnisse zu thun, mittelst  
 deren, so genau als es durch leicht ausführbare Versuche erreich-  
 bar ist, der Procentgehalt einer Erde an Humus ausgedrückt  
 werde. Diess lässt sich aber durch blosse trockenē Destillation  
 der zu untersuchenden Erden nicht erreichen: denn je nach  
 den besondern Umständen, welche dabei mitwirken, besonders  
 nach der angewandten Temperatur und der Schnelligkeit der  
 Erhitzung, eben so nach Verschiedenheit der humosen Stoffe,  
 wird bei gleicher Quantität der letztern die Menge von Gasarten,

welche sie liefern, so ungleich sein, dass nur grössere, d. h. wenigstens über  $\frac{1}{2}$  p. C. betragende, Unterschiede im Humusgehalte einer Erde sich durch einen solchen Versuch zu erkennen geben würden. Eine annähernde Genauigkeit ist nur möglich durch eine der Methode der organischen Elementaranalyse analoge Verbrennung, deren eines Produkt, die Kohlensäure quantitativ bestimmt wird. Diese quantitative Bestimmung der Kohlensäure geschieht aber am leichtesten, wenn man das Gas nicht abwägt, sondern abmisst, also sein Volumen ermittelt, vorausgesetzt, dass nicht alle die subtileren Correktionen dabei in Anwendung zu kommen brauchen, welche sonst bei genauen Gasmessungen nöthig sind. Als Verbrennungsapparat wende ich, eben so wie *de Saussure*, eine Glasretorte von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Kubikzoll Inhalt, mit etwas erweitertem Halse und langem Schnabel an. Statt des Kupferoxyds der organischen Elementaranalyse gebrauche ich zweifach-chromsaures Kali. Die Erhitzung geschieht durch eine Spiritusflamme, nämlich mittelst der *Berzelius'schen* Lampe, welche den erforderlichen Hitzegrad vollkommen gewährt, und das Einlegen der Retorte in einen mit Sand gefüllten Tiegel unnöthig macht. Das zweifach-chromsaure Kali giebt eben so wie das Kupferoxyd mit organischen Körpern erhitat, an diese eine zur vollständigen Verbrennung derselben hinreichende Menge von Sauerstoff ab, ohne die Verbrennungsprodukte chemisch zu binden, oder eigene Zersetzungsprodukte zu liefern, welche sich dem durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure- und Wassergas beimischen. Es muss nur ein Ueberschuss vorhanden sein, damit nicht das entstandene einfach-chromsaure Kali sich weiter zersetzen und Kohlensäure chemisch binden könne. Das zweifach-chromsaure Kali ist ein gelblichrothes krystallinisches, luftbeständiges Salz, welches schon weit unter der Glühhitze zu einer braunrothen Flüssigkeit schmilzt. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Salz zu einer festen Krystallmasse, welche nach kurzer Zeit zu einem rothen, leicht zerreiblichen, an der Luft sich nicht weiter verändernden, Pulver zerfällt. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt hinaus, so erleidet es nicht eher eine Veränderung, als bis Weissglühhitze eingetreten ist. In dieser hohen Temperatur giebt es Sauerstoffgas ab, bis ein Gemisch von Chromoxyd und einfach-chromsaurem Kali zurückbleibt.

Mit kohlelsauren Salzen erhitzt, treibt es aus diesen die Kohlensäure aus, indem die Hälfte der Chromsäure sich der Basis bemächtigt, welche mit der Kohlensäure verbunden war. Zweifach-chromsaures Kali und kohlelsaurer Kalk z. B. geben neutrales chromsaures Kali, chromsaure Kalkerde und freie Kohlensäure. Ackererden dürfen daher keinen kohlelsauren Kalk und kohlelsaure Magnesia enthalten, oder diese müssen zuvor entfernt sein, wenn die Bestimmung des Humus mittelst zweifach-chromsauren Kalis bewerkstelligt werden soll. Da die genannten kohlelsauren Verbindungen durch überschüssiges zweifach-chromsaures Kali vollständig zersetzt werden, so liesse sich allenfalls die vorherige Abcheidung derselben umgehen, indem durch einen besondern Versuch die Menge von Kohlensäure ermittelt wird, welche wässrige Säuren aus der Erde austreiben, und dann diese Quantität von der beim Erhitzen der Erde mit zweifach-chromsauren Kali erhaltenen Kohlensäure in Abzug kommt. Vor dem Kupferoxyde hat für unsern Zweck das zweifach-chromsaure Kali den Vorzug, dass es leicht schmilzt und schon bei einer niedrigeren Temperatur als das Kupferoxyd Sauerstoff an organische Körper abgibt. Erhitzt man in einer Glasretorte ein Gemisch von Kupferoxyd mit einem humosen Erdgemenge, so theilt sich die Hitze von der Wandung der Retorte nur langsam nach innen zu mit, weil der Sand und die übrigen Gemengtheile der Erde schlechte Wärmeleiter sind. Daher kommt es, dass nur in der Nachbarschaft der Retortewand eine einiger Massen vollständige Verbrennung der humosen Stoffe stattfindet, während dieselben von der Mitte des Gemenges aus brenzliche Produkte liefern, ehe das Kupferoxyd stark genug erhitzt ist, um auf sie wirken zu können. Würden diese brenzlichen Dämpfe, wie es bei der gewöhnlichen organischen Elementaranalyse geschieht, noch durch eine Schicht bereits glühenden Kupferoxydes langsam hindurchgetrieben, so würden sie hier vollends verbrennen. Aus dem Kupferoxyd-Gemisch in der Retorte entweicht also neben Wasser und Kohlensäure noch eine gewisse Quantität von den gewöhnlichen sonstigen Produkten der trocknen Destillation organischer Stoffe. Unter diesen Produkten verdichten sich einige nach dem Erkalten zu einer Flüssigkeit, andere bleiben gasförmig, und vermehren also das Volumen der Kohlensäure, welche durch Ver-



brennung mittelst des Kupferoxyds entstanden ist. Endlich bleibt in dem mittleren Theile der Retorte etwas Kohle zurück, welche sowohl wegen unvollkommener Berührung mit dem Kupferoxyd als wegen zu geringer Hitze nicht verbrennen kann. Es lässt sich diess leicht daran wahrnehmen, dass nach beendigtem Versuche, d. h. nachdem trotz fortgesetzten Erhitzens die Gasentwicklung aufgehört hat, nur in der Nähe der erhitzten Glaswandung reducirtes metallisches Kupfer erscheint. Aus diesen Erörterungen geht hervor, dass die Kohlensäurequantität oder überhaupt das Gasvolumen, welches man bei der beschriebenen Anordnung des Versuchs erhält, geringer ausfallen muss, als der vorhandenen Kohlenstoffmenge entspricht. Durch Anwendung eines grossen Ueberschusses an Kupferoxyd, durch recht inniges Mengen desselben mit der Erde, deren Quantität nicht über 10 Gramm beträgt, und durch plötzliches, starkes Erhitzen des Gemenges in der Retorte kann man den Verlust so sehr vermindern, dass die gebildeten brenzlichen Produkte nicht mehr sichtbar auftreten, sondern nur durch den Geruch wahrgenommen werden, und auch die rückständige Kohle zu einem Minimum herabsinkt. Vergleichende Versuche mit organischen Stoffen von bekannter Zusammensetzung, z. B. Stärke, angestellt, lieferten Gasvolumina, welche hinter dem der vorhandenen Kohlenstoffmenge entsprechenden Kohlensäurevolumen so wenig zurückblieben, dass ich kein Bedenken tragen würde, auf diesem Wege eine approximative Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes organischer Verbindungen vorzunehmen, wenn es sich nämlich um Unterschiede von nicht weniger als etwa 3 p. C. im Kohlenstoffgehalte handelte. — Bei Ackererden gewährt die Anwendung von zweifach-chromsaurem Kali statt des Kupferoxydes mehrfache Vorzüge. Diese steigern sich um so mehr, je geringer der Humusgehalt der Erden wird, da mit Verminderung desselben alle Uebelstände, welche das Kupferoxyd bietet, grösser werden. Ist z. B. der Humusgehalt nicht grösser als  $1\frac{1}{2}$  p. C., so ist es nöthig, dass man wenigstens 20 Gramm von der betreffenden Erde nehme, eine Quantität, welche mit der nöthigen Menge Kupferoxyd gemischt, durch die Hitze der Berzelius'schen Lampe gar nicht gehörig durchgeglüht werden kann. Die Leichtschmelzbarkeit des zweifach-chromsauren Kali's und der geringere Hitzegrad, bei welchem es seinen

Sauerstoff an den Kohlenstoff organischer Körper abgibt, gewähren eine sehr einfache Erklärung für die Verminderung der Quantität brenzlicher Stoffe und die gänzliche Abwesenheit unverbrannter Kohle in dem rückständigen Inhalte der Retorte nach beendigtem Versuche. Der ganze Glühprocess ist auch in viel kürzerer Zeit beendigt, was eine nicht geringe Annehmlichkeit darbietet. Eine Reihe von vergleichenden Versuchen, deren Einzelheiten hier anzuführen überflüssig erscheint, bestätigte mir das Gesagte so unzweideutig, dass ich dem zweifach-chromsauren Kali unbedingt der Vorzug vor dem Kupferoxyd einräume. — Die einfachste Art der Ausführung des Versuchs ist nun folgende: Von der zweimal gesiebten Erde wägt man 20 Grm. ab und reibt sie in einer Reibschale auf das innigste mit ihrem etwa gleichen Volumen des Pulvers von vorher geschmolzen gewesenem zweifach-chromsauren Kali zusammen. Die Menge des letzteren muss wenigstens so viel betragen, dass es beim Schmelzen alle Theile der damit gemengten Erde vollständig durchtränkt. Für gewöhnlich reicht diese Quantität vollkommen aus. Steigt die Humusmenge über 5 p. C., so vergrößert man die Portion des zugesetzten zweifach-chromsauren Kali's, oder es ist vielmehr alsdann angemessen, die Menge der Erde zu verringern. Der Erfolg eines Versuchs weist sofort aus, ob das Mischungsverhältniss ein richtiges war, und giebt uns im anderen Falle den gehörigen Fingerzeig, bei einer Wiederholung desselben das entsprechende Verhältniss zu treffen. Das Gemisch schüttet man in eine Glasretorte von der bereits oben angegebenen Grösse und Gestalt. Der Schnabel mündet in eine pneumatische Wanne unter Wasser. Ueber die Mündung ist, mit dem offenen Ende nach unten, ein mit Wasser gefüllter, nach Kubikcentimetern graduirter Glascylinder gestürzt, dessen Inhalt wenigstens 750 Kubikcentimeter beträgt. Das Wasser in der pneumatischen Wanne und in dem graduirten Cylinder ist mit Kohlensäure gesättigt, so dass es also weiter keine Kohlensäure aufzunehmen vermag. Man erreicht diess sehr leicht, indem man etwas Brausepulver (ein Gemisch von gleichen Theilen zweifach-kohlensaurem Natron und pulverisirter Weinstein säure) hineinwirft. Gleich nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, also ehe das Wasser die aufgelöste Kohlensäure gegen atmosphärische

Luft austauschen konnte, wird es in Gebrauch genommen. Ist alles gehörig vorgerichtet, so bringt man unter der Retorte die volle Flamme einer Berzelius'schen Lampe an, um den Inhalt der Retorte gleich auf einmal stark zu erhitzen und also zunächst das zweifach-chromsaure Kali zum Schmelzen zu bringen. Das Entweichen von Gasarten (Wasserdampf, Kohlensäure, etwas Stickstoff und gasförmigen Produkten der unvollkommenen Verbrennung) aus dem geschmolzenen Salze bedingt ein Aufschäumen der Masse, welches jedoch nicht so bedeutend ist, dass man ein Uebersteigen derselben zu befürchten hätte, wenn die Capacität der Retorte etwa dem doppelten Volumen des hineingebrachten Gemisches entspricht. Die aus der Mündung des Schnabels der Retorte heraustretenden Gase, unter denen sich die, bei Beginn des Versuchs durch Hitze ausgedehnte, Luft in der Retorte befindet, sammeln sich in dem graduirten Cylinder an, aus welchem ein entsprechender Raumtheil Wasser verdrängt wird. Meistens ist die Verbrennung schon nach 10 Minuten ganz beendigt. Die nach und nach verlangsamte Gasentwicklung hört auf einmal gänzlich auf, ausser wenn man etwa die Flamme verstärkt und dadurch eine weitere Ausdehnung der in der Retorte enthaltenen Luft bewirkt. Wurde auch während des Verbrennungsprocesses eine Art Rauch beobachtet, so ist dessen Menge doch immer nur sehr gering; wenigstens condensirt sich daraus kein brenzliches Oel oder andere Stoffe, welche auf eine unvollkommene Verbrennung schliessen lassen, wie es der Fall ist, wenn man eine unvermischte Erde der trockenen Destillation unterwirft. Unter den Dämpfen befindet sich gewöhnlich etwas Ameisensäure, durch den Geruch als solche leicht erkennbar. Hätte man Kupferoxyd statt des zweifach-chromsauren Kali's angewandt, so bestäubte sich schon aus der grösseren Menge von brenzlichen Stoffen, welche sich, besonders zu Anfang des Versuchs, aus dem Gemisch entwickeln, die unvollkommene Verbrennung, wie wir sie unserer obigen Betrachtung gemäss von vornherein erwarten konnten. Nach beendigtem Glühen lässt man die Retorte erkalten. In Folge dessen zieht sich die in ihr enthaltene Luft zusammen, und Wasser dringt in den Schnabel derselben ein. Dasselbe steigt, wenn dieser und der Hals geräumig genug war, nicht weiter als bis in den letzteren, zumal wenn man die Retorte so um-

biegt, dass ihr Bauch nach oben gekehrt ist. Nach dem vollständigen Erkalten derselben, hebt man sie aus dem Wasser, indem man die Mündung mit dem Finger verschliesst, und lässt nun das in sie eingedrungene Wasser in den graduirten Cylinder fließen, um sein Volumen zu bestimmen. Dieses Volumen muss von dem Luftvolumen, welches während des Glühens aus der Retorte in den Cylinder getreten war, in Abzug gebracht werden: denn nur so erfährt man richtig die Menge von Luft, die sich aus dem Gemisch der Erde mit dem zweifach-chromsauren Kali entwickelt hatte. Gesetzt also, wir hätten in dem Cylinder 435 Kubikcentimeter Gas aufgefangen, die Menge des in die Retorte eingedrungenen Wassers betrüge aber 50 Kubikcentimeter, so würden wir diese von 435 abziehen haben, und die aus der Erde entwickelte Gas- (Kohlensäure-) Menge würde 385 Kubikcentimeter betragen. Um aus dieser Quantität Kohlensäure den Kohlenstoff- oder Humusgehalt der Erde zu berechnen, müssen wir folgende Thatsachen zu Grunde legen: 1 Liter (1000 Kubikcentimeter) Kohlensäure wiegt bei 0° und dem mittleren Barometerstande (760 Millimeter Quecksilberhöhe) 1,9814 Grm. Geschieht aber die Gasmessung bei 18° C., d. i. der mittleren Zimmertemperatur, so wiegen 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure nur 1,8587 Grm.; denn 1000 Kubikcentimeter dehnen sich von 0° bis 18° auf 1066 Kubikcentimeter aus (für jeden Grad der 100theiligen Thermometerskala um 0,003665 oder  $\frac{1}{273}$  des Volumens von 0°). 1,8587 Grm. Kohlensäure enthalten aber 0,552 Kohlenstoff, oder entsprechen 0,873 Grm. Humus, sofern wir nämlich in diesem 58 p. C. Kohlenstoff annehmen. Bedeuten also 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure 0,873 Grm. Humus oder 0,552 Kohlenstoff, so entsprechen die in unserem Beispiele angenommenen 385 Kubikcentimeter 0,3361 Grm. Humus oder 0,2125 Kohlenstoff; vorausgesetzt, dass beim Erhitzen des Gemisches von Erde und zweifach-chromsaurem Kali die Verbrennung vollständig erfolgte, ferner das kein anderes unverdichtetes Gas ausser Kohlensäure sich entwickelt hatte, und das zum Absperren dienende Wasser nichts von der Kohlensäure absorbirte. Sollte während der Abmessung des Gases der Barometerstand wesentlich von dem mittleren abweichen, so müsste noch eine besondere Correktion vorgenommen werden, wozu sogleich Anleitung gegeben werden wird. Hatten

wir 20 Grm. Erde angewandt, so würde sich nach obigen Zahlen der Humusgehalt derselben zu 1,68 p. C., oder der verbrennliche Kohlenstoff zu 1,0625 p. C. berechnen. Beträgt die Capacität des zum Auffangen des Gases dienenden Cylinders nicht mehr wie 750 Kubikcentimeter, so wird derselbe zu klein, wenn der Humusgehalt der zu untersuchenden Erde über  $2\frac{1}{4}$  p. C. steigt. Die Menge der Erde mit steigendem Humusgehalte derselben zu vermindern, also von 20 Grm. auf 15, 10 u. s. f. herunterzugehen, umgekehrt aber die Menge des zweifach-chromsauren Kalis zu vergrössern, wurde bereits aus andern Rücksichten als wünschenswerth bezeichnet.  $5\frac{1}{2}$  p. C. Humus würden demnach die Anwendung von nur 10 Grm. Erde, dafür aber das doppelte Volumen der letzteren an pulverisirtem zweifach-chromsaurem Kali, 11 p. C. Humus, 5 Grm. Erde und ihr vierfaches Volumen zweifach-chromsauren Kalis erfordern. Hätten wir einen Moder, der zur Hälfte oder noch darüber, aus organischer Substanz, bestände, so würde ein Gemisch von 1 Grm. desselben und seinem zehnfachen Volumen des zweifach-chromsauren Kalis in die Retorte zu bringen sein. Dass bei der Abmessung des Gases der Barometerstand nicht gleichgültig ist, geht aus einer einfachen Betrachtung hervor. Da nämlich das Volumen der Luft mit dem auf ihr lastenden Drucke im umgekehrten Verhältnisse steht, so muss ein nur durch Wasser abgesperrtes Gasquantum in demselben Verhältnisse zusammengedrückt werden, wie der Druck der Atmosphäre steigt, und mit der Verminderung des letztern sich ausdehnen. Unserer obigen Berechnung war der mittlere Luftdruck oder ein Barometerstand von 760 Millimeter (ohngefähr 28 par. Zoll) zum Grunde gelegt. Ein Barometerstand von 722 Millimeter (26,6 par. Zoll) würde einen um  $\frac{1}{20}$  verminderten Luftdruck bedeuten; 1000 Kubikcentimeter eines bei dem normalen Barometerstande abgemessenen Gases müssten sich demnach um  $\frac{1}{20}$  ihres Volumens, d. h. auf 1050 Kubikcentimeter ausdehnen, wenn das Barometer auf 722 Millimeter oder 26,6 par. Zoll fiel. Welche Abweichungen in der Bestimmung des Humus daraus hervorgehen, wenn man den Barometerstand unberücksichtigt lässt, ergibt hiernach eine einfache Berechnung. — Nach beendigtem Versuche kann man den Inhalt der Retorte durch Wasser auswaschen, da das immer noch im Ueberschuss vorhandene

zweifach-chromsaure Kali, ebenso wie das entstandene einfach-chromsaure Kali, in Wasser löslich sind. Es lässt sich demnach ein und dieselbe Retorte zu einer ganzen Reihe von Versuchen immer wieder benutzen. Ebenso kann man jedesmal einen grossen Theil des verbrauchten zweifach-chromsauren Kalis wieder gewinnen, indem man das aus der Retorte herausgewaschene Gemisch filtrirt, zu der filtrirten Lösung etwas Salpetersäure hinzusetzt, abdampft und das Salz aus der Flüssigkeit herauskrystallisiren lässt.

Anstatt den ganzen Verbrennungsversuch auf die beschriebene Weise mit einer einfachen Retorte nebst pneumatischer Wanne und graduirtem Cylinder auszuführen, kann man sich eines zusammengesetzteren Apparates bedienen, der für die Humusbestimmung, ebenso wie für mehrere andere Zwecke, namentlich die Bestimmung des kohlsauren Kalkes (s. bei diesem), ferner um die Concentration des Essigs und anderer Säuren, den Werth einer Pottasche etc. zu prüfen, grosse Bequemlichkeiten gewährt, und dessen Gebrauch vielleicht vor mehreren andern zu denselben Zwecken empfohlenen Prüfungsmethoden den Vorzug verdienen dürfte, wo es nicht auf absolut genaue, sondern nur annähernd richtige Resultate abgesehen ist. Dieser auf Tafel I. Fig. 3. abgebildete Apparat ist bei Lühme & Comp. in Berlin unter dem Namen des „*Schulze'schen Bonitirungsapparates*“ käuflich zu haben. Wer jedoch ohnediess mit den wichtigsten chemischen Geräthschaften versehen ist, kann ihn leicht sich selbst zusammenstellen. Die Haupttheile desselben sind: eine gewöhnliche Glasretorte *A*, welche durch einen gut schliessenden Kork luftdicht verbunden ist mit der tubulirten Vorlage *B*. Durch den andern Tubulus dieser Vorlage ist das Glasrohr *C* gleichfalls luftdicht mittelst eines Korkes eingepasst. Das Glasrohr biegt sich von *B* aus zuerst unter einem rechten Winkel, so dass der kürzere Schenkel dieses rechten Winkels senkrecht nach unten gerichtet ist, wenn die übrigen Theile die in der Zeichnung angegebene Lage haben, welche durch die Stellung der tubulirten Vorlage bedingt und mittelst eines Gay-Lussac'schen Retortenhalters *H*, in welchem die Vorlage eingeklemmt ist, festgehalten wird. Das Glasrohr *C* wird in der Nähe der rechtwinkligen Biegung durch den Arm eines besonderen Gestelles *G* getragen, um zugleich die an den

vertikalen Schenkel wiederum mittelst eines Korkes luftdicht befestigte Glasglocke *D* halten zu können. Diese, ihrer Gestalt nach mehr längliche als weite Glocke ist von oben anfangend in Kubikcentimeter getheilt, und hat eine Capacität von ohngefähr 750 Kubikcentimetern. Das untergestellte cylindrische Glas *E* ist etwas weiter als die Glocke, so dass es, über dieselbe herübergeschoben, rings herum etwa  $\frac{1}{4}$  Zoll absteht. Durch untergesetzte Bretter *F* lässt sich leicht das Niveauverhältniss des Glases zur Glocke abändern. Vor Beginn des Versuches ist die Retorte noch nicht in die Vorlage eingepasst. Das Glas *E* ist mit Wasser gefüllt, und so hoch gehoben, dass der Rand desselben über die obere Mündung der Glocke etwas emporragt. Die Glocke ist auf diese Weise selbst bis oben an mit Wasser gefüllt. Wird dann die Retorte luftdicht mit *B* in Verbindung gesetzt, so ist der Inhalt derselben ebenso wie der ganze Raum von ihr aus bis zur Glocke von der äusseren Luft ganz abgesperrt. Den allseitigen luftdichten Verschluss prüft man, indem man mehrere Breter unter dem Glase *E* wegnimmt, das Glas also um eben so viel senkt. Durch den so entstehenden Unterschied des Flüssigkeitsniveaus in der Glocke und in dem Glase entsteht in dem erwähnten abgesperrten Raume eine Luftverdünnung, welche sogleich ihr Maximum erreicht, und an der Luftblase welche sich in dem obern Raume von *D* bildet, erkannt wird. Vergrössert sich diese Luftblase innerhalb einer halben Stunde nicht bemerkbar, so kann man sicher sein, dass der Verschluss des Apparates in allen Theilen ein luftdichter ist. Im anderen Falle wird man leicht die Stelle auffinden können, an welcher wegen undichten Passens der Korke Luft von aussen eindringt. Der Gebrauch dieses Apparates zum Zwecke der Humusbestimmung, oder zu irgend einer anderen quantitativen Untersuchung, darf nie eber vorgenommen werden, als bis man sich von dem luftdichten Schliessen desselben überzeugt hat. Das Wasser in *E* wird entweder auch, wie bei dem zuerst beschriebenen einfachen Verfahren, mit Kohlensäure gesättigt, oder man bringt über die Oberfläche desselben in *D* eine dünne Oelschicht (etwa einen Fingerhut voll Oel), damit die in *D* sich ansammelnde Kohlensäure durch Oel von dem Wasser getrennt sei, und daher von diesem nicht absorbiert werden könne. Die Ausführung des Versuchs: der Humusbestim-

mung mit diesem Apparate ist sehr leicht und einfach. Die Retorte *A* wird mit demselben Gemisch von Erde und zweifach-chromsaurem Kali gefüllt, wie bei der zuvor beschriebenen Methode. Nachdem sie auf die Vorlage *B* aufgesteckt und der luftdichte Verschluss erprobt ist, wird die Flamme der Berzelius'schen Lampe darunter angebracht. Sofort sinkt, schon vermöge der Ausdehnung der Luft in der Retorte, das Niveau in *D*. In dem Masse wie die Verbrennung der organischen Gemengtheile der Erde erfolgt, und also Kohlensäure aus der Retorte sich entwickelt, schreitet das Sinken des Niveaus in der Glocke rasch vorwärts. Man hat dann durch Wegnehmen der Breter unter *E* dafür zu sorgen, dass das Niveau in *D* nicht niedriger sinkt wie in *E*, damit das Wasser aus dem Glase nicht herausgedrängt werde. Nach dem die Gasentwicklung beendigt ist, entfernt man die Lampe und lässt den Apparat zum Abkühlen ruhig stehen. In Folge der Erkaltung zieht sich die Luft in der Retorte zusammen, und das Volumen der ganzen Luftmasse in dem Apparate vermindert sich. Man erkennt dies an dem Steigen des Niveaus in der Glocke. Dasselbe muss aufhören, nachdem die Temperatur in allen Theilen des Apparates sich mit der äusseren Temperatur ins Gleichgewicht gesetzt hat. Sollte auch nachher noch das Steigen des Wassers in der Glocke sich fortsetzen, so könnte das nur daher rühren, dass eine Absorption der Kohlensäure durch das Wasser Statt fände. Eine solche habe ich nie beobachtet, wenn das Wasser schon vor Beginn des Versuchs mit Kohlensäure gesättigt oder die Oelschicht darüber befindlich war. Zuletzt hebt man das Glas *E* so hoch, dass das Niveau in demselben mit demjenigen der Glocke gleich steht, und liest nun das Luftvolumen in der Glocke ab. Die Berechnung wird, was wohl kaum bemerkt zu werden braucht, ganz ebenso ausgeführt, als wenn der Versuch mit der einfachen Retorte angestellt worden wäre.

*Der kohlen saure Kalk* ist neben dem Humus der wichtigste von denjenigen Gemengtheilen der Ackererden, welche nur durch chemische Hülfsmittel quantitativ bestimmt werden können. Durch seine bedeutende Betheiligung an den physikalischen Eigenschaften des Bodens, durch seine vielseitige Wirkung auf die organischen und unorganischen Bodengemengtheile, und als einer von den Stoffen, welche zur Pflanzenernährung



wesentlich beitragen, verdient er bei jeder Bodenuntersuchung die ihm schon längst zuerkannte Beachtung. Nach ihrem Gehalte an kohlen-saurem Kalke können wir sämtliche Bodenarten eintheilen in solche, die von diesem Bestandtheile einen unerschöpflichen Vorrath enthalten, wo er also die Hauptmasse der ganzen Bodenmischung mit constituiren hilft, und in diejenigen, die wir schlechthin als „kalkarm“ bezeichnen. Zwischen den eigentlichen Kalkbodenarten und den kalkarmen Erden können wir freilich noch eine Menge Zwischenstufen unterscheiden; dies würde jedoch für unsern vorliegenden Zweck von keiner weitem Bedeutung sein. Solche Gewächse und insbesondere unter unsern Culturpflanzen diejenigen, welche an ihren natürlichen Standorten nur auf Kalkboden angetroffen werden, verlangen keineswegs unbedingt eigentlichen Kalkboden, sondern nur ebenso viel kohlen-sauren Kalk, dass keine freie Säure sich bilden kann. Diese geringeren Mengen von kohlen-saurem Kalk verschwinden aber theils durch Auswaschung, theils indem sie in die Pflanzen übergeben, nach und nach aus dem Boden, und zwar um so leichter, je mehr das sonstige Mischungsverhältniss desselben eine Auswaschung gestattet. An allen natürlichen der Cultur nicht unterworfenen Standorten verschwinden daher mit dem kohlen-sauren Kalke auch die Kalkpflanzen, und wo wir dieselben wildwachsend antreffen, dürfen wir auf unerschöpflichen Kalkgehalt des Bodens schliessen, während die landwirthschaftliche Cultur durch Mergelung oder Kalkdüngung den Verlust von Zeit zu Zeit immer wieder deckt, und so auch auf kalkarmen Bodenarten den Anbau jener kalkbedürftigen Gewächse möglich macht (abgesehen davon, dass auch die übrigen Cultur-gewächse, welche zu ihrer Ernährung nur sehr wenig Kalk beanspruchen, z. B. die Cerealien, doch auch wenigstens eine Entsäuerung des Bodens verlangen). — Gewöhnlich prüft man die Gegenwart des kohlen-sauren Kalks in einer Erde durch Aufgiessen einer wässrigen Säure, am besten Salz- oder Sal-petersäure. Das durch die Entweichung der Kohlen-säure aus dem kohlen-saurem Kalke bewirkte Aufbrausen gilt selbst dem in der Chemie ganz Unkundigen als ein sicheres Zeichen von vorhandenem Kalk; und diess ist auch in soweit ganz gerechtfertigt, als die Voraussetzung, dass ausser dem kohlen-sauren Kalke keine anderen kohlen-sauren Salze, oder letztere nur in

sehr untergeordneter Menge vorhanden seien, in den meisten Fällen wirklich begründet ist. Wir können demnach von der Stärke des Aufbrausens einer Erde bei ihrer Vermischung mit wässrigen Säuren einen Massstab für die Menge des darin enthaltenen kohlensauren Kalks entnehmen. Ein geringes und rasch vorübergehendes Aufbrausen lässt uns auf wenig, ein starkes oder länger anhaltendes auf viel Kalk schließen. Vermindert sich der Kalkgehalt unter  $\frac{1}{2}$  p. C. so ist die Kohlensäureentwicklung zu gering, um immer sicher bemerkt zu werden, wenigstens bei gleichförmiger Vertheilung des Kalks zwischen den übrigen Gemengtheilen der Erde. Die Luft, welche aus einer Erde verdrängt wird, wenn man dieselbe mit irgend einer Flüssigkeit, also z. B. mit blossem Wasser, übergiesst, kann für Ungeübte leicht eine Täuschung veranlassen; wesshalb man bei sehr geringer Kalkmenge am sichersten geht, die betreffende Erdprobe zuerst in einem Glasgefässe mit Wasser anzurühren, ehe man die zur Zersetzung des kohlensauren Kalks dienende Säure hinzufügt. Man wird dann hauptsächlich an einzelnen Körnchen das Aufbrausen wahrnehmen. — *Die genauere quantitative Bestimmung des kohlensauren Kalks* geschieht in zweifacher Weise, je nachdem seine Quantität bedeutend oder gering ist; mit anderen Worten: je nachdem die Erde in die Kategorie der *kalkigen* oder der *kalkarmen* gehört. Ob sie in die eine oder die andere Abtheilung zu bringen sei, wird in jedem einzelnen Falle durch eine qualitative Prüfung ermittelt, indem man nämlich beim Uebergiessen derselben mit Salz- oder Salpetersäure ein starkes und lebhaftes oder ein schwaches und kaum bemerkbares Aufbrausen beobachtet. Zu der Abtheilung der kalkarmen Erden rechnen wir auch diejenigen mit, welche gar keinen kohlensauren Kalk enthalten.

Bei *kalkigen Erden*, welchen wir auch zugleich die *Mergelarten* mit beizählen können, lässt sich die quantitative Ermittelung des kohlensauren Kalkes am leichtesten und mit hinreichendem Grade von Genauigkeit durch Anwendung eines ähnlichen Principis ausführen, wie wir es für die Bestimmung des Humus in Anwendung gebracht haben. Es wird nämlich die Kohlensäure ausgetrieben, ihr Volumen gemessen, und darnach der kohlensaure Kalk, welchem sie voraussetzlich angehörte,

berechnet. Der kohlen-saure Kalk enthält 44 Gewichtsprocente Kohlensäure. 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure aber wiegen bei 18° und dem mittleren Barometerstande 1,856 Grm., und entsprechen demnach 4,218 Grm. kohlen-saurem Kalke ( $44 : 100 = 1,856 : 4,218$ ), oder 1 Grm. kohlen-saurer Kalk liefert 237 Kubikcentimeter Kohlensäure ( $4,218 : 1000 = 1 : 237$ ). Hätten wir also z. B. aus 25 Grm. Erde durch Vermischen mit Salzsäure 548 Kubikcentimeter Kohlensäure bekommen, so würde diess 2,301 Grm. oder 9,205 p. C. kohlen-sauren Kalk bedeuten. Dieselbe Menge Erde würde bei einem Gehalte von nur 3 p. C. kohlen-saurem Kalk  $178\frac{1}{2}$  Kubikcentimeter Kohlensäure geliefert haben. — Das Austreiben der Kohlensäure und die Abmessung ihres Volumens ist einer der leichtesten Versuche, wenn man sich dazu desselben auf Taf. I Fig. 3. abgebildeten Apparates bedient, welchen wir zur Bestimmung des Humus geeignet fanden. Nachdem das Wasser in dem Glase *E* mit Kohlensäure gesättigt, und die Glocke *D* bis zur oberen Mündung eingesenkt ist, schüttet man in die Vorlage *B* das abgewogene Quantum der zu untersuchenden Erde, steckt dann in den Tubulus der Vorlage die Retorte *A*, welche zur Hälfte mit wässriger Salzsäure gefüllt ist. Sobald man sich nun überzeugt hat, dass alle Theile des Apparates luftdicht an einander schliessen, dreht man die Retorte so viel um die Achse ihres Halses, bis von der Säure ein Theil in die Vorlage zu der Erde fliesst. Hierbei darf während keines Momentes das luftdichte Anschliessen des Retortenhalses an den Tubulus mittelst des in den letzteren eingepressten Korkes unterbrochen werden. Es hat diess auch gar keine Schwierigkeiten, sofern nur der Kork von guter Beschaffenheit ist, und man während des Drehens ein wenig schraubt, um dabei den Retortenhals tiefer in die Vorlage einzudrücken. Nachdem der Bauch der Retorte annähernd eine horizontale Lage angenommen hat, bedarf es nur eines geringen Schüttelns, um fernere Portionen Säure zur Erde nachfliessen zu lassen, in dem Masse, wie diess nach und nach zur vollständigen Zersetzung des kohlen-sauren Kalks nothwendig erscheint. Auch hier, wie bei der Humusbestimmung, veranstaltet man während des Versuchs durch Wegnehmen der Breter unter dem Glase *E*, dass das Wasser-Niveau in *E* beständig niedriger ist, wie in der Glocke *D*. Nicht selten kommt es vor, dass am Boden

der Vorlage ein Theil der Erde von der Säure unbenetzt bleibt, selbst wenn das Volumen der Säure mehr beträgt, als der wasserhaltenden Kraft der Erde entspricht. Es ist in diesem Falle nur nöthig, die Vorlage so lange zu schütteln, bis ihr Inhalt aufgeführt und ganz von der aufgeflossenen Säure getränkt ist. Bei diesem Schütteln würde aber der Apparat leicht zerbrechen oder an irgend einer Stelle undicht werden, wenn nicht das Rohr C aus zwei Hälften bestände, welche durch ein Kautschukrohr luftdicht und beweglich mit einander verbunden sind. Was die Menge und Vorbereitung der zu diesem Versuche dienenden Erde betrifft, so hat man sich in jedem einzelnen Falle nach ihrer Beschaffenheit zu richten. Ein geringer Kalkgehalt erfordert viel, ein grösserer wenig Erde, damit einerseits ein zum Zweck der genauen Abmessung nicht zu kleines, andererseits nicht ein für die Capacität der Glocke zu grosses Volumen Kohlensäure sich entwickelt. In ersterer Beziehung ist es wünschenswerth, wenigstens 200 Kubikcentimeter Kohlensäure zu bekommen. Nach den oben angegebenen Zahlenverhältnissen würden 25 Grm. einer Erde, welche 4 p. C. kohlen-sauren Kalk enthält, 237 Kubikcentimeter Kohlensäure liefern, welche Kohlensäuremenge nämlich 1 Grm. kohlen-sauren Kalk bedeutet. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit 50 Grm. derselben Erde müssten wir 474 Kubikcentimeter Kohlensäure erhalten. 50 Grm. Erde ist aber schon die grösste, bei den angenommenen Dimensionen unseres Apparates noch zulässige Menge. Hiernach dürfte der Gehalt einer Erde an kohlen-saurem Kalk nicht unter  $1\frac{2}{3}$  p. C. heruntergehen, wenn der Versuch noch 200 Kubikcentimeter Kohlensäure geben soll. Diess möchte auch etwa, wenigstens annähernd, das Minimum des Kalkgehaltes von Bodenarten sein, welche wir noch als „kalkig“ bezeichnen. Steigt umgekehrt der Kalkgehalt einer Erde, namentlich also bei Mergelarten, so haben wir darauf zu achten, dass die in den Apparat geschüttete Quantität kein die Capacität der Glocke übersteigendes Volumen Kohlensäure giebt. Betrüge z. B. der Kalkgehalt 25 p. C., so würden 10 Gramm Erde schon dem Maximum nahe kommen, welches nicht zu überschreiten wäre; denn die 2,225 Grm. kohlen-saurer Kalk, welche darin sind, liefern 583 Kubikcentimeter Kohlensäure. — In Bezug auf die Vorbereitung der auf ihren Kalkgehalt zu untersuchenden

Erde ist noch zu bemerken, dass es zweckmässig ist, die gröbereren Theile, wenigstens den Kies, durch das entsprechende Sieb zu entfernen, und, wenn er Kalksteinstücken enthalten sollte, die Menge derselben durch einen besonderen Versuch zu bestimmen. Es ist mir nämlich öfter der Fall vorgekommen, dass Bodenarten, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure lebhaft aufbrausten, sauer reagirten, und hiermit übereinstimmend durch Mergelung in ihrer Ertragsfähigkeit wesentlich gehoben wurden. Bei näherer Untersuchung fand sich, dass der kohlen-saure Kalk nicht in fein vertheiltem Zustande der Erde beige mischt war, sondern nur in einzelnen der Verwitterung und Auflösung widerstehenden Stücken, bis zur Grösse der zum grandigen Sande gehörigen Gemengtheile herunter. Die gesiebte Erde brauste daher, mit Säuren übergossen, gar nicht auf, während diess bei der ungesiebten, und noch mehr bei dem auf dem Siebe bleibenden Theile, der Fall war.

*Die Bestimmung des kohlen-sauren Kalks bei kalkarmen Bodenarten* bietet mehrfache Schwierigkeiten dar, und fällt daher ganz aus, wo es sich um ein möglichst leichtes und abgekürztes Verfahren der Bodenuntersuchung handelt. Gewöhnlich schliesst sie sich an die Bestimmung des Eisenoxyds, der Thonerde und überhaupt derjenigen Bodenbestandtheile an, welche durch Behandlung der Erde mit Säuren in aufgelösten Zustand versetzt werden; sie macht also einen Theil der Untersuchung des sogenannten Säureextraktes aus. Da wir diesem Säureextrakte einen besondern Abschnitt widmen, so wollen wir dahin zugleich das, was speciell die Bestimmung des Kalks betrifft, verweisen. Nur eine Bemerkung möchte hier noch am Platze sein: dass es nämlich bei sehr kleinen Mengen von kohlen-saurem Kalk in einer Erde schwierig ist, nachzuweisen, ob der Kalk, welchen man durch wässrige Salzsäure extrahirt, und namentlich welcher Antheil desselben, mit Kohlensäure oder einer andern Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Humussäure(?)) verbunden war. Den kohlen-sauren Kalk entdeckt man dann noch am sichersten durch Extraktion der Erde mit kohlen-säurehaltigem Wasser, zu dessen Bereitung es einfach genügt, durch destillirtes Wasser einen Strom von Kohlensäuregas hindurchzuleiten. Der kohlen-saure Kalk schlägt sich aus dem Extrakte vollständig nieder, wenn der letztere

einige Zeit gekocht, und namentlich wenn er so lange abgedampft wird, bis unlösliche Flocken von aufgelöst gewesenen humosen Stoffen anfangen sich abzuscheiden.

Unter denjenigen Bodenbestandtheilen, welche von dem Düngungs- und überhaupt Cultur-Zustande des Ackers unabhängig, durch ihre Menge mehr oder weniger zur Constitution der Hauptmasse des Bodens und seiner wichtigsten Eigenschaften beitragen, und also den unveränderlichen Charakter desselben herstellen helfen, wurden mehrere bisher entweder gar nicht, oder nur beiläufig erwähnt. Es gehört dahin hauptsächlich die *Thonerde*, nebst ihrer in agronomischer Beziehung wichtigsten Verbindung, dem *Thon* (bestehend aus ohngefähr 46 Theilen Kieselerde, 40 Thonerde und 14 Wasser); ferner die Oxyde des *Eisens*, theils frei, theils im hydratischen Zustande, oder auch in Gemeinschaft mit anderen Basen an Kieselerde gebunden; endlich die *Magnesia* in mehreren ihrer gewöhnlichsten Verbindungen mit Kohlensäure; Kieselerde und Wasser. Das Mengenverhältniss dieser Stoffe lässt sich nur durch eine sehr gründliche und sorgfältige chemische Analyse ausfindig machen, und auch diese genügt häufig nicht, um feststellen zu können, in welchen Verbindungsformen die einzelnen Bestandtheile mit einander vereinigt und der Erde beigemischt sind. Um so mehr müssen wir also darauf resigniren, bei unseren gewöhnlichen Untersuchungen solche Resultate zu gewinnen. Einen Ersatz dafür kann uns der mechanische Theil der Erduntersuchung mit seinen quantitativen Ergebnissen und den unmittelbaren Beobachtungen gewähren, welche sich bei der Gelegenheit von selbst aufdrängen. Was in dieser Beziehung noch unerledigt bleiben sollte, findet eine für alle Fälle hinreichende Ergänzung in der Behandlung der Erde mit Salzsäure und in der quantitativen Bestimmung der hauptsächlichsten Bestandtheile, welche man in dem Säureextract aufgelöst findet, also namentlich des Eisenoxyds (und Eisenoxyduls), der Thonerde, Kalkerde und *Magnesia*. Wie weit dieser Theil der Erdanalyse auszudehnen sei, und ob er überhaupt mit zur Ausführung kommen solle, muss jedem, je nach seiner experimentellen Befähigung, nach den Hilfsmitteln, welche ihm zu Gebote stehen, und nach dem Zwecke, der ihm bei der ganzen Untersuchung vorschwebt, überlassen bleiben zu erlassen. — Wir wollen zunächst an-

nehmen: es handle sich nur um die approximative Bestimmung des *Eisenoxyds*, der *Thonerde*, *Kalkerde* und *Magnesia*; so würde etwa folgender Weg einzuschlagen sein:

50 Grm. von der gesiebten und bei 110° getrockneten Erde werden (am besten auf mehrere kleinere Portionen vertheilt) in einem unbedeckten Porcellantiegel über der Berzelius'schen Lampe so lange geglüht, bis alle organische Substanz zerstört und alles etwaige Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist. Diese Vorbereitung des Versuchs fällt also zusammen mit der Ermittlung des Glühverlustes, und es kann zu beiden Zwecken eine und dieselbe Portion Erde verwendet werden, in der Art nämlich, dass man den nach der Ermittlung des Glühverlustes gewonnenen Rückstand mit Salzsäure behandelt. Die Schwerlöslichkeit des geglühten Eisenoxydes und der geglühten Thonerde in Säuren und die Schwerzersetzbarkeit ihrer Kieselerdeverbindungen (des Thones etc.), so wie derjenigen Kalk- und Magnesiumsilicate, welche überhaupt durch Säuren zersetzbar sind, macht die Anwendung von möglichst concentrirter Salzsäure nöthig. Man übergiesse also die Erde mit einer wässrigen Salzsäure von wenigstens 1,13 spec. Gewichte (26¼ p. C. wasserfreie Salzsäure enthaltend). Das Gemisch wird so lange gekocht, bis man an einer kleinen Probe desselben erkennt, dass das Eisenoxyd vollständig gelöst ist. Man wäscht nämlich, um dies zu prüfen, die dazu dienende Probe mit destillirtem Wasser aus, und betrachtet die Wirkung der Säure als vollendet, wenn der ausgewaschene Rückstand nicht mehr ziegelroth gefärbt erscheint. Gewöhnlich ist dies nach einem viertelständigen Kochen eingetreten. Das Gemisch wird filtrirt, und so lange mit destillirtem Wasser ausgelaugt, wie es bei allen derartigen Filtrationen nöthig ist, bis nämlich alle löslichen Bestandtheile aus dem Filter und seinem Inhalte entfernt sind. Die filtrirte Flüssigkeit enthält neben den aufgelösten Stoffen noch einen grossen Ueberschuss von freier Salzsäure. Von der Gegenwart des Eisenoxyds ist die Auflösung bräunlich gelb gefärbt. Diese Färbung ist für ein bestimmtes Quantum Flüssigkeit um so intensiver, je mehr Eisenoxyd vorhanden ist. Hätte man daher jedesmal dasselbe Volum, etwa 100 Kubikcentimeter, so könnte man aus der Farbe dieses Gemisches und derjenigen einer andern Lösung von bereits bekanntem

Eisenoxydgehalte einen vergleichenden Massstab für die in dem salzsauren Erdextrakte enthaltene Menge von Eisenoxyd entnehmen. Die zur Vergleichung dienende Eisenoxydlösung müsste so verdünnt sein, dass man zu dem Säureextracte der Erde immer noch Wasser hinzuzufügen hätte, um den Farbenton jener Lösung herzustellen. Die letztere hält man sich zu diesem Zweck beständig vorrätig. Ich schlage vor, 1 Grm. reines metallisches Eisen in eine Eisenchloridlösung zu verwandeln\*), und diese mit so viel Wasser zu verdünnen, dass das Volum des Gemisches 286 Kubikcentimeter beträgt. In dieser Flüssigkeit befindet sich  $\frac{1}{2}$  p. C. Eisenoxyd gelöst. 1 Grm. metallisches Eisen entspricht nämlich 1,4286 Grm. Eisenoxyd. Diese Zahl mit 200 multiplicirt giebt beinahe 286. Es sind also neben den 1,4286 Grm. Eisenoxyd gegen 286 Grm. Wasser vorhanden, da 1 Kubikcentimeter Wasser 1 Grm. wiegt, die 1,4286 Grm. Eisenoxyd aber nur den Raum von  $\frac{1}{3}$  Grm., also  $\frac{1}{3}$  Kubikcentimeter, einnehmen. Je 100 Kubikcentimeter einer Eisenchloridlösung, welche in der Intensität ihrer Färbung der Probelösung gleich, enthalten daher 0,5 Grm. Eisenoxyd, vorausgesetzt, dass keine anderen färbenden Beimengungen zugegen sind. Die Menge des Eisenoxyds in unserem salzsauren Erdextrakte ergibt sich also aus dem Volum dieses letztern, nachdem derselbe bis zu demjenigen Grade verdünnt ist, wobei seine Farbe genau die Intensität der Probelösung zeigt. Gesetzt das Volumen betrüge in einem bestimmten Falle 135 Kubikcentimeter, so berechnete sich hieraus 0,675 Grm. Eisenoxyd. Es sind dies 1,35 p. C. der Erde, wenn die zum Versuche genommene Portion 50 Grm. wog. — Der ganze salzsaure Extrakt wird nun mit wässrigem Aetzammoniak übersättigt. Dieses schlägt sämtliches Eisenoxyd als Eisenoxydhydrat und die Thonerde, gleichfalls als Hydrat, nieder; von der letzteren bleibt jedoch ein kleiner Theil aufgelöst. Kalkerde wird bei Abwesenheit von Kohlensäure überhaupt nicht durch Ammoniak gefällt, Magnesia

\*) Das Eisen wird in Salzsäure gelöst, die so erhaltene Eisenchlorür-Lösung erhitzt und chlorsaures Kali in kleinen Portionen hinzugefügt, bis keine weitere Farbenveränderung (aus dunkelbraun in gelbbraun) erfolgt. Statt des chlorsauren Kalis kann man auch Salpetersäure anwenden, um das Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln.



ebenso, sofern ein hinreichendes Quantum von Salmiak zugegen ist. An letzterem fehlt es bei unserem Versuche nicht, da wir überschüssige Salzsäure hatten, welche durch das Ammoniak neutralisirt wird, und zugleich auch die mit dem Eisenoxyd und der Thonerde verbunden gewesene Salzsäure mit einer entsprechenden Menge von Ammoniak in Verbindung tritt. Aehnlich der Magnesia verhält sich das Manganoxydul, welches bisher gar nicht erwähnt wurde, weil es für unseren Zweck von untergeordneter Bedeutung ist. Jedoch auch bei dem grössten Ueberschuss von Salmiak wird die Fällung der Magnesia und des Manganoxyduls nicht ganz verhindert, sofern Eisenoxyd und Thonerde zugegen sind, welche, namentlich gilt dies von der Thonerde, bei ihrer Fällung durch Ammoniak einen gewissen Antheil beider Stoffe mit sich niederreißen. Der Niederschlag von Eisenoxyd- und Thonerde-Hydrat enthält daher stets einen Theil der in der Salzsäure gelöst gewesenen Magnesia, und häufig das sämmtliche vorhandene Manganoxydul, da dessen Menge meistens nur gering ist im Vergleich zu jenen beiden Hydraten. Endlich findet man stets etwas Kalkerde beigemischt, wenn die Kohlensäure auch noch so vollständig ausgeschlossen wurde. Die Gesammtmenge der mit dem Eisenoxyd- und Thonerdehydrate niedergeschlagenen Kalkerde und Magnesia nebst dem Manganoxydul betragen selten mehr, als die in der Flüssigkeit aufgelöst bleibende Thonerde. Wenn man daher den Niederschlag filtrirt, mit kochendem Wasser auswäscht, zuletzt glüht und abwägt, so kann man annehmen, dass das so gefundene Gewicht ziemlich genau die Gesammtmenge des in der Salzsäure aufgelöst gewesenen Eisenoxyd und der Thonerde ausdrücke. Zieht man von diesem Gewichte dasjenige des bereits auf dem indirecten Wege ermittelten Eisenoxydes ab, so ergibt sich das Gewicht der Thonerde. Wenn also z. B. die Quantität des Eisenoxydes und der Thonerde 1,273 Grm. betrüge, so würden wir nach unserem obigem Beispiele 0,675 Grm. (das Gewicht des Eisenoxydes) abzuziehen haben, um 0,598 Grm. als die Menge der Thonerde, zu erfahren. Wir hätten demnach für diese 1,196 p. C. gefunden. — Aus der von dem Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde, wenn ihre Menge nicht bedeutend ist, durch Oxalsäure. Bei grösserer

Menge von Kalk kann man den grössten Theil derselben zuerst durch gasförmige Kohlensäure beseitigen, welche man so lange als der Niederschlag von kohlensaurem Kalk sich vermehrt, durch die Auflösung hindurchleitet, indem man sich dazu eines gewöhnlichen Gasentbindungsapparates bedient. Erst nachdem die durch die Kohlensäure bewirkte sichtliche Vermehrung des Niederschlags aufgehört hat, kann man noch etwas Oxalsäure hinzufügen, um die Fällung des Kalkes zu vollenden. Einfacher ist es allerdings, auch bei grösseren Quantitäten aufgelösten Kalkes denselben gleich vollständig durch Oxalsäure niederzuschlagen. Es hat dies nur das Missliche, dass dadurch ausser den bedeutenden Quantitäten von Salmiak, welche in der Flüssigkeit sind, noch oxalsaures Ammoniak hinzukommt, welches uns bei der nachherigen Fällung der Magnesia hinderlich werden kann. Nachdem nämlich der oxalsaurer Kalk abfiltrirt und ausgewaschen ist, muss man die filtrirte Flüssigkeit in einer geräumigen Porcellanschale bis zu einem möglichst geringen Volumen (wenn 50 Grm. Erde angewandt waren, etwa bis auf 200 Kubikcentimeter) abdampfen, damit die Magnesia vollständig gefällt werden könne. Das oxalsaure Ammoniak ist aber zu wenig löslich, um die hierzu nöthige Concentration der Flüssigkeit zu gestatten. Die oxalsaurer Kalkerde oder das Gemisch derselben mit kohlensaurem Kalke wird nach dem Auswaschen getrocknet und bei der schwächsten Rothglühhitze erhitzt, damit der oxalsaurer Kalk sich in kohlensauren Kalk verwandle, dieser aber seine Kohlensäure nicht verlieren könne. Das Gewicht des kohlensauren Kalkes muss, wenn die Erde ausser ihm nicht andere kohlensaure Salze enthielt, mit derjenigen Quantität übereinstimmen, welche bei dem früher beschriebenen Versuche aus dem Volumen der Kohlensäure berechnet wurde. — Wenn in der von dem Kalkniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nur noch Magnesia bestimmt werden soll, also nicht zugleich das Kali und Natron, so wird jene Flüssigkeit bis zu einem so geringen Volumen abgedampft, dass beim Erkalten keines der darin aufgelösten Salze herauskrystallisirt. Während dieses Abdampfens schlagen sich noch einige Flocken der bei der Uebersättigung des salzsauren Extractes mit Ammoniak aufgelöst gebliebenen Thonerdehydrat nieder. Vor der Beendigung des Abdampfens sind diese abzufiltriren und auszu-

waschen. Die so gewonnene klare Flüssigkeit wird, nachdem sie den gehörigen Concentrationsgrad erreicht hat, mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, und dann eine Auflösung von phosphorsaurem Natron hinzugefügt. Die *Magnesia* schlägt sich hierdurch in Verbindung mit Phosphorsäure und Ammoniak als unlösliches Salz nieder, dessen vollständige Abscheidung jedoch erst nach einiger Zeit erfolgt. Der Niederschlag ist feinkörnig krystallinisch, oder nimmt diese Beschaffenheit alsbald an, wenn er auch anfänglich flockig war. Charakteristisch für diese Krystalle ist ihr dichtes Anlegen an die Glaswandung, so dass ein Theil derselben nur mit einiger Mühe abgerieben werden kann. Da die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in reinem Wasser ein wenig löslich, in ammoniakalischem aber unlöslich ist, so wäscht man sie auf dem Filter mit Wasser aus, welchem etwas Ammoniak zugesetzt ist. Die Verbindung verliert in der Hitze das Ammoniak und Wasser (Ammoniumoxyd), und enthält nach dem Glühen 36,7 p. C. *Magnesia*.

Die Auffindung des *Kalis* und *Natrons*, besonders die Trennung beider von einander, ist mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, und muss daher dem schon etwas geübteren Chemiker überlassen bleiben. Dahin gehört auch die Trennung des *Eisenoxyduls* von dem Eisenoxyd, sofern man sich hierbei nicht mit einer bloss qualitativen Prüfung begnügen will; ferner die genauere Bestimmung des *Mangans*, der *Phosphorsäure*, des *Stickstoffs*; endlich die vollständige Zerlegung der in Säuren unlöslichen, namentlich also von concentrirter Salzsäure unzersetzbaren Bodenbestandtheile. Einige dieser Operationen, wohin z. B. die Bestimmung der Phosphorsäure gehört, sind selbst für den Chemiker von Fach schwierig ausführbar. — Ihm genügen einige Andeutungen über den Gang der Untersuchung, welchen ich für die *vollständige Zerlegung des auf die oben beschriebene Weise bereiteten Salzsäureextraktes* hierdurch in Vorschlag bringe: Ein besonders bereiteter Extrakt der Art dient zunächst zur Bestimmung der *Schwefelsäure*, von welcher wir im Wassereextrakt der Erde immer einen viel geringeren Theil, als in dem Säureextrakte, finden, obschon man glauben sollte, dass Gyps das schwerlöslichste schwefelsaure Salz im Boden wäre, und die nur geringe Quantität desselben sich durch Wasser vollständig ausziehen liesse. Worin die Er-

klärung für die angeführte Thatsache zu suchen sei, wollen wir hier nicht näher erörtern. Die Fällung der Schwefelsäure geschieht wie gewöhnlich durch Chlorbaryum, und ist dabei auch sonst nichts besonderes zu bemerken. Aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit könnte man den überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure entfernen, den Niederschlag wieder filtriren, und das nun gewonnene Filtrat zur Bestimmung der übrigen Stoffe weiter benutzen. Indessen halte ich es für einfacher, zu diesem Zwecke einen besondern Salzsäureextrakt zu bereiten. Dieser wird zuerst abgedampft, um die Salzsäure zu entfernen, die in grösserem Ueberschusse vorhanden ist, und uns durch die allzugrosse Menge von Salmiak, welche sie später liefert, nur lästig fallen würde. Hatte man die Salzsäure von dem angegebenen Grade der Concentration, nämlich von wenigstens 1,13 spec. Gewicht, angewandt, so findet sich in dem abgedampften Rückstande des Extraktes nur eine Spur von *Kiesel-erde*, deren Quantität nicht erst besonders bestimmt zu werden braucht, während verdünnte Salzsäure grössere Mengen derselben in Auflösung versetzt. Den abgedampften Extrakt löst man unter Hinzufügung von ein wenig Salzsäure wieder in Wasser auf, und vermischt diese Auflösung mit so viel essigsauerm Ammoniak, dass alles Eisenoxyd und Thonerde in essigsäure Verbindungen übergehen. Wird dieses Gemisch einige Zeit gekocht, so schlagen sich Eisenoxyd und die Thonerde als basisch-essigsäure Salze vollständig nieder, indem sie zugleich alle vorhandene Phosphorsäure einschliessen, während Manganoxydul, Kalkerde, Magnesia, Kali und Natron aufgelöst bleiben: denn die Flüssigkeit enthält einen Ueberschuss von freier Essigsäure. Jener Niederschlag wird unter möglichstem Abschluss der Luft durch einen Wasserbadtrichter (wozu ich den Plantamour'schen sehr empfehlen kann) filtrirt, damit das Gemisch während der Filtration fortwährend kochend heiss bleibe; und eben so wird die Auswaschung des Niederschlags auf dem Filter nur mit kochendem Wasser bewirkt. Bekanntlich sind das basisch-essigsäure Eisenoxyd und die basisch-essigsäure Thonerde selbst bei Siedehitze nur dann unlöslich, wenn zugleich gewisse andere lösliche Salze vorhanden sind. Wollte man daher nur mit reinem Wasser auswaschen, so würden sich die genannten Verbindungen nach und nach anfangen zu lösen: wesshalb man zum Auswaschen eine

verdünnte Auflösung von essigsauerm Ammoniak anwendet. Man bekommt auf diesem Wege das Eisenoxyd und die Thonerde frei von Manganoxydul, Kalkerde und Magnesia, wodurch zugleich die genaue quantitative Bestimmung der letzteren sehr erleichtert ist. Bleiben wir zunächst bei der weiteren Untersuchung der filtrirten Flüssigkeit stehen. Sie wird mit Ammoniak übersättigt, und dann Schwefelwasserstoffammoniak hinzugefügt, um das Mangan zu fällen. Das Gemisch bleibt einen Tag lang in einer verschlossenen Flasche stehen. Von dem zu Boden gefallenen Schwefelmangan giesst man alsdann den grössten Theil der Flüssigkeit klar ab, filtrirt den Rest, und wäscht das Filter unter den bekannten Vorsichtsmassregeln, welche eine Oxydation des Schwefelmangans verhindern, aus. Die gesammte Lösung wird nun abgedampft, der trockene Rückstand erhitzt, bis der Salmiak und das essigsauere Ammoniak nebst den aus dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak abgeschiedenem Schwefel oder unterschwefligsauerm Ammoniak vollständig verflüchtigt sind. Der Rückstand wird dann weiter dem gewonnenen Verfahren unterworfen, wonach man Kalkerde, Magnesia, Kali und Natron von einander trennt: nachdem er nämlich unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser aufgelöst war, wird Ammoniak und Oxalsäure hinzugefügt, um den Kalk zu fällen; die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird wieder abgedampft; der Rückstand bis zur Verjagung des Salmiaks und der Oxalsäure erhitzt und durch Schwefelsäure die Chlorverbindungen in schwefelsaure Salze umgewandelt. Man könnte nach der von Berzelius vorgeschlagenen Methode zur Trennung der Magnesia vom Kali und Natron aus den Chlorverbindungen sogleich die Magnesia durch Quecksilberoxyd abscheiden, wenn nicht schon ohnediess mehr oder weniger Schwefelsäure, so viel nämlich, als aus der ganzen Erde durch die Salzsäure extrahirt war, vorhanden wäre. Die schwefelsauren Salze werden durch essigsauere Baryterde in essigsauere Verbindungen übergeführt; diese, nachdem sie von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt sind, geglüht, wobei der ihnen beigemischte, im Ueberschuss vorhandene gewesene, essigsauere Baryt sich in kohlen-sauren Baryt, eben so das essigsauere Kali und essigsauere Natron in kohlen-saures Kali und kohlen-saures Natron, verwandelt. Aus der essigsaueren Magnesia wird durch das Erhitzen zunächst auch kohlen-saure

Magnesia; die letztere verliert aber beim Glühen ihre Kohlensäure. Wir haben also ein Gemisch von kohlensaurem Baryt, freier Magnesia, kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron, welche beiden letzteren in Wasser löslich sind und daher von den beiden anderen unlöslichen durch Filtration getrennt werden. Aus dem Gemisch der Magnesia und des kohlensauren Baryts wird jene durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen, die Auflösung abgedampft, und bis zur Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt. Das kohlensaure Kali und Natron, durch Salzsäure in Chlorkalium und Chlornatrium übergeführt, werden als solche gemeinschaftlich gewogen, in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorplatinlösung vermischt, das Gemisch im Wasserbade zur Trockne abgedampft, der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, in welchem sich das überschüssige Chlorplatin nebst dem Chlorplatinnatrium lösen, während das Chlorplatin kalium ungelöst bleibt. 100 Theile desselben entsprechen 19,384 Gewichtstheilen Kali oder 30,565 Chlorkalium, woraus sich das mit dem Chlorkalium gemengt gewesene Chlornatrium berechnet. 100 Theile des letzteren entsprechen 53,289 Theilen Natron. — Wir haben nun noch Eisenoxyd und Thonerde nebst der im Verhältniss zu ihrer Menge beigemengten kleinen Quantität Phosphorsäure. Nach dem Glühen wird das Gemisch gewogen, und darauf mit kohlensaurem Natron über der Gebläselampe so lange geschmolzen, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. In der starken Glühhitze treiben das Eisenoxyd und die Thonerde aus dem kohlensauren Natron eine dem Verhältniss von gleichen Atomen entsprechende Quantität Kohlensäure aus, indem sich Eisenoxyd-Natron und Thonerde-Natron bilden. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so zersetzt sich das Eisenoxyd-Natron: das Eisenoxyd wird zu Eisenoxydhydrat, das Natron löst sich auf, und unterstützt zugleich die Auflöslichkeit des Thonerde-Natrons. Wenn man anstatt reinen Wassers eine Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron nimmt, und jenes Gemisch damit auskocht, so kann man ganz sicher sein, dass die Thonerde vollständig in aufgelösten Zustand übergeht, und also vom Eisenoxyd getrennt wird. In ihrer Begleitung befindet sich ein grosser Theil der vorhandenen Phosphorsäure. Kleine Mengen der letzteren werden aber noch von dem Eisenoxydhydrat zu-

rückgehalten; um sie auch noch vollständig von demselben zu trennen, ist es nöthig, dieses mit einer freien Aetzkali enthaltenden Auflösung von Schwefelkalium zu digeriren, bis alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen umgewandelt hat. In der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich alsdann alle Phosphorsäure, welche noch beim Eisenoxyde zurückgeblieben war. Dieses Filtrat wird mit der Auflösung des Thonerde-Natrones vermischt, und zu dem Gemisch so lange eine Lösung von kieselsaurem Kali oder kieselsaurem Natron hinzugefügt, als sich ein flockig-gelatinöser Niederschlag von kieselsaurer Thonerde bildet. Auf diese Weise wird die Phosphorsäure von der Thonerde getrennt: sie bleibt, an Alkali gebunden, aufgelöst neben dem grossen Ueberschuss an freiem Alkali und kohlen-saurem Natron, nebst dem noch übrigen Schwefelkalium und kieselsaurem Alkali. Die Auflösung wird mit Salzsäure übersättigt, abgedampft, der trockene Rückstand etwas erhitzt, und wieder in Wasser, welches mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist, aufgelöst. Die Kieselerde des kieselsauren Kalis bleibt ungelöst. In der filtrirten Flüssigkeit ist sämmtliche Phosphorsäure, aber zugleich etwas Thonerde enthalten, welche durch das kieselsaure Kali aus ihrer alkalischen Lösung nicht mitgefällt war. Die Quantität dieser Thonerde ist so gering, dass sie zuweilen etwas weniger, häufig jedoch mehr beträgt, um mit der anwesenden Phosphorsäure eine Verbindung von gleichen Atomen beider (58,17 p. C. Thonerde enthaltend) zu bilden. Die Auflösung wird zuerst mit Ammoniak, und wenn dieses einen weissen, flockigen Niederschlag hervorgebracht hatte, darauf mit Essigsäure übersättigt. Letztere löst das, weder aus concentrirter Lösung noch in der Hitze gefällte, freie Thonerdehydrat auf, lässt aber die phosphorsaure Thonerde ungelöst, vorausgesetzt, dass kein oder nur ein geringer Ueberschuss von essigsaurer Thonerde zugegen ist, welche nämlich die phosphorsaure Thonerde in Essigsäure löslich macht. Hatte Ammoniak gar keinen Niederschlag hervorgebracht, so wäre das ein Beweis, dass früher alle Thonerde durch das kieselsaure Kali abgeschieden war. Mir ist dieser Fall noch nicht vorgekommen, obschon ich sehr verschiedene Erden nach der beschriebenen Methode auf ihren Phosphorsäuregehalt untersucht habe. Durch Chlorcalcium müsste alsdann ein Niederschlag von phosphor-

saure Kalkerde (45,95 p. C. Phosphorsäure enthaltend) hervorgebracht werden, welche zu filtriren, auszuwaschen und dem Gewichte nach zu bestimmen wäre, um daraus die Menge der Phosphorsäure zu erfahren. War durch Ammoniak die Gegenwart von Thonerde angezeigt worden, so kann sie entweder mehr oder weniger betragen, als nöthig, um mit der vorhandenen Phosphorsäure eine Verbindung von gleichen Atomen beider zu bilden. Im ersteren Falle wird nach der Uebersättigung des ammoniakalischen Gemisches mit Essigsäure alle Phosphorsäure an Thonerde gebunden ungelöst bleiben, und auf diese Weise quantitativ bestimmt werden können. Die von der phosphorsäuren Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit giebt alsdann, wieder mit Ammoniak übersättigt, von neuem einen Niederschlag. Erfolgt ein solcher nicht, so kann man voraussetzen, dass es an Thonerde zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure fehle, und fügt dann, um diesen Mangel zu ersetzen, zu der durch Essigsäure wieder angesäuerten Flüssigkeit eine zur Fällung der Phosphorsäure hinreichende Menge von essigsaurer Thonerde hinzu. Es existirt bis jetzt keine Methode, die Phosphorsäure aus Ackererden oder ähnlichen Erdgemischen, Gebirgsarten etc. quantitativ zu bestimmen, welche leichter als der vorgezeichnete Weg zum Ziele führte. Ich brauche daher wohl nicht erst noch besonders auszusprechen, dass dieser Theil der Bodenuntersuchung nur dem geübteren Analytiker überlassen bleiben muss; was wir vom praktischen Standpunkte um so weniger zu beklagen haben, als die gewonnenen Resultate aus schon früher (s. p. 64) angeführten Gründen kaum wissenschaftliche Folgerungen, geschweige denn praktische Anwendung gestatten. — Es ist uns vom Säureextrakte noch die Bestimmung des *Eisenoxyds* und der *Thonerde* übrig. Das Gesamtgewicht beider kennen wir; es wurde ja ermittelt, bevor das Gemisch mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde: wir brauchen daher nur noch die Menge des Eisenoxydes zu finden, woraus sich dann als Verlust das Gewicht der Thonerde ergibt. Die Verwandlung des vom obigen Versuche uns noch übrigen Schwefeleisens in Eisenoxyd geschieht ganz einfach dadurch, dass wir dasselbe entweder mit Salpeter zusammenschmelzen, und dann mit kochendem Wasser auslaugen; oder wir lösen es in Salzsäure, verwandeln das Eisenchlorür durch Salpetersäure in Eisen-



chlorid, und fällen aus der Auflösung des letzteren, nachdem sie von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt ist, das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Die Art, wie wir die Erde zur Bereitung des Salzsäureextraktes vorbereiteten, indem wir sie unter Luftzutritt glühten, verwandelt, was wir besonders dabei beabsichtigten, alles etwaige Eisenoxydul in Eisenoxyd. Es kann daher von einer Benutzung dieses Säureextraktes zur Bestimmung des *Eisenoxyduls* keine Rede sein. Zu diesem Zwecke digeriren wir eine abgewogene Portion der bloss lufttrocknen Erde, unter Vorsichtsmassregeln, welche das Hinzutreten des atmosphärischen Sauerstoffs möglichst verhindern, mit verdünnter Salzsäure; filtriren, ebenfalls bei möglichst abgehaltener Luft, das Gemisch, und theilen die filtrirte Flüssigkeit in zwei gleiche Hälften. Die eine Hälfte dient zur Ermittlung der Gesammtmenge des darin enthaltenen Eisens, indem dasselbe in Eisenchlorid verwandelt, und aus dessen Auflösung das Eisenoxyd abgeschieden wird. Die andere Hälfte kommt in einer Flasche mit überschüssiger kohlensaurer [Kalkerde in Berührung. Der kohlensaure Kalk sättigt zunächst die freie Salzsäure; nachdem diess aber geschehen ist, schlägt er alles, in dem Säureextrakt aufgelöste Eisenoxyd nieder, während das Eisenoxydul durch ihn nicht gefällt wird. Da Eisenoxydulsalze in Berührung mit kohlensaurer Kalkerde sehr begierig den Sauerstoff der umgebenden Luft sich aneignen, so muss das Gemisch rasch filtrirt (durch ein grobes und den ganzen Inhalt der Flasche auf einmal in sich aufnehmendes Filter), und hierbei, so wie bei der Auswaschung mit kochendem Wasser, die Luft möglichst abgehalten werden. In dem Filtrate ist alles Eisenoxydul enthalten, während das Eisenoxyd mit dem überschüssigen kohlensauren Kalke auf dem Filter bleibt. Durch Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure, und Kochen des Gemisches, bis die Einwirkung der Säuren auf das Eisenoxydul sichtlich vollendet ist, verwandelt man das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz (das Eisenchlorür in Eisenchlorid), und fällt aus diesem das Eisenoxyd durch Ammoniak. 100 Theile Eisenoxyd entsprechen 90 Theilen Eisenoxydul. Aus der Zusammenstellung des hiernach berechneten Eisenoxyduls mit der Gesammtmenge des in der ersten Portion des Säureextrakts gefundenen Eisens ergibt sich das Verhältniss

des in der Erde enthaltenen Eisenoxyduls zum Eisenoxyde. Gesetzt also, es seien 100 Grm. Erde angewandt, und aus der ersten Hälfte des Salzsäureextractes 0,705, aus der andern Hälfte 0,112 Gramm Eisenoxyd dargestellt, so bedeuten diese letzteren 0,1008 Gramm Eisenoxydul. Es kommen also auf 0,593 Theile Eisenoxyd 0,1008 Eisenoxydul. Beide Zahlen verdoppelt geben zugleich den Procentgehalt der Erde an jeder der beiden Oxydationsstufen des Eisens.

Das Glühen der Erde, welche zur Bereitung des Salzsäureextractes dienen soll, geschieht hauptsächlich in der Absicht, die sämtlichen organischen Reste zu zerstören, damit von diesen nicht ein gewisser Antheil sich in der Säure auflöse, und in die quantitative Bestimmung der unorganischen Bestandtheile des Extractes störend eingreife. Zugleich erreichen wir dadurch noch den andern Vortheil: dass alles Eisen in Eisenoxyd übergeht, in welcher Form allein es sich aus der Auflösung vollständig fallen lässt. Wir brauchen also alsdann zu diesem Zwecke nicht erst noch besonders Salpetersäure in den Säureextract zu bringen, welche später, an Ammoniak gebunden, gemeinschaftlich mit dem Salmiak durch Hitze wieder zu entfernen misslich sein würde, sofern das salpetersaure Ammoniak, bei seiner Zersetzung in Wasser und Stickstoffoxydul, ein starkes Aufschäumen und Spritzen veranlasst. Es ist daher beim Glühen der Erde sorgfältig darauf zu achten, dass die Luft auf alle Theile derselben gehörig einwirke, soweit es zur Verbrennung der Kohle und Oxydation des Eisenoxyduls erforderlich ist. — Es lässt sich gegen das Glühen der Einwand erheben, dass dadurch Eisenoxyd, Thonerde und deren Verbindungen mit Kieselerde in einen Zustand versetzt werden, in welchem sie der auflösenden und resp. zersetzenden Einwirkung der Säuren, wenigstens zum Theil entzogen werden. Dies ist auch vollkommen begründet; und wir können jenem Einwande nur annähernd begegnen, indem wir möglichst concentrirte Salzsäure anwenden, und die geglühte Erde mit derselben einige Zeit kochen. Aber auch in der ungeglühten Erde würde es nicht möglich sein, das im nicht hydratischen Zustande vorhandene Eisenoxyd vollständig aufzulösen oder den Thon und andere Silicate so zu zersetzen, dass die basischen Bestandtheile dieser Verbindungen in die Auflösung übergehen. Darum,

-- wir mögen den einen oder den andern Weg einschlagen, -- allen Anforderungen in Bezug auf die näheren unorganischen Bestandtheile einer Erde können wir durch einen blossen Säureextrakt nicht genügen. Sehr viel erreichen wir schon durch *zweifach-schwefelsaures Kali*, womit etwa 10 Grm. Erde geschmolzen werden. Namentlich der *Thon* wird dadurch vollständig zersetzt, während gewisse schwerer zersetzbare Thonerdeverbindungen, z. B. Feldspath und Glimmer, unzersetzt bleiben. Es ist dies der einzige sichere Weg, welcher die *quantitative Bestimmung des Thons* in allen thonigen Erdgemischen ermöglicht. Es wird zu diesem Zwecke die Erde zuerst mit verdünnter Salzsäure extrahirt, um kohlelsauren Kalk, kohlelsaure Magnesia, Eisenoxyd- Thonerdehydrat zu entfernen. Der ungelöst bleibende Theil der Erde wird darauf mit einem flüssigen Gemisch von zweifach-schwefelsaurem Kali und concentrirter englischer Schwefelsäure übergossen, und das Ganze in einer Platinschale erhitzt, um zunächst durch die Schwefelsäure alle organische Substanz zu zerstören. Dieselbe darf nämlich nicht durch Glühhitze entfernt werden, weil der Thon, nachdem er geglüht war, der Zersetzung durch das zweifach-schwefelsaure Kali einen weit grösseren Widerstand leistet. Nach der Zerstörung der organischen Substanz wird das Erhitzen sogleich weiter fortgesetzt, bis die überschüssige Schwefelsäure abgedampft ist, und das zweifach-schwefelsaure Kali schmilzt. In dem geschmolzenen Zustande und bei der bis zur Glühhitze gesteigerten Temperatur zersetzt es den Thon vollständig, scheidet die Kiesel-erde aus demselben, und löst die Thonerde auf; gleichzeitig mit der Thonerde aber auch alles vorhandene Eisenoxyd. Nach dem Erkalten kocht man das erstarrte Gemisch mit Wasser auf, und scheidet aus der Auflösung auf die bekannte Weise das Eisenoxyd und die Thonerde ab. Aus der gefundenen Thonerde berechnet sich die Menge des Thons nach der Annahme, dass dessen Thonerdegehalt 40 p. C. betrage.

Auf einen Bestandtheil in der unorganischen Substanz der Erden haben wir bis jetzt noch nicht Rücksicht genommen: es ist dies das *Chlor*, von dessen Auffindung in dem salzsauren Extrakte natürlich nicht die Rede sein kann. Es fällt entweder der Untersuchung des Wasserextraktes anheim, von welcher man voraussetzen kann, dass er in der Regel alle in der Erde

enthaltenen Chlorverbindungen in sich schliesse; oder man kann um der Controle willen eine besondere Ermittlung des Chlors veranstalten, indem man ohngefähr 50 bis 100 Grm. Erde in einem bedeckten Gefässe der schwächsten Rothglühhitze aussetzt, um die organische Substanz zu verkohlen, ohne dass die Chlorverbindungen sich verflüchtigen können. Die Erde wird alsdann mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, das Gemisch filtrirt, und aus der filtrirten Flüssigkeit das Chlor durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Für 100 Theile Chlorsilber, welche man bekommt, sind 24,67 Chlor zu berechnen.

Den gegenwärtigen Düngungs- oder überhaupt Kraftzustand eines Bodens erfährt man durch keines derjenigen Resultate, welche uns die bisher abgehandelten Theile der ganzen Bodenuntersuchung gewähren. Es ist uns der in dieser Beziehung ganz besonders wichtige *Wassereextrakt der Erden* noch übrig. Das Bedürfniss wiederholter Düngung bei den meisten Bodenarten, im Gegensatz zu dem scheinbar unerschöpflichen und durch die Analyse nachgewiesenen Vorrathe an denjenigen Stoffen in einem Boden, welche als die wirksamsten Bestandtheile des Düngers anzusehen sind, weist uns darauf hin, dass es nicht bloß auf die Gegenwart jener Bestandtheile überhaupt, sondern wesentlich zugleich auf die Zustände ankommt, in welchen sie sich befinden. Die Pflanze verlangt alle ihre Nahrungstoffe in aufgelöstem oder gasförmigem Zustande. Sie kann daher nur von denjenigen Bodenbestandtheilen zu ihrer Ernährung Gebrauch machen, welche während eines Sommers diesen löslichen oder gasförmigen Zustand annehmen. Das nur von einer Auflöslichkeit in Wasser die Rede sei, versteht sich von selbst; indessen ist dabei nicht zu übersehen, dass manche feste Stoffe im Wasser dadurch löslich werden, dass jenes gewisse andere Substanzen bereits gelöst enthält. Es gilt dies z. B. von der Auflöslichkeit des kohlen- und phosphorsauren Kalkes in kohlen-säurehaltigem Wasser; ferner von dem Antheile, welchen humose Stoffe und andere organische Körper an der Löslichkeit vieler an und für sich unlöslicher organischer Verbindungen haben. Der Dünger enthält nun theils den Bedarf an löslichen Stoffen, welcher für eine oder mehrere Ernten ausreichen soll, theils lieferte er solche im Verlauf seiner Zersetzung, und zwar wiederum sowohl aus sich selbst, als aus den

Bodenbestandtheilen, welche durch ihn aufgeschlossen d. h. in löslichen Zustand versetzt werden. Diese Zersetzung des Düngers und der übrigen Bodenbestandtheile ist zugleich das Resultat der aus der mechanischen Bearbeitung des Bodens hervorgehenden oder regulirten physikalischen Bedingungen. Es erscheint somit vollkommen begründet, wenn wir die Menge und Beschaffenheit der auflösbaren Bestandtheile eines Bodens bis zu einem gewissen Grade als Massstab seines Düngungs- und Culturzustandes ansehen. Wollen wir also nicht sowohl den letzteren, als vielmehr den Werth des Bodens im Allgemeinen beurtheilen, so dient uns hierzu der Wasserextrakt desselben nur bedingungsweise. Untersucht man einen Boden vom ersten Jahre an, wo er frisch gedüngt war, jedes Jahr von neuem, so findet man, dass die Quantität seiner auflösbaren Bestandtheile sich in demselben Verhältniss vermindert, als seine Ertragsfähigkeit abnimmt; bis zuletzt ein gewisser Gleichgewichtszustand eingetreten ist, in welchem eine weitere Erschöpfung durch Ernten nach einem ganz anderen Verhältnisse Statt findet, wie früher; entsprechend etwa der nicht stetig verminderten Ertragsfähigkeit. In diesem Zustande müsste man jeden Boden untersuchen, wenn der Wasserextrakt zu einer vergleichenden Werthschätzung verschiedener Bodenarten sollte dienen können. Je nach dem, was wir „Reichthum des Bodens“ nennen, wird sich die Ertragsfähigkeit nach einer Reihe von Ernten verschieden herausstellen, von der vollständigsten Sterilität an bis zu derjenigen Fruchtbarkeit hinauf, welche im Laufe der Jahre keine merkbare Verminderung erleidet. Die vollgültige Grundlage zur Würdigung der Resultate, welche uns die Untersuchung des Wasserextraktes der Erden gewährt, kann erst aus einer grossen Reihe vergleichender Untersuchungen der Art gewonnen werden. Bei den meisten bisher bekannt gewordenen Bodenuntersuchungen war aber dieser so wichtige Theil derselben viel zu sehr vernachlässigt, als dass wir auf das vorliegende Material von Thatsachen fussen könnten. Zum grossen Theil sind auch die Analysen, welche in der agronomischen Literatur vorliegen, als gänzlich unbrauchbar zu betrachten, und zwar hauptsächlich was den Wasserextrakt betrifft. Schon aus der verhältnissmässig viel zu grossen Menge löslicher Bodenbestandtheile, welche angeblich gefunden wurden, kann man

schliessen, dass das Untersuchungsverfahren ein unzuweckmässiges war. Die Ursache dieser unrichtigen Resultate glaube ich in dem Umstande suchen zu müssen, dass bei der Extraktion der Erden viele nicht wirklich aufgelöste, sondern nur fein vertheilte, Bodenbestandtheile in den Extrakt mit übergingen. Es gehört die Anwendung von ganz besonderen Hilfsmitteln dazu, um dies zu vermeiden. Bei der Anwendung der im Folgenden beschriebenen Auslaugungsmethode ist es mir stets gelungen, nicht bloss einen vollkommen klaren Extrakt zu bekommen, sondern auch die Extraktion der zu untersuchenden Erdprobe rasch zu vollenden. Zunächst darf die Erde nicht mit Wasser digerirt und das Gemenge filtrirt werden: denn die aufgeschlämmten feinen Gemengtheile derselben würden die Poren selbst des lockersten Filters bald verstopfen, und ein Theil derselben würde sich selbst durch das feinste Filterpapier hindurchzwingen. Es bleibt sich dies gleich, mag man bloss kaltes Wasser anwenden, oder die Erde mit dem Wasser kochen. Man würde sich also darauf beschränken müssen, die Erde trocken auf ein vorher benetztes Filter zu schütten, und mit Wasser so oft zu übergiessen, als die ablaufende Flüssigkeit noch feste Stoffe aufgelöst enthält. Aber auch hierbei ist die Anwendung gewisser besonderer Vorsichtsmassregeln unerlässlich. Ist nämlich die Erde nicht gehörig trocken, oder war sie vor dem Aufschütten fein zerrieben, so schlämmt sie sich in dem aufgegosenen Wasser sogleich auseinander, und es treten dadurch dieselben Uebelstände ein, als wenn man sie gleich von vorn herein mit Wasser angerührt und das Gemisch auf das Filter gegossen hätte. Anstatt ein gewöhnliches Filter zu nehmen, ziehe ich es vor, ähnlich wie es bereits zur Bestimmung der wasserhaltenden Kraft empfohlen wurde, nur die Spitze des Trichters durch ein ganz kleines,  $\frac{1}{2}$  — 1 Zoll breites Filter von grobem Löschpapier zu verschliessen. Nachdem dieses Filter mit destillirtem Wasser benetzt und seitlich an die Wandungen des Trichters gut angedrückt ist, wird die vollkommen lufttrockene und nicht pulverisirte oder auch nur zerdrückte Erde (am besten ist es, wenn der grösste Theil derselben aus erbsen- bis wallnussgrossen Klösen besteht) aufgeschüttet, und nun mit destillirtem Wasser übergossen, so dass dieses den ganzen Inhalt des Trichters überdeckt. Zu dem letzteren Zweck

muss die Capacität des Trichters grösser sein, als das Volumen der aufgeschütteten Erdportion. Die Quantität an Erde, welche zur Bereitung des Wasserextraktes dienen soll, darf nicht zu gering sein, wenn man nicht bloss die Menge des Wasserextraktes bestimmen, sondern denselben auf alle seine Bestandtheile genau untersuchen will. Gesetzt es wäre 0,1 p. C. in Wasser löslicher Stoffe vorhanden, so würde deren Quantität, und dabei sogleich das relative Verhältniss des verbrennlichen Theils zum unverbrennlichen Rückstande des Extraktes, mit hinreichender Zuverlässigkeit festgestellt werden können, wenn 100 Grm. Erde der Extraktion unterworfen würden: denn der abgedampfte und getrocknete Rückstand des Wasserextraktes würde unter obiger Voraussetzung 0,1 Grm. betragen. Wäre 44 p. C. dieses Rückstandes verbrennliche Substanz, so würden nach dem Einäschern desselben noch 0,056 Grm. unorganischer Bestandtheile zurückbleiben. Zu einer weiteren quantitativen Untersuchung wäre dies zu wenig; es müsste wenigstens die zehnfache Menge sein. Wir brauchen daher, um nicht bloss die Gesamtquantität der löslichen Stoffe in einer Erde, sondern zugleich die näheren und entfernteren Bestandtheile darin zu finden, wenigstens 1000 Grm. Erde, welche der Extraktion zu unterwerfen wären. Eine grosse Erleichterung beim Ausziehen dieses Erdquantums mit Wasser gewährt es nun, wenn man nicht die ganze Quantität auf einmal der Extraktion unterwirft, sondern dieselbe auf 5 verschiedene Trichter vertheilt, deren jeder daher 200 Grm. Erde enthalten würde. Die so gewonnenen 5 Extraktportionen werden zusammengewaschen und in einer geräumigen Porcellan-, oder wenn man eine solche zur Disposition hat, Platinschale abgedampft. Dieses Abdampfen ist eine langwierige und beschwerliche Arbeit, da zur vollständigen Erschöpfung der Erde an löslichen Stoffen grosse Quantitäten Wasser gehören. Zu 1000 Gramm Erde habe ich selten mit weniger als 6 Pfd. ( $2\frac{1}{2}$  Quart) Wasser ausgereicht. Häufig sogar gebrauchte ich noch weit mehr. Das Abdampfen kann über directem Feuer, d. h. über einer untergesetzten Spiritusflamme geschehen, sofern man die Flüssigkeit nicht bis zum starken Aufwallen kommen, sondern nur eben kochen lässt, so dass kein Verlust durch Verspritzen stattfinden kann. Die Verflüchtigung von Ammoniak aus dem

Extrakte beim Verdampfen ist unvermeidlich. Handelt es sich daher nur um die Bestimmung des *Stickstoffs* im Wasserextrakte, so muss dazu eine besondere Portion desselben bereitet, und diese vor dem Verdampfen mit etwas Salzsäure vermischt werden, durch welche das Ammoniak vor der Verflüchtigung geschützt ist. 1000 Gramm Erde möchten aber hierzu nicht ausreichen, sondern wenigstens die doppelte Menge nöthig sein, um eine Quantität von Extrakt zu bekommen, in welcher der Stickstoff sich noch genau ermitteln liesse. Das letztere geschieht durch die bekannte Methode mit Natron-Kalk. — Nachdem die Flüssigkeit in der Porcellanschale bis zu einem geringen Rückstande verdampft ist, giesst man dieselbe in eine kleinere tarirte Platinschale, um in dieser das Abdampfen zu vollenden. Die Porcellanschale wird sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgespült, und von der Wandung derselben, an welche sich kohlenaurer Kalk, unlöslich gewordene humose und andere Bestandtheile des Extraktes mehr oder weniger fest angesetzt haben, mittelst eines Platinspatels alle jene Rückstände heruntergeschabt, um noch in die kleine Platinschale nachgespült zu werden, in dem Masse, wie in der letzteren durch Verdampfung ihres Inhaltes Raum dafür wird. Zuletzt, nachdem der Extrakt beinahe trocken geworden ist, bringt man die Platinschale in den Trockenapparat, um die Austrocknung bei einer Temperatur von 110° C. zu vollenden. Die Schale wird hierauf gewogen; aus dem Gewichte ergiebt sich durch Abzug der Tara die Gesamtmenge der trocknen Substanz des Wasserextraktes. Dieses besteht aus feuerbeständigen Bestandtheilen und solchen, die es nicht sind, die also in der Hitze zerstört und verflüchtigt werden, oder bei Zutritt der Luft verbrennen. Die brennbaren Bestandtheile in der trocknen Substanz des Wasserextraktes gehören grösstentheils zu den humusartigen Verbindungen. Sie sind bräunlich gefärbt und geben sich durch diese Farbe schon in den ersten Portionen Wasser zu erkennen, welches aus dem Trichter von der Erde abläuft. Dasselbe pflegt weingelb gefärbt zu sein. Unter den vielerlei Ackererden, welche ich bis jetzt untersucht habe, war keine, welche einen farblosen Extrakt lieferte. Lässt man einen solchen weingelb oder gelblich-braun gefärbten, sonst aber vollkommen klaren Wasserauszug an der Luft stehen, so wird er sehr bald trübe, indem die aufgelösten



humosen Stoffe Sauerstoff absorbiren, und sich dadurch in unlösliche Verbindungen umwandeln. Beim Abdampfen findet eine solche Ausscheidung unlöslicher bräunlich gefärbter Flocken aus demselben Grunde und zugleich darum statt, weil jene in der Auflösung ursprünglich enthaltenen Stoffe nur einen beschränkten Grad von Löslichkeit haben, und sich daher niederschlagen müssen, sobald das zu ihrer Lösung erforderliche Wasser nicht mehr vorhanden ist; oder auch vielleicht wegen der Verflüchtigung des Ammoniaks, durch dessen Hülfe ein Theil jener Stoffe gelöst war. Neben der Ausscheidung der erwähnten Flocken bemerkt man während des Abdampfens eine Zunahme der dunklen Färbung des Extractes, hauptsächlich als eine Folge der grösseren Concentration seiner färbenden Bestandtheile. Gleichzeitig schlagen sich auch nach und nach gewisse unorganische Stoffe nieder, welche in überschüssigem Wasser gelöst waren, mit der Verdunstung dieses Ueberschusses aber unlöslich werden. Dahin gehört besonders kohlensaurer Kalk, welcher in reinem und kohlensäurefreiem Wasser durchaus nicht unlöslich ist, wie man gewöhnlich annimmt. Es führt uns diess auf eine bis jetzt noch nicht erörterte Frage: ob nämlich die Extraktion der Erde besser mit kochendem oder mit kaltem destillirtem Wasser geschehe? und wenn man dem letztern den Vorzug giebt: ob es kohlensäurehaltig oder frei von allen aufgelösten Gasarten sein müsse? Kochendes Wasser hat offenbar den Vorzug, dass es rascher und vollständiger die zu extrahirende Erde an ihren auflöslichen Bestandtheilen erschöpft. Der Einwand: dass in der Natur nur Wasser von der Lufttemperatur auflösend wirke, und der mit heissem Wasser bereitete Extrakt daher nicht den betreffenden Vorgang im Boden in seiner Beziehung zu den lebenden Pflanzen ausdrücke, ist nicht so begründet, als man im ersten Augenblicke glauben sollte. Bei vergleichenden Untersuchungen, die ich deshalb anstellte, fand ich nur in der Quantität der verbrennlichen (humosen) Bestandtheile des Extractes einen Unterschied. Von diesen wurde nämlich durch heisses Wasser eine relativ grössere Menge, als durch kaltes Wasser aufgelöst, während die unorganischen Bestandtheile in beiderlei Extracten dieselben waren. Ich halte es daher für angemessen, 100 Gramm Erde mit kaltem Wasser zu extrahiren, um die Quantität der trocknen Substanz des Wasserextractes und darin

die relative Menge der verbrennlichen oder überhaupt durch Hitze zerstörbaren Bestandtheile zu den feuerbeständigen Bestandtheilen zu erfahren. Die zur näheren Untersuchung des Extraktes dienenden 1000 Gramm Erde würden dagegen mit heissem Wasser zu extrahiren, und die Differenz der hierbei gefundenen verbrennlichen Bestandtheile gegen die des andern Versuchs in Rechnung zu bringen sein. Der Kohlensäuregehalt des Wassers, welches im Boden wirksam ist, in Verbindung mit den übrigen Bedingungen, unter denen es hier wirkt, müssen nothwendig mehr oder weniger abweichende Resultate hervorbringen. Es würde jedoch ganz unausführbar sein, bei der Untersuchung einer Erde alle diese Bedingungen zu vereinigen. Was insbesondere den Kohlensäuregehalt des Wassers betrifft, so macht sich gegen die Anwendung solchen Wassers bei der Extraktion der zu untersuchenden Erde hauptsächlich der Umstand geltend, dass kalkhaltige Erden auf diesem Wege gar nicht zu erschöpfen wären, und in den Extrakt eine Quantität von kohlensaurem Kalke überginge, gegen welche die übrigen feuerbeständigen Bestandtheile des Extraktes verschwinden. Dagegen kann ich nur wiederholen, dass bei kalkarmen Bodenarten, welche, mit Salzsäure übergossen, keine Gegenwart von kohlensauren Salzen verrathen, kohlensäurehaltiges Wasser das einzige Mittel ist, zu entdecken, ob sie überhaupt kohlensauren Kalk enthalte, oder ob der in ihrem salzsauren Extrakt gefundene Kalk an eine andere Säure gebunden war. — Nachdem der trockene Rückstand des, zuletzt in der kleinen Platinschale abgedampften, Wasserextraktes gewogen ist, erhitzt man ihn vorsichtig über der Flamme einer einfachen Spirituslampe. Die in ihm enthaltenen organischen Stoffe erleiden durch diese Erhitzung die Zersetzung der trockenen Destillation und stossen Dämpfe aus, welche je nach der Beschaffenheit der zersetzten Substanz in ihrem Geruche und sonstigen Verhalten mehr oder weniger abweichend sind. Während ihrer Verkohlung machen sich die etwa vorhandenen salpetersauren Salze durch eine schwache Verpuffung bemerklich, welche an das Verbrennen von salpetersirtem Schwamm oder Papier erinnert. Die genauere Bestimmung der Salpetersäure würde nach den Hilfsmitteln, welche die analytische Chemie darbietet, kaum ausführbar sein, und, sofern ihre Salze zu den wandelbarsten Bodenbestand-

theilen gehören, die Grenzen einer Bodenuntersuchung überschreiten. Es genügt daher, bei dem Erhitzen des Wasserextraktes auf das Phänomen der Verpuffung sorgfältig zu achten, und, wenn es wahrgenommen wird, in der Zusammenstellung der Resultate der ganzen Untersuchung die mehr oder minder deutlich hervorgetretene Anwesenheit von salpetersauren Salzen zu notiren. Nach dem Verkohlen der verbrennlichen Substanz des Wasserextraktes setzt man das Erhitzen des Rückstandes unter Luftzutritt noch fort, um die Kohle möglichst vollständig zu verbrennen. Es darf hierbei durchaus nur die schwächste Rothglühhitze in Anwendung kommen, damit von dem vorhandenen Chlorkalium und Chlornatrium sich nichts verflüchtige, oder der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure verliere. Meistens hält es sehr schwer, den Inhalt der Platinschale vollkommen weiss zu brennen; denn die schon bei mässiger Hitze schmelzbaren Salze schliessen einen Theil der Kohle ein, und hindern auf diese Weise seine Zerstörung durch den atmosphärischen Sauerstoff. Das Gewicht derselben ist jedoch so gering, dass wir sie für gewöhnlich ganz vernachlässigen dürfen. Auch liesse sich die Kohle durch einen besondern Versuch quantitativ bestimmen, indem man den mit Salzsäure behandelten Theil des Rückstandes (über welchen sogleich das Nähere folgen wird) durch ein bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt; dieses nach dem Auswaschen wieder trocknet, abwägt, und nach dem Einäschern das Gewicht der rückständigen Kieselerde in Abrechnung bringt. — Der Gewichtsverlust, welchen die trockne Substanz des Wasserextraktes durch das Glühen erlitt, entspricht zum bei weiten grössten Theile den humosen Stoffen, welche in dem Extrakte aufgelöst waren. Selten findet man die relative Menge der *feuerbeständigen, also unorganischen Bestandtheile* grösser als 56 p. C. des trocknen Extraktes, oder umgekehrt das Gewicht der *humosen Bestandtheile* geringer als 44 p. C. Wurde die Extraktion der Erde mit kochendem Wasser bewirkt, so erhöht sich die relative Menge der organischen Substanz in dem abgedampften Extrakte zuweilen über 65 p. C. — Nachdem das Gewicht des feuerbeständigen Rückstandes bestimmt ist, nimmt man mit Hülfe eines Spatels einen Theil, etwa  $\frac{1}{3}$ , davon ab. Die Menge dieser abgenommenen Portion ergibt sich aus dem Verluste, indem

man die Platinschale nochmals erhitzt und abwägt. Sie dient zur Bestimmung der *Schwefelsäure* und des *Chlors*. Zu dem Zwecke behandelt man sie mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt das Gemisch und fällt aus dem Filtrate zuerst durch salpetersaure Baryterde die Schwefelsäure, und aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd. Die hiernach gefundene Schwefelsäure und das Chlor müssen für den ganzen feuerbeständigen Rückstand des Extrakts berechnet werden. Gesetzt also, wir hätten z. B. genau  $\frac{1}{3}$  desselben zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors abgenommen, so müssen wir die für die letzteren gefundenen Gewichte mit 3 multipliciren. — Der übrige, in der Platinschale noch rückständige Theil wird mit Salzsäure übergossen, und hierbei, eben so wie bei der mit Salpetersäure behandelten Portion, dem durch das Entweichen von Kohlensäure bedingten Spritzverluste vorgebeugt. Mit der Kohlensäure entweicht zuweilen etwas Schwefelwasserstoffgas, herrührend von der durch Glühen mit Kohle bewirkten Reduction eines Theils der vorhandenen schwefelsauren Salze. In diesem Falle würde die Bestimmung der Schwefelsäure nicht genau ausfallen, wenn man die derselben gewidmete Portion nicht zuvor mit etwas Salpeter geschmolzen hätte. Zur Bestimmung des Chlors müsste alsdann noch eine besondere Portion verwendet werden. — Das salzsäurehaltige Gemisch in der Platinschale wird im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, und der trockne Rückstand noch bis zum beginnenden Glühen erhitzt, um die Kieselerde vollständig unlöslich zu machen. Derselbe wird darauf mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen, welches alle Bestandtheile mit Ausnahme der Kieselerde auflöst. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit giebt, mit Ammoniak übersättigt, einen voluminösen Niederschlag, welcher hauptsächlich aus phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Magnesia nebst etwaigem phosphorsaurem Eisenoxyd besteht. Thonerde habe ich nie darin gefunden und bezweifle, dass sie in cultivirter Erde irgend je vorkommen möchte. Dagegen findet sich zuweilen Manganoxydul, welches sich durch Mitwirkung des freien Ammoniaks an der Luft alsbald höher oxydirt, und dann seine Gegenwart durch bräunliche Färbung des ursprünglich weissen Niederschlags zu erkennen giebt. Dieses Metall eben so wie Eisen im

Wasserextrakte deutet auf saure Beschaffenheit der Erde. Wenigstens habe ich bis jetzt nur unter diesen Umständen lösliche Verbindungen jener beiden Metalle in Ackererden angetroffen; und auch dann nur in sehr geringer Menge. Bei Moderarten ist die Gegenwart einer bemerkenswerthen Menge löslicher Eisensalze, namentlich des Eisenvitriols, etwas nicht Ungewöhnliches. Der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag, von welchem wir also annehmen wollen, dass er Phosphorsäure, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd enthalte, wird auf's Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen. Von neuem in Salzsäure gelöst, wird er darauf zuerst mit Ammoniak, und dann mit Essigsäure übersättigt. Es bleibt hierbei nur das Eisenoxyd an Phosphorsäure gebunden (52,84 Eisenoxyd auf 47,16 Phosphorsäure) ungelöst. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird der Kalk durch Oxalsäure gefällt; aus der durch schwaches Glühen des oxalsauren Kalkes erhaltenen kohlsauren Kalkerde der phosphorsaure Kalk des ursprünglichen Niederschlags berechnet (wobei das Gewicht des gefundenen kohlsauren Kalkes als dem Gewichte des phosphorsauren Kalkes fast genau entsprechend angenommen werden kann, da der phosphorsaure Kalk 54 p. C. Kalkerde enthält, der kohlsaure Kalk 56 p. C.). Die Summe des phosphorsauren Eisenoxyds und des phosphorsauren Kalkes von der Gesamtmenge der phosphorsauren Erden abgezogen, giebt die phosphorsaure Magnesia, welche 36,7 Magnesia auf 63,3 Phosphorsäure enthält. Die von den phosphorsauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Phosphorsäure mehr, wenn die ganze Quantität der in dem Wasserextrakte vorhandenen alkalischen Erden (Kalkerde und Magnesia) grösser war, als um mit der zugleich gegenwärtigen Phosphorsäure ein dreibasisches Salz zu bilden. Da diess, selbst bei den kalkärmsten Bodenarten, immer der Fall ist, so finden wir in dem Filtrate noch Kalkerde und Magnesia, wenigstens die erstere, neben Kali und Natron. Die quantitative Bestimmung dieser vier Stoffe geschieht genau so, wie für die Untersuchung des Säureextraktes vorgeschrieben wurde. — Zu einer vollständigen Analyse des Wasserextraktes einer Erde gehört endlich noch die Ermittlung der an Basen (Kalkerde, Magnesia, Kali, Natron) gebundenen *Kohlensäure*. Aus einer Vergleichung der in dem geglühten Extrakte enthaltenen Kohlensäure mit derjenigen des ungeglühten Rückstandes würde sich

ergeben, ob ein Theil und wie viel von jenen Basen mit einer organischen (humusartigen) Säure verbunden war. Es schliesst diess eine Frage von der grössten Wichtigkeit ein. Ihre Beantwortung würde einen sehr wesentlichen Beitrag zur wissenschaftlichen Grundlage der Lehre vom „Humus“ liefern. Es ist zwar bis jetzt viel von humussaurer Kalkerde etc. gefabelt worden, aber kein einziger zuverlässiger Versuch hat die Gegenwart solcher Verbindungen im Humusextrakte nachgewiesen. Die genaue Bestimmung der an Basen gebundenen Kohlensäure hat, wo ein so geringes Material, wie in der trocknen Substanz eines Ackererdeextraktes zu Gebote steht, einige Schwierigkeiten. Ich empfehle dazu folgendes Verfahren: Ein abgewogenes Quantum (wenigstens 0,5 Grm.) der zu untersuchenden Substanz wird in einen kleinen, etwa 2 Unzen Wasser fassenden Glaskolben mit kurzem Halse geschüttet. Zugleich stellt man in den Kolben ein ohngefähr 2" langes und  $\frac{1}{2}$ " weites, unten zugeschmolzenes Glasrohr, welches zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt ist. Der Kolben wird darauf mit einem luftdicht schliessenden Korke verschlossen, welcher von einem Glasrohre durchbohrt ist. Dieses Glasrohr biegt sich kurz über dem Korke unter einem rechten Winkel um, und krümmt sich wieder zurück, so dass ein an das Ende desselben luftdicht angepasstes 5" langes Chlorcalciumrohr in horizontale Lage oberhalb des Kolbens zu liegen kommt, und die Verlängerung des Kolbenhalses die Mitte des Chlorcalciumrohrs treffen würde. Das Ende des Chlorcalciumrohrs mündet wiederum in ein kurzes durch einen Kork luftdicht eingepasstes Glasrohr von geringem Kaliber. Durch einen feinen Platindraht, welcher um das Chlorcalciumrohr geschlungen ist, und in einer Oese endigt, lässt sich der ganze Apparat an einer Wage anhängen. Auf diese Weise wird sein Gewicht bis zur Genauigkeit von wenigstens 1 Milligramm bestimmt. Man nimmt dann den Apparat von der Wage herunter, und biegt ihn so weit um, dass der Inhalt des Glasrohrs im Kolben ausfliesst, und die Salzsäure also mit der Substanz, deren Kohlensäure bestimmt werden soll, in Berührung kommt. Die ausgetriebene Kohlensäure kann nebst der durch sie verdrängten Luft nirgends hin als durch das Chlorcalciumrohr entweichen, in welchem sie die ihr beigemengten Wasserdämpfe verliert. Der Rest von Kohlensäuregas, welches

in dem Kolben zurückgeblieben war, wird durch eine kleine Handluftpumpe, welche mit dem an das Chlorcalciumrohr befestigten Glasröhrchen in Verbindung gesetzt ist, und welche den Luftinhalt des ganzen Apparates evacuirt, entfernt. Die atmosphärische Luft, welche man nachher in den Kolben wieder eintreten lässt, muss trocken sein, damit ihr Feuchtigkeitsgehalt das Gewicht des Chlorcalciumrohres nicht erhöhe. Nach beendigtem Versuche ergibt die Gewichtsverminderung des ganzen Apparates die, durch die Salzsäure aus den kohlen-sauren Salzen des geglühten oder nicht geglühten Wasserextraktes ausgetriebene Kohlensäure.

Dem oben beschriebenen Verfahren, welches zur Bereitung des Wasserextraktes dienen soll, lässt sich ausser der grossen Arbeit, welche es verursacht, noch ein anderer Vorwurf machen: dass nämlich der so bereitete Extrakt zu Anfang d. h. in den ersten vom Filter ablaufenden Portionen, anders zusammengesetzt sei, als zuletzt, nachdem die leichter löslichen Bestandtheile der Erde bereits ausgezogen sind; und dass das Gemisch des ganzen Wasseraus-zuges nicht diejenige relative Zusammensetzung in den einzelnen darin aufgelösten festen Bestandtheilen habe, wie dasjenige, welches von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen wird. Das Verhältniss, wonach die den Gewächsen zur Absorption dargebotenen löslichen Bodenbestandtheile gemengt sind, ist zusammengesetzt aus der Quantität dieser einzelnen Stoffe und aus ihrer Löslichkeit. Um jenes Verhältniss annähernd zu erfahren, würde es noch eines besonderen Versuches bedürfen, für welchen wir die jährlich fallende Regenmenge, verglichen mit dem von dem atmosphärischen Wasser getränkten Erdgewichte, zum Grunde zu legen hätten. Indessen auch hiergegen lässt sich mit Recht bemerken: dass der Grad der Durchnässung des Bodens das ganze Jahr hindurch fortwährend wechselt; die Gewächse daher stets verschieden zusammengesetzte wässrige Extrakte im Boden vorfinden. Auch lässt sich schwer ermessen, wie viel von dem aus der Atmosphäre niedergefallenen Wasser in die Pflanze übergeht, und wie viel wieder verdunstet, oder nach unten abzieht. — Sofern es sich bloss um eine Vereinfachung in der Bereitung des Wasserextraktes handelt; welcher zugleich den übrigen geforderten Bedingungen bis zu einem gewissen Grade nahe kommen soll,

so würden wir eine Quantität von wenigstens 2 Kilogrammen ( $4\frac{1}{2}$  Pfd.) Erde mit ihrem doppelten Gewichte Wasser zu vermischen, das Gemisch in einer Flasche mehrere Tage lang öfter umzuschütteln, und dann so lange ruhig stehen zu lassen haben bis die aufgeschlämmten thonigen und sonstigen fein suspendirbaren Theile sich niedergesenkt haben; die obenstehende Flüssigkeit demnach vollkommen geklärt ist. Es wird darauf von derselben so viel abgessen, dass der Bodensatz nicht aufgerührt, die abgeflossene Portion also nicht wieder getrübt wird. Alle durch aufgeschlämmten Thon oder andere fein vertheilte unorganische Stoffe getrühte wässrige Flüssigkeiten klären sich, d. h. lassen den Thon flockig zusammengehäuft niederfallen, wenn das Wasser Salze aufgelöst enthält. Diese Salze zeigen sich noch bei 6000 facher Verdünnung wirksam. Wenn wir daher in einer Erde auch nur  $\frac{1}{20}$  p. C. lösliche Salze haben, so wird in einem Gemisch von 1 Gemengtheil dieser Erde mit 2 Gewichtstheilen Wasser das letztere, nachdem es die auflöselichen Bestandtheile aus der Erde aufgenommen hat, diejenige Beschaffenheit besitzen, wodurch die Klärung alsbald erfolgt. Der klar abgessene Theil der Flüssigkeit beträgt weit weniger, wie der durch Filtration gewonnene Extrakt, und der abgedampfte Rückstand ist dennoch zur Analyse genügend. Die Hälfte des mit 2 Kilogramm Erde geschüttelten Wassers beträgt  $1\frac{1}{2}$  Quart und es befindet sich darin die trockene Substanz des Wasserextraktes von 1 Kilogramm Erde, also ungefähr 1 Grm., gelöst.

Für den rein agronomischen Standpunkt genügt es vollkommen, wenn die Resultate der ganzen chemischen Analyse nach den gefundenen Elementarbestandtheilen, oder höchstens nach Verbindungen erster Ordnung, einfach in Procenten aufgezählt werden. Es ist also nicht nöthig, aus den Elementen oder Verbindungen erster Ordnung auf Grund der gegenseitigen Affinitätsverhältnisse zu berechnen, wie diese Stoffe in der Erde zu Verbindungen höherer Ordnung mit einander vereinigt waren. Nur in einzelnen Fällen würde dies wünschenswerth erscheinen; z. B. beim Kalke liegt uns daran, zu wissen, ob er ausschliesslich als kohlen-saure Verbindung vorhanden, oder ein Theil desselben zugleich an Schwefelsäure, Kieselerde, Humussäure (?) gebunden war. Ebenso berechnen wir aus der durch Schmelzen



mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossenen Thonerde den Thongehalt des Bodens. Bei vielen Stoffen, namentlich denjenigen, welche aus der geglühten Erde durch Salzsäure extrahirt wurden, ist es ganz unmöglich, richtig und genau festzustellen, wie sie untereinander und mit anderen Elementen und Verbindungen niederer Ordnung zusammengehörten.

Wenden wir nun schliesslich unsern Blick noch einmal rückwärts, um aus der grossen Reihe der zum Theil weitläufigen und schwierigen Untersuchungen dasjenige hervorzuheben, was wir als zu einer *praktisch-brauchbaren Bodenuntersuchungsmethode*, sowohl einerseits erforderlich, als andererseits genügend, erklären dürfen.

Von den *physikalischen Eigenschaften der Erde* haben wir alle diejenigen zu ermitteln, zu deren Bestimmung Anleitung gegeben wurde, nämlich: 1) die Hygroskopicität; 2) die wasserhaltende Kraft; 3) das absolute Gewicht eines Kubikfusses der sowohl feuchten als trocknen Erde; 4) das wirkliche spezifische Gewicht.

Ebenso würde *der mechanische Theil der Bodenzerlegung* vollständig dem in diesem Aufsätze beschriebenen Verfahren gemäss auszuführen sein.

Die *chemische Analyse* dürfte sich beschränken auf 1) die Ermittlung der entweder neutralen oder schwach alkalischen oder sauren Reaction; 2) den Glühverlust der bei 110° getrockneten Erde; 3) ihren Gehalt an verbrennlichem Kohlenstoff, oder dem daraus berechneten Humus; 4) bei kalkigen Bodenarten die Bestimmung des kohlensauren Kalkes aus dem Volumen der durch Säuren ausgetriebenen Kohlensäure. Bei kalkarmen Bodenarten würde es genügen, dies einfach nach Massgabe des geringen oder gar nicht bemerkbaren Aufbrausens, derselben, wenn sie mit Säuren übergossen werden, festzustellen. — Soll die chemische Untersuchung eine etwas weitere Ausdehnung bekommen, so würde noch hinzuzufügen sein: 1) die Quantität der in Wasser löslichen Bestandtheile und die relative Menge des in dem abgedampften Wasserextrakte enthaltenen feuerbeständigen Antheiles; 2) die approximative Bestimmung des

aus der geglühten Erde durch Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure ausziehbaren, Eisenoxydes, der Thonerde, Kalkerde und Magnesia.

Lassen wir diese beiden letzten Bestimmungen weg, ohne jedoch die oryktognostische Charakterisirung der durch das Auge unterscheidbaren Bodengemengtheile zu vernachlässigen, so bedarf es nur einer geringen Uebung, um an einem einzigen Tage die Untersuchung mehrerer Erden zu absolviren. Die ausführlichere chemische Analyse dagegen, auch wenn man sie nicht weiter als auf die Bestimmung des Kohlenstoffes, des Stickstoffes, der Schwefelsäure (des Schwefels), des Chlors, desgl. auf die genauere Untersuchung des Wasser- und Salzsäureextraktes, die besondere Ermittlung des Eisenoxyduls, und endlich auf die Aufschliessung des Thons etc. durch zweifach-schwefelsaures Kali ausdehnt, erfordert selbst für den geübten Analytiker eine unausgesetzte Arbeit von wenigstens vierzehn Tagen. Meistens reicht man nicht einmal mit dieser Zeit aus, da häufig eine Wiederholung einzelner Theile der Untersuchung nöthig wird.

---

## XXXV.

### Analyse der Aschenbestandtheile des Oelbaumes (*Olea europaea*).

Von

*Alexander Müller.*

Durch die Güte des Herrn Dr. Böhme erhielt ich Holz, Blätter und Früchte eines bei Nizza gewachsenen Olivenbaumes nebst einer Partie des Bodens, auf welchem derselbe gewachsen war. Ich habe dieselben zu einer Untersuchung über die Vertheilung der unorganischen Substanzen in den verschiedenen Theilen des Baumes im Vergleich mit den Bodenbestandtheilen benutzt, und theile hier die erhaltenen Resultate als einen kleinen Beitrag zur Kenntniss der unorganischen Bestandtheile der Vegetation mit. Da die Analysen bereits vor dem Erscheinen

der Arbeit von H. Rose über die unorganischen Bestandtheile in den organischen Körpern (Pogg. Ann. 1849. 4.) vollendet waren, so habe ich die darin niedergelegten wichtigen Resultate noch nicht benutzen können.

Die Methode, welche für die Analyse des Ackerbodens angewendet worden ist, wird mit wenig Abweichungen wohl allgemein benutzt.

Es wurde zunächst das hygroskopische Wasser der lufttrocknen Erde ermittelt:

3,989 Grm. verloren bei 100° 0,102 Grm. = 2,56% Wasser.

Der Kohlensäuregehalt wurde nach der Methode von Will und Fresenius gefunden:

0,553 Grm. der getrockneten Erde verloren 0,108 Grm. = 19,53% Kohlensäure.

1,662 Grm. der getrockneten Erde verloren 0,323 Grm. = 19,43% Kohlensäure.

Die Bestimmung der organischen Substanzen erfolgte durch Glühen. Nachdem die mit ausgetriebene Kohlensäure durch kohlen-saures Ammoniak wieder ersetzt war, zeigten

4,984 Grm. lufttrockne Erde einen Verlust von 0,267 Grm. = 5,36% Wasser und organische Substanz, oder 2,80% organische Substanz allein.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren folgende:

In Wasser lösten sich nur Spuren von Kalk und Natron mit Salzsäure und Schwefelsäure.

In Salzsäure gekocht hinterliessen:

4,714 Grm. geglühte Erde einen Rückstand von 2,258 Grm. = 47,90%; aufgenommen wurden demnach von der Säure mit Inbegriff der ausgetriebenen Kohlensäure 2,456 Grm. = 52,10%.

Die Lösung enthielt

in 2,456 Grm. Thonerde mit wenig phosphorsaurem Eisen-, Mangan-, Calcium-, und Magnesiumoxyd 0,262 Grm. = 10,66%.

Kohlens. Kalkerde 2,134 Grm. = 86,88%

Kali, Natron, Schwefelsäure, Chlor

(durch Differenz bestimmt) 0,060 Grm. = 2,46%

2,456 Grm. = 100,00%.

Im ungelösten Rückstand fand sich

in 1,041 Grm. Kieselsäure	0,903 Grm. = 86,74%	
„ „ Grm. Thonerde	0,102 Grm. = 9,79%	(mit Eisen u. Mangan)
„ „ Grm. Kalk	0,0028 Grm. = 0,27%	(0,005 oxals. Kalk)
„ 1,188 Grm. Kali	0,0316 Grm. = 2,65%	(0,050 Chlorkalium)
	<u>99,45%</u>	

## Zusammenstellung.

Gefundene Procente.	Bestimmte Substanzen.	Procente auf lufttrocknen Boden berechnet.
2,56%	Wasser im lufttrocknen Boden	2,560%
19,48%	Kohlensäure in der getrockneten Erde	18,981%
2,80%	organische Substanzen in der lufttrocknen	2,800%
52,10%	lösliche Bestandtheile der geglühten	
	10,66% Thonerde mit d. phosphors. Oxyden	5,256%
	(86,88% kohlens. Kalk =) 48,66% Kalk	23,992%
	2,46% Kali, Natron, Schwefels. u. Chlor	1,213%
47,90%	unlösliche Bestandtheile der geglühten Erde	
	86,74% Kieselerde	39,322%
	9,79% Thonerde mit Eisen u. Mangan	4,438%
	0,27% Kalk	0,122%
	2,65% Kali	0,201%
		<u>99,885%</u>

Die für die Bereitung und Analyse der Asche gewählte Methode ist fast ganz die von Herrn Prof. Erdmann (dieses Journ. XXXIX, 275 und XLI, 89) angewendete, die kleinen Abweichungen, die mir besonders bei Bestimmung der Phosphorsäure zweckdienlich schienen, werde ich bei den einzelnen Daten bemerken.

## Aschenquantitäten.

Holz vom Olivenbaum:

10,006 Grm. lufttrocknes Holz verloren bei 100° 1,209 Grm. = 12,07% Aq.

8,797 Grm. bei 100° getrocknetes Holz gaben 0,051 Grm. = 0,58% Asche.

Blätter des Olivenbaumes:

50,33 Grm. lufttrockne Blätter verloren bei 100° 0,136 Grm. = 2,70% Aq.

4,897 Grm. bei 100° getrocknete Blätter gaben 0,316 Grm. = 6,45% Asche.

Oliven:

Wegen des Oelgehaltes lassen sich die Früchte bei höherer Temperatur nicht trocknen; der Aschengehalt musste darum in den lufttrocknen bestimmt werden. 17,007 Grm. lufttrockne Oliven gaben 0,443 Grm. = 2,61% Asche.

Die qualitative Analyse der Aschen ergab Kieselsäure, phosphorsaures Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd, Kalk, Talk, Kali; Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Weder von Thonerde, noch von Natron war die geringste Menge nachzuweisen.

### Quantitative Analyse.

#### Asche des Olivenholzes.

	Es fanden sich		Grm.
Kohle	in 2,702 Grm.		0,002 = 0,08g
Kieselsäure	0,7527 „		0,0205 = 2,72g
Phosphors. Ei- senoxyd und Manganoxyd	2,702 „		0,027 = 0,99g
Kalkerde	2,702 „	(2,161 Grm. $\text{CaC}$ =)	1,2101 = 44,78g
Talkerde	2,702 „	(0,123 „ $\text{Mg}_2\text{P}$ =)	0,0477 = 1,65g
Kali	2,702 „	(0,649 „ $\text{KCl}$ =)	0,409 = 15,10g
Kohlensäure	0,857 „		0,250 = 29,17g
Chlor	0,857 „	(0,012 „ $\text{AgCl}$ =)	0,0029 = 0,34g
Schwefelsäure	0,857 „	(0,055 „ $\text{BaS}$ =)	0,0189 = 2,205g
„	0,7527 „	(0,0483 „ „ =)	0,0166 = 2,19g
* Phosphorsäure	0,7527 „		3,39g
			<u>100,42g</u>
		davon 0,08g (den 0,34g Cl entspr.)	0,08g
			<u>100,34g</u>

Asche der Olivenblätter.

	Es fanden sich		Grm.	
Kohle	in 2,285 Grm.		0,007	= 0,36%
Kohlensäure	2,285	"	0,059	= 2,58%
"	1,0575	"	0,028	= 2,64%
"	0,9483	"	0,025	= 2,63%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn)PO <sub>3</sub>	2,285	"	0,017	= 0,74%
Kalkerde	2,285	(1,601 Grm. CaOCO <sub>3</sub> =)	0,896	= 39,21%
"	1,0575	(0,7385 " " =)	0,4156	= 39,30%
** Talkerde	2,285	(0,232 " Mg <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> =)	0,0854	= 3,74%
** "	1,0575	"		= 3,50%
Kali	1,0575	"		= 18,56%
Kohlensäure	0,779	"	2,28	= 29,27%
"	1,029	"	3,03	= 29,44%
Chlor	0,779	(0,029 Grm. AgCl =)	0,0072	= 0,92%
Schwefelsäure	1,029	(0,062 " BaS =)	0,02129	= 2,07%
"	0,779	(0,051 " " =)	0,0175	= 2,24%
"	0,9483	(0,0548 " " =)	0,0189	= 2,00%
* Phosphorsäure	0,9483	"		2,21%
"	1,0575	"		2,31%
			99,79%	
		Davon abzuziehen für 0,92% Cl	0,21%	
			99,58%	

Asche der Oliven.

	Es fanden sich		Grm.	
Kohle	in 4,544 Grm.		0,044	= 0,97%
"	1,167	"	0,011	= 0,94%
Kieselsäure	1,167	"	0,052	= 4,45%
Phosphorsaures Eisenoxyd mit Manganoxyd	4,544	"	0,093	= 2,04%
"	1,167	"	0,018	= 1,54%
Kalkerde	4,544	(1,010 Grm. CaC =)	0,5656	= 12,45%
"	1,167	(0,263 " " =)	0,1473	= 12,62%
** Talkerde	1,167	(0,112 " Mg <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> =)	0,041	= 3,49%
Kali	1,167	(0,886 " KCl =)	0,559	= 47,90%
Kohlensäure	0,903	"	0,183	= 20,26%
"	0,824	"	0,165	= 20,05%
Chlor	0,824	(0,122 " AgCl =)	0,0302	= 3,64%
Schwefelsäure	0,903	(0,025 " BaS =)	0,0086	= 0,95%
* Phosphorsäure	0,824	"		= 5,83%
			101,68%	
		Davon sind abzuziehen 0,82% O den 3,64% Cl entsprechend	0,82%	
			100,86%	

**Zusammenstellung.**

Lässt man die Kohle als Verunreinigung der Asche ausser Betracht, und verbindet man das Chlor mit der aequivalenten Menge Kalium, so erhält man folgende Resultate, auf 100 berechnet:

	Olivenholz.	Olivenblätter.	Olivenfrüchte.
Aschenmengen	0,58g	6,45g	2,61g
Kieselsäure	2,71g	2,94g	4,45g
Phosphors. Eisen- u. Manganoxyd	0,99g	0,74g	1,79g
Kalkerde	44,67g	39,57g	12,55g
Talkerde	1,64g	3,65g	3,49g
Kali	14,61g	17,48g	43,12g
Kohlensäure	29,10g	29,58g	20,19g
Chlorkalium	0,71g	1,94g	7,63g
Schwefelsäure	2,19g	2,12g	0,95g
Phosphorsäure	3,38g	2,28g	5,83g
	100,00	100,00	100,00.

Vernachlässigt man endlich auch die Kohlensäure, so stellt sich folgende Berechnung heraus:

Kieselsäure	3,82g	3,75g	5,58g
Phosphors. Eisen u. Mangan	1,39g	1,07g	2,24g
Kalkerde	63,02g	56,18g	15,72g
Talkerde	2,31g	5,18g	4,38g
Kali	20,60g	24,81g	54,03g
Chlorkalium	1,00g	2,76g	9,56g
Schwefelsäure	3,09g	3,01g	1,19g
Phosphorsäure	4,77g	3,24g	7,30g
	100,00	100,00	100,00.

Verfolgen wir die Data, wie sie sich nach dem eingeschlagenen Wege ergeben haben, so finden wir in den Aschenmengen der verschiedenen Pflanzentheile auch hier die schon oft gemachte Bemerkung bestätigt, dass die meisten unorgan. Stoffe in den jüngsten und grünen Pflanzentheilen vorkommen, in den Blättern; weniger liefern die Früchte, die wenigsten das Holz.

Eine gleiche Bestätigung früherer Resultate bietet die gefundene Vertheilung der unorgan. Verbindungen auf die einzelnen Aschen; der meiste Kalk findet sich in dem ältesten Pflanzentheile, dem Stamme; die jüngern enthalten weniger. Das umgekehrte Verhältniss ergibt sich hinsichtlich der löslichen Verbindungen: des Kalis und der Phosphorsäure; die grössten Mengen zeigen die Frucht, weniger das Blatt, am wenigsten der Stamm. Auf die Verhältnisse des Schwefelsäure- und Chlorgehaltes ist bei der Mangelhaftigkeit des Verfahrens der Einäscherung kein Gewicht zu legen.

Der Einfluss, welchen die Zusammensetzung des Bodens auf die Aschenbestandtheile einer darauf gewachsenen Pflanze ausübt, kann trotz der ausgeführten Bodenanalyse deswegen nicht nachgewiesen werden, weil wir zur Zeit so wenig Aschenanalysen mit Bezugnahme der Bodenverhältnisse besitzen. Doch ist die Hypothese vielleicht nicht zu kühn, dass der ausserordentliche Kalkgehalt der Erde eine theilweise Vertretung der Magnesia durch Kalk bewirkt habe, indem man wenige Pflanzen mit so bedeutenden Mengen des letztern und so geringen der ersteren auffinden wird.

Uebrigens wird durch die vorstehenden Analysen die Zahl der bekannten natron- und thonerdefreien Pflanzenaschen um eins vermehrt.

Schlüsslich ein paar Worte über die in den vorstehenden Analysen befindlichen Abweichungen von der obenerwähnten Methode des Herrn Prof. Erdmann; sie betreffen die Bestimmung der Phosphorsäure und der Talkerde.

#### *Bestimmung der Phosphorsäure.*

Phosphorsaures Eisenoxyd ist in Essigsäure unlöslich — aus essigsaurer Lösung kann Eisenoxyd durch Kochen vollständig niedergeschlagen werden: auf diese beiden Erscheinungen gründet sich folgende Art, die Phosphorsäure aus einer Lösung, welche Erden und Alkalien enthalten kann, durch Eisenoxyd auszuscheiden und quantitativ zu bestimmen.

Zu der betreffenden Lösung, welche Phosphorsäure, alkalische Erden und Alkalien enthält, wird eine gewogene Menge Eisenoxyd als Chlorid gebracht, die saure Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht und wiederum durch Essigsäure angesäuert: die Phosphorsäure verbindet sich mit dem Eisenoxyd und fällt zu Boden; in Auflösung hat man essigsaurer Eisenoxyd mit etwas phosphorsaurem Eisenoxyd, und die Erden und Alkalien an Salzsäure gebunden; ausserdem etwas freie Essigsäure. Die Flüssigkeit wird verdünnt und gekocht: es bildet sich ein voluminöser Niederschlag und die Lösung wird wasserhell. Im erstern findet man nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen und Glühen desselben (wegen einer geringen Reduction des essigsaurer Eisenoxydes muss man nach dem Verbrennen des Niederschlags den verlorenen Sauerstoff durch



Salpetersäure wieder ersetzen) sämtliches zugesetztes Eisen mit dem Gewichtsüberschuss der damit verbundenen Phosphorsäure.

Die Genauigkeit dieser Methode wird am besten durch die Resultate eines angestellten Versuchs bewiesen werden.

Ich löste in Wasser 0,950 Grm. geglühtes gewöhnliches phosphorsaures Natron, versetzte die Lösung, um sie Aschenlösungen analog zu machen, mit einer Erde, in diesem Falle, Chlorcalcium und brachte 0,744 Grm. Eisenoxyd hinzu. Nach der angeführten Methode erhielt ich einen Niederschlag von 1,257 Grm., demnach die Menge der Phosphorsäure = 0,510 Grm., die Berechnung verlangt

0,5104 Grm.

Im Niederschlag war keine Spur Kalk oder Natron zu entdecken; desgleichen in der Lösung nicht die geringste Menge von Eisen.

Auf diese Weise habe ich die Phosphorsäure zweimal in der Blätterasche bestimmt und einmal in der Holzasche. Bei der Blätterasche erhielt ich in 0,9483 Grm. mit 0,192 Grm. Eisenoxyd einen Niederschlag von 0,220 Grm. giebt 0,028 Grm. = 2,95% Phosphorsäure und in 1,0575 Grm. mit 0,2675 Grm. Eisenoxyd einen Niederschlag von 0,300 Grm., giebt 0,0325 Grm. = 3,05% Phosphorsäure. Von diesen Mengen sind 0,74% für das mitgefallene und gewogene phosphorsaure Eisen- und Manganoxyd der Asche in Abrechnung zu bringen, wodurch die in der Tabelle angegebenen Zahlen ihre Erklärung finden.

Bei der Holzasche erhielt ich in 0,7527 Grm. mit 0,195 Grm. Eisenoxyd einen Niederschlag von 0,228 Grm., giebt Phosphorsäure 0,038 Grm. = 4,88%, und nach Abzug von 0,99% phosphorsaurem Eisen- und Manganoxyd = 3,39%.

Auf eine etwas umständlichere Weise ist der Phosphorsäuregehalt der Fruchtasche bestimmt worden. Es wurde nämlich einer Lösung von 0,824 Grm. Asche essigsäures Eisenoxyd, ähnlich wie vorhin beschrieben, zugesetzt, der Niederschlag gewogen = 0,163 Grm., und nach Trennung des Eisens von der Phosphorsäure durch Schwefelammonium das Eisenoxyd noch einmal gewogen = 0,115 Grm.; die Gewichts-differenz soll die Phosphorsäure sein = 0,048 Grm. = 5,83%. Wegen Mangel an Material konnte ich diese Bestimmung leider nicht controliren; sie ist jedenfalls wegen der Schwierigkeit, das Schwefeleisen ohne Verlust aus-

zuwaschen, etwas weniges (wenn nicht um ein ganzes Procent) zu hoch geworden.

Diese sind die beiden zur Erlangung obenerwähnter Resultate von mir angewendeten Methoden der Phosphorsäurebestimmung; von der zweiten kann ich Jedermann nur abrathen, die erste dagegen mit gutem Gewissen für ähnliche Fälle aufs Angelegentlichste empfehlen. Ich habe fast alle bisher gewöhnlichen Bestimmungsarten geprüft; wenn nicht ungenauer, sind sie doch bei Weitem umständlicher. Die Methode der Phosphorsäurebestimmung durch Magnesia von Fresenius ist ungenau, wenn nicht zuvor alle Pyro-Phosphorsäure in gewöhnliche durch Behandeln mit Schwefelsäure umgewandelt war, wie Weber gezeigt hat.

Die Baumhauer'sche Vorschrift, aus dem durch essigsaures Eisenoxyd erhaltenen Niederschlage, die Phosphorsäure zu bestimmen, ist schwierig auszuführen, wenn das Eisenoxyd durch Schwefelammonium getrennt werden soll aus schon angeführten Gründen, und erfordert viel Arbeit, wenn in dem Niederschlage die Phosphorsäure, nachdem er wieder aufgelöst und die Lösung mit Weinsäure, Magnesia und Ammoniak versetzt war, als phosphorsaure Magnesia bestimmt werden soll, weil die Operation, um den Niederschlag weiss zu erhalten, mehrmals wiederholt werden müsste.

Die Berthier'sche Methode, die phosphorsäurehaltige Substanz mit Soda zu schmelzen und dann der Lösung eine gewogene Menge Eisen zuzusetzen, ist ungenau, weil immer ein Theil Phosphorsäure der Lösung sich entzieht.

Die Norton'sche Methode endlich, mit Hilfe des Baryts die Phosphorsäure zu bestimmen, würde, wie genau sie auch sein mag, doch viel Vorbereitungen erfordern, wollte man sie bei einer Lösung anwenden, welche andere Erden schon enthält; es müssten diese nothwendiger Weise erst entfernt werden.

Ich versuchte darum die Baumhauer'sche Methode mit der Berthier'schen zu verbinden, wie das bereits angeführte Beispiel zeigt. Berthier löst eine gewogene Menge Eisen auf; ich habe eine gewogene Menge des Oxyds vorgezogen, weil der Silicium- und Kohlegehalt des Eisens Fehler veranlassen kann.

Der einzige Uebelstand bei dieser Methode ist der Verdünnungsgrad der essigsauren Lösung, indess trifft man diesen

bei einiger Uebung sehr leicht, und hat man die Lösung einmal farblos und wäscht den Niederschlag heiss aus, so ist man vor Verlusten sicher. Dass eine solche Bestimmung der Phosphorsäure einfacher als die gewöhnlich gebrauchten ist, bedarf keines Wortes; sie ist aber auch darum noch zu empfehlen, weil sie sowohl in der für die Analyse der fixen Aschenbestandtheile als in der für die Analyse der Säuren bestimmten Lösung angewendet werden kann, woraus sich eine gute Controle ergibt.

Ein fernerer nicht unbedeutender Nutzen bietet sich endlich dar, wenn mit ihr die folgende Bestimmungsweise der Talkerde verbunden wird.

#### *Bestimmung der Talkerde.*

H. Rose (analyt. Chem. Bd. II, S. 27) bestimmt die Talkerde, wo sie isolirt vorkommt, als schwefelsaures Salz, indem dieses nur in höherer Glühhitze zersetzt wird. Bei gegenwärtiger Aschenanalyse (Olivenblätter) erhielt ich sie, nachdem die Phosphorsäure durch essigsäures Eisenoxyd abgeschieden war, in Verbindung mit Kali als Chlorid; ich verwandelte beide Basen in schwefelsaure Salze und bestimmte durch indirecte Verfahrungsweise, aus der Summe der Gewichte von beiden Salzen und der Menge der Schwefelsäure in ihnen, die Quantität der Magnesia und des Kalis.

1,0575 Grm. Asche gaben 0,4718 Grm. schwefelsaures Kali und Magnesia, und 0,2385 Grm. Schwefelsäure, geben Magnesia = 3,50% und Kali = 18,56%.

Ich ersparte durch diess Verfahren die Ausscheidung der zu der Lösung überschüssig zugesetzten Phosphorsäure durch Bleilösung und des überschüssigen Bleies durch kohlen-saures Ammoniak, einer nicht geringen Mühe, der ich mich hätte unterziehen müssen, wollte ich anders die Mg als phosphorsaures Salz, und das Kali als Chlorid bestimmen. Zur Controle dagegen kann die so bestimmte Magnesia immer noch in das phosphorsaure Salz umgewandelt werden.

## XXXVI.

Ueber eine Reihe organischer Alkalien,  
welche dem Ammoniak homolog sind.

Von

*A. Wurtz.*

(C. R. XXVIII, 223.)

Die Geschichte der Ammoniakverbindungen bildet in gewisser Art einen Uebergang von der mineralischen Chemie zu der organischen. Sicherlich würde man das Ammoniak als die stärkste, als die einfachste der organischen Basen betrachten, es würde für alle Chemiker der Typus dieser zahlreichen Klasse von Körpern sein, wenn es nicht durch eine ohne Zweifel höchst wichtige Eigenschaft davon abwicke, der man vielleicht einen zu ausgedehnten Werth beigelegt hat: es enthält keinen Kohlenstoff.

Es scheint jedoch, dass diese Verschiedenartigkeit in der Zusammensetzung nicht genügt, um das Ammoniak von den organischen Basen zu trennen. Es ist mir wirklich geglückt, ein wirkliches organisches Alkaloid hervorzubringen, indem ich die Elemente des Kohlenwasserstoffs  $C_2H_2$  oder  $C_4H_4$  mit ihm vereinigte, ohne ihm dadurch die Eigenschaften der Base zu rauben, ja ohne seine anderen Eigenschaften, z. B. seinen Geruch, aufzuheben.

Indem man zu den Elementen des Ammoniak,  $NH_3$ , die eines Aequivalentes Methylen  $C_2H_2$  hinzufügt, so erhält man eine Verbindung  $C_2H_5N$ , welche man Methylammoniak nennen kann.

Wenn man mit dem Ammoniak die Elemente des Aetherens (ölbildenden Gases)  $C_4H_4$  vereinigt, erhält man  $C_4H_7N$ , das Aethylammoniak.

Man kann diese Verbindungen betrachten als Methyläther  $C_2H_5O$  oder Weinäther  $C_4H_9O$ , in welchem das eine Aequivalent Sauerstoff ersetzt ist, durch ein Aequivalent Amid  $NH_2$ , oder wie Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Methyl,  $C_2H_3$ , oder Aethyl,  $C_4H_5$ , ersetzt ist. Dieses Verhältniss wird durch folgende Formeln deutlich gemacht:

$H_3N$  Ammoniak  $NH_2$ , H Hydramid.

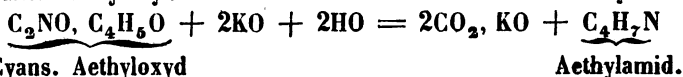
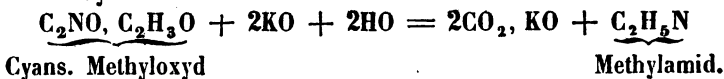
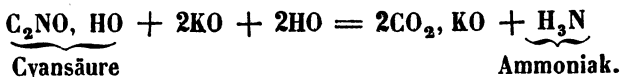
$C_2H_5N$  Methylammoniak  $NH_2$ ,  $C_2H_3$  Methylamid.

$C_4H_7N$  Aethylammoniak  $NH_2$ ,  $C_4H_5$  Aethylamid.

Ich werde diese beiden Basen mit Methylamid und Aethylamid bezeichnen.

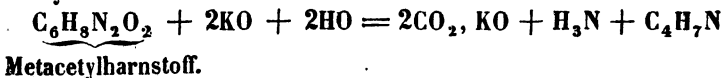
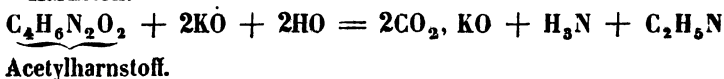
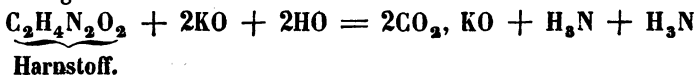
Es entstehen das Methylamid und das Aethylamid unter drei verschiedenen Umständen: durch Einwirkung des Kalis auf die Cyanäther, auf den Cyanuräther, und auf die Harnstoffarten.

Folgende Formeln stellen diese Bildungen dar:



Die Cyanursäure und ihre Verbindungen sind isomerisch mit der Cyansäure und deren Verbindungen; man hat die obigen Formeln nur mit 3 zu multipliciren, um auf dieselbe Weise die Bildung des Methylamids und Aethylamids zu erklären.

Die Harnstoffarten geben auf folgende Weise Anlass zu der Bildung der Basen:



*Chlorwasserstoffsäures Methylamid.* Ich erhielt dieses Salz, indem ich cyanursäures Methyloxyd mit einem Ueberschuss an Kali in einem Apparate kochte, der die sich entwickelnden Dämpfe des Methylamides durch ein Kühlrohr verdichten liess, so dass sie sich in einem Recipienten ansammelten, der etwas reines Wasser enthielt. Die äusserst kaustische Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak, enthält jedoch nicht die geringste Menge desselben, denn wenn man das Alkali mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, und die Flüssigkeit bis zum Trocknen verdampft, so löst

sich der aus chlorwasserstoffsäurem Methylamid bestehende Rückstand leicht und vollständig in heissem absolutem Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in schönen Blättern, die in der Flüssigkeit schwimmend irisiren, und beim Trocknen einen Perlmutterglanz annehmen.

0,403 Grm. gaben 0,258 Kohlensäure und 0,319 Wasser.

0,3105 Grm. gaben 0,658 Chlorsilber.

Daraus folgt  $C_2H_5N$ , ClH.

			Gefunden.
$C_2$	12	17,7	17,4
$H_5$	6	8,8	8,7
Cl	35,5	52,5	52,2
N	14	21,0	—
	<u>81,5</u>	<u>100,0</u>	

*Das Platindoppelsalz.* Es bildet schöne Schuppen von goldgelber Farbe, ist löslich in kochendem Wasser, und besteht aus ClH,  $C_2H_5N$ ,  $PtCl_2$ .

0,3585 Grm. gaben 0,1485 Platin.

0,411 Grm. gaben 0,739 Chlorsilber.

0,693 Grm. gaben 0,1345 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

			Gefunden.
$C_2$	12	5,0	5,3
$H_5$	6	2,5	2,8
$Cl_2$	106,5	44,9	44,4
Pt	98,6	41,5	41,4
N	14,0	—	—
	<u>237,1</u>		

*Das salpetersaure Methylamid* bildet schöne durchsichtige Prismen, welche in Alkohol löslich sind.

*Chlorwasserstoffsäures Aethylamid.* Diese Verbindung habe ich mit Cyanäther und Cyanuräther dargestellt. Sie löst sich leicht in absolutem Alkohol, und krystallisirt in Blättern; es ist schmelzbar unter  $100^\circ$  und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Mit Aetzkalk destillirt giebt es Aethylamid in Form einer äussert kaustischen Flüssigkeit, die einen sehr starken Ammoniakgeruch ausstösst. Sie fällt alle Metalloxydsalze selbst die der Magnesia. In Kupferoxydsalzen bringt sie zuerst einen blauen Niederschlag hervor, den sie nachher zu einer azurblauen Flüssigkeit wieder auflöst. Die Nickeloxydsalze fällt sie grün, ohne jedoch, wie das Ammoniak, den Niederschlag wieder aufzulösen.

Ich habe mich überzeugt, dass die Flüssigkeit keine Spur

von Ammoniak enthält; mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, giebt sie beim Verdampfen der Flüssigkeit einen krystallisirten Rückstand, der sich vollkommen in absolutem Alkohol auflöst, und mit Platinchlorid ein Doppelsalz bildet, dessen Analyse unten angeführt werden wird.

Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsäuren Aethylamids ist  $\text{ClH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ .

0,394 Grm. gaben 0,353 Wasser und 0,418 Kohlensäure

0,311 „ „ 0,548 Chlorsilber

0,3695 „ „ 0,400 Kohlens. u. 0,3325 Wasser.

$\text{C}_4$	24	29,4	28,9	29,4
$\text{H}_7$	8	9,8	9,9	9,9
$\text{Cl}$	35,5	43,6	43,7	—
$\text{N}$	14	17,2	—	—
	81,5	100,0.		

Das Platindoppelsalz. Es bildet goldgelbe Schuppen die in Wasser löslich sind.

0,382 Grm. gaben 0,149 Platin

0,6585 „ „ 0,197 Wasser und 0,229 Kohlensäure

0,3005 „ „ 0,510 Chlorsilber.

$\text{C}_4$	24	9,5	9,5
$\text{H}_7$	9	3,2	3,2
$\text{Cl}_2$	106,5	42,4	42,0
$\text{Pt}$	98,6	39,2	39,0
$\text{N}$	14	5,7	
	251,1	100,0.	

Man wird ohne Zweifel die Bildung des Methylamids und Aethylamids durch andere Reaction als die hier angeführte bewirken können.

Dumas bemerkt zu den Versuchen von Wurtz: Das erste dieser Alkalien, welches der Methylreihe entspricht  $\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_3$ , ist ein permanentes Gas. Es ist farblos, so alkalisch wie das Ammoniak, wie dieses löslich in Wasser und in grosser Menge absorbirbar durch Kohle; in Berührung mit Chlorwasserstoffdämpfen bildet es Nebel. Es vereinigt sich augenblicklich mit chlorwasserstoffsäurem Gase und bildet damit farblose Krystalle; beide Gase vereinigen sich zu gleichen Volumen; das Alkaloid wird durch Alkalien leicht und unverändert wieder abgeschieden.

Alle Eigenschaften des neuen Alkalis sind so vollkommen

mit denen des Ammoniacs übereinstimmend, dass es unmöglich ist, beide Körper nicht mit einander zu verwechseln. Indessen ist der Geruch, obwohl ganz ammoniakalisch, doch etwas anders; er erinnert uns an Seefische. Sodann unterscheidet es sich dadurch, dass es brennbar ist. Es brennt unter Erzeugung von Kohlensäure mit bleicher, gelber Flamme, wie der stickstoffhaltige Aether.

Das andere Alkali  $\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ , konnte nicht in Gasgestalt erhalten werden. Es bildet eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bereits in der Hand siedet. Mit seinen Dämpfen bildet es Nebel, und lässt sich ebenfalls in der Luft entzünden. *Compt. rend. XXVIII, 324.*

---

## XXXVII.

### Quantitative Bestimmung des Zuckers in der Milch.

Von

*Poggiale* \*).

(*C. R. XXVIII, 584.*)

Die Anwendung des Saccharimeters von Soleil, eines Polarisationinstrumentes, ist auf die optische Eigenschaft des geklärten Milchserums gegründet. Man coagulirt zunächst die Milch mit etwas Essigsäure bei  $40^\circ$ — $50^\circ$ , filtrirt, und fügt dem Filtrat einige Tropfen essigsäures Bleioxyd hinzu, welche einen starken Niederschlag hervorbringen. Durch eine neue Filtration erhält man eine ganz klare, und zur optischen Untersuchung ganz geeignete Flüssigkeit. Diese wird in eine 22 Centimeter lange Beobachtungsröhre gebracht, die auf das Instrument gelegt wird, um die Ablenkung des gewöhnlichen Lichtstrahls zu beobachten, der durch die Zuckerlösung geht. Wenn man nun z. B. an dem Soleil'schen Saccharimeter eine Ablenkung von  $28^\circ$  gefunden hat, so braucht man nur die Tabelle, die ich unten anführe, zu vergleichen, um die Menge des Milchauckers in einem

---

\*) Vergl. S. 134.



## 350 Millon: Ueber ein Reagens auf d. Proteinverbindungen.

Liter Molken zu bestimmen. Man findet diese durch die Proportion:

$$100 : 201,9 = 28 : x; x = 56,53;$$

es würden also dann 1000 Grm. Molken 56,53 Grm. Zucker enthalten. 201,9 Grm. ist nämlich die Menge des Milchzuckers, welche in Wasser gelöst, so dass die Lösung 1000 Kubikcentim. beträgt, eine Ablenkung von 100° hervorbringt. Nach den interessanten Untersuchungen des Herrn Clerget wird diese Ablenkung durch 164,71 Grm. Rohrzucker hervorgebracht.

In folgender Tabelle sind die Ablenkungsgrade und der Milchzuckergehalt zusammengestellt:

Ablenkungs-Grade.	Menge des Zuckers in 1 Liter Molken.	Ablenkungs-Grade.	Menge des Zuckers in 1 Liter Molken.	Ablenkungs-Grade.	Menge des Zuckers in 1 Liter Molken.
	Grm.		Grm.		Grm.
18°	36,34	23°	46,43	28°	56,53
19°	38,36	24°	48,45	29°	58,55
20°	40,38	25°	50,47	30°	60,57
21°	42,39	26°	52,49	31°	62,58
22°	44,41	27°	54,51	32°	64,60

Nach meinen Versuchen enthalten 1000 Grm. Molken durchschnittlich 57 Grm. Milchzucker. Diese Zahl entspricht ungefähr der Ablenkung von 28°; jedoch ist eine Toleranz von 2 bis 3 Grad zuzugestehen. Käufliche Milch giebt gewöhnlich nur 19–23° an.

## XXXVIII.

### Ueber ein Reagens auf die Proteinverbindungen.

Von

**E. Millon.**

(*Compt. rend. XXVIII, 40.*)

Die sehr saure Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Quecksilber in seinem gleichen Gewichte Stickstoffsäure mit  $4\frac{1}{2}$  Aequivalenten Wasser auflöst, ist ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf alle eiweissartigen Verbindungen, und eine grosse Anzahl secundärer Producte, die davon abgeleitet werden.

Diese Flüssigkeit ertheilt diesen verschiedenen Substanzen eine sehr intensiv rothe Farbe, welche man noch sehr gut erkennen kann, bei einem Theil Eiweiss in hunderttausend Theilen Wasser, und selbst bei noch geringeren Mengen. Um eine Vorstellung zu geben von der Feinheit der Reaction, und auch von der Anwendung welche man bei dem Studium des vegetabilischen Organismus davon machen kann, brauche ich nur anzuführen, dass Baumwolle, Stärke, arabisches Gummi mit der Flüssigkeit eine sehr bestimmte Rosenfarbe annehmen. Jeder Urin fast färbt sich rosenroth, wenn man ihn damit gemengt und das Gemenge erhitzt hat, um den Harnstoff zu zerstören.

Das Albumin des Bluts, das der serösen Aussonderungen, und das der Vegetabilien, das Fibrin, das Casein, der Gluten, das Legumin, die Seide, die Wolle, die Federn, das Horn, die Epidermis, der Leim, das Chondrin, das Proteïn, das Krystallin, der Cornen, die ausgewaschene Speckhaut, sowohl die in kochendem Wasser lösliche Substanz derselben als auch der unlösliche Rückstand, alle werden mehr oder minder roth gefärbt. Wenn das Proteïn in alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst ist, oder auch in Schwefelsäure, so zeigt sich mit der Quecksilber-Flüssigkeit immer die rothe Farbe; aber man erhält nicht mehr eine unlösliche Verbindung, die Flüssigkeit färbt sich stark roth, ohne einen Niederschlag zu geben.

Die Xanthoproteinsäure, die chlorigsauren Proteinverbindungen, die daraus entstehenden Proteinoxyde unterscheiden sich von jenen Stoffen: sie färben sich niemals roth. So ist also die Entzündungshaut nicht identisch mit den Oxyden, welche man durch Kali aus den chlorigsauren Verbindungen abscheidet. So leitet uns diese Reaction auf die Spur, sehr interessante Differenzen aufzufinden. So habe ich bereits gefunden, dass die Einwirkung des Chlors auf das Albumin, bis das Gas nicht mehr absorbirt wird, nicht weniger als drei bestimmt verschiedene Verbindungen hervorbringt.

Man erhält die Quecksilberflüssigkeit indem man auf das Metall das gleiche Gewicht Stickstoffsäure mit  $4\frac{1}{2}$  Aequivalent Wasser giesst; die Reaction tritt in der Kälte sehr kräftig auf; wenn sie nachlässt, so unterstützt man sie durch Wärme, bis die Auflösung vollkommen erfolgt ist, sodann hält man ein, und vermischt die Flüssigkeit mit 2 Volumen Wasser auf 1 Volumen der Queck-

silberflüssigkeit. Nach einigen Stunden trennt man die Auflösung von dem krystallisirten Bodensatz, die aus Stickstoffsäure und stickigsaurem (salpetersaurem und salpetrigsaurem) Quecksilberoxydul besteht. Die erhaltene Flüssigkeit reagirt bereits in der Kälte auf die Eiweissflüssigkeiten, jedoch ist die Einwirkung erst bei 60—70° vollendet; es ist sogar gut, die Mischung zum Sieden zu erhitzen. Eine längere Berührung des Reagens mit der rothen Substanz verändert dieselbe nicht; ich habe länger als ein Jahr die rothe Eiweissverbindung unverändert in Berührung mit der Quecksilberflüssigkeit aufbewahrt.

Es ist merkwürdig, dass das Reagens weder im stickstoffsauren Quecksilberoxyd, noch Quecksilberoxydul, noch im Gemenge beider besteht. Es ist nothwendig, dass stickige Säure (salpetrige Säure) darin enthalten sei; sonst erhält man keine Färbung. Wird reines stickstoffsaures Quecksilberoxyd mit stickiger Säure gesättigt, so reagirt es merklich, obwohl minder stark, als ein Gemenge des Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzes gesättigt mit stickiger Säure.

---

## Literatur.

**Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst durch ein systematisches Verfahren bei Ausmittelung eines in Erzen, Hütten- und Kunst-Produkten befindlichen Gehaltes an Kobalt, Nickel, Kupfer und Blei oder Wismuth auf trockenem Wege, von Carl Friedrich Plattner Prof. d. Hüttenkunde a. d. K. S. Bergakademie pp. Mit einigen in dem Text eingedruckten Holzschnitten. Freiberg 1849. Verlag von J. G. Engelhardt.**

**Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von H. Buff, E. Diefenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer. Herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp. Für 1847 und 1848. Erstes Heft. Giessen, J. Rieker'sche Buchhandlung.**

---

## XXXIX.

# Untersuchung über die Zusammensetzung des Wassers des todtten Meeres.

Von

**B. F. Marchand.**

Die mächtigen Wasseransammlungen, welche die nördliche Hälfte Asiens vor den übrigen weit ausgedehnten Continentalflächen auszeichnen, tragen zwei ganz verschiedenartige Charaktere an sich. Zum Theil sind sie grossartige Gebirgsseen, zum Theil durch Lage und chemische Zusammensetzung ihres Wassers wirkliche Binnenmeere, und geben den Anschein, als seien sie zurückgebliebene Reste des, von dem sich erhebenden Lande zurückgewichenen Meeres. Der grossartigste Alpensee der bekannten Welt, der Baikal, mitten in dem erzreichen Gebirge des Altai gelegen, gespeist durch die beiden Angara und die Selenga, welche alle Gewässer der centralen Gebirgskette des Altai aufammelt, bildet mit seiner ungeheuren Wassermasse die Ausfüllung eines halbmondförmigen Alpentales, in seiner Ausdehnung von Süden nach Norden fast 4 Breitengrade umfassend, und in seiner nördlichsten Spitze nahe den Parallel von Moskau erreichend. An Oberfläche unter den asiatischen Seen nur dem Kaspischen Meere und dem Aralsee weichend, unterscheidet sich der Baikalsee doch wesentlich in mehr als einem Punkte von diesen. Seine Wogen, welche durch ein klares, süsses Gebirgswasser gebildet werden, und einen Flächenraum bedecken, der fast der ganzen Helvetischen Schweiz gleichkommt, wälzen sich in einer Höhe von 1200 Fuss über dem Meeresspiegel, in der Hälfte des Jahres zu Eismassen erstarrend, so dass er unter den Gletschern seiner Umgebung verschwunden zu sein und nur eine Fortsetzung derselben zu bilden scheint. Der Kaspische dagegen stellt, wie der Aral, ein Salzmeer dar, welches mit seiner starken Niveau-Depression die Ausfüllung der tiefsten Spalte eines Ebenen-Thales bildet, dessen

Salzgehalt, den des Oceans bei Weitem übersteigend, durch den Zufluss der grössten Ströme nicht gemindert zu werden vermag.

An Ausdehnung hinter diesen kleinen Oceans bei Weitem zurückbleibend stellt sich bei der Betrachtung der asiatischen Landseen doch immer wieder einer derselben in den Vordergrund, die Aufmerksamkeit des Physikers eben so sehr erregend, wie die des Chemikers, Geognosten und Historikers. Es ist dies das jedenfalls merkwürdigste Gewässer der Erde, das *todte Meer*.

Dieses am tiefsten unter dem Spiegel des Oceans gelegene Wasserthal, welches eine fast concentrirte Salzlösung von sich nicht wiederholender Zusammensetzung bildet; seine merkwürdigen Auswürflinge asphaltischer Massen, welche auf diese Weise nirgend wieder hervortreten; der Mangel der lebenden Wesen und der Vegetation im Meer und in seiner Umgebung; dazu die Tradition der furchtbaren Katastrophe seiner Entstehung, alles musste ein verschiedenartiges und hohes Interesse erwecken.

Das Wasser des todten Meeres ist bereits von mehreren Chemikern analysirt worden. Bis jetzt sind sieben Zerlegungen desselben bekannt geworden. Die erste derselben rührt von Macquer, Lavoisier und Lesage her; sie ist mitgetheilt in den *Mémoires de l'Académie des sciences 1778*, „*Analyse de l'eau du Lac Asphaltite*“. Das Wasser, welches durch den Chevallier Tolés an den Herrn Guettard gesendet worden war, zeigte ein spec. Gew. von 1,240 T<sup>o</sup>. Die Analyse wurde auf die Weise ausgeführt, dass die einzelnen Bestandtheile durch die Krystallisation von einander getrennt wurden. Diese früher allein gebräuchliche Methode wird in dieser ausschliesslichen Weise nicht mehr angewendet, da sie ungenau ist, und keine scharfen Scheidungen gestattet. Wird sie mit der Sorgfalt ausgeführt, dass die einzeln, nach einander anschliessenden Salze genau untersucht werden, so erfährt man namentlich, auf welche Weise die einzelnen Bestandtheile mit einander verbunden sind \*).

Eine solche Prüfung ist in jener Analyse indessen nicht

\*) Vergl. Bunsen Untersuchung des Naheimer Mineralwassers. Dieses Journ. XII, 156.

vorgenommen worden; es ist vielmehr die Zusammensetzung der auskrystallisirten Gemenge sehr willkürlich angenommen worden, wenigstens ohne Angabe der Motive, welche zu den gemachten Annahmen führten.

Sie erhielten aus 5 Pfund Wasser, welches sie der Verdunstung unterwarfen, 5 Unzen krystallisirtes Meersalz, dem aber noch ein Theil zerfliessbaren Salzes mit erdiger Grundlage anhing; ferner 30½ Unze dieses letzteren, welches sie als bestehend aus 3 Theilen salzsaurer Kalkerde und 4 Th. salzsaurer Bittererde annahmen.

Auf 100 Theile berechnet, giebt dies:

Salzsaures Natron	6,250
Salzsaure Bittererde	21,786
Salzsaure Kalkerde	16,339
	<hr/>
	44,375
Wasser	55,625.

Diese geringe Menge des Wassers, welches in den späteren Analysen um die Hälfte höher gefunden wurde, rührt davon her, dass die Salze im krystallisirten Zustande, in welchem sie z. Th. sehr viel Krystallwasser enthalten, bestimmt worden sind. Berechnet man diese Salze auf den trocknen Zustand, so erhält man:

Chlornatrium	6,250
Chlormagnesium	10,175
Chlorcalcium	8,254
	<hr/>
	24,679.

Die relative Menge der Salze weicht zwar sehr ab von den späteren Analysen; wogegen die absolute sehr nahe mit den später gefundenen übereinstimmt.

Im Jahre 1807 theilte Alexander Marcet eine von ihm und Tennant ausgeführte Analyse des Wassers des todtten Meeres mit\*). Das Wasser hatte Herr Jordan aus Clunis mitgebracht, und dem Sir Joseph Banks übergeben, der es den beiden genannten Chemikern mittheilte.

Die ganze Menge betrug nur 540 Gran (etwa 35 Grammen). Das specifische Gewicht fanden sie zu 1,211. Bei der Analyse, welche nach einer genauen Methode durch Ausfällen der einzelnen Bestandtheile mittelst passender Reagentien angestellt war, fand man:

\*) *Philosophical Transactions* 1807. P. 2; auch Nicholson *Journ of Philosophy*. XX, 25.

Chlornatrium	10,360
Chlorcalcium	3,920
Chlormagnesium	10,246
Schwefelsauren Kalk	0,054
	<u>24,580.</u>

Da Marcet meist die Menge der Verbindungen angiebt, welche er bei der Analyse erhalten hat, so ist es möglich dieselben nach den neuen genaueren Bestimmungen zu berechnen.

Dabei erhalten wir folgende Resultate:

Chlornatrium	9,719
Chlormagnesium	10,519
Chlorcalcium	3,745
Schwefel. Kalk	0,058
	<u>24,034.</u>

Einige Jahre später zerlegte Klaproth\*) Wasser aus dem todtten Meere, welches der Abbé Maniti aus dem Orient mitgebracht hatte. Das farblose Wasser hatte ein spec. Gew. von 1,245; auf dem Boden der Flasche hatte sich ein cubischer Salzkry stall ausgeschieden, der indess nach einiger Zeit wieder verschwunden war. Es scheint daher dass das Wasser beim Transport und der fünfzigjährigen Aufbewahrung ein wenig verdampft war, worauf auch sein hohes specifisches Gewicht deutet\*\*). Durch die höhere Temperatur mag daher dieser Kry stall sich wieder gelöst haben; obwohl das Kochsalz bei allen Temperaturen in dem Wasser fast gleich stark löslich ist, so wird doch diese Eigenschaft durch die Gegenwart anderer Salze modificirt.

Klaproth dampfte das Wasser ab, und zog den Rückstand mit Alkohol aus; dieser nahm das Chlorcalcium und Chlormagnesium, daneben aber auch etwas Kochsalz auf\*\*\*). Nach der Verdampfung des Alkohols wurde das salzige Gemenge nochmals mit Alkohol ausgezogen, wobei das Kochsalz grössten Theils zurückblieb. Die gelösten Chlormetalle wurden abgedampft, gewogen und durch Schwefelsäure zerlegt.

Die Analyse selbst konnte keine genauen Resultate geben,

\*) Magazin der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin. 3. Jahrg. 139. Daraus in Klaproth's Beiträgen zur Kenntniss der Mineralkörper. V, 185.

\*\*) Es ist nicht angegeben, auf welche Weise die Flasche verschlossen gewesen war.

\*\*\*) Vergl. Wagners Versuche über die Löslichkeit des Kochsalzes in Alkohol. Dieses Journ. XL, 448.

und man ist auch nach Prüfung der einzeln angegebenen Daten ausser Stande sie genau zu berechnen. Klaproth berechnet aus seiner Untersuchung.

Salzsaure Bittererde	24,20
Salzsaure Kalkerde	10,60
Salzsaures Natron	7,80
	<u>42,40</u>
Wasser	57,40.

Die beiden ersten Bestandtheile sind ohne Zweifel mit dem Krystallwassergehalte bestimmt; wenn man hierauf den trocknen Zustand berechnet, so erhält man:

Chlormagnesium	11,36
Chlorcalcium	5,20
Chornatrium	7,80
	<u>24,44.</u>

ein Ergebniss, welches sich nicht soweit von Marcets Angabe entfernt, als es Klaproth erschien, wodurch er verleitet wurde die Marcet'sche Analyse und die dabei befolgte Methode einer tadelnden Kritik zu unterwerfen.

Marcet griff später die Analyse von Klaproth und das dabei angewendete Verfahren seinerseits an, und wies die darin vorkommenden Ungenauigkeiten nach, indem er seine Methode zu rechtfertigen wusste\*).

Im Jahre 1819 veröffentlichte Gay-Lussac die vierte Analyse des Wassers des todtcn Meeres\*\*). Es war von dem Grafen Forbin in einer Flasche von verzinnem Eisenbleche von einer Reise nach dem Oriente mitgebracht worden. In solchen blechernen Gefässen pflegen die Beduinen den Fremden das Wasser zu verkaufen. Es wird gewöhnlich darin ganz trübe, indem das Eisen stark angegriffen wird. Das welches Gay-Lussac analysirte war klar, farblos und bei 17° C. von 1,2283 spec. Gew.

Gay-Lussac, der die Details seiner Analyse nicht angiebt, fand

Kochsalz	6,95
Chlorcalcium	3,98
Chlormagnesium	15,31
	<u>26,24.</u>

\*) Gilberts Annalen der Physik LXIII, 196.

\*\*) Annales de chimie et de phys. XI, 159.



Ausserdem bemerkte er eine Spur eines schwefelsauren Salzes.

Gay-Lussac und Marcet untersuchten beide auch das Wasser des Jordan; hierauf werde ich unten zurückkommen.

Drei Jahre später analysirte Hermbstaedt das Wasser\*) des todtten Meeres, des Jordans, einen bituminösen Kalk und ein anderes Fossil aus der Nachbarschaft des Meeres.

Hermbstaedt hatte es vom Grafen von Sack erhalten, der es aus dem Orient mitgebracht. Das spec. Gew. fand er bei 15,5° C. zu 1,240. Die ziemlich mangelhaft angestellte Analyse ergab:

Freie Chlorwasserstoffsäure	0,507
Schwefelsauren Kalk	0,004
Schwefelsaures Natron	1,597
Eisenchlorid	0,335
Chlorkalium	0,275
Chlornatrium	4,859
Chlorcalcium	4,250
Chlormagnesium	15,755
	<u>27,584.</u>

Die freie Säure welche Hermbstaedt angegeben, befindet sich nicht im Wasser; dasselbe besitzt keine saure Reaction und die bei der Destillation sich verflüchtigende Säure ist durch Zersetzung des Chlormagnesiums entwickelt worden.

Die Methode der Analyse war zu wenig genau, als dass eine neue Berechnung der erhaltenen Resultate erforderlich erschiene.

Fünf Jahre später, 1827, publicirte C. G. Gmelin eine Untersuchung des Wassers. Diese trefflich durchgeführte Analyse zeichnet sich durch grosse Vollständigkeit vor allen bisher angestellten aus. Gmelin versäumte nicht das Brom, welches ein Jahr vorher von Balard im Meerwasser entdeckt war, auch in diesem Wasser aufzusuchen, und war so glücklich eine ungewöhnlich grosse Menge dieses Stoffs anzutreffen. Hermbstädt, welcher noch einen Rest seines früher untersuchten Wassers besass, fand darauf, dass eine kleine Menge Chlor dasselbe so gleich roth färbt, und bestätigte somit die überraschende Beobachtung Gmelins\*\*)

\*) Schweiggers Journal für Physik und Chemie XXXIV, 163.

\*\*) Schweigger's Journ. XLVIII, 256.

Das Wasser, welches Gmelin untersuchte, war durch Herrn Leutzen aus Ehningen bei Reutlingen mitgebracht worden; es war in einer gut verkorkten und verpichtten Glasflasche, etwa 2 Schoppen haltend, eingeschlossen. Gmelin fand das spec. Gew. bei 16,2° = 1,21223.

Die Analyse des Wassers ergab folgende Zusammensetzung:

Chlornatrium	3,2141
Chlormagnesium	11,7734
Brommagnesium	0,4393
Chlornatrium	7,0777
Chlorkalium	1,6738
Chloraluminium	0,0896
Chlormangan	0,2117
Chlorammonium	0,0075
Schwefels. Kalk	0,0527
	<u>24,5398.</u>
Wasser	75,4602.

Gmelin hat die Details seiner Analyse genau angegeben \*) so dass es möglich ist, aus denselben die wahren Werthe nach den neusten und genauesten Bestimmungen über die Zusammensetzung der Verbindungen zu berechnen. Da diese Berechnung in einigen Puncten wesentlich von Gmelins Angaben abweicht, so will ich das Resultat derselben hier hersetzen:

Chlorcalcium	3,3361
Chlormagnesium	12,1666
Brommagnesium	0,4427
Chlornatrium	7,0303
Chlorkalium	1,0864
Chloraluminium	0,1436
Chlormangan	0,1611
Chlorammonium	0,0075
Schwefels. Kalkerde	0,0523
	<u>24,4355</u>
Wasser	75,5645.

Unter allen diesen Bestimmungen ist die des Broms ohne Zweifel die am wenigsten genaue; dasselbe wurde mittelst Chlor aus dem Wasser abgeschieden, durch Aether aufgenommen, dieser mit Kali versetzt und das gebildete Bromkalium gewogen. Dabei musste nothwendiger Weise Chlorkalium neben dem Bromkalium sich bilden, so dass die Menge des Broms, 0,385g offen-

---

\*) Württembergische naturwissenschaftliche Abhandlungen. Bd. 1. Hft. 3. p. 334. Auszug davon in Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie IX, 177. Hier ist nur das Resultat der Analyse angeführt.

bar zu hoch ausgefallen ist. Jod konnte eben so wenig wie Lithion und Strontian gefunden werden.

Die siebente Zerlegung des Wassers wurde von Herrn Apjohn angestellt, und 1839 der Königlichen Irischen Akademie mitgetheilt. Das Wasser welches derselbe untersuchte, war während der Regenzeit und etwa eine Viertelstunde weit von der Mündung des Jordan entfernt geschöpft. Es enthält daher weniger Salze, als die durch die andern Chemiker angestellten Analysen ergeben haben. Der Schöpfort jener anderen Wasserproben ist leider nicht angegeben, doch lässt sich aus der hohen Dichtigkeit vermuthen, dass derselbe entfernt von dem Orte des Zuflusses des süßen Wassers gewesen sein werde.

Das spec. Gewicht hat Herr Apjohn zu 1,153 gefunden; also niedriger als irgend ein anderer Beobachter.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung der festen Bestandtheile:

Chlorcalcium	2,436
Chlormagnesium	7,376
Brommagnesium	0,201
Chlorkalium	0,852
Chlornatrium	7,839
Chlormangan	0,005
Schwefels. Kalk	0,075
	<hr/>
	18,780 <sup>*)</sup> .

Diess sind die Untersuchungen, welche bis jetzt über das merkwürdige Wasser dieses in seiner Art einzigen Binnensees angestellt sind. Die ungleichartigen Ergebnisse derselben mussten den Wunsch erregen, noch zahlreichere und möglichst genaue Prüfungen ausgeführt zu sehn, so dass es mir sehr erwünscht war, als sich mir eine neue Gelegenheit dazu darbot.

Vor zwei Jahren brachte Herr von Kunowski, der Nefte des als eifrigen Naturforscher betrauten, und seines unglücklichen Endes wegen vielfach betrauten Justizraths Kunowski in Berlin, von einer Reise im Orient eine Quantität des Wassers aus dem todten Meere mit, welches er an der Nordspitze desselben geschöpft hatte<sup>\*\*)</sup>. Es befand sich in einer wohl verkorkten, gut versiegelten Flasche, war völlig klar, farblos und

<sup>\*)</sup> London Athenaeum, 15. Juni 1839.

<sup>\*\*)</sup> Es war bei 17,25° R. und bedecktem Himmel geschöpft.

geruchlos, und von dem bekannten, salzigen, bitteren Geschmacke. Das spec. Gew. fand ich bei 19° C. zu 1,1841 und 1,1842; bei + 13° C. zu 1,1859. Die Wägung wurde mit etwa 50 Grm. ausgeführt.

*Analyse des Wassers aus dem todten Meere.*

A. Die Gesamtmenge der festen Bestandtheile des Wassers wurden bestimmt, indem ich 24,1045 Grammen desselben mit Salmiak in grosser Menge versetzte und zur Trockne verdampfte. Bei dem Wiederauflösen des Rückstandes, welcher geschmolzen 5,1265 Grm. wog, blieb ein weisses Pulver ungelöst, welches trotz des zugesetzten Salmiaks und der Gegenwart des Kochsalzes durch die Zerlegung der erdigen Chlormetalle durch die Hitze sich gebildet hatte. Es musste dadurch der Rückstand etwas zu gering ausgefallen sein. Er wurde, um nicht weitere Zersetzung herbei zuführen, nicht geglüht, sondern in verdünnter Salpetersäure gelöst, und die ungelöst bleibende Kieselsäure gewogen. Sie betrug 0,0015 Grm. Die salpetersaure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, es entstand eine sehr schwache Trübung, das abgeschiedene Chlorsilber wurde durch das Glühen mit dem Filtrum in metallisches Silber verwandelt; es wog 0,003 Grm. entsprechend 0,001 Chlor. Die von Silber befreite Flüssigkeit wurde mit Salmiak und Oxalsäure versetzt; diese brachte keinen Niederschlag hervor. Die mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron vermischte Lösung liess phosphorsaure Magnesia fallen 0,200 Grm., entsprechend 0,0716 Magnesia. Dieser Menge entsprechen. 0,1698 Grm. Chlormagnesium. Es müssen demnach zu dem gefundenen festen Rückstande 0,0972 Grm. hinzugefügt werden, als Gewichtsverlust, welcher durch die Austauschung des Sauerstoffs gegen das Chlor der 0,1698 Chlormagnesium entstanden war. - Der Rückstand betrug also 5,2237 Grm. oder 21,671g.

B. 28,740 Grm. des Wassers wurden mit Salmiak und Ammoniak versetzt; es entstand ein Niederschlag, welcher ausgewaschen und geglüht 0,002 Grm. Thonerde betrug; mit Oxalsäure versetzt fiel oxalsaurer Kalk nieder. Dieser wurde, da man durch Glühen des Salzes und Wiederbefeuchten mit kohlen-saurem Ammoniak niemals einen reinen kohlen-sauren Kalk erhält, wie dies Berzelius gleichfalls schon wahrgenommen, noch

feucht im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure betropft, geglüht, und noch zwei Mal mit Schwefelsäure behandelt und gewogen. Diese Methode den Kalk zu bestimmen ist ohne Zweifel die bei Weitem genaueste.

Der schwefelsaure Kalk betrug 1,045 Grm. entsprechend 0,43028 Kalkerde.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron versetzt; der nach 24 Stunden abfiltrirte und geglühte Niederschlag betrug 3,574 Grm. in denen 1,27941 Grm. Magnesia enthalten waren.

C. 24,368 Grm. wurden mit Platinchlorid versetzt, und im Wasserbade zur Trockne abgedampft; bei Wiederauflösen in Weingeist blieb neben dem Kaliumsalze auch offenbar Kochsalz zurück. Usiglio\*) glüht deshalb den so erhaltenen Niederschlag und fällt den wässrigen Auszug noch einmal. Dies ist jedoch unzweckmässig, indem beim Glühen Chlorkalium verdampfen kann. Man erreicht ganz sicher den Zweck, wenn man das Platinchloridkalium noch ein Mal in Wasser löst, nochmals die Lösung mit Platinchlorid versetzt\*\*) und zur Trockne eingedampft. Beim Auflösen in Alkohol und Auswaschen bleibt keine Spur von Chlornatrium zurück. Die alkoholische abfiltrirte Flüssigkeit lässt oft nach 24 Stunden noch etwas Chlorplatinkalium als sehr feines Pulver fallen: dies wird am besten nach Decantation der Flüssigkeit auf ein besonderes kleines Filter gebracht.

Das Platindoppelsalz wurde 72 St. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; es verliert dann nichts mehr an Gewicht eher als bis es zersetzt wird. Es betrug im Ganzen 1,115 Grm. oder 0,34070 Grm. Chlorkalium.

D. 23,6966 Grm. gaben mit salpetersaurer Baryterde vermischt 0,036 Grm. schwefelsaure Baryterde; diese Menge entspricht 0,021 Grm. schwefelsaurer Kalkerde. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silberoxyd 13,908 Grm. Chlorsilber, welches eine kleine Menge Bromsilber enthielt.

E. Um die Menge des Broms zu bestimmen wurden 162,662 Grm. mit einer kleinen Menge salpetersaurem Silber-

\*) Dieses Journ. XLVI, 106.

\*\*) Um etwa niedergefallenes Chlornatrium sicher in das lösliche Platindoppelsalz zu verwandeln.

oxyd versetzt; die abfiltrirte Flüssigkeit mit einer grösseren Menge vermischt, und endlich aus dem Filtrat die ganze Menge des Chlors ausgefällt. Die erste Menge des gefallenen Chlorsilbers betrug 4,16573 Grm; die der zweiten Fällung 39,0388 Grm. Im ganzen war erhalten worden 95,537 Grm. Chlorsilber und Bromsilber.

Von der ersten Menge des Chlorsilbers wurden 3,6598 Grm. durch metallisches Zink reducirt; die Auflösung des Zinks durch kohlen-saures Natron gefällt, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Die alkalische Lösung wurde eingedampft, mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Der geschmolzene Niederschlag betrug 2,6713 Grammen. Von diesen wurden 2,4705 Grm. im Chlorstrom geschmolzen. Eine reichliche Bromentwicklung trat ein; der Rückstand wog 2,3345 Grm. Es hatte also ein Gewichtsverlust von 0,1356 Grm. statt gefunden. Dieser entspricht 0,24517 Grm. Brom\*)

Diese 0,24517 Grm. Brom waren enthalten in den 2,4705 Grm. Chlor- und Bromsilber; daher in den 2,6713 Grm. der aus der Zinklösung gewonnenen Mischung, von welcher je 2,4705 Grm. nur zur Behandlung mit Chlor angewendet worden waren, 0,2651 Brom.

Dieser Bromgehalt war aber die ganze Menge, welche in den 3,6598 Grm. enthalten waren, die durch das metallische Zink reducirt worden waren; demnach waren in dem ganzen ersten Niederschlage von 4,16573 Grm. Chlor- und Bromsilber enthalten 0,3017 Grm. Brom.

Fehling\*\*) hat gezeigt, dass mit den ersten Antheilen Chlorsilber die ganze Menge des Broms aus einer Flüssigkeit niederfällt, in der es in geringem Masse enthalten ist, demnach wäre der Gehalt an Brom in den 162 Grm. des Wassers 0,3017 Grm. 0,1855g. Diese Menge nähert sich wenig der durch Gmelin gefundenen; so dass ich vermuthete, der zweite Niederschlag von Chlorsilber möchte gleichfalls noch etwas Brom enthalten.

$$*) \frac{1000}{1000 - 443,3} = \frac{1000}{556,7} = 1,796. 0,1365 = 0,24517.$$

Handelt es sich darum die Menge des Bromsilbers zu bestimmen, so wird der Gewichtsverlust mit 4,2213 multiplicirt; dies würde hier geben 0,1365. 4,2213 = 0,5762 Bromsilber.

\*\*) Dieses Journ. XLV, 273.

Es wurden daher von den 39,0383 Grm. des zweiten Niederschlags 34,1312 Grm. auf dieselbe Weise wie oben beschrieben, behandelt. Der alkoholische Auszug der eingedampften Chlormetalle gab nur eine geringe Menge Chlorsilber. Dieselbe betrug geschmolzen 0,423 Grm. Davon wurden im Chlorstrom erhitzt 0,3928 Grm. Diese erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0238 Grm., während sich deutliche braunrothe Bromdämpfe verflüchtigt hatten. Dem entsprechen 0,0427 Grm. Brom, enthalten in 0,3928 Grm. Demnach in 0,423 Grm. des erhaltenen Gemisches 0,04598 Grm. Brom. Dies war die ganze Menge, welche in den durch Zink reducirten 34,1312 Grm. Chlor- und Bromsilber enthalten waren, wonach in den 39,0383 Grm. der zweiten Fällung sich befanden 0,052591 Grm. Brom.

In der dritten Menge des niedergeschlagenen Chlorsilbers wurde kein Brom mehr entdeckt, so dass die ganze Masse in den 162,662 Grm. des Meerwassers 0,354291 Grm. betrug oder 0,21781%.

F. 23,854 Grm. gaben mit Schwefelsäure versetzt 6,392 Grm. geglühte schwefelsaure Salze, oder 26,796%. Da die Basen, bis auf das Natron, unmittelbar bestimmt waren, so konnte man hieraus die Menge des Natrons berechnen, und diese Zahl dann durch die Gesamtmenge des Chlors controliren. Die Menge des schwefelsauren Kalkes betrug (B) 3,6362%. Die ganze Menge der Magnesia betrug (B) 4,4517% oder dem entsprechend 13,323%  $\bar{\text{S}}$ Mg.

Die Menge des gefundenen Chlorplatinalkiums entspricht, 0,8832 p. C. Kali oder 1,633% schwefelsaurem Kali; somit bleiben für das schwefelsaure Natron 8,214%. Diesem entsprechen 6,763% Chlornatrium.

Beim Auflösen der geglühten schwefelsauren Salze blieben 0,702 Grm. schwefelsaurer Kalk zurück, darin sind enthalten 0,41294 Grm. Schwefelsäure. Die Lösung gab 10,217 Grm. schwefelsaure Baryterde; darin sind 3,50381 Grm. Schwefelsäure enthalten, somit enthielten die schwefelsauren Salze zusammen 3,91675 Grm. oder 16,420% Schwefelsäure.

Es sind aber enthalten in	3,636	Th. schwefels.	Kalkerde	2,139	$\bar{\text{S}}$
	13,323	"	Magnesia	8,872	"
	1,633	"	Kali	0,750	"
	8,214	"	Natron	4,630	"

also in den gefundenen 26,796% schwefels. Salzen 16,391  $\bar{\text{S}}$ .

Aus dieser Uebereinstimmung mit der Berechnung ergibt sich, dass der Natrongehalt des Wassers sehr nahe der Wahrheit angenommen ist, als 6,763% Chlornatrium.

G. Bei einem zweiten, eben so ausgeführten Versuche gaben 27,000 Grm. Wasser 7,216 Grm. schwefelsaure Salze oder 26,726%. Beim Auflösen blieben 0,230 Grm. schwefelsaure Kalkerde zurück. Die Lösung gab 12,634 schwefelsaure Baryterde. In beiden zusammen sind enthalten 4,4677 Grm. Schwefelsäure oder 16,547%.

Eine fernere Controle ergibt sich aus dem Chlorgehalte des Wassers. In den Versuchen D und E waren gefunden 58,692 und 58,733% Chlor- und Bromsilber; im Mittel also 58,7125%. Der Bromgehalt betrug (E.) 0,21781%. Dem entsprechen 0,51185 Bromsilber, welche also von jenen 58,7125 abzuziehen sind. Demnach bleiben 58,20065% Chlorsilber, welche 14,387 Theile Chlor enthalten. Davon kommen 10,395 auf die übrigen Chlormetalle, so dass für das Natrium 3,992 bleiben, wornach 6,578 Chlornatrium in 100 Theilen des Wassers enthalten sind. Diess stimmt nahe überein mit der Berechnung aus den schwefelsauren Salzen, und der durch das Abdampfen gefundenen Salzmenge von 21,671% (A). Darnach besteht das Wasser des todtten Meeres aus:

Chlorcalcium	2,894	{Chlor	1,853
		{Calcium	1,043
Chlormagnesium	10,543	{Chlor	7,866
		{Magnesium	2,677
Chlorkalium	1,398	{Chlor	0,665
		{Kalium	0,733
Chlornatrium	6,578	{Chlor	3,992
		{Natrium	2,586
Chloraluminium	0,018	{Chlor	0,013
		{Aluminium	0,005
Brommagnesium	0,2507	{Brom	0,2178
		{Magnesium	0,0329
Schwefelsaurem Kalk	0,088	{Schwefelsäure	0,052
		{Kalkerde	0,036
Kieselsäure	0,003		
	<u>21,729.</u>		

Vergebens suchte ich in dem Wasser nach Jod. Da in der That die Gegenwart des Broms die Reaction auf Jod mit Stärke verhindert, so suchte ich in der Mutterlauge durch salpetersaures Palladiumoxyd Jod zu entdecken, jedoch vergeblich.

Die quantitative Bestimmung des Broms halte ich für ent-



schieden genauer als die, welche Gmelin ausgeführt hat, und bin der Meinung, dass nach der angegebenen Methode sich dieser Stoff, selbst wenn er in sehr geringer Menge mit dem Chlor gemischt auftritt, mit Genauigkeit bestimmen lässt. Es ist nicht nöthig die Mutterlaugen von den Flüssigkeiten anzuwenden, wenn man das aus dem zersetzten Brom- und Chlorsilber gebildete Chlornatrium und Bromnatrium durch Alkohol erschöpft; nur ist es rathsam, wie man oben gesehen hat, nicht eine zu kleine Menge des Chlorgehaltes für sich auszufällen, um darin die ganze Menge des Broms zu concentriren. Man wird seinen Zweck jedoch mit Sicherheit erreichen, wenn man von dem ganzen Chlorgehalt etwa ein Sechstel ausfällt; dann ist die ganze Menge des Broms, wenn dieselbe unbedeutend ist, darin concentrirt.

Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Wassers des todtten Meeres ist bei Weitem grösser, als man sie sonst bei dem Wasser eines Meeres oder eines Binnensees findet. Es ist dies um so auffallender und sonderbarer, da die Ausdehnung des Sees eigentlich eine so unbedeutende ist. Die verschiedenen Grade der Concentration zeigen sich in den beobachteten abweichenden specifischen Gewichten. Es fanden nämlich:

Apjohn	1,153	
Marchand	1,18415	19°
„	1,1859	13°
Marcet	1,2110	
Gmelin	1,21223	16,2° C.
Gay-Lussac	1,2283	17° C.
Lavoisier	1,240	
Herbstädt	1,240	15,5°
Klaproth	1,245.	

Diese Verschiedenheit, die also ihre Grenzen zwischen 1,245 und 1,153 hat, mit der entsprechenden Differenz in dem Salzgehalte, lässt sich wohl aus der Jahreszeit, und der mehr oder minderen Nähe des einströmenden süssen Wassers erklären. Das Wasser des Jordans ist nämlich nach den Untersuchungen von Gay-Lussac, denen von Marcet und von Herbstädt ein durchaus süsses.

Gay-Lussac\*) sagt, es habe keinen bemerkbaren Ge-

\*) *Ann. de chim. et de phys.* XI, 197.

schmack, durch Barytsalze und Oxalsäure wird es sehr schwach getrübt; dagegen zeigt Silberlösung die Gegenwart von Chlor an, wie denn auch beim Eindampfen Kochsalzkrystalle gewonnen werden können. Auch wurde die Gegenwart von Magnesia nachgewiesen.

Marcel\*) erhielt aus 500 Grm. des Wassers des Jordans, das er auch geschmacklos fand, nur 0,6 Gran festen Rückstand also 0,12 $\frac{1}{2}$ \*\*)

Es ist einleuchtend, dass das todtte Meer hier am Einflusse des Jordans eine mindere Dichtigkeit haben muss, wie an der Südspitze; daher ist das Wasser, welches Apjohn und welches ich analysirte, beide an der Nordspitze geschöpft, beträchtlich weniger dicht als das des übrigen Theils des Sees. Diese Differenz wird noeh mehr dadurch hervorgebracht, dass das süsse bei Weitem leichtere Wasser sich zunächst auf der Oberfläche des Salzwassers ausbreitet, und einer Oelschicht vergleichbar darauf schwimmt. Dies wird zwar nach und nach durch die Bewegung des Wassers, durch Winde, durch die Verdampfung von der Oberfläche aus, und namentlich schon durch die Eigenschaft der Salzlösungen aufgehoben, sich mit reinem darüber stehenden Wasser nach und nach vollkommen zu mischen und zu durchdringen; indessen wird diese gleichmässige Mischung, da sie doch erst nach und nach erfolgt, erst in einiger Entfernung von dem Einflusse des süssen Wassers geschehen sein. Man würde daher ohne Zweifel eine wesentliche Verschiedenheit in der Dichtigkeit des Wassers finden, wenn man dasselbe an einer und derselben Stelle in verschiedenen Tiefen schöpfte\*\*\*). Ohne Zweifel sind *alle Proben*, welche untersucht

\*) Gilb. Ann. LXIII, 201.

\*\*) Hermbstädt fand in 10,000 Theilen Wasser des Jordans:

Schwefelsauren Kalk	4
Chlornatrium	35
Chlorcalcium	7
Chlormagnesium	3
	<hr/> 49.

\*\*\*) Dass die Tiefe auch Einfluss auf die Dichtigkeit des Wassers auf hohem Meere hat, zeigt die Untersuchung von Jackson (Dieses Journ. XLVI, 110). Eben so ist der Einfluss der Küsten auf die Verminderung der Dichtigkeit von vielen Beobachtern wahrgenommen; namentlich von Forchhammer und von John Davy. *ibid.*

worden sind, an der Oberfläche und in der Nähe der Küsten geschöpft; es würde viel Interesse gewähren, wenn Wasser in möglichst kurzen Zwischenräumen an den verschiedenen Küsten, auf dem hohen Meere und in verschiedenen Tiefen gesammelt, und zur Analyse dargeboten würde.

Ausser dieser Verschiedenheit in der Dichtigkeit, oder dem absoluten Salzgehalte ist indessen eine zweite, sehr bedeutende Verschiedenheit in der relativen Menge der einzelnen festen Bestandtheile vorhanden. Diese kann nicht durch die mehr oder minder starke Verdünnung des Seewassers durch das Flusswasser herbeigeführt worden sein.

Wenn wir auch nicht allen Analysen eine gleiche Glaubwürdigkeit und Schärfe zutrauen können, so finden wir doch auch eine sehr beträchtliche Differenz in den Resultaten der wahrscheinlich zuverlässigsten Untersuchungen. Da die Analysen aus der frühern Zeit nicht völlig genau zu erachten sind, so wollen wir sie hier von unserer Betrachtung ausschliessen.

Um einen Anhalt zu haben, wollen wir den Kochsalzgehalt des Wassers als Einheit setzen, und nur noch die gefundenen Mengen der beiden anderen Hauptbestandtheile, Chlorcalcium und Chlormagnesium mit berücksichtigen.

	Marcet.	Gay-Lussac.	Gmelin*.)	Apjohn.	Marchand.
ClN	100	100	100	100	100
ClCa	37,8	57,2	46	31,1	44
ClMg	98,9	220,2	168	94,0	160
sp. Gew.	1,211	1,2283	1,21223	1,153	1,18415
g f. Best.	24,58	26,24	23,5398	18,780	21,729.

Durch eine verschiedenartige Berechnung kann dieser Mangel an Uebereinstimmung nicht herbei geführt werden, indem nur Chlorverbindungen in dem Wasser enthalten sind. Dabei ist die nahe Uebereinstimmung meiner Analyse mit Gmelin's und die starke Abweichung Apjohn's, die sich der Marcet'schen nähert, sehr auffallend.

Auch das Verhältniss des Chlorcalciums zum Chlormagnesium ist nicht constant, so dass es scheint, dass der Boden des Sees mit einer natürlichen Salzlage bedeckt ist, welche in ihrer Verschiedenartigkeit diese dem darüberstehenden Wasser ertheilt. Vielleicht sind Salzquellen in dem See vorhanden, welche ver-

\*) Nach der corrigirten Berechnung.

schiedene zusammengesetzte Soolen dem Meere zuführen, und dadurch eine locale Differenz bewirken.

Von dem Ufer her fliessen in der That dergleichen salzige Quellen in das Meer, indessen scheint der Gehalt derselben von wenig Bedeutung zu sein, da sie oft die Gebüsch bewässern, ohne die Vegetation zu beeinträchtigen\*). Dass die Hauptquelle des Salzgehaltes jedoch wirklich durch Bänke gebildet wird, die den Boden des Meeres darstellen, scheint aus den neusten Untersuchungen der amerikanischen Reisenden hervorzugehen.

Eine sehr aphoristische Nachricht, welche der *Courier de Constantinople* nach der *Liter. Gaz.* 25. Nov. 1848 enthält, theilt mit, dass die Reisenden sich überzeugt haben, der Boden des Meeres schliesse zwei Ebenen in sich, eine hohe und eine niedere; die erstere im Süden soll aus Thon, die zweite im Norden aus Schlamm, Incrustationen und rechtwinkligen Salzkristallen bestehen, die sich in grosse Tiefe senken\*\*).

Nicht allein der Boden des Meeres ist mit einer Salzlage bedeckt, sondern das ganze Ufer in einer bedeutenden Ausdehnung mit Salz durchdrungen.

An einigen Stellen ist das Meer in fast unmittelbarer Berührung mit Steinsalzmassen, welche zu Tage liegen, und zum Theil zeitweis von den Wellen desselben bespült werden, stets aber das mit Salz gesättigte, von ihnen herabfliessende Regenwasser dem See zuführen. Es ist dies namentlich der Hager Usdum, welcher ganz und gar aus einem Steinsalzfels in grosser Ausdehnung besteht, hin und wieder bedeckt mit einer Schicht von kroidigem Kalkstein und Mergel\*\*\*).

Herr v. Kunowski hatte einen kleinen Sack mit Erde aus der westlich vom Meere gelegenen Salzwüste Zeph, eine halbe Stunde vom Ufer desselben, gesammelt, und sorgfältig dieselben aus 2 Fuss und 1 Fuss Tiefe und von der Oberfläche mit einander gemischt. Dieselbe besteht aus einem feinen Pulver eines zertrümmerten Kalksteines, der noch in haselnussgrossen Stücken hin und wieder darin eingemengt ist. Er ist von

\*) Vergl. Robinson, Palaestina und die südlich angrenzenden Länder Bd. 2, S. 494.

\*\*\*) Ausland, 11. Dec. 1848.

\*\*\*\*) Robinson, a. o. O. III, 23.

rothgelber Farbe und bildet mit Wasser einen knetbaren Teig. Sie schmeckt ausserordentlich salzig, und enthält auch fast 10% in Wasser lösliche Salze. 151 Grammen verloren nämlich durch Ausziehen mit Wasser an löslichen Bestandtheilen 15 Grammen, welche aus den Salzen des todtten Meeres bestanden und namentlich auch Brom in nachweisbarer Menge enthielten\*).

Die aus dem Boden ausgewitterten Salzmassen sind oft zu grossen Stücken zusammenkrystallisirt, welche die Reisenden nicht selten als Salpeter bezeichnen. Wahrscheinlich ist dies nur eine ungenaue Bezeichnung, zu der der vulkanische Charakter der Umgebung Anlass gegeben hat, da man ja so oft den Glauben findet, Salpeter sei häufig ein Produkt vulkanischer Thätigkeit. In der erwähnten Erde konnte keine Spur Salpetersäure gefunden werden, deren Abwesenheit aus dem Mangel alter Vegetation leicht erklärlich wird. Da alle Reisenden angeben dass der Schwefel häufig dort vorkomme, und Robinson auch erzählt, dass dieser von den Türken gesammelt werde, um Schiesspulver daraus zu bereiten, so würde auch ohne Zweifel bemerkt worden sein, wenn diese den etwa vorkommenden Salpeter zu demselben Zwecke auflösen, was sie gewiss nicht unterlassen würden, wenn dergleichen vorkäme.

Das todtte Meer führt bekanntlich auch den Namen Asphaltsee, von dem eigenthümlichen Produkte, welches oft in grossen Mengen auf der Oberfläche desselben gefunden wird. Der Asphalt scheint in dem Boden des Sees abgelagert zu sein, und in fester Gestalt an seine Oberfläche zu kommen, in Massen, die, wie die Alten erzählen, oft Kameelslasten betragen. Wenn der Asphalt flüssig hervorquölle, so würden Gasentwickelungen damit verbunden sein, mindestens würde sich der sehr widrige Geruch der bei der Erhitzung des Asphalts bemerkt wird, dem

\*) Dieser Bromgehalt ist bemerkenswerth, da in einem Stück Steinsalz, welches Herr Robinson von Usdum mitgebracht hatte, nur ein wenig Magnesia und Kalkerde, aber keine Spur von Brom gefunden werden konnte. Robinson a. a. O. II, 458. Herr Robinson giebt an, das Herr H. Rose diese Untersuchung gemacht habe; dies muss auf einem Irrthum beruhen, wie mich Herr H. Rose versicherte.

Wasser mittheilen. Keines von beiden wird jedoch wahrgenommen. Durch Herrn Consul Schulz in Jerusalem hatte ich eine sehr kleine Menge dieses echten Asphalts erhalten. Es lieferte bei der Destillation ein Gas, welches die Zusammensetzung des Leuchtgases hat, und eine Flüssigkeit, welche ebenso zusammengesetzt war, wie das Petroleum von Baku.

Das farblose Oel, welches der Reisende Rosen mitgebracht hatte, gab bei der Analyse, von

0,1945 Grm. Substanz 0,617 Grm.  $\bar{C}$  und 0,239 HO oder  
86,50% C                   ,, 13,70% H.

Das abdestillirte Oel hatte ganz nahe dieselbe Zusammensetzung.

0,1215 Grm. Oel lieferten 0,386 Grm.  $\bar{C}$  und 0,150 Grm. HO.  
86,64 C                   ,, 13,68% H.

Dumas und Hess haben ganz ähnliche Zusammensetzungen gefunden. Die Menge von wenigen Grammen die ich besass, erlaubte keine weitere Untersuchung.

Man hat häufig seine Verwunderung darüber ausgesprochen, dass das todtte Meer bei der grossen Menge des Wassers, welches durch den Jordan, durch andere kleine Bäche und den Regen demselben zufliesst, sein Niveau nicht ändere, indem man voraussetzte, dass die Verdampfung des Wassers so gering sei, dass auf diese Weise das Gleichgewicht nicht erhalten und hergestellt werden könne. Früher war man der Meinung, dass zwischen dem todten Meere und dem rothen eine Verbindung stattgefunden habe, worauf ein von dem ersteren nach Süden hinlaufendes Längenthal zu deuten schien. Dieses Thal ist aber, nach Herrn der Bertou's Untersuchungen kein zusammenhängendes. Es zerfällt in drei von einander durch quer hindurchgehende Berg Rücken getrennte Thäler, in deren Mitte eine Wasserscheide ist, die auf der einen Seite die Bäche dem todten, auf der andern Seite dem rothen Meere zusetzt. Sie ist El Satah, *das Dach*, genannt.

Wollte man annehmen, dass diese Wasserscheide erst in Folge späterer Bodenerhebungen sich dem Laufe des Stromes entgegengesetzt habe, so würde man doch genöthigt sein, die Veränderung des Stroms, und somit die Bildung des todten Meeres in eine Zeit zu setzen, welche mit den letzten grossen

Umwälzungen unserer Erdoberfläche zusammenfällt, und also weit vor die Periode der ältesten historischen Ueberlieferungen zurückreicht.

Seitdem wir wissen, dass der Spiegel des todten Meeres sich vielleicht 1300 Fuss unter dem Spiegel des mittelländischen Meeres befindet\*), so ist die Unmöglichkeit einer Communication desselben mit einem Theil des Oceans einleuchtend. Diese tiefe Lage kann nicht die Folge eines spät eingetretenen Uebersickerns sein, da diese zu bedeutend hätte gewesen sein müssen, um nicht den Charakter der ganzen Umgegend zerstört, den Lauf der Flüsse geändert zu haben, wovon sich keine Zeichen wahrnehmen lassen.

Da jetzt ein solcher Abfluss, auch ein unterirdischer in das Meer unmöglich mehr angenommen werden kann, wenn man ihn auch vielleicht für frühere Zeiten doch noch als wahrscheinlich annehmen wollte, so schien das Verschwinden des zufließenden Wassers ein unerklärbares Räthsel. Es lässt sich dieses Räthsel indessen sehr leicht lösen, obwohl wir nicht mit genauen Daten ausgerüstet sind, um eine scharfe Berechnung anzustellen.

Nach der Berechnung von Shaw fließen durchschnittlich täglich durch den Jordan 690000 Tonnen Wasser in das todtte Meer; wir wollen annehmen, dass die übrigen Zuflüsse, mit dem Regen, der doch nur kurze Zeit im Jahre fällt, diese Menge verdreifachen, so würden wir einen täglichen Wasserzufluss haben, von 2070000 Tonnen, oder von etwa 10 Millionen Cubikfuss.

Die Verdampfung des Wassers des todten Meeres verhält sich nach meinen Versuchen zu der des destillirten Wassers unter gleichen Verhältnissen durchschnittlich wie 64 : 100.

Die Ausdehnung des Meeres beträgt 23 Quadratmeilen, und die mittlere Temperatur kann man mindestens auf 21° R. setzen. Robinson, welcher wie die anderen Reisenden die Hitze an dem Meere eine wahrhaft versengende nennt, fand eine Quelle in der Nähe des Meeres, welche 21,3° R. zeigte\*\*).

Nach Versuchen die Alex. v. Humboldt in Cumana machte,

\*) Vergleiche über die Niveaudpression des todten Meers Pogg. Ann. d. Physik u. Chem. Ergänzungsband 1842, p. 356.

\*\*) a. a. O. II, 491.

fand dort eine so starke Verdampfung statt, dass er sie auf eine jährliche Höhe von 132 Zoll anschlug<sup>\*)</sup>. In der Sahara soll dieselbe sogar 200 Zoll betragen. Setzen wir die Verhältnisse in Cumana denen am todten Meere gleich, mit dem Unterschiede, dass sich die Verdampfung dieses Wassers zu jenem bei dem Versuche benutzten wie 68 : 100 verhält, so würden wir für 23 Quadratmeilen eine tägliche Verdampfung von 263 Millionen Cubikfuss enthalten.

Diese Grösse ist jedenfalls zu bedeutend, indem die meteorologischen Verhältnisse von Cumana der Verdampfung günstiger sein müssen als die der Umgebung des todten Meeres.

Wir besitzen nur sehr sparsame Untersuchungen, welche sich direct auf die Verdampfungsgrösse grosser Wasserflächen beziehen. Eine unter diesen, von Balard, können wir als eine möglichst genaue betrachten, und sie *mutatis mutandis* hier einer zweiten Berechnung zu Grunde legen.

Balard<sup>\*\*</sup>) fand nämlich, dass in den Verdampfungsbassins im südlichen Frankreich, welche zur Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser angelegt sind, auf einer Fläche von 200 Hectaren (etwa 800 preuss. Morgen), jährlich 800,000 Cubikmeter Meerwasser, bei einer Tiefe von 40 Centim. verdunsten. Diese Zahl ergibt sich leicht aus dem bekannten Salzgehalt des Meeres und dem durch Verdampfen gewonnenen Salzquantum. Die mittlere Temperatur jener Gegenden können wir zu + 14° C. annehmen, und die Verdampfung des Meerwassers zu der des todten Meeres wie 100 : 70. Nehmen wir nun die Tension des Wasserdampfes für den Massstab der Leichtigkeit der Verdampfung, so würde sich die des todten Meeres zu jener andern verhalten wie 19 : 12. Darnach berechnet, würden täglich von dem todten Meere 48 Millionen Cubikfuss Wasser verdunsten<sup>\*\*\*</sup>).

Wenn bei der Schätzung des verdunsteten Wassers das Quantum desselben um *die Hälfte* zu hoch, und das des zu-

<sup>\*)</sup> Humb. Voyage. V, 178.

<sup>\*\*</sup>) Dieses Journ. XXXV, 331.

<sup>\*\*\*</sup>) Da die atmosphärische Trockenheit endlich am todten Meere sehr viel bedeutender sein muss, als an der Seeküste von Frankreich, so kann man eine bedeutendere Verdampfung unbezweifelt annehmen.



fließenden Wassers um die Hälfte zu niedrig angenommen ist, so würden für diese 20 Millionen und für jene 24 Millionen Cubikfuss bleiben, so dass dann ziemlich das Gleichgewicht sich herstellen würde.

Diese Berechnung, welche der mangelnden, nothwendigen Daten wegen freilich nicht genau sein kann, soll nur zeigen, dass man keine besondere Annahme zu machen braucht, um die Unveränderlichkeit des Niveaus des kleinen Binnenmeeres zu erklären. Man würde vielleicht auf den Gedanken kommen können, dass bei der starken Verdunstung und dem nicht so grossen Zufluss das Meer austrocknen könnte. Diess ist nicht der Fall, indem sich die Verdunstung mindert, so wie die Concentration des Wassers zunimmt, und bei einem gewissen Feuchtigkeitszustande der Luft, der nach Gay-Lussac's Versuchen nur  $81^{\circ}$  des Saussure'schen Hygrometers zu übersteigen braucht, das Meerwasser aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, anstatt solche abzugeben. Dass vielleicht jedoch ein solches Austrocknen einst stattgefunden haben kann, darauf deutet der Salzgehalt der Erde eines Theils der Umgebung des Sees. Dieser kann jedoch auch entstanden sein durch eine nicht unmögliche Neigung des Terrains gegen den Horizont, wie diess mit Sicherheit bei dem Caspischen Meere nachgewiesen ist. Dass dergleichen Neigungen in neuerer Zeit an den östlichen Ufern des Mittelländischen Meeres stattfinden, sieht man, wie mir mein Freund und College, der Archaeologe L. Ross mitgetheilt, sehr deutlich in Kleinasien. In Smyrna liegen z. B. die Stufen, welche von den Häusern zu dem Meere hinabführen, um in die Fahrzeuge gelangen zu können, z. Th. ein Beträchtliches unter dem Wasserspiegel, während aus Allem deutlich hervorgeht, dass sie früher denselben berührt haben. Eine solche Senkung kann auch in entfernteren Gegenden eine „Faltung“ herbeigeführt haben, deren Spuren man am Zurückweichen der Wasserbassins von einem ihrer Ufer leicht zu erkennen vermag.

## XL.

# Ueber die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Vogesengesteine.

Von

*A. Delesse.*

Aus den *Annales des Mines, IV. Sér. T. XIII, p. 667*, im Auszuge  
übersetzt von C. Rammelsberg.

(Fortsetzung von Bd. XLIII, S. 417 u. Bd. XLV, S. 219.)

### *Syenit des Belchen. (Ballon d'Alsace).*

Der Syenit ist in dem ganzen südlichen Theile der Vogesenkette sehr verbreitet, wo er isolirte Massen bildet, deren Oberflächengestaltung ihnen den Namen „Ballons“ verschafft hat. Seine Abänderungen sind ziemlich zahlreich, nicht nur in Betreff der Farbe, sondern auch durch das Vorherrschen oder Fehlen eines oder des anderen Gemengtheils der Gebirgsart.

Man kann in diesem Syenit zwei Feldspäthe unterscheiden. Der eine, welcher im Allgemeinen höchstens ein Drittel des Gesteins ausmacht, ist gewöhnlich mehr oder minder röthlich, selbst violett gefärbt, geht aber, gleich wie der Labrador des Porphyrs von Belfahy, beim Verwittern in ziegelroth über. Seine Krystalle, die zum Theil gut ausgebildet sind, und aus der Grundmasse durch die Färbung scharf hervortreten, erreichen bisweilen eine Länge von 8 Centimetern; ihr spec. Gewicht ist = 2,551, und ihre Härte etwas geringer als 6. Sie sind in zwei auf einander rechtwinkligen Richtungen vorzugsweise spaltbar, und gehören mithin dem *Orthoklas* an. Aus der Grundmasse lassen sie sich nicht, ohne zu zerbrechen, herausnehmen. Fast immer sind es Zwillinge in der Art wie die Krystalle vom Drachenfels, und da die Abstumpfungsf lächen der scharfen Seitenkanten sehr ausgedehnt sind, so besitzen sie nur eine geringe Dicke. Vor dem Löthrohr schmelzen sie schwer zu einem weissen blasigen Glase.

Das Mittel dreier Analysen dieses Feldspaths aus dem Syenit des Ballon de Servance war.

		Sauerstoff.
Kieselsäure	64,26	33,38
Thonerde	19,27	9,00
Eisenoxyd	0,50	0,15
Kalkerde	0,70	0,19
Talkerde	0,77	0,30
Natron	2,88	0,73
Kali	10,58	1,79
Glühverlust	0,40	
	<u>99,36.</u>	

Das Sauerstoffverhältniss beweist mithin gleichfalls, dass dieser Feldspath nichts als Orthoklas ist, den ein beträchtlicher Natrongehalt auszeichnet.

Ein zweiter Feldspath tritt in dem Syenit der Ballons oft in beträchtlicher Menge auf. Im möglichst unveränderten Zustande zeigt er sich durchscheinend, gelblich- und grünlichweiss, viel häufiger aber trifft man weiss wie Wachs oder korallenroth, ja durch längeren Einfluss der Atmosphären geht er in einen weissen mehligten Kaolin über, und diese Umwandlung ergreift ihn viel schneller als den begleitenden Orthoklas. Das spec. Gewicht fand sich bei einer weissen Abänderung vom *Ballon de Servance*

= 2,683; bei einer rothen von Coravillers

= 2,651. Diese Zahlen deuten auf Oligoklas, allein wir werden weiterhin sehen, dass die Analysen dieser Annahme entgegenstehen. Durch Glühen verliert die erstgenannte Varietät 2,31 p. C. am Gewicht, und erlangt ein spec. Gew. = 2,621.

Die Krystalle dieses Feldspaths sind bei weitem nicht so deutlich wie die des Orthoklases; gewöhnlich sind sie nur einige Millimeter lang, und obgleich sich die weisse und die rothe Varietät nur durch einen Gehalt an Eisenoxyd in der letzteren unterscheiden, so ist doch jene nur in einer Richtung vollkommen, in zwei anderen weniger gut spaltbar, während diese drei spiegelnde Spaltungsflächen giebt. Bei beiden beobachtet man, parallel der einen der beiden Spaltungsrichtungen, eine sehr feine Streifung, welche auf Zwillingungsverwachsung wie beim Albit hindeutet. Eine Messung des Winkels, welchen die Hauptspaltungsfläche (vordere schiefe Endfläche) mit der Zwillingsebene bildet, gab den Herren Delesse und Descloizeaux  $86^{\circ} 10'$ . Dieser Feldspath gehört mithin dem 1- und 1gliedrigen System an.

Vor dem Löthrohr schmilzt er viel leichter als der Orthoklas. Beim Erhitzen giebt er Wasser.

a) wachsweisse Varietät von Servance; b) korallenrothe von Coravillers.

	a.	Sauerstoff.	b.	Sauerstoff.
Kieselsäure	58,92	30,61	58,91	30,61
Thonerde	25,05	11,71	24,59	11,49
Eisenoxyd	Spur		0,99	0,30
Kalkerde	4,64	1,32	4,01	1,14
Talkerde	0,41	0,16	0,40	0,16
Natron	7,20	1,84	7,59	1,94
Kali	2,06	0,35	2,53	0,43
Wasser	1,27		0,98	
	<u>99,55</u>		<u>100.</u>	

Das Sauerstoffverhältniss von R und Si ist in beiden Fällen = 1 : 3 : 8. Dieser Feldspath ist mithin der von Abich zuerst beschriebene *Andesin*, welcher sich zuerst in den Porphyren der Cordilleren gefunden hat, und in den Syeniten bisher wohl nur für Albit gehalten worden ist.

Der dritte Gemengtheil des Syenits ist die *Hornblende* von stets dunkelgrüner Farbe, denn wenn dieselbe heller wird oder in Grau übergeht, so beweist diess eine anfangende Zersetzung, worin sie, der Leichtigkeit nach, sogleich auf den *Andesin* folgt.

Ihr spec. Gewicht ist = 3,114. Sie erscheint stets krystallisirt, und zwar in breiten sechseitigen Prismen, deren Inneres eine faserige Struktur zeigt. Obwohl gewöhnlich unvollkommen auskrystallisirt, hat sie doch zuweilen Endflächen, und stellt dann die gewöhnliche Combination der Hornblendekrystalle dar.

Vor dem Löthrohr färbt sie sich hellgrau, und schmilzt dann, wiewohl schwer, und nur in kleinen Stücken, zu einem dunkel bouteillengrünen Glase.

Die Analyse der Hornblende aus dem Syenit von Servance gab:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	47,40	24,63
Thonerde	7,15	3,34
Eisenoxydul	15,40	3,42
Talkerde	15,27	6,00
Kalkerde	10,83	3,08
Kali mit etwas Natron	2,95	0,50
Glühverlust	1,00	
	<u>100*).</u>	

\*) Mit Ausnahme des Alkalis stimmt diese Hornblende daher mit sehr vielen anderen überein, insbesondere mit denen von Fahlun und Nordmarken. R.

Ausser diessen Hauptgemengtheilen enthält der Syenit noch folgende Mineralien:

**Quarz.** Der am besten charakterisirte Syenit aus dem Centrum der Masse enthält fast beständig eine sehr bemerkenswerthe Menge Quarz. Gewöhnlich ist er nicht krystallisirt, obwohl z. B. in dem Syenit von Chateau-Lambert doppelt sechseitige Pyramiden mit Abstumpfung der Seitenkanten also das Dihexaeder mit dem sechseitigen Prisma, vorkommen. Er ist durcheinend und in der Regel schwach röthlich gefärbt, wie der Quarz des Protogyns und vieler granitischen Gesteine.

**Titanit** kommt fast überall im Syenit vor, und zwar eingewachsen in der Masse der Hauptgemengtheile. Er ist honiggelb, bräunlich oder dunkelbraun, und bildet sehr kleine, höchstens 2 Millimeter lange, aber sehr scharfe und glänzende Krystalle (von der Form Fig. 452 der Mineralogie von Dufrénoy).

**Magneteisen** lässt sich zuweilen als Blättchen in der Hornblende mittelst der Loupe entdecken, und bringt eine merkliche Wirkung des Syenits auf die Magnetnadel hervor.

**Glimmer.** Sehr gewöhnlich ist die Hornblende von schwärzlich grünem Glimmer durchdrungen, so dass sie beim Glühen von jener durch ihre tombakbraune oder Bronzefarbe deutlich wird.

**Schwefelkies** in sehr kleinen Körnern ist gleichfalls durch die Masse des Gesteins zerstreut.

Unter den zufälligen Begleitern möchten wir des *Epidots* erwähnen, welcher in schön pistaciengrünen Krystallen auf kleinen Gängen oder in Drusen mit Eisenchlorid und Quarz vorkommt, also in gleicher Art, wie in dem Porphyр der Vogesen. *Kalkspath* ist selten, nur dünne Adern bildend, oder an der Grenze der Formation.

Die schmalen Gänge des Syenits, welche gleichzeitiger Entstehung mit dem Gestein zu sein scheinen, und einige Centimeter oder Decimeter mächtig sind, werden gewöhnlich von röthlichem Orthoklas, Quarz und Epidot ausgefüllt, andere aber führen Quarz, Eisenglanz und Schwerspath.

Da die Gemengtheile des Syenits fast alle krystallisirt sind, so ist von einer eigentlichen Grundmasse keine Rede. Indessen wurden einige Versuche mit der Gesamtmasse des Gesteins in seiner normalsten Beschaffenheit angestellt. Indem mehrere

Kilogramme gepulvert wurden, fand sich das spec. Gewicht des Syenits mit Orthoklas, weissem Andesin, Hornblende und Quarz, vom Ballon von Giromagny und Servance = 2,60—2,71; des Syenits mit Orthoklas, rothem Andesin, Hornblende und Quarz von der Höhe *du Them* und von Coravillers = 2,64—2,68. Mit der Zunahme der Hornblende und des Andesins vergrössert sich auch das spec. Gewicht des Gesteins.

Der Syenit verliert im Feuer im Mittel 0,7 p. C., und nimmt eine sehr blasse Farbe an, während er sehr mürbe wird. Er schmilzt in der Hitze eines Glasofens, und liefert ein von Eisen stark gefärbtes Glas. Dasselbe erfolgt in einem Kohlentiegel, nur mit gleichzeitiger Reduktion von Eisen und Titan verbunden.

Was die Vertheilung der Bestandtheile der drei Hauptmineralien betrifft, so kommen sie zwar sämmtlich in ihnen allen vor, aber die Kieselsäure und das Kali gehören vorzugsweise dem Orthoklas, Thonerde und Natron dem Andesin, Kalkerde Talkerde und Eisenoxydul der Hornblende an.

Da wo der Syenit der Vogesen mit anderen Gesteinen in Berührung tritt, ändert er seinen Charakter. An der Grenze des Melaphyrs vor *Saut-de-la-Fruite* entwickeln sich in ihm grosse Labradorkrystalle in einer feinkörnigen röthlichen Grundmasse. Obwohl in diesen Contactbildungen die Labradorkrystalle des Melaphyrs minder zahlreich sind, so erreichen sie doch eine ansehnliche Grösse.

Bei dem Erstarren des Syenits scheint der Orthoklas zuerst krystallisirt zu sein, die Hornblende fast gleichzeitig, aber früher als der Andesin, da Hornblendekrystalle von letzterem umschlossen werden. Endlich hat der Quarz die übriggelassenen Räume ausgefüllt, indem er die Krystalle zwar nicht abrundete, wohl aber namentlich in den Andesin sich eindrängte. Die Hornblende, der Andesin, und selbst der Quarz finden sich zuweilen inmitten von Orthoklaskrystallen, aber stets ist ihr Volumen alsdann im Verhältniss zu letzteren sehr gering, während man nicht selten sehr grosse Orthoklaskrystalle umgeben sieht von Hornblende und besonders von Andesin.

Herr Delesse findet den Andesin auch im Syenit des Plauenschens Grundes bei Dresden.

## XLI.

## Analyse des Glaukoliths.

Von

*Giwartowski.**(Bullet. de la Soc. imp. des Nat. de Moscou, XXI, 548.)*

Dieser Glaukolith vom Baikal war umschlossen und durchwachsen von gelbgrünem Glimmer; er selbst besass eine blaue Farbe; vom hellen Blau bis in das Indigblaue; durchsichtig an den Kanten; fast von der Härte des Feldspathes; von krystallinisch-körnigem Bruche. Sein Pulver ist weiss, mit einem Strich ins Lila, welches im Feuer verschwindet. Spec. Gew. bei 17° ist 2,65.

Das getrocknete, zur Analyse verwendete Pulver betrug 0,672. Durch Glühen verlor dasselbe 0,012 oder 1,786% Wasser. Mit Barythydrat geschmolzen, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, zur Trockne verdampft und von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, liess es einen Rückstand von 0,340 Kieselsäure; 50,594%.

Um die Baryterde zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; die filtrirte Lösung mit Ammoniak vermischt; der Niederschlag wurde mit Kali behandelt, bis alle Thonerde gelöst war; diese wurde, nach Neutralisation der alkalischen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure mittelst Ammoniak gefällt; sie betrug 0,189 oder 28,125%.

Der von Kali ungelöste Rückstand enthielt Eisen und Mangan. Die Oxyde wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak versetzt, bis sich eine geringe Menge Eisenoxyd ausschied, und dann mit bernsteinsaurem Ammoniak ausgefällt. Der geglühte, Niederschlag betrug 0,003 oder 0,397% Eisenoxydul. Das Manganoxydul betrug 0,004 oder 0,595%. Es wurde durch Ammoniak bei Ausschluss der Luft niedergeschlagen. (?).

Die abfiltrirten Flüssigkeiten wurden vereinigt, und mit Oxalsäure vermischt; der gefallene oxalsaure Kalk, wurde durch Glühen in Kalk verwandelt; er betrug 0,076 oder 11,309%. Die filtrirte Flüssigkeit gab mit kohlsaurem Ammoniak einen Niederschlag, der geglüht 0,018 wog; diess sind 2,678% Talk-

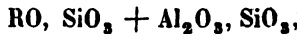
erde. (Wie diese Fällung zu Stande kam, ist nicht wohl einzusehen!)

Die eingedampfte, mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit lieferte 11,099% Chlorkalium und Chlornatrium. Diese gaben durch Platinchlorid getrennt 1,006% Kali. Durch Rechnung fand man daher 3,103% Natron.

Demnach besteht der Glaukolith aus:

	Bergmann*). Jahn.		
Kieselsäure	50,494	50,583	25,50
Thonerde	28,125	27,600	16,00
Kalkerde	11,309	10,266	2,00
Magnesia	2,678	3,733	—
Natron	3,103	2,966	—
Kali	1,006	1,266	—
Manganoxydul	0,595	0,866	0,50
Eisenoxydul	0,397	0,100	—
Wasser	1,786	0,733	6,00
Verlust	04,07	0,887	—
	100,000	100,000	50,00.

Die Zusammensetzung des Glaukoliths ist also durch die Formel ausgedrückt:



sie ist ähnlich dem Skapolith und Labrador. Durch krystallographische Untersuchungen muss entschieden werden, zu welchen dieser beiden Mineralien der Glaukolith zu rechnen sei.

## XLII.

### Aschenanalysen einiger essbaren Vegetabilien.

Von

Dr. *Thornton John Herapath.*

(*The Quarterly Journ. of the Chemical Society V, 4.*)

Alle Arten der essbaren Vegetabilien, welche ich untersucht habe, waren vorzüglich schön und gut erhalten, und wurden mit wenigen Ausnahmen von mir selbst an den Orten gesammelt, wo sie wuchsen; ich konnte mich daher von allen Umständen genau unterrichten, welche mit ihrem Wachsthum zusam-

\*) Pogg. Ann. IX, 267.



menhingen und von Einfluss darauf waren. Meine Hauptsorge war es, alle fremden Bestandtheile von der Pflanze zu trennen, ehe sie verbrannt wurden.

### I. Scorbut-Gras. (*Cochlearia anglica*).

Diese Pflanze ist, wie allgemein bekannt, kein gewöhnliches Nahrungsmittel, doch nehmen zuweilen die Schiffer ihre Zuflucht zu demselben, wenn sie von langer Reise zurückkehren, oder wenn sie am Scorbut leiden, der durch langen Mangel an vegetabilischer Nahrung entstanden ist. Diese Pflanze hat sich besonders wohlthätig gegen diese Krankheit bewiesen, daher sie ihren volksthümlichen Namen erhalten.

Die Pflanzen, deren Asche ich untersucht habe, wuchsen auf den Trümmern von neuem rothem Sandstein, an den Ufern des Avon, welche zuweilen überschwemmt werden.

a. 6440 Gran der frischen (ganzen) Pflanze gaben 740 Gran trockne Substanz, die durch Einäscherung 156 Gran Asche hinterliessen.

b. 5000,00 der frischen Substanz gaben 574,70 Gran trockne Substanz; hinterliessen 121,11 Asche. Diese Versuche gaben im Mittel 2,4222% Asche der frischen Pflanze, und 21,077% der trocken.

Die Asche selbst war in 100 Th. zusammengesetzt aus:

#### Lösliche Salze:

	1.	2.	Mittel.
Kohlensäure	3,580	3,560	3,570
Schwefelsäure	3,024	3,244	3,134
Phosphorsäure	Spur	—	—
Kali	Spur	0,100	0,050
Natron	7,710	7,764	7,737
Chlornatrium	63,510	63,758	63,634

#### Unlösliche Salze:

Kohlensaurer Kalk	7,079	7,279	7,179
Kohlensaurer Talk	1,093	1,471	1,282
Schwefelsaurer Kalk	Spur	—	—
Phosphorsaurer Kalk (dreibasisch)	11,030	9,482	10,256
Basisch-phosphorsaures Eisenoxyd	0,503	0,779	0,641
Kieselerde	2,495	2,633	2,564
	<u>100,024</u>	<u>100,070</u>	<u>100,047.</u>

Nach Abzug der Kohlensäure erhalten wir:

Schwefelsäure	3,883
Phosphorsäure	5,433
Kali	0,054
Natron	8,359
Chlornatrium	68,701
Kalk	10,282
Magnesia	0,658
Eisenoxyd	0,367
Kieselsäure	2,763
	<hr/>
	100,000.

II. *Sellerie. (Apium graveolens).*

a. 1555,0 Gran der frischen jungen Schösslinge gaben 101,4 Gran trockne Substanz und hinterliessen 17,1 Gran Asche.

b. 4546,70 Gran derselben Pflanzen gaben 307,25 Gran trockne Substanz und hinterliessen 50,00 Gran Asche.

Im Mittel von der {frischen Pflanze 1,0996  
{trocknen Pflanze 16,2720.

Lösliche Salze:

	1.	2.	Mittel.
Kohlensäure	7,967	8,407	8,187
Schwefelsäure	0,957	0,988	0,970
Phosphorsäure	6,419	9,423	6,421
Kali	29,019	29,657	29,338
Natron	Spur	—	—
Chlornatrium	32,999	31,611	32,280

Unlösliche Salze:

Kohlensaurer Kalk	7,310	7,651	7,481
Kohlensaurer Talk	Spur	—	—
Schwefelsaurer Kalk	Spur	—	—
Phosphorsaurer Kalk	13,091	14,279	13,685
Phosphorsaure Magnesia	—	—	—
Phosphorsaures Eisenoxyd	Spur	—	—
Kieselerde	2,092	1,182	1,637

Nach Abzug der Kohlensäure besteht die Asche in 100 Theilen aus:

Schwefelsäure	1,095
Phosphorsäure	14,390
Kali	33,144
Natron	Spur
Chlornatrium	36,466
Kalk	13,056
Magnesia	Spur
Eisenoxyd	Spur
Kieselsäure	1,849
	<hr/>
	100,00.

III. *Seekohl. (Crambe maritima).*

1. Ich habe die Asche dieser Pflanze zu zwei verschiedenen Zeiten ihrer Entwicklung untersucht; zuerst die Asche des

völlig ausgewachsenen Blattes und Stiels, und sodann die der hellgrünen jungen Sprossen; die Pflanze war wohl gedüngt mit Pferdedünger.

Der Boden war üppiger, lockrer und sandiger Gartenboden, liegend auf Mühlsteintrümmern, der eine ziemliche Menge kohlen-sauren Kalk enthielt.

a. 1097,0 Gran der frischen Blätter gaben 113,4 Gran trockne Substanz, und hinterliessen 19,0 Gran Asche.

b. 1737,0 Gran gaben 179 Gran trockne Substanz und 30,004 Gran Asche.

Mittlerer Aschengehalt der {frischen Blätter 1,732%  
trocknen Blätter 16,736%

a. 1158,0 Gran der frischen Schösslinge gaben 83,4 Gran trocknen Rückstand, und hinterliessen 8,298 Gran Asche.

b. 1737,0 Gran gaben 125,1 Gran trocknen Rückstand und 12,447 Gran Asche.

Mittlerer Aschengehalt der {frischen Sprossen 0,7108  
trocknen Sprossen 9,9490.

#### Lösliche Salze:

	Alte Pflanze.	Junge Pflanze.
	1.	2.
Kohlensäure	6,921	4,207
Schwefelsäure	15,157	21,848
Phosphorsäure	Spur	5,061
Kali	2,105	6,748
Natron	20,800	23,584
Chlornatrium	12,542	Spur

#### Unlösliche Salze:

Kohlensaure Kalkerde	27,168	3,615
Kohlensaure Magnesia		Spuren.
Schwefelsaurer Kalk	1,515	Spur
Phosphors. Kalk (dreibasisch)	12,105	30,710
Phosphorsaure Magnesia		Spuren.
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,582	Spur
Kieselsäure	0,105	4,217
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000.

Nach Abzug der Kohlensäure sind demnach in 100 Th. enthalten:

	1.	2.
Schwefelsäure	19,782	23,195
Phosphorsäure	7,998	19,926
Kali	2,594	7,164
Natron	25,640	25,039
Chlornatrium	15,405	Spur
Kalk	27,557	20,199
Magnesia	Spuren.	
Eisenoxyd	0,835	Spur
Kieselsäure	0,129	4,477
	100,000	100,000.

IV. Spargel. (*Asparagus officinalis*).

Folgende Analysen sind angestellt mit zwei völlig ausgewachsenen Exemplaren. Das erste war auf Gartenboden bei Bristol gewachsen, der sehr ähnlich dem unter No. III. beschriebenen war; das zweite war wild gewachsen auf Alluviumboden an den Ufern des Avon, welcher täglich überschwemmt wurde.

a. 285,9 Gran der cultivirten frischen Pflanze gaben 72,1 Gran trockne Substanz und 4,38 Gran Asche.

b. 714,7 Gran derselben frischen Pflanze gaben 180,25 trockne Substanz und 10,951 Grm. Asche.

Der mittlere Aschengehalt der (frischen Pflanze 1,5321%)  
(trocknen Pflanze 6,6748%)

a. 486,2 Gran der frischen wilden Pflanze gaben 175,0 trockne Substanz und 11,78 Gran Asche.

b. 1701,7 Gran derselben frischen Pflanzen gaben 612,5 Gran trockne Substanz und 41,23 Asche.

Der mittlere Aschengehalt der (frischen Pflanze 2,4220%)  
(trocknen Pflanze 6,7304%)

Lösliche Salze:

	Cultivirte Pflanze.			Wilde Pflanze.
	1.	2.	Mittel.	1.
Kohlensäure	14,636	13,902	14,269	4,861
Schwefelsäure	3,509	3,605	3,557	7,775
Phosphorsäure	2,181	2,019	2,100	Spur
Kali	32,695	32,783	32,739	15,815
Natron	—	—	—	2,719
Chlornatrium	Spur	Spur	Spur	20,514
Chlorkalium	13,103	13,015	13,059	—

## Unlösliche Salze:

Kohlens. Kalkerde	14,511	14,711	14,611	21,432
Kohlens. Magnesia	—	—	—	2,617
Schwefels. Kalkerde	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Kalkerde	16,197	16,223	16,210	21,670
Phosphors. Talkerde	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Eisenoxyd	0,412	0,500	0,456	1,699
Kieselsäure	2,803	3,133	2,968	0,849
	<u>100,047</u>	<u>99,891</u>	<u>99,969</u>	<u>99,951</u>

## Nach Abzug der Kohlensäure:

	Cultivirte Pflanze.	Wilde Pflanze.
Schwefelsäure	4,487	9,224
Phosphorsäure	12,357	12,814
Kali	41,299	18,766
Natron	—	3,225
Chlornatrium	Spur	24,337
Chlorkalium	16,473	—
Kalk	21,332	28,081
Magnesia	—	1,479
Eisenoxyd	0,308	1,069
Kieselsäure	3,744	1,007
	<u>100,000</u>	<u>100,00.</u>

Ich habe auch die Spargelköpfe untersucht, in dem Zustande, wie sie für die Tafel geeignet sind:

a. 1839,0 Gran der frischen Sprösslinge gaben 133,0 Gran trockne Substanz und 14,95 Gran Asche.

b. 4597,5 Gran gaben 332,0 Gran trockene Substanz und 37,37 Gran Asche.

Mittlerer Aschengehalt der {frischen Pflanze 0,8129g  
{trocknen Pflanze 11,2400g

## Lösliche Salze:

	1.	2.	Mittel.
Kohlensäure	3,925	4,101	4,013
Schwefelsäure } Phosphorsäure }	31,190	30,967	31,083
Kali } Natron }	32,605	32,665	32,635
Chlornatrium } Chlorkalium }	10,090	10,030	10,060

## Unlösliche Salze:

Kohlensaurer Kalk	6,832	7,080	6,956
Schwefelsaurer Kalk	S	p	u
Phosphorsaurer Kalk	14,040	14,052	14,046
Phosphorsaure Magnesia	Spur	Spur	Spur
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,209	0,203	0,206
Kieselsäure	1,100	0,902	1,001
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000.</u>

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure und Phosphorsäure	40,530
Kali und Natron	35,118
Chlor-Kalium und -Natrium	10,825
Kalk	12,331
Magnesia	Spuren
Eisenoxyd	0,119
Kieselsäure	1,077
	<hr/>
	100,000.

V. Blumenkohl. (*Brassica oleracea* var. *botrytis*.)

Das untersuchte Exemplar war in Corwallis cultivirt, und in der höchsten Vollkommenheit erzielt.

Boden etwas lehmig; sehr schwer; gut gedüngt.

a. 1800,0 Gran der ganzen frischen Pflanze gaben 159,0 Gran trockene Substanz und 14,0 Gran Asche.

b. 9500 Gran derselben Pflanze gaben 796,0 Gran trockene Substanz und 70,25 Gran Asche.

Mittlerer Aschengehalt der {frischen Pflanze 0,7885%  
{trocknen Pflanze 8,8151%.

Lösliche Salze:

	1.	2.	Mittel.
Kohlensäure	3,914	3,914	3,914
Schwefelsäure	12,101	13,379	12,740
Phosphorsäure	6,749	6,731	6,740
Kali	20,933	21,296	21,114
Natron	6,009	5,961	5,985
Chlornatrium}	7,269	7,051	7,160
Chlorkalium }			

Unlösliche Salze:

Kohlensaure Kalkerde	14,161	13,597	13,879
Kohlensaure Magnesia		S p u r e n.	
Schwefelsaurer Kalk		S p u r e n.	
Phosphorsaure Kalkerde	26,099	25,853	25,976
Phosphorsaure Magnesia		S p u r e n.	
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,112	1,018	1,065
Phosphorsaure Thonerde		S p u r e n.	
Phosphorsaures Manganoxydul }	1,400	1,446	1,423
Kieselsäure			
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,746	100,246	99,996.

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	14,158	
Phosphorsäure	22,135	
Kali	23,463	
Natron	6,651	
Chlornatrium	}	7,956
Chlorkalium		
Kalk	23,333	
Magnesia	Spur	
Eisenoxyd	0,723	
Thonerde	}	Spur
Manganoxydul		
Kieselsäure	1,581	
	<hr/>	100,000.

### VI. Schminkbohne. (*Phaseolus multiflorus*).

Dies Gemüse, so wie alle folgenden, wuchs auf fruchtbarem, gut gedüngtem und bewässertem sandigem Boden, in der Nähe von Bristol auf Mühlstein-Trümmer, und neuem rothen Sandstein liegend, der eine bedeutende Menge kohlen-sauren Kalk und rothes Eisenoxyd und viel kohlen-saure Magnesia enthielt.

a. 1284,0 Gran der frischen jungen Pflanze gaben 76,0 Gran trockne Substanz und hinterliessen 8,11 Gran Asche.

b. 1000,0 Gran derselben gaben 58,9 Gran trockne Substanz und hinterliessen 6,305 Gran Asche.

Der mittlere Aschengehalt { von dem frischen Gemüse 0,6310%  
von dem trocknen Gemüse 10,6875%

Die Asche enthielt:

#### Lösliche Salze:

Kohlensäure	14,081
Schwefelsäure	3,378
Phosphorsäure	1,553
Kali	36,403
Natron	—
Chlornatrium	4,932

#### Unlösliche Salze:

Kohlensuren Kalk	22,194	
Kohlensaure Magnesia	3,822	
Schwefelsauren Kalk	Spur	
Phosphorsauren Kalk	11,866	
Phosphorsaure Magnesia	Spur	
Phosphorsaures Eisenoxyd	Spur	
Kieselsäure	2,071	
	<hr/>	100,000.

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	4,553
Phosphorsäure	9,451
Kali	48,667
Natron	—
Chlornatrium	6,648
Kalk	25,337
Magnesia	2,553
Eisenoxyd	Spur
Kieselsäure	2,791
	<hr/>
	100,000.

### VII. Zwiebel (*Allium sativum*).

1597,0 Gran der frischen Pflanze hinterliessen nach dem Trocknen und Einäschern 8,71 Gran Asche = 0,5453%.

Die Asche enthielt:

#### Lösliche Salze:

Kohlensäure	12,169
Schwefelsäure	4,821
Phosphorsäure	2,181
Kali	35,132
Natron	etwas
Chlornatrium	2,755.

#### Unlösliche Salze:

Kohlensauren Kalk	5,740
Kohlensaure Magnesia	6,886
Schwefelsauren Kalk	—
Phosphorsauren Kalk	30,089
Phosphorsaure Magnesia	Spur
Phosphorsaures Eisenoxyd	Spur
Kieselsäure	0,224
	<hr/>
	99,997.

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	5,900
Phosphorsäure	19,668
Kali	43,001
Natron	etwas
Chlornatrium	3,372
Kalk	23,765
Magnesia	4,014
Eisenoxyd	Spur
Kieselsäure	0,280
	<hr/>
	100,000.

### VIII. Gemeine weisse Gartenrübe (*Brassica rapa*).

a. 1830,0 Gran der frischen, in Scheiben geschnittenen Rübe gaben 160,0 Gran trockne Substanz und hinterliessen 11,863 Gran Asche.



b. 15,42,6 Gran derselben gaben 134,87 Gran trockne Substanz und 9,998 Gran Asche.

Der mittlere Aschengehalt { der frischen Pflanze 0,6481%  
 { der trocknen Pflanze 7,4136%.

Die Asche enthielt:

Lösliche Salze:

Kohlensäure	14,692
Schwefelsäure	2,141
Phosphorsäure	4,518
Kali	39,146
Natron	—
Chlornatrium	11,936.

Unlösliche Salze:

Kohlensuren Kalk	3,287
Kohlensaure Magnesia	4,046
Schwefelsuren Kalk	Spur
Phosphorsuren Kalk	19,223
Phosphorsaure Magnesia	Spur
Phosphorsaures Eisenoxyd	Spur
Kieselsäure	1,011
	<hr/> 100,000.

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	2,619
Phosphorsäure	16,620
Kali	47,888
Natron	—
Chlornatrium	14,601
Kalk	14,679
Magnesia	2,357
Eisenoxyd	Spur
Kieselsäure	1,236
	<hr/> 100,000.

**IX. Schwedische Rübe, oder Ruta-Baga (*Brassica campestris*,  
*var. napobrassica*).**

a. 2116,0 Gran der frischen jungen Rüben gaben 355,0 Gran trockne Substanz und hinterliessen 26,05 Gran Asche.

b. 6348,0 Gran derselben gaben 1065,0 Gran trockne Substanz und 78,15 Gran Asche.

Die Asche enthielt:

## Lösliche Salze:

			Mittel.
Kohlensäure	17,349	16,893	17,121
Schwefelsäure	3,196	3,534	3,365
Phosphorsäure	6,897	7,891	7,394
Kali	51,070	49,786	50,428
Natron	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium } Chlorkalium }	5,890	5,994	5,942.

## Unlösliche Salze:

Kohlensuren Kalk	2,289	2,322	2,305
Kohlensaure Magnesia	2,589	2,452	2,520
Schwefelsauren Kalk	Spur	Spur	Spur
Phosphorsauren Kalk	7,943	7,955	7,949
Phosphorsaure Magnesia	2,487	2,191	2,339
Phosphorsaure Thonerde	} Spur	} Spur	} Spur
Phosphorsaures Manganoxydul			
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,400	0,366	0,383
Kieselsäure	0,087	0,062	0,074
	<u>100,197</u>	<u>99,446</u>	<u>99,820.</u>

## Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	4,242
Phosphorsäure	15,890
Kali	62,631
Natron	Spur
Chlornatrium u. Chlorkalium	7,439
Kalk	6,922
Magnesia	2,531
Thonerde und Manganoxydul	Spur
Eisenoxyd	0,251
Kieselsäure	0,094
	<u>100,000.</u>

X. Runkelrübe (*Beta vulgaris*).

a. 1950,0 Gran der in Scheiben geschnittenen Rübe, von der Varietät „lange rothe“ genannt, gaben nach dem Trocknen und Einäschern 19,22 Gran Asche = 0,9856g.

Die Asche enthielt:

## Lösliche Salze:

Kohlensäure	17,876
Schwefelsäure	6,082
Phosphorsäure	Spur
Kali	} 39,016
Natron	
Chlornatrium	5,962.

## Unlösliche Salze:

Kohlensauren Kalk	15,609
Kohlensaure Magnesia	4,162
Schwefelsauren Kalk	Spur
Phosphorsauren Kalk	11,293
Phosphorsaure Magnesia	} Spuren
Phosphorsaure Thonerde	
Phosphorsaures Eisenoxyd	
Phosphorsaures Manganoxydul	
Kieselsäure	
	<hr/> 100,000.

## Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	8,322
Phosphorsäure	7,101
Kali	} 53,463
Natron	
Chlornatrium	8,158
Kalk	20,244
Magnesia	2,712
Thonerde	} Spuren
Eisenoxyd	
Manganoxyd	
Kieselsäure	
	<hr/> 100,000.

XI. *Radies (Raphanus sativus).*

a. 875,0 Gran der frischen Wurzel gaben 35,218 Gran trockne Substanz, und hinterliessen 7,25 Gran Asche.

b. 6000,0 Gran derselben gaben 242,08 Gran trockne Substanz, und 49,8 Gran Asche.

Der mittlere Aschengehalt { der frischen Pflanze 0,8285%  
 { der trocknen Pflanze 20,0900%

Die Asche enthielt:

## Lösliche Salze:

Kohlensäure	19,498
Schwefelsäure	3,624
Phosphorsäure	—
Kali	18,919
Natron	18,699
Chlornatrium und Chlorkalium	10,886.

## Unlösliche Salze:

Kohlensauren Kalk	6,994
Kohlensaure Magnesia	1,814
Schwefelsauren Kalk	0,134
Phosphorsauren Kalk	17,634
Phosphorsaure Magnesia	1,396
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,134
Kieselsäure	0,268
	<hr/> 100,000.

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	4,840
Phosphorsäure	11,916
Kali	24,739
Natron	24,451
Chlornatrium u. Chlorkalium	14,235
Kalk	17,608
Magnesia	1,728
Eisenoxyd	0,077
Kieselsäure	0,352
	<hr/>
	100,000.

**XII. Mohrrübe (*Daucus carota*).**

a. 1010,0 Gran der frischen Rübe von der Varietät „lange scharlachrothe“ genannt, gaben 133,0 Gran trockne Substanz und 13,485 Gran Asche.

b. 12626,0 Gran, gaben 1662,0 Gran trockne Substanz und 168,462 Gran Asche.

Der mittlere Aschengehalt  $\left\{ \begin{array}{l} \text{von der frischen Rübe } 1,3340\% \\ \text{von der trocknen Rübe } 10,1370\% \end{array} \right.$

Die Asche enthielt:

Lösliche Salze:

	I.	II.	Mittel.
Kohlensäure	16,261	16,263	16,262
Schwefelsäure	6,432	6,634	6,533
Phosphorsäure	4,309	4,099	4,204
Kali	13,001	14,005	13,503
Natron	23,909	23,487	23,673
Chlornatrium	7,321	7,301	7,311.

Unlösliche Salze:

Kohlensaurer Kalk	7,420	7,430	7,425
Kohlensaure Magnesia	2,241	2,227	2,234
Schwefelsaurer Kalk	Spur	Spur	Spur
Phosphorsauren Kalk	16,509	16,713	16,611
Phosphorsaure Magnesia	} Spur	} Spur	} Spur
Phosphorsaures Eisenoxyd			
Kieselsäure	2,205	2,195	2,200
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,608	100,304	99,956.

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	8,239
Phosphorsäure	14,970
Kali	17,029
Natron	29,855
Chlornatrium	9,220
Kalk	16,523
Magnesia	1,341
Eisenoxyd	Spur
Kieselsäure	2,823
	<hr/>
	100,000.

XIII. Pastinake (*Pastinaca sativa*).

a. 1000,0 Gran der frischen Wurzel gaben 238,0 Gran trockne Substanz und hinterliessen 14,12 Gran Asche.

b. 4965,2 Gran gaben 1181,0 Gran trockne Substanz und 70,10 Gran Asche.

Mittlerer Aschengehalt { der frischen Wurzel 1,4130%  
 { der trocknen Wurzel 5,9340%.

Die Asche enthielt:

## Lösliche Salze:

	I.	II.	Mittel
Kohlensäure	14,062	14,264	14,163
Schwefelsäure	4,873	4,715	4,794
Phosphorsäure	5,706	5,352	5,529
Kali {	43,351	43,461	43,406
Natron}			
Chlornatrium	3,806	3,756	3,781.

## Unlösliche Salze:

Kohlensuren Kalk	7,760	7,820	7,790
Kohlensaure Magnesia	—	—	—
Schwefelsauren Kalk	Spur	Spur	Spur
Phosphorsauren Kalk	17,509	17,691	17,600
Phosphorsaure Magnesia	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Eisenoxydul	2,915	2,899	2,907
Kieselsäure	Spur	Spur	Spur
	<u>99,982</u>	<u>99,958</u>	<u>99,970.</u>

Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	5,751
Phosphorsäure	18,270
Kali {	52,670
Natron}	
Chlornatrium	4,588
Kalk	16,811
Magnesia	Spur
Eisenoxyd	1,910
Kieselsäure	Spur
	<u>100,000.</u>

XIV. Kartoffel. (*Solanum tuberosum*).

Ich habe die Asche der Knollen von fünf verschiedenen Varietäten dieser Pflanze untersucht, A. die „White Apple“, B. die „Prince's beauty“, C. die „Asbridge Ridney“, D. die „Maggie oder Maghie“ und E. die „Forty-fold“.

Alle diese wuchsen in demselben Boden und unter ganz gleichen Verhältnissen.

A. a. 9130 Gran der frischen Knollen dieser Varietät in dünne Scheiben geschnitten gaben 247,0 Gran trockne Substanz und hinterliessen 11,895 Gran Asche.

b. 7675,0 Gran gaben 2074,7 Gran trockne Substanz und 99,997 Gran Asche.

B. a. 693,0 Gran der frischen Knollen gaben 202,5 Gran trockene Substanz und 7,320 Asche.

b. 1154,0 Gran gaben 337,3 Gran trockne Substanz und 12,298 Gran. Asche.

C. a. 624,4 der frischen Knollen gaben 182,3 trockne Substanz und 7,952 Gran Asche.

b. 1663,0 Gran gaben 486,03 Gran trockne Substanz und 21,163 Gran Asche.

D. a. 748,0 Gran der frischen Knollen gaben 236,3 Gran trockene Substanz und 8,187 Gran Asche.

b. 3360,0 Gran gaben 1062,93 Gran trockne Substanz und 36,832 Gran Asche.

E. a. 596,0 Gran der frischen Knollen gaben 132,0 Gran trockne Substanz und 5,25 Gran Asche.

b. 1430,4 Gran gaben 317,0 Gran trockne Substanz und 12,6 Gran Asche.

Die folgende Tabelle giebt eine vergleichende Uebersicht des mittleren Aschengehaltes und der Zusammensetzung der Asche dieser fünf Varietäten der Kartoffel.

#### Mittlerer Aschengehalt in Procenten:

	A.	B.	C.	D.	E.
Der frischen Knolle	1,3029	1,0609	1,2709	1,0958	0,8808
„ trocknen „	4,8180	3,6304	4,3581	3,4648	3,9750

#### Die Asche enthielt:

##### Lösliche Salze:

Kohlensäure	21,059	16,666	21,400	18,162	13,333
Schwefelsäure	2,774	4,945	3,244	5,997	6,780
Phosphorsäure	5,716	8,920	3,774	6,669	11,428
Kali	53,467	54,166	55,610	55,734	53,029
Natron	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium	Spur	Spur	Spur	Spur	2,095

## Unlösliche Salze:

Kohlens. Kalk	0,844	2,049	3,018	1,954	2,286
Kohlens. Magnesia	0,530	0,273	1,257	2,565	0,570
Schwefels. Kalk	Spur	Spur	0,125	Spur	Spur
Phosphors. Kalk	3,363	0,683	3,835	5,374	2,856
Phosphors. Magnesia	9,247	12,298	7,550	3,545	7,623
Phosphors. Eisenoxydul	Spur	Spur	0,125	Spur	Spur
Phosphors. Thonerde	Spur	—	—	—	Spur
Phosphors. Manganoxyd	—	—	—	—	Spur
Kieselsäure	Spur	Spur	0,125	Spur	Spur
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

## Nach Abzug der Kohlensäure:

Schwefelsäure	3,615	6,007	4,329	7,530	7,942
Phosphorsäure	17,222	20,831	14,892	14,363	20,677
Kali	69,688	65,823	70,590	69,985	62,118
Natron	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium	Spur	Spur	Spur	Spur	2,454
Kalk	2,976	1,843	4,969	5,009	3,301
Magnesia	6,499	5,496	5,014	2,113	3,508
Eisenoxyd	Spur	Spur	0,043	Spur	Spur
Thonerde	Spur	—	—	—	Spur
Manganoxyd	—	—	—	—	Spur
Kieselsäure	Spur	Spur	0,163	Spur	Spur
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

Wenn wir die aus den vorstehenden Untersuchungen hervorgehenden Resultate aufmerksam betrachten, so kommen wir zu folgendem Schluss:

1. dass die unorganischen Bestandtheile in allen den untersuchten Vegetabilien sowohl im Verhältniss als in der Zusammensetzung verschieden sind;

2. dass die Cultur bis zu einem hohen Grade die Assimilationskräfte der Pflanzen für gewisse Bestandtheile modificiren und beherrschen kann.

Dies tritt besonders klar hervor bei der Kartoffel (No. XIV) bei welcher weder das Verhältniss noch die chemische Zusammensetzung der Asche von zwei Varietäten mit einander übereinstimmen. Zwar findet man, in vieler Hinsicht bei allen eine grosse Gleichheit, aber die Verschiedenheiten sind doch zu gross, um übersehen werden zu können.

Es würde überaus interessant sein, durch directe Versuche zu bestätigen, ob die verschiedenen Varietäten der Pflanzen, die in der Natur auftreten (und die daher nicht Resultat der Cultur sein können), ebenfalls verschiedene unorganische Bestandtheile enthalten. Wenn sich dies so fände, so würde es meiner Ansicht nach uns aufklären über die Bildung der Varietäten im

Pflanzenreich, welche gegenwärtig mit wenigen Ausnahmen, ein undurchdringliches Geheimniss ist. Dieser Einfluss der Cultur auf die Pflanzen ist von grosser praktischer Wichtigkeit für den Ackerbau; denn da es dem Ackerbauer vorzugsweise wichtig ist, den grössten Ertrag von seinem Lande bei dem möglich wenigsten Aufwande von Zeit und Geld zu erhalten, so wird es nothwendig, die Varietät der Pflanze zu bestimmen, die die passendste für den Boden ist; denn durch Ersetzung einer Varietät durch die andere wird er oft eine ebenso reiche als zeitige Ernte erhalten, und zugleich im Stande sein, sparsam mit der Anwendung des Düngers zu verfahren. Er darf daher nicht glauben, dass, wenn sein Boden für die eine Varietät der Pflanze nicht brauchbar ist, er überhaupt für diese Pflanze nicht geeignet sei; denn wo eine Varietät ganz missrath, wird eine andere eine ausserordentliche Erndte liefern.

Einen anderen besonders guten Beweis für den Wechsel, der in den unorganischen Bestandtheilen der Pflanzen durch die Cultur hervorgebracht wird, liefern die beiden Spargelpflanzen (No. IV.) wo die Natron- und Kalksalze der wilden Art (2) bei der cultivirten Pflanze (1) bis zu einem hohen Grade durch Kalisalze ersetzt worden sind. Diese Resultate würden jedoch nicht übereinstimmend sein mit dem von Liebig aufgestellten Gesetz, dass der Sauerstoffgehalt der mit den organischen Säuren verbundenen Basen, welche in den Aschen als kohlen-saure Salze auftreten, constant sei für dieselbe Pflanzenspecies, gleichgültig wie auch die Natur des Bodens sei, auf welchem die Pflanze gewachsen.

Die Asche der cultivirten Pflanze enthielt nämlich:

14,269 Gran $\text{CO}_2$ in d. löslichen Salzen	=	5,1667	Gran O in d. Basis.
14,611 Gran $\text{CO}_2 + \text{CaO}$	=	2,3370	„ „ „ „ „
Summe des Sauerstoffs		7,5237	

Die Asche der wilden Pflanze im Gegentheil enthielt nur:

4,861 Gran $\text{CO}_2$ in d. löslichen Salzen	=	1,7670	Gran O in d. Basis.
21,432 Gran $\text{CO}_2 + \text{CaO}$	=	3,4290	„ „ „ „ „
2,617 Gran $\text{CO}_2 + \text{MgO}$	=	0,4940	„ „ „ „ „
		5,6940	

oder beinahe zwei p. C. weniger in der ganzen Menge des Sauerstoffs; eine Differenz, welche offenbar zu gross ist, um einem analytischen Fehler zugeschrieben werden zu können.

3. Dass die hauptsächlichsten, und bei weitem wichtigsten Bestandtheile der Wurzeln, die Alkalien, Kali und Natron sind,



die meist frei vorkommen, während der Rest mit Schwefelsäure und Phosphorsäure verbunden ist. Sie bilden gewöhnlich 43 bis 71 p. C. der Asche.

Man darf jedoch nicht glauben, dass all das Alkali, welches in der Asche als kohlen-saures gefunden worden ist, in der lebenden Pflanze an organische Säuren gebunden war, da ein Theil davon offenbar durch die Zersetzung der stickstoffsäuren (salpetersäuren) Salze und der Kohle erzeugt war. In so grosser Menge, fanden sich nämlich die stickstoffsäuren Salze bei dem Radieschen (No. XI), dass wirklich Feuererscheinungen bei der Einäscherung der trocknen Pflanze beobachtet wurden. Bei einer annähernden Analyse fand ich in den trocknen Wurzeln 13 bis 14 p. C. stickstoffsäures Kali und Natron,

4. dass in der Kartoffel (No. XIV.) der Kalk, ausgenommen in einem Falle, an Menge bedeutend von der Magnesia übertroffen wird; manchmal sogar in dem Verhältnisse wie drei zu eins. Wir sehen, dass diese Beobachtung ebenfalls aus den Versuchen anderer Chemiker hervorgeht. So fand Roussingault das Verhältniss der erstern Erde zur letztern wie 1,8 zu 5,4 und Daubeny in drei Analysen 2,71; 3,67; 2,54 p. C. Kalk und 10,98; 7,00; 6,31 p. C. Magnesia.

In der That scheint die Magnesia für das Wachsthum und das Gedeihen der Kartoffel-Pflanze nothwendig, da es beobachtet wurde, dass wenn sie nicht in hinreichender Menge in dem Boden vorhanden ist, die Knollen selten, wenn überhaupt jemals ihre volle Entwicklung erreichen.

5. Dass die alkalischen Chloride in grösserer oder geringerer Menge in allen untersuchten Wurzeln sich finden.

Ohgleich diese manchmal in so grosser Menge vorkommen dass sie mehr als die Hälfte des Gewichtes der Asche bilden, so, glaube ich, ist es doch sehr die Frage, ob sie einen wichtigen Bestandtheil in dem Organismus der Pflanze bilden.

Nach dem Schwanken, welches in den verschiedenen Exemplaren derselben Pflanze im Gehalt dieser Salze angetroffen wird, glaube ich, dass in den meisten Fällen, (mit Ausnahme der Seepflanzen) sie unter diejenigen Substanzen gerechnet werden müssen, welche zufolge ihrer grossen Löslichkeit, von den Wurzeln der Pflanze aufgenommen, und in das System übergeführt werden, ohne einen

Bestandtheil zu bilden, der für die Kräftigkeit oder das Bestehen der Pflanze nothwendig sei. So fand Daubeny in drei Analysen der Aschen von Rüben einmal 5,4 p. C. Chlornatrium, in den beiden anderen Fällen gar keins; in den drei erwähnten Kartoffel-Analysen 8,75; 5,88; 1,87 p. C. alkalische Chloride. Ich fand in fünf Analysen 2,454 in einem Fall, und Spuren in den übrigen. In den Aschen von Mohrrüben und Pastinaken fand Sprengel 1,76 und 7,15 p. C. Kochsalz, ich dagegen 9,22 und 4,588.

6. Dass in allen jungen saftigen Sprossen und Wurzeln die Alkalien und alkalischen Salze in grosser Menge die unlöslichen Erden und metallischen Salze übertreffen.

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure sind gleichfalls in beträchtlicher Menge darin enthalten, vorzugsweise im Meerkohl und Spargel (No. III und IV), wo sie sich auf 40 bis 43 p. C. von der Asche belaufen.

Die verhältnissmässig grosse Zunahme dieser Säuren und des Kalis in den jungen Pflanzen, im Vergleich zu den alten des Meerkohls, war unzweifelhaft verursacht durch die Salze des mineralischen Düngers, welcher bei den ersteren angewendet worden ist. Um diesen Analysen für den Landmann und für den Gärtner einen praktischen Nutzen zu verschaffen, habe ich eine Tabelle angehängt, in welcher die relative Menge des erforderlichen Düngers für eine Tonne Gewicht einer jeden der Pflanzen im frischen Zustande angegeben ist. Durch diese wird es leicht sein mit Hilfe eines einfachen Regel *de tri* Exempels, das nothwendige Gewicht des Düngers für eine specielle Pflanze auf ein *acre* Land zu berechnen.

Ich brauche nicht hinzuzufügen, dass diese Berechnungen nur einen annäherenden Werth haben.

---

**T a-**

über das Verhältniss und die Zusammensetzung des  
in *Avoirdupois*

	Seesohl.	junge Sprossen.		Blumenkohl ganze Pflanze.	Schminkbohne Gemüse.
		Sellerie.	Spargel.		
Perl-Asche	1,9 $\frac{1}{2}$	10,8 $\frac{1}{2}$	11,2 $\frac{1}{2}$	5,6	7,6 $\frac{1}{2}$
Sodaasche	1,10	—		—	—
Glaubersalz (SO <sub>3</sub> , NaO + 10HO)	14,3 $\frac{1}{2}$	0,13	1,13 $\frac{1}{2}$	8,14 $\frac{1}{2}$	1,11
Epsomsalz (SO <sub>3</sub> , MgO + 7HO)	—	—		—	—
Kochsalz	—	7,15 $\frac{1}{2}$	—	1,4	1,8 $\frac{1}{2}$
Kalk	—	—	—	—	—
Gyps (SO <sub>3</sub> , CaO + 2HO)	—	—	—	—	—
Knochenerde	6,9	6,12 $\frac{1}{2}$	3,13 $\frac{1}{2}$	7,8 $\frac{1}{2}$	2,2 $\frac{1}{2}$
Kohlensaure Magnesia	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	0,0 $\frac{1}{2}$	0,2	—
Kieselsäure	0,11	0,6 $\frac{1}{2}$	0,2 $\frac{1}{2}$	0,4	0,4 $\frac{1}{2}$
	24,11	26,7 $\frac{1}{2}$	17,0 $\frac{1}{2}$	23,7 $\frac{1}{2}$	13,12 $\frac{1}{2}$
<b>Wirkliche Menge der rein unorganischen Bestandtheile, im gleichen Gewicht der frischen Pflanzen;</b>	15,2	21,12 $\frac{1}{2}$	16,15	15,11 $\frac{1}{2}$	10,8

**b e l l e**

erforderlichen Düngers für die frische Pflanze, ausgedrückt Pfunden und Unzen.

Zwiebel.			Gartenröhre.			Schwedische Röhre.			Runkelröhre.			Radies.			Mohrröhre.			Pastinak.			Kartoffeln, Knollen, Varietäten.				
Wurzeln.			Wurzeln.			Wurzeln.			Wurzeln.			Wurzeln.			Wurzeln.			Wurzeln.			White-apple.	Prince's beauty.	Abbridge Ridney.	Magpie oder Magpie.	Forty-fold.
6,4	8,4 $\frac{1}{2}$	20,4 $\frac{1}{2}$		12,15		5,1 $\frac{1}{2}$	5,14	etwa	22,9 $\frac{1}{2}$	18,11	22,8 $\frac{1}{2}$	19,14	15,3 $\frac{1}{2}$												
—	—	—	—	—	—	5,9 $\frac{1}{2}$	10,3	18,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2,7	1,12	3,7 $\frac{1}{2}$	2,12	1,8 $\frac{1}{2}$	5,5 $\frac{1}{2}$	6,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,5 $\frac{1}{2}$	1,11 $\frac{1}{4}$	1,10 $\frac{1}{5}$	1,5	2,0 $\frac{1}{4}$	2,3	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,1 $\frac{1}{4}$	—	—	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4,4 $\frac{1}{2}$	4,3 $\frac{1}{2}$	7,3	2,7	5,0 $\frac{1}{4}$	7,12 $\frac{1}{2}$	10,4 $\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,0 $\frac{1}{4}$	0,2 $\frac{1}{4}$	0,0 $\frac{1}{4}$	—	0,0 $\frac{1}{4}$	0,10 $\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13,6 $\frac{1}{4}$	16,2 $\frac{1}{4}$	32,11	25,7	20,0 $\frac{1}{2}$	33,15 $\frac{1}{2}$	36,7 $\frac{1}{2}$	—	—	38,1 $\frac{1}{2}$	32,3 $\frac{1}{4}$	33,13 $\frac{1}{2}$	30,5 $\frac{1}{4}$	27,4 $\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

9,15 $\frac{1}{2}$  | 11,14 $\frac{1}{2}$  | 22,0 $\frac{1}{2}$  | 16,2 $\frac{1}{4}$  | 14,2 $\frac{1}{2}$  | 23,11 $\frac{1}{2}$  | 26,0 $\frac{1}{2}$  | 22,4 | 19,7 $\frac{1}{2}$  | 24,13 $\frac{1}{4}$  | 19,8 $\frac{1}{2}$  | 16,13 $\frac{1}{2}$ .

## XLIII.

## Ueber die Darstellung des reinen Kobaltoxyds und des Kobaltaluminats.

Von

**P. Louyet.***(Institut, XXI, 306.)*

Es ist bekanntlich schwer, das Kobaltoxyd von den Spuren von Eisen und Nickeloxyd zu befreien, welche es einzuschliessen pflegt; im Handel findet man daher sehr selten dieses Oxyd im reinen Zustande. Unter den Methoden, das reine Kobaltoxyd darzustellen, scheint die von Liebig den Vorzug erhalten zu haben; diese beruht darauf, dass das schwefelsaure Kobaltoxyd bei einer Rothgluth noch nicht zerlegt wird, während bei dieser Temperatur das schwefelsaure Eisenoxyd und Nickeloxyd zersetzt werden. Aber obwohl sich das schwefelsaure Eisenoxyd sehr leicht vollständig bei der Glühhitze für sich allein zerlegt, so kann es, nach meinen Versuchen, mit schwefelsaurem Kobaltoxyd gemengt, eine sehr hohe Temperatur mehrere Stunden ertragen, ohne dadurch zersetzt, also auch ohne unlöslich zu werden. Wenn man daher nach Liebig's Verfahren ein Erz behandelt, welches arsenikfrei ist, so bleibt das Eisen im Kobalt zurück, da es nicht in ein unlösliches arseniksaures Salz umgewandelt werden kann. Dieser Fall tritt ein, wenn man zur Darstellung des Kobaltes Zaffer anwendet, welcher aus einem arsenikhaltigen Kobalterz durch Rösten von Arsenik befreit worden ist. Es wird darin das Kobalt, obwohl ganz frei von Nickel, doch nicht frei von Eisen sein.

Obwohl man einige Methoden kennt, die ohne grosse Schwierigkeiten Kobalt von Eisen zu trennen gestatten, so ist die von mir aufgefundenene doch vorzugsweise einfach. Dieselbe gründet sich auf die verschiedene Verwandtschaft des Kobaltoxyds und des Eisenoxyds zu den Säuren; das Kobaltoxyd hat eine entschieden stärkere.

Wenn man eine Auflösung von Kobaltoxyd, welche Eisenoxyd enthält, mit gallertartigem Kobaltoxydhydrat versetzt, wenigstens in der Menge, dass sie dem Eisenoxyde äquivalent ist, so

verwandelt sich, wenn die Flüssigkeit längere Zeit gekocht wird, das violette Kobaltoxydhydrat in einen schmutzig gelben Niederschlag. Das Kobaltoxydhydrat hat das schwefelsaure Eisenoxyd zersetzt, und das Eisenoxydhydrat unlöslich niedergeschlagen. Diess ist unlöslich mit einer gewissen Menge Kobaltoxydhydrat gemischt, welches, um die Reaction sicher vollständig eintreten zu lassen, im Ueberschuss zugesetzt werden musste. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt nicht die geringste Reaction auf Eisen.

Am einfachsten verfährt man so, dass man zu der zu reinigenden Flüssigkeit etwas kohlen-saures Natron setzt, und mit dem dadurch erhaltenen Niederschlage die Lösung längere Zeit kocht.

Um ein Kobaltoxyd zu reinigen, verfährt man am einfachsten auf folgende Weise: man löst es in Schwefelsäure auf, dampft ab, und glüht den Rückstand bei Rothgluth, löst ihn in Wasser und behandelt ihn mit Kobaltoxydhydrat oder kohlen-saurem Natron. Das schwefelsaure Nickeloxyd scheint bei Weitem leichter und vollständiger zersetzt zu werden, als das schwefelsaure Eisenoxyd.

Hinsichtlich des Kobaltoxyds habe ich noch eine zweite Beobachtung gemacht: man weiss, dass unter Umständen die Thonerde sich mit den Kobaltoxydsalzen vereinigt, und eine intensive blaue Farbe giebt. Diese Farbe welche nach Thénard ihren Namen führt, ist ein nach festen Proportionen zusammengesetztes Gemenge von Thonerde und phosphorsaurem oder arsenik-saurem Kobaltoxyd, welches einer anhaltenden Calcination unterworfen worden ist, während die Substanzen selbst im Hydratzustände angewendet werden. Da nun ein Gemenge von Alaun und einem Kobaltoxydsalz mit kohlen-saurem Natron einen Niederschlag giebt, welcher durch die Calcination gleichfalls die blaue Farbe liefert, so hat man die Meinung gewonnen, dass die blaue Farbe ein Aluminat von Kobalt sei. Ich habe nun gefunden, dass wenn man das gallertartige Thonerdehydrat mit dem gleichfalls gallertartigen phosphorsauren oder arsenik-sauren Kobaltoxydhydrat mengt, die blaue Farbe bereits in der Rothgluth entsteht. Bei derselben Temperatur liefert ein Gemenge von Thonerdehydrat und Kobaltoxydhydrat nur eine schwarze oder graue Masse, wie auch das Verhältniss beider Substanzen geändert werden mag. Um mit diesem Gemenge eine blaue

Farbe zu erhalten, ist es nöthig, die Temperatur bis nahe zum Schmelzpunkt des Glases zu steigern. Die Gegenwart einiger Säuren begünstigen daher sehr die Verbindung der beiden Substanzen, woher es sich erklärt, dass einigen Chemikern die Darstellung des Thénard'schen Blaus missglückt ist, wenn sie nicht phosphorsaures oder arseniksaures Kobaltoxyd anwendeten.

## XLIV.

### Analyse eines jodhaltigen Mineralwassers von Krankenheil bei Tölz in Oberbaiern.

Von

*Adolph Barth.*

Die Zahl der jodführenden Wasser in Deutschland wurde vor einigen Jahren durch die Auffindung mehrerer neuen Quellen vermehrt, welche auf der Westseite des Isarthales in der Nähe des Weilers Sauersberg am sogenannten Blomberge zu Tage austreten. Der gegenwärtige Besitzer derselben, Herr Dr. R. H. Rohatzsch hatte die Güte, über die geognostischen Verhältnisse der nächsten Umgebung Folgendes mitzutheilen:

„Wenn man bei Tölz die Isar überschreitet, und auf der Strasse nach Heilbrunn (wo die bekannte jodhaltige Adelheidsquelle entspringt) fortgeht, so gelangt man in ein liebliches Thal, was auf der Nordseite den Höhenzug des Buchberges, südlich den des Blomberges hat, und sich ohne Unterbrechung bis Heilbrunn zieht, wo es in die Ebene von Benediktbeuern mündet. Man sieht deutlich, dass dieses Thal früher das Bett eines Sees war, der nach der Isar abfloss, und von dem der Strahlauer Weiher noch ein Ueberrest ist. Die geognostische Formation der beiden Thalseiten ist nicht gleich. Die nördliche (der Buchberg) zeigt sich als Kohlenformation, die durch eine jetzt verfallene Grube auf Kohlen aufgeschlossen wurde. Die südliche (der Blomberg) beginnt vom Norden her mit grünen und schwarzen Mergelschiefeln, die von einer üppigen Vegetation bedeckt sind. Hierauf folgt mit allen Spuren der Erhebung ein ver-

steinerungsreicher Sandstein, der sich beim Zerschlagen mit grosser Regelmässigkeit in rhombische und rhomboidale Stücke spaltet. Ihn unterteuft ein ebenfalls durch seinen Petrefaktenreichtum sich auszeichnendes Sandsteingebirge von rother Färbung, was an manchen Punkten Uebergänge in rothen und grünen Schiefer (Conglomerat), an anderen in rothen Kalkstein mit gangartig durchsetzendem Kalkspath zeigt. In diesem Terrain entspringen aus schmalen Klüften die Quellen, wovon ein Theil starken Geruch nach Schwefelwasserstoffgas entwickelt.“

Die Quellen zeigen, seitdem sie gefasst, und gegen atmosphärische Einflüsse geschützt sind, eine nur wenig schwankende Temperatur von ungefähr 6° R., so wie auch Quantität und Qualität des Wassers sich nahe constant erweisen. Es ist als ziemlich ausgemacht anzusehen, dass diese Quellen schon vor Alters von den Mönchen des Klosters Benediktbeuern, die auch die Adelheidsquelle zuerst benutzten, gekannt waren und erst später in Vergessenheit und Verfall geriethen. In neuerer Zeit hat man dieselben medicinisch angewendet, und auch die abgerauchten Rückstände unter dem Namen „Krankenheiler Quellsalz“ in den Handel gebracht. Je nach einem Gehalte oder der Abwesenheit von Schwefelwasserstoffgas werden sie in 2 Klassen: die „Jod-Soda-Schwefelquellen (Bernhardsquellen)“ und die reinen „Jod-Sodaquellen (Johann-Georgenquellen)“ eingetheilt, und hatte der Eigenthümer die Güte, von dem Wasser der letzteren mir ein hinreichendes Quantum zu der nachstehenden im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann ausgeführten Analyse zu übersenden.

Dasselbe war in wohlverkorkten und verzinnnten Steinkrügen, ungefähr  $\frac{3}{4}$ — $\frac{2}{3}$  Liter fassend unter der Bezeichnung: „Jod-Soda-Wasser von der Johann-Georgenquelle zu Krankenheil bei Tölz in Baiern“ versandt worden. Es war hell und ungefärbt, ohne Spur eines mineralischen Absatzes (nur bisweilen zeigten sich Flocken einer organischen Substanz), und wurde auch beim Schütteln von den Wänden der Krüge nichts von einem Niederschlage losgewaschen. Endlich zeigte es sich geruchlos (über wenige Ausnahmefälle siehe weiter unten) und vom Geschmacke eines matten, weichen Wassers.



*Quantitative Analyse.*

Dieselbe gab an:

Kalkerde, Natron, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor, Jod.

Nur in einem einzelnen Falle wurde eine Spur Eisen angezeigt, was wohl von einer zufälligen Beimengung herrühren dürfte; eben so konnte Kieselsäure, deren Gegenwart in Spuren mehrmals wahrscheinlich schien, doch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — Magnesia endlich, Kali, Lithion und Phosphorsäure, welche in einer medicinischen Anzeige jener Quellen als Bestandtheile neben den oben aufgeführten angegeben waren, und auf welche deshalb mit besonderem Fleisse geprüft wurde, konnten durchaus nicht aufgefunden werden.

Ein geringer Antheil organischer Substanz färbte das Wasser bei der Concentration mehr oder weniger gelb. Von sichtbaren organischen Verunreinigungen wurde es, im betreffenden Falle jedesmal zuvor, abfiltrirt.

Gegen empfindliche blaue Lakmuskinktur verhielt sich das Wasser indifferent, zum Zeichen, dass keine freie Kohlensäure darin enthalten war. Geröthete Lakmuskinktur wurde bei einiger Concentration der Lauge durch die Gegenwart von einfachkohlen-saurem Natron gebläut.

Bemerkenswerth scheint es noch, dass einzelne Krüge bei der Eröffnung, einen wenn auch schwachen, doch deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigten.

*Bestimmung des specifischen Gewichtes.*

Dieselbe wurde durch vergleichendes Eintauchen einer Glas-kugel von 15,727 Grm. ausgeführt, wobei sich ergab, dass dieselbe

im Jod-Soda-Wasser 6,576 Grm.

im destillirten Wasser 6,572 Grm. Gewichtsverminderung erfuhr. Beide Flüssigkeiten zeigten die Lufttemperatur 15° C.

Hieraus berechnet sich das spec. Gew. des Mineralwassers = 1,0006.

*Quantitative Analyse.*

Es wurde zunächst eine directe Bestimmung der festen Bestandtheile vorgenommen, welche bei der grossen Menge von Wasser (4 Liter), die zu diesem Zwecke abgedampft werden

mussten, und weil der ausgeschiedene kohlensaure und schwefelsaure Kalk, welcher sich an die Wandungen des geräumigen Abdampfungsgefäßes angesetzt hatten, nicht vollständig zu entfernen waren, etwas geringere Ergebnisse, als die wirkliche Menge betrug, liefern musste, die jedoch als annähernd mit aufgeführt werden möge.

Es fanden sich:

feste Bestandtheile in 4 Litern: 2,4820 Grm.

Demnach in 1 Liter: 0,6205 Grm.

### *Bestimmung des Kalkes.*

Derselbe wurde aus der mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure eingedampften und dann fast neutralisirten Lauge durch Oxalsäure gefällt, der noch gelöst gebliebene Rest durch überschüssig zugesetztes Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt, getrocknet, geglüht, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure befeuchtet und nochmals geglüht, und als schwefelsaurer Kalk bestimmt.

Es wurden erhalten:

a) Aus 4 Litern 0,5333 Grm. schwefelsaurer Kalk, entsprechend 0,2196 Grm. CaO,

oder in 1 Liter 0,0544 Grm. CaO.

b) Aus 3 Litern 0,3743 Grm. schwefelsaurer Kalk, entsprechend 0,1541 Grm. CaO,

oder in 1 Liter 0,0508 Grm. CaO.

c) Aus 3 Litern 0,3775 Grm. schwefelsaurer Kalk, entsprechend 0,1548 Grm. CaO,

oder in 1 Liter 0,0516 Grm. CaO.

Das Mittel aus diesen 3 Bestimmungen giebt 0,0523 Grm. Kalk in 1 Liter.

### *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a) Dieselbe wurde aus der eingedampften Menga von 3 Litern Wassers, aus welcher der Kalk abgeschieden war, nach Ansäuerung durch Chlorwasserstoffsäure mittelst Chlorbaryum nie-

dergeschlagen, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, getrocknet, gegülht.

Man erhielt:

aus 3 Litern 0,1330 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0456 Grm.  $\text{SO}_3$ ,

oder in 1 Liter 0,0152 Grm.  $\text{SO}_3$ .

b) 1 Liter Jod-Soda-Wasser wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, eingedampft und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum ausgefällt.

Man erhielt 0,0520 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0178 Grm.  $\text{SO}_3$ .

Das Mittel dieser beiden Bestimmungen ist 0,0165 Grm. Schwefelsäure in 1 Liter.

#### *Bestimmung des Chlors und Jods.*

Eingedampfte 4 Liter Jod-Soda-Wasser wurden mit salpetersaurem Silberoxyde so lange versetzt, bis Alles ausgefällt war, dann Salpetersäure zugesetzt, um das gebildete kohlen saure Silberoxyd zu zerstören (man hatte die Vorsicht gebraucht, nicht im Voraus anzusäuern, damit nicht etwa Jod aus dem Jodnatrium frei werden, und irgendwie entweichen könnte); der Niederschlag wurde auf einem geschwärzten und verdeckten Trichter abfiltrirt, ausgewaschen, im finstern Raume getrocknet, und alsdann geschmolzen.

Man erhielt hiernach als Gesamtmenge des Chlor- und Jodsilbers in 4 Litern 4,5675 Grm.

Zur Jodbestimmung wurde das Gemenge von Jod- und Chlorsilber in kleinere Portionen getheilt, und etliche Stücke davon (2,7390 Grm.) in ein angemessen geformtes Glasrohr eingebracht, in welchem dasselbe im Schmelzen erhalten, und ein Strom trockenen Chlorgases darüber geleitet werden konnte.

Nachdem diese Operation beendet war, ergab sich, dass die eingebrachte Masse eine Gewichtsabnahme von 0,0065 Grm. erlitten hatte. Die Menge des ausgetriebenen Jods berechnet sich hieraus (nach H. Rose Handb. d. anal. Chemie, Bd. 2, S. 577) auf 0,00902 Grm. aus 2,7390 Grm. Substanz, und auf 0,01504 Grm. aus 4,5675 Grm. oder aus 4 Litern.

Diesen entsprechen 0,0277 Grm. Jodsilber, so dass man als Rest 4,5898 Grm. Chlorsilber behält, welche 1,1221 Grm. Chlor enthalten.

Es finden sich demnach in 1 Liter:

Jod 0,0038 Grm.

Chlor 0,2805 Grm.

Eine andere quantitative Bestimmung des Jods durch Palladiumchlorür erwies sich bei der geringen Quantität des Jods und dem verhältnissmässig grossen Ueberschusse an Natronsalzen als unausführbar.

#### *Bestimmung des Natrons.*

Aus dem angesäuerten, eingedampften, und dann ammoniakalisch gemachten Mineralwasser wurde die Kalkerde auf die oben angegebene Weise ausgefällt, Schwefelsäure zugesetzt, und mit kohlenurem Ammoniak (um die Bildung von doppelt-schwefelsaurem Natron zu verhüten) neutralisirt, dann zur Trockne verdampft und vorsichtig bis zur Vertreibung aller Ammoniaksalze erhitzt. Man erhielt auf diese Weise:

a) aus 4 Litern 2,6165 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 1,1418 Grm. NaO

oder in 1 Liter 0,2854 Grm. NaO;

b) aus 1 Liter 0,6614 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,2886 Grm. NaO.

Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist 0,2870 Grm. Natron in einem Liter.

#### *Bestimmung der Kohlensäure.*

Da es sich mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft erwies, diese Bestimmung direct auszuführen, und die Kohlensäure sich ohnehin nicht frei, sondern nur an Basen gebunden im Wasser vorfand, so wurde ihre Menge aus den oben gewonnenen Ergebnissen durch Rechnung abgeleitet.

0,0165 Grm. Schwefelsäure binden 0,0115 Grm. Kalk. Es bleiben demnach noch 0,0408 Grm. Kalk übrig, welche (der Löslichkeit halber) als doppelt-kohlensauer vorhanden sein mussten.

Hieraus berechnen sich 0,0641 Grm. Kohlensäure.

Ferner:

0,2805 Grm. Chlor binden	0,1815 Grm. Natrium
0,0038 „ Jod	„ 0,0007 „
zusammen	0,1824 Grm. Natrium,

welche auf Natron berechnet 0,2459 Grm. geben. Es bleiben also noch 0,0311 Grm. übrig, die (wegen der alkalischen Reaction) als einfach-kohlensaures Natron (Soda) vorhanden sein mussten. Es berechnen sich hieraus 0,0221 Grm. Kohlensäure.

Hiernach ist die Gesammtmenge der Kohlensäure in 1 Liter = 0,0862 Grm.

#### Zusammenstellung obiger Resultate.

In 1 Liter Jod-Soda-Wasser wurden gefunden:

Schwefelsaurer Kalk	0,0280 Grm.
Kohlensaurer Kalk	0,1049 „
Kohlensaures Natron	0,0522 „
Chlornatrium	0,4620 „
Jodnatrium	0,0045 „
Kieselerde (?) u. organische Substanz	Spur
Gesammtmenge d. festen Bestandtheile	0,6516 Grm.

## XLV.

### Physiologisch-chemische Notizen.

*Analyse eines Harnsteins eines Ochsens.* Girardin analysirte die Blasensteine eines Ochsens, welcher 7 Steine von ungleicher Grösse hatte; diese waren durch Aneinanderreiben mit glatten Flächen ausgerüstet. Aeusserlich waren sie schwarz oder röthlich-grau. Im Innern zeigten sie zwei von einander verschiedene Schichten; die oberflächliche, weniger dicke, war weisslich; die innere röthlich. Sie waren sehr zerreiblich. Ihre Dichtigkeit war: 1,0013; 1,0021; 1,0048; 1,0063; 1,0070; 1,0074; 1,0086. Die Analyse ergab:

Wasser	14,2
Kohlensaure Kalkerde	51,0
Kohlensaure Talkerde	9,8
Phosphorsaure Kalkerde	12,0
Organ. stickst. Substanz	13,0
Chlornatrium	} Spur
Färbende rothe Substanz	
	100,0.

**Fettbildung in den Pflanzen.** Blondeau hat die Erscheinungen untersucht, welche während des Reifens der Oliven stattfinden; hiernach ist die Bildung des Oels eine Folge der Einwirkung des Gerbstoffs auf die Holzfaser; sie vermindern sich im Masse als das Oel zunimmt; zugleich bildet sich Kohlensäure und Wasser.

(C. R. XXVIII, 766)

**Verschiedene physiologisch-chemische Thatsachen.** Barreswil theilt als Resultat einer ausführlichen Untersuchung mehrere Thatsachen mit, die z. Th. freilich keineswegs für uns neu sind:

1. In dem Weissen des Hühnereis befindet sich Zucker.
2. Das Eiweiss ist alkalisch, in Folge eines Gehaltes an kohlen saurem Natron.
3. Das gelbe des Eies enthält wenig oder gar kein Alkali; seine emulsive Eigenschaft rührt nicht von einem Antheil an Alkali, sondern von einem Stoffe her, der dem pankreatischen Saft analog ist.
4. Nur in Folge einer Zersetzung wird das Eigelb sauer.
5. Diese saure Eigenschaft wird, wie die des Magensafts durch organische Säuren, nicht durch Chlorwasserstoffsäure erzeugt.
6. Der Zucker sowohl wie das Alkali des Eiweisses können sich gegenseitig zerstören, was häufig bei der Methode, sie abzuscheiden, eintritt.
7. Die Zersetzung des Eiweises geschieht, wie bei allen ähnlichen Substanzen, sehr viel schneller, wenn die Stoffe verdünnt sind; alle Umstände, welche die Auflösung des Ferments begünstigen, sind auch geeignet diese Zersetzung zu beschleunigen.

(C. R. XXVIII, 768.)

**Blutmenge der Thiere.** Vanner hat in den Abattoirs von Paris, wo das Hornvieh mit grosser Geschicklichkeit geschlachtet wird, vergleichende Wägungen über die Menge des Bluts angestellt, welches dabei aufgefangen werden kann. Das relative Verhältniss zwischen der Körpermenge und der Blutmasse ist ziemlich constant, nämlich nahe  $\frac{1}{20}$  des Körpergewichtes; das Resultat ist bei Rindern, Hammeln, und dann auch bei Kaninchen erhalten worden.

(C. R. XXVIII, 650.)

Hierbei ist wohl aber nur das ausfliessende Blut bestimmt,

nicht aber das, welches im Körper noch zurückbleibt, wodurch eine von der Wahrheit sehr abweichende Zahl erhalten werden muss. Md.

## XLVI.

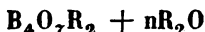
### Ueber die borsanren Salze und das Atomgewicht des Chlors.

Von

*August Laurent.*

(C. R. XXIX, 5.)

In einer von mir früher veröffentlichten Abhandlung \*) habe ich zu zeigen gesucht, dass alle borsanren Salze unter der allgemeinen Formel:



gebracht werden können, von denen R ein Metall oder Wasserstoff und n eine ganze Zahl bezeichnet (für das Wasser, wie für die einfachen Metalloxyde ist dann die Formel  $H_2O$ ,  $M_2O$  anzunehmen). Vor Kurzem hat Bolley eine Verbindung entdeckt, welche er als Natronquadriborat betrachtet\*\*), und als nach der Formel  $4B_2O_3 + Na_2O + 10H_2O$  zusammengesetzt ansieht.

Diese Formel lässt sich mit der obigen allgemeinen nicht vereinigen; ich habe daher das Salz gleichfalls analysirt, und durch eine grosse Menge übereinstimmender Bestimmungen folgendes Resultat erhalten:



welche nicht besser mit der allgemeinen Formel stimmt.

Ich hatte schon bemerkt, dass die sauren Borate des Kalis und des Ammoniaks, deren Wasser durch Schmelzen der Salze bestimmt war, abweichende Formeln darbieten, nämlich:

( $24B_2O_3 + 5K_2O + 40 \text{ Aq.}$ ) und ( $24B_2O_3 + 5Am_2O + 40 \text{ Aq.}$ ), wenn man indessen die Schmelzung mit  $\frac{1}{16}$  ihres Gewichtes

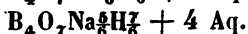
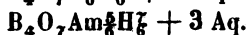
\*) Dies Journ. XIV, 506.

\*\*) Annalen der Chemie und Pharm. XLVIII, 122.

an isländischem Kalkspathe ausführt, so gaben sie ganz genau 43 Aequivalente Wasser.

Als das Bolley'sche Natronborat auf dieselbe Weise geschmolzen wurde, verlor es genau 55 Aq.

Darnach kann man die Salze zusammengesetzt ansehen als aus:



Einige Personen zweifelten daran, dass bei der Rothgluth die Borate noch Wasser zurückhalten könnten, und machten mich darauf aufmerksam, dass der Gewichtsverlust unter dem Einfluss des kohlen-sauren Kalkes vielleicht durch eine Verflüchtigung eines Theils des Kalis oder des Natrons herbeigeführt worden sei, welches durch den Kalk ersetzt worden, oder vielleicht durch eine Verflüchtigung des borsaurigen Salzes selbst, welches eine höhere Temperatur zum Schmelzen erfordere, wenn Kalk zugegen sei.

Um diese Einwürfe zu entkräften, habe ich mehrere Versuche angestellt und gefunden.

1. dass das borsaurige Ammoniak nach dem Schmelzen, bei Zusatz von Bleiglätte Ammoniak, und also auch Wasser entwickelt;

2. dass der Gewichtsverlust des borsaurigen Kalis und Natrons derselbe ist, wenn man statt  $\frac{1}{10}$  des Gewichts  $\frac{1}{2}$  Kalkspath hinzufügt.

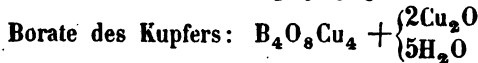
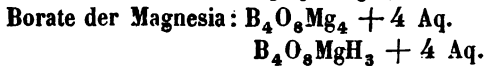
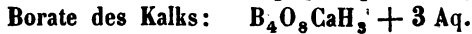
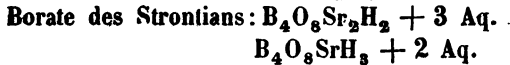
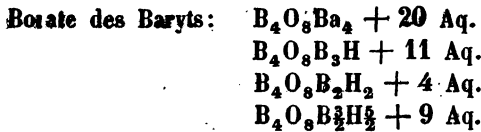
3. dass wenn man in die schmelzenden borsaurigen Salze metallisches Eisen bringt, augenblicklich die Masse aufschäumt und borhaltiges Wasserstoffgas sich entwickelt, welches mit grüner Flamme brennt.

Die allgemeine Uebersicht aller dieser Salze hat mich dazu geleitet, sie als quadribasische (nach der gewöhnlichen Bezeichnung als bibasische) zu betrachten; so werden die Kalisalze folgende Zusammensetzung haben:



Ich habe folgende neue Borate dargestellt und analysirt:





Diesen Salzen füge ich noch zwei hinzu, welche nach dem Typus  $SO_4R_2 + n R_2O$  zusammengesetzt sind.



Die Formel für die Thonerde wird hier =  $Al_2O$  gesetzt.

Man erhält das Salz, wenn man Alaun in concentrirte heisse Schwefelsäure schüttet; es bildet ein krystallinisches Pulver, welches man als wasserfreien Alaun betrachtet hat; es enthält jedoch kein Kali.

*Schwefelsaures Eisenoxydul.*  $SO_4Fe\frac{3}{2}H\frac{1}{2}$ . Man erhält das Salz ganz auf dieselbe Weise, indem man grünen Vitriol anwendet.

*Atomgewicht des Chlors.* Es fragt sich, ob das Atomgewicht des Chlors 450 sei, ein Multiplum von 12,5 = H; oder das von Berzelius gefundene 442,6; oder endlich das von Maumené, welches = 443,75 ist?

Baudrimont glaubt, dass alle Stoffe, die selbst Wasserstoff enthalten, ein Atomgewicht besitzen müssen, welches ein Multiplum nicht von 12,5, sondern von  $\frac{12,5}{2}$  oder  $\frac{12,5}{4}$  sei.

Wenn diese Vorstellung richtig ist, so würde es sehr schwer, oft ganz unmöglich sein, sie zu beweisen; die Chemiker, welche jetzt noch zwischen den Zahlen 442,6 und 450 schwanken, müssten sich dann entscheiden zwischen 442,6 und 443,75.

Folgendes Verfahren ist so einfach, so schnell auszuführen (höchstens bedarf es einer Stunde Zeit), und es scheint mir so frei von allen Fehlern, dass ich hoffe, andere Chemiker werden meinen Versuch wiederholen, und sich selbst überzeugen, ob

das Atomgewicht wirklich ein Multiplum von dem Wasserstoff sei oder nicht.

Zwei langhalsige Probirkolben von der Grösse eines Eies und von nahe gleichem Gewichte werden auf der Wage zum Gleichgewicht gebracht, auf der eine Schale 5,38125 Grm. =  $3 \times 1,350$  (das Atomgewicht des Silbers), +  $3 \times 0,44375$  (das angenommene Atomgewicht des Chlors) gelegt sind. Es werden nun  $3 \times 1,350$  Grm. der Gewichte fortgenommen, und durch das gleiche Gewicht reines Silber ersetzt. In beide Kolben, den einen leeren und den anderen silberhaltenden wird eine gleiche Menge von reiner Stickstoffsäure (Salpetersäure) und Chlorwasserstoffsäure gegossen. Sodann werden beide Kolben zu gleicher Zeit aufs Feuer gebracht; ist die Verdampfung beendet, so werden beide in die Oeffnung einer rothglühenden Muffel gesetzt.

So wie das Chlorsilber geschmolzen ist, werden beide Kolben gewogen, indem man von der Schale, welche den Chlorsilberhaltenden Kolben trägt, die übrigen Gewichte 1,331 Grm. fortnimmt. Bei den Versuchen blieb die Wage, welche  $\frac{1}{2}$  Milligramme anzeigt, im Gleichgewicht. Ist das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, so ist also das des Chlors 35,5.

*Atomgewicht des Bors.* Berzelius hat das Atomgewicht des Bors aus der Menge des Wassers abgeleitet, welches der Borax, beim Schmelzen verliert. Um zu sehen, ob er dabei etwas Wasser noch zurückhielt, warf ich metallisches Eisen hinein. Es entwickelten sich einige Wasserstoffblasen. Um die Menge des Wassers zu bestimmen, schmolz ich 1,000 Borax mit 0,100 isländischem Kalkspath. Der dabei stattfindende Wasserverlust schwankte zwischen 0,4715 und 0,472. Berzelius hatte 0,471 gefunden. Ich arbeitete mit zu geringen Mengen, um bis auf 1 Milligramm genau den Versuch vertreten zu können. Demnach liegt das Multiplum des Wasserstoffs für das Boräquivalent zwischen diesen Zahlen, wie man aus folgender Berechnung sieht:

$$\begin{array}{r}
 2\text{B} \quad 22 \\
 6\text{O} \quad 48 \\
 \text{NaO} \quad 31 \\
 10 \text{ Aq} \quad 90 \\
 \hline
 \quad \quad 191
 \end{array}
 = 47,12$$

Wenn die Formel der Borsäure  $\text{BO}_3$  ist, so ist das Atomgewicht des Bors 11 ( $\text{O} = 100$ ; 137,5); wenn man die Formel  $\text{B}_2\text{O}_3$  annimmt, so ist es 5,5 ( $\text{O} = 100$ ; 68,75).

## Literatur.

Physikalisches Lexikon. Encyclopädie der Physik und ihrer Hilfswissenschaften: der Technologie, Chemie etc. Zweite Auflage. Von Oswald Marbach, Dr. Professor. Leipzig bei Otto Wigand. 1849. 1.—5. Lieferung.

J. Dumas Handbuch der angewandten Chemie. A. d. Französ. von D. L. A. Buchner jun. 41. Lieferung. Nürnberg 1849. Bei J. L. Schrag.

Preis-Verzeichniss chemischer, pharmaceutischer, physikalischer, mathematischer, mineralogischer, geognostischer etc. Instrumente, Geräthschaften und Apparate. Von J. F. Luhme & Co. Berlin, Kurzstrasse No. 51. Zu beziehen durch die Gesellius'sche Buchhandlung in Berlin. Preis 5 Sgr.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Von J. Liebig u. H. Kopp. 1847—1848. Zweites Heft. Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlung 1849.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie; nach Berzelius Tode fortgesetzt von L. Svanberg. 28. Jahrgang. Erstes Heft. Unorganische Chemie. Tübingen. Laupp'sche Buchhandlung 1849.

A. Payens Gewerbs-Chemie. Ein Handbuch für Gewerbschulen, wie zum Selbstunterricht etc. Nach den französ. Original bearbeitet von Dr. H. Fehling. Prof. a. d. K. polytechn. Schule in Stuttgart. Erste Lieferung mit 31 Holzschnitten. (Das Ganze besteht aus 5 Lieferungen). Stuttgart, Hoffmann'sche Verlags-Buchhandlung 1849.

Chemisches Laboratorium für Realschulen und zur Selbstbelehrung. Anleitung zum chemischen Experimentiren etc. Von Prof. G. D. Schumann. Esslingen 1849. Verlag von C. Weychardt.

Soolbad und Salzbrunnen Wittekind bei Giebichenstein und Halle. Von Dr. Graefe. Halle 1849. Verlag von A. Fritze.

# XLVII.

## Ueber den Salicyläther.

Von  
**August Cahours.**  
 (C. R. XXVIII, 586.)

In meiner Arbeit über das Oel der *Gaultheria procumbens*\*), das salicylsaure Methoxyd, habe ich gezeigt, dass der Salicyläther eben so wie diese Substanz, bestimmte krystallisirbare Verbindungen mit den Basen liefert. Wenn man die Verbindung des Aethers mit dem Baryt, nachdem man sie einer vollkommenen Trocknung unterworfen hat, destillirt, so bildet sich kohlen-saurer Baryt, welcher zurückbleibt, und eine flüchtige, durchsichtige Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung destilliren lässt, und die ich Phenetol genannt habe.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,457 Grm. gaben 0,341 Grm. Wasser und 1,315 Grm. Koh-lensäure.

Diess giebt die Formel  $C_{16}H_{10}O_2$ .

	Gefunden.		
$C_{16}$	96	78,68	78,48
$H_{10}$	10	8,10	8,29
$O_2$	16	13,13	13,23
	<u>122</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Verbindung ist also dem Anisol homolog; sie unter-scheidet sich nun durch das Hinzutreten von  $C_2H_2$ .

Ich habe das Anisol als das phenensaure Methylen betrachtet, und mich dabei darauf gestützt, dass das Binitroanisol und Tri-nitroanisol mit einer alkoholischen Lauge von Kali gekocht Nitrophenylsäure und Nitrophenissäure liefert. Das Phenetol kann als der phenensaure Aether des Alkohols betrachtet werden;

\*) Dieses Journ. Bd. XXIX, S. 197.  
 Journ. f. prakt. Chemie. XLVII, 8.

man findet auch wirklich dieselbe Differenz zwischen den Siedepunkten dieser beiden Körper, wie zwischen den entsprechenden Verbindungen des Methyls und des Aethyls; das Anisol siedet bei  $152^{\circ}$ , das Phenetol bei  $172^{\circ}$ .

Das Phenetol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, aromatischem Geruche. Unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in Alkohol und Aether; kaustisches Kali ist in der Kälte wie in der Wärme ohne Einwirkung darauf.

Rauchende Schwefelsäure löst es auf, indem es eine copulirte Säure anzeigt; die mit Baryt ein lösliches und krystallisirbares Salz liefert.

Rauchende Salpetersäure greift es mit Heftigkeit an; wird es einige Zeit mit derselben gekocht, so erhält man eine gelbe Substanz, welche mit Wasser gewaschen und mit Alkohol aufgenommen, bei der Verdunstung desselben sich in Nadeln abscheidet, die dem Binitroanisol sehr ähneln.

Diese Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate: 0,496 Grm. gaben 0,180 Grm. Wasser, und 0,813 Grm. Kohlensäure.

0,403 Grm. gaben 44 C. Centim. feuchten Stickstoff bei  $10^{\circ}$  und 757Mm B. Daraus folgt  $C_{16}H_8N_2O_{10}$ .

		Gefunden.	
$C_{16}$	96	45,3	44,71
$H_8$	8	3,8	4,03
$N_2$	28	13,2	13,03
$O_{10}$	80	37,7	—
	212	100,0	

Die Verbindung unterscheidet sich vom Phenetol nur dadurch, dass zwei Moleküle Wasserstoff durch zwei Moleküle Unterstickstoffsäure (Untersalpetersäure) ersetzt sind; sie ist dem Binitroanisol homolog; ich nenne sie Binitrophenetol.

Lässt man durch eine alkoholische Lösung dieser Verbindung zugleich einen Strom Ammoniak und einen von Schwefelwasserstoff gehen, so erhält man unter Absatz von Schwefel eine Basis in Alkohol gelöst, welche mit Schwefelsäure, Stickstoffsäure (Salpetersäure), Chlorwasserstoffsäure krystallisirbare Salze bildet, und welche selbst in braunen Nadeln krystallisirt, die dem Nitroanisidin ähneln.

Diese Verbindung gab bei der Analyse:

0,500 Grm. Substanz gaben 0,244 Grm. Wasser und 0,964 Grm. Kohlensäure.

C <sub>16</sub>	96	52,7	52,60
H <sub>10</sub>	10	5,5	5,41
N <sub>2</sub>	28	15,4	—
O <sub>6</sub>	48	26,4	—
	182	100,0	

Die Verbindung kann folgendermassen bezeichnet werden:



sie würden abzuleiten sein von C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> durch Substitution eines Moleküls Unterstickstoffsäure für ein Molekül Wasserstoff. Wenn man das normale Alkaloid Phenetidin nennt, so muss dieses, dem Nitroanisidin homolog den Namen Nitrophenetidin erhalten. Mit einem Ueberschuss rauchender Salpetersäure behandelt giebt das Bin Nitrophenetol ein neues krystallisirbares Product, welches wahrscheinlich Trinitrophenol ist.

## XLVIII.

### Ueber die Einwirkung des Baryts auf den Salicyläther.

Von

**G. Baly.**

(*Quarterly Journ. of the chemical Soc. of London* V, 29.)

Eine der interessantesten Erscheinungen, welche wir aus Cahours' Untersuchungen kennen gelernt haben, ist die merkwürdige Zerlegung, welche das Oel der *Gaultheria procumbens* bei höherer Temperatur durch die Einwirkung der alkalischen Erden erleidet. Cahours erhielt dabei eine dem Anisol ganz gleich zusammengesetzte Flüssigkeit, welches er durch Einwirkung der Baryterde auf Anissäure hervorgebracht hatte.

Das Oel der *Gaultheria* und der Anissäure sind isomerisch, ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, aber nirgends kann das Molekular-Arrangement verschiedener sein.

als zwischen diesen beiden Verbindungen, und es ist gewiss höchst merkwürdig, bei ihnen das gleiche Verhalten unter dem Einflusse kräftiger Agentien zu sehen.

Die Gleichheit der Zersetzungsproducte isomerischer Verbindungen ist indessen kein isolirtes Factum; Anthranilsäure und Nitrotoluol sind gleichfalls isomerisch, und geben beide, bei völlig ungleicher Constitution, durch die Einwirkung der Wärme, wie Muspratt und Hofmann gezeigt haben, Anilin und Kohlensäure.

Cahours hat in seiner Untersuchung über das Gaultheriaöl erwähnt, dass das salicylsäure Aethyloxyd durch Baryterde eine ganz ähnliche Zersetzung wie jenes Oel erleide. Es entwickelt sich, unter Zurücklassung von kohlenaurer Baryterde, eine ölige, in Alkalien unlösliche Flüssigkeit. Es war höchst wahrscheinlich, dass diese Verbindung dem Phenol und Anisol analog sein würde, und 2 Aequivalente Kohlen- und Wasserstoff mehr enthalte, als das letztere.

Die zu meinen Versuchen benutzte Salicylsäure stellte ich aus Gaultheriaöl dar, welches die Säure leicht und in höchster Reinheit liefert. Die Säure ätherificirt sich mit der grössten Leichtigkeit; durch Destillation eines Gemisches von Salicylsäure, Alkohol und Schwefelsäure erhielt ich den Aether mit allen den Eigenschaften, welche Cahours erwähnt. Der Siedepunkt der Flüssigkeit lag bei 229,5°, wenige Grade höher als ihn Cahours angegeben hat, nämlich 225° C. Das spec. Gewicht war 1,097.

Mischt man den reinen Aether mit wasserfreiem Baryt, so entsteht eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung, welche hinreichend ist, um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen, wenn man nicht den Versuch mit einer geringen Menge auf einmal anstellt. Um jeden Verlust zu vermeiden, ist es nöthig, den Aether tropfenweise zu dem Baryt zu setzen, bis bei fernerm Zusatz kein Wachsen der Temperatur mehr beobachtet wird. Auf diese Weise erhält man eine trockne Verbindung des Aethers mit der Baryterde, welche ganz und gar der Verbindung des Gaultheriaöls entspricht. Destillirt man das Barytsalz in einer kleinen Glasretorte, so geht eine braungelbe Flüssigkeit über, welche einen starken Geruch nach Phenol besitzt. Sie stellt eine Mischung aus zwei Substanzen dar, von denen die eine in Kali löslich ist, und alle Eigenschaften des Phenols hat,

während der andere einen angenehmen Geruch besitzt; ich nenne dieselbe *Salithol*\*).

Das Salithol kann leicht gereinigt werden; zu diesem Zwecke wird die rohe Flüssigkeit mit einer verdünnten Kalilösung behandelt, welche sogleich den Geruch nach Phenol fortnimmt, indem sie dies löst, und eine gelbe Schicht des öligen Salithols, auf der Oberfläche abscheidet. Das Oel wird mit Wasser gewaschen, mit einer Pipette abgehoben, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und endlich rectificirt.

Wenn das Salithol rein ist, so bildet es eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche; es siedet bei 175° C. Bei der Analyse wurden erhalten aus

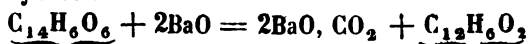
0,1915 Grm. Substanz 0,5515 Kohlensäure und 0,1450 Wasser.

0,1938 Grm. Substanz 0,5575 Kohlensäure und 0,1490 Wasser.

Dem entspricht die Formel  $C_{16}H_{10}O_2$ .

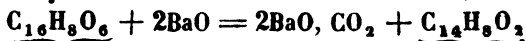
			1.	2.
$C_{16}$	= 96	78,68	78,54	78,45
$H_{10}$	= 10	8,19	8,41	8,54
$O_2$	= 16	13,13	13,05	13,01
		<u>122</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Bildung des Salithols ist ganz analog der des Phenols und der Salicylsäure, der des Anisols aus der Anissäure und dem Salicyläther.



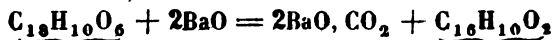
Salicylsäure.

Phenol.



Anissäure,

Anisol.



Salicyläther.

Salithol.

Die gleichzeitige Bildung des Phenols rührt von der Zersetzung des salicylsauren Baryts her, der sich beim Beginn der Reaction erzeugt.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Fortschritte der Wissenschaften uns eine Säure werden kennen lehren, welche mit

\*) Dies ist also dieselbe Verbindung, welcher Cahours den Namen Phenetol gegeben.  
Die Red.

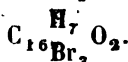
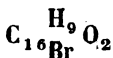


dem salicylsauren Aether isomerisch ist, und zu der Reihe von Säuren mit 6 Aequivalenten Sauerstoff gehört, von der die Salicylsäure und Anissäure Glieder sind. Eine solche Säure würde ohne Zweifel mit Baryterde destillirt, Salithol geben.

Um die Formel des Salithols zu controliren, hätte ich die Zersetzungsproducte genau untersuchen sollen; doch hinderte mich die Schwierigkeit, die Verbindung zu erhalten, eine grössere Anzahl von Versuchen auszuführen.

Chlor wirkt ausserordentlich mächtig auf das Salithol ein; während der Reaction entsteht Wärme, und Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich; es bildete sich eine klebrige Masse, welche nach einigen Wochen Neigung zur Krystallisation zeigte.

Brom bildet auf dieselbe Weise eine schwere ölige Verbindung mit dem Salithol, welche nach wenigen Tagen zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt, die in kochendem Alkohol löslich ist, und beim Erkalten daraus in Krystallen anschiesst. Diese Bildung der Krystalle sowohl, als auch das Resultat mehrerer Verbrennungen zeigte, dass durch das Brom mehrere Verbindungen entstehen. Diese werden durch folgende Formeln ausgedrückt:



**Binitrosalithol.** Rauchende Salpetersäure löst das Salithol zu einer schönen violetten Flüssigkeit auf, welche in der Wärme die Farbe völlig verliert. Beim Kochen wird die ganze Menge des Salithols in eine krystallinische Masse umgewandelt, welche unlöslich in Wasser, jedoch löslich in kochendem Alkohol ist, und sich beim Erkalten daraus in Nadeln abscheidet. Diese Krystalle haben eine verschiedene Zusammensetzung; hatte das Sieden mit der Salpetersäure längere Zeit gedauert, so wird ein Product erhalten, welches mit Wasser gewaschen und zwei oder drei Mal in Alkohol umkrystallisirt, reines Binitrosalithol zu sein scheint.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,200 Grm. gaben 0,316 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

0,282 Grm gaben 0,452 Kohlensäure und 0,1015 Wasser.

Die Formel  $C_{16} \frac{H_8}{2(NO_4)} O_2$  erfordert 45,28% C. und 3,77% H.

Die Verbrennungen gaben 43,09 und 43,31% C.

4,11 und 3,99% H.

Die Differenz wurde wahrscheinlich durch eine Beimengung von Trinitrosalithol herbeigeführt.

## XLIX.

### Ueber das Anisol und die davon abgeleiteten Verbindungen.

Von

*August Cahours.*

(C. R. XXVIII, 381.)

Das Anisol verhält sich zum Toluol (dem Benzoën von Deville) eben so wie das Phenol zum Benzin, ich habe daher, um meine Untersuchungen über die Anisinreihe zu vervollständigen, das Studium dieses Products wieder aufgenommen. Wenn man das Anisol mit rauchender Stickstoffsäure (Salpetersäure) behandelt, so wechselt es 2 oder 3 Aequivalente Wasserstoff gegen absorbirte Aequivalente Dampf von Unterstickstoffsäure. In dieser Reihe fehlte jedoch noch das erste Glied, in welchem 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent der Dämpfe der Unterstickstoffsäure ( $NO_4$ ) ersetzt ist. Ich werde diese Verbindung Mononitroanisol (*anisol mononitrique*) nennen. Es ist mir gelungen, diese Verbindung zu erhalten, indem ich zu Anisol rauchende Stickstoffsäure in kleinen Portionen hinzufügte, und zugleich die Gefässe, in denen die Reaction vorgenommen wurde, stark abkühlte. Ich erhielt dabei eine dicke, dunkelblaue Flüssigkeit, welche man reinigt, indem man sie zuerst mit schwach alkalischem Wasser mehrmals wäscht, sie mit Chlorcalcium digerirt, und endlich destillirt. Es stellt das Mononitroanisol sodann eine ambrafarbene Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Es siedet zwischen  $262^\circ$  und  $264^\circ$  und besitzt einen aromatischen Geruch. Eine wässrige Kalilösung verändert

es nicht, sogar nicht in der Hitze; concentrirte Schwefelsäure löst es mit Hülfe gelinder Wärme; Wasser scheidet die unveränderte Verbindung wieder ab. Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird es sehr schnell zersetzt; Schwefel scheidet sich ab, und der Alkohol hält eine neue Basis in Auflösung, welche sich von dem Toluidin nur durch 2 Moleküle Sauerstoff unterscheidet, die es mehr enthält.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,545 Grm. gaben 0,238 Wasser und 1,103 Kohlensäure.

0,516 Grm. gaben 41 C. C. Stickstoff bei 15° und 759mm B.

Daraus folgt die Formel  $C_{14}H_7NO_6$ .

$C_{14}$	84	54,90	55,19
$H_7$	7	4,57	4,84
N	14	9,14	9,29
O <sub>6</sub>	48	31,39	
		153	100,00.

Vom Anisol unterscheidet sich also dieser Körper nur durch die Substitution eines Aequivalentes H durch [ein Aequivalent Unterstickstoffsäure ( $NO_4$ ).

Die neue Basis, welche durch Einwirkung des Schwefelammoniums entsteht, ist zusammengesetzt aus



Sie bildet mit Chlorwasserstoffsäure ein krystallisirbares Salz. Man erhält das Mononitroanisol nur schwierig, und so habe ich mir auch nur kleine Mengen von dieser Basis, die ich Anisidin nenne, erhalten können. Sie enthält zwei Aequivalente Sauerstoff mehr als das Toluidin, welches aus  $C_{14}H_9N$  besteht.

Da das Binitrobenzen und Binitrocumen mit Leichtigkeit durch Schwefelammonium in Alkaloide umgewandelt werden, so behandelte ich das Binitroanisol gleichfalls mit diesem Reagens. Indem ich auf eine alkoholische Lösung des Binitroanisols Schwefelammonium einwirken liess, erhielt ich einen Absatz von Schwefel, während der Alkohol eine Basis in Auflösung zurückbielt, die die Säure vollkommen sättigte und mit ihnen krystallisirbare Salze bildete.

Die neue Basis krystallisirt in langen Nadeln von braunrother Farbe und vielem Glanze. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol; beim Erkalten scheidet sie sich in grosser Menge daraus ab. Mit Schwefelsäure, Stickstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure giebt die Basis sehr hübsch krystal-

lisirte Salze; einige davon sind im Zustande der Reinheit völlig farblos.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,467 Grm. gaben 0,206 Wasser und 0,859 Kohlensäure.

0,500 Grm. gaben 0,219 Wasser und 0,915 Kohlensäure,

0,436 Grm. gaben 60 C. C. Stickstoff bei 11° C.

Daraus folgt die Formel  $C_{14}H_8N_2O_6$ .

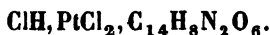
$C_{14}$	84	50,00	50,16	49,91
$H_8$	8	4,76	4,89	4,85
$N_2$	28	16,67	16,52	—
$O_6$	48	23,57	—	—
	168	100,00		

Man sieht, dass diese Basis sich von der vorigen nur dadurch unterscheidet, dass ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Unterstickstoffsäure ersetzt ist. Ich nenne sie daher Nitroanisidin (*anisidine nitrée*).

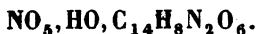
Diese Basis bildet mit Chlorwasserstoffsäure ein farbloses Salz, welches in langen Nadeln krystallisirt und besteht aus



Das Chlorplatinsalz krystallisirt in goldgelben Nadeln und besteht aus



Das stickstoffsaure (salpetersaure) Salz erscheint in Form sehr voluminöser Prismen, welche wenig löslich in Wasser sind. Die Analyse desselben führt zu der Formel:



Das schwefelsaure Salz ist sehr löslich in Wasser, und krystallisirt in sehr feinen, sternförmig zusammenhängenden Nadeln und besteht aus



Das Toluol bildet, wenn man es mit rauchender Stickstoffsäure behandelt, zwei Verbindungen, eine flüssige und eine krystallisirte; jene ist das Mononitrotoluol, diese das Binitrotoluol. Wird das letztere mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium behandelt, so bildet sich ein schönes künstliches Alkaloid, welches dem Nitranisidin entspricht, und sich von diesem nur durch zwei Aequivalente Sauerstoff unterscheidet.

Ich nenne es Nitrotoluidin (*toluidine nitrée*). Es besteht aus;



Die Anzahl der künstlichen Alkaloïde wächst mit jedem Tage; ihr Studium liefert Resultate von dem höchsten Interesse, und man kann hoffen, in kurzer Zeit auch diejenigen darzustellen, welche die Natur hervorbringt. Wurtz hat so eben zwei merkwürdige Alkaloïde kennen gelehrt, welche aus der Einwirkung des Kalis auf den Cyanäther und Cyanuräther des Alkohols und des Holzgeistes entstehen. An diese muss sich das Petinin anschliessen, welches Anderson in den thierischen Destillationsproducten entdeckt hat\*). Der starke Ammoniakgeruch, die Analogie der Salze desselben mit den Basen von Wurtz, lassen mich vermuthen, dass es gleichfalls in diese Reihe gehört. Wenn man die Formel  $C_8H_9N$ , welche Gerhardt für das Petinin vorgeschlagen hat\*\*), annimmt, die er aus dem Chlorplatinosalz ableitet, so sieht man, dass es nichts anderes als Butyrammoniak ist  $C_8H_7, NH_2$ . Anderson hat ausserdem noch angegeben, dass sich im thierischen Oele sehr flüchtige andere alkalische Producte befinden; vielleicht sind unter ihnen die Alkaloïde von Wurtz.

Wenn man rauchende Stickstoffsäure auf Anissäure, oder Nitranissäure einwirken lässt, so erhält man je nach der Menge der angewendeten Stoffe, oder der Dauer der Reaction das Bin-nitroanisol oder Trinitroanisol; ausser diesen beiden Stoffen bildet sich, oft in sehr grosser Menge eine krystallisirte Säure, welche sich beim Erkalten ihrer alkoholischen Lösung in rhombischen, prächtig goldgelben Blättchen ausscheidet. Diese Säure, welche ich *Chrysanissäure* nenne, zeigt eine merkwürdige Zusammensetzung: sie ist isomerisch mit dem Trinitroanisol; also homolog mit der Picrinsäure (Trinitrophenol); bei der Analyse gab sie folgende Resultate:

0,316 Grm. gaben 0,059 Wasser und 0,401 Kohlensäure.

0,453 Grm. gaben 66 C. C. Stickstoff bei 12° und 769mm B.

Daraus folgt:  $C_{14}H_5H_3O_{14}$ .

$C_{14}$	84	34,57	34,62
$H_5$	5	2,05	2,07
$N_3$	42	17,29	17,53
$O_{14}$	112	46,09	—
	243	100,00	

\*) Dies Journ. XLV, 160.

\*\*) Jornal. d. Pharm. XIV, 378.

Diese Formel ist durch die Analyse des Aethers, des Ammoniaksalzes, sowie des Salzes des Baryts und Silberoxyds controlirt. Die Säure bildet, entgegen dem gewohnten Verhalten dieser Klasse von Säuren, mit Kali ein sehr lösliches Salz.

## L.

### Ueber ein weisses Blut.

Von

*Chatin* und *Sandras*.

(*Journ. de Chim. méd.* 1849. Juin 305.)

Im Juni 1847 suchte ein Mann im Hospital von Beaujon Hilfe. Man liess ihm am Arm zur Ader. Das Blut, welches eine weissliche Farbe besass, theilte sich in der Ruhe in einen nicht entzündlichen Kuchen, und in ein Serum, welches einer Emulsion gleich, und durch einige suspendirte Blutkörperchen ein wenig gelb war.

Das Gewicht des Blutkuchens betrug 60 Grammen, das des Serums 200 Grammen; der Faserstoff war nicht in hinreichender Menge vorhanden, um alle gefärbten Körperchen im Blutkuchen einzuschliessen; ein Theil derselben war aufgeschwemmt, ein anderer zu Boden gesunken.

Das Serum war ohne Geruch und Geschmack; es bläute sehr schwach geröthetes Lakmuspapier. Durch das Mikroskop konnte man eine grosse Menge Fettkügelchen wahrnehmen, die ganz ähnlich denen der Milch waren; einige sehr dicke waren darunter, denen ganz ähnlich sich andere durch Vereinigung kleinerer im Felde des Mikroskops bildeten. Säuren, Wärme, Sublimat coagulirten die Flüssigkeit, ohne ihr die Undurchsichtigkeit dadurch zu rauben. In einer Röhre sich selbst überlassen wurde die Flüssigkeit nach unten hin immer klarer, in dem Masse als sich eine weisse Schicht, die undurchsichtiger und dicker war, nach oben hin begab. Mit Aether geschüttelt gab das Serum diesem alle fetten Substanzen ab; und wurde dabei klar.

Unter dem Mikroskop mit Aether gemengt, lösten sich die Fettkügelchen auf, ohne eine eiweissartige Membran abzuschneiden.

Wurde die ätherische Lösung der Selbstverdunstung an der Sonne überlassen, so liess sie eine gelbe, butterähnliche, fette Substanz zurück, die bei  $+26^{\circ}$  erstarrete, und 12 Grammen betrug. In kochendem wasserfreiem Alkohol aufgenommen, liess dies Fett einen Rückstand von 1,050 Grm., welche aus 1,350 Grm. Eiweiss und 0,150 Extractivstoff bestand, der durch Alkohol von  $24^{\circ}$  C. abgeschieden wurde. Das Eiweiss hatte seine normalen Eigenschaften, und entwickelte mit Chlorwasserstoffsäure die bekannte blaue Farbe. Das Fett, 10,500 Grm., welches in Alkohol gelöst gewesen war, wurde vereinigt mit 1,20 Grm. Fett, welches aus dem eingetrockneten und gepulverten Serum mit Aether noch ausgezogen worden war.

Der getrocknete, mit Aether erschöpfte Rückstand des Serums wurde mit Alkohol, der bei  $96^{\circ}$  C. kochte, erschöpft; dadurch wurde 0,850 Grm. aufgenommen von einer Substanz, die beim Erkalten niederfiel und perlmutterglänzende kleine Tafeln bildete, die bei  $100^{\circ}$  nicht schmolzen, unverseifbar waren, und alle Eigenschaften des Cholesterins zeigten.

Die fetten Stoffe, welche aus der Aufnahme mit Aether erhalten worden waren, und deren Gewicht zusammen 11,75 Grm. betrug, waren ohne Wirkung auf das Lakmuspapier. Ein Grm. davon eingeäschert, gab eine unwägbare Menge einer alkalischen Asche. Die noch übrigen 10,75 Grm. wurden mit heisser Natronlauge verseift; dabei blieben 0,45 Grm. ungelöst zurück. Der Rückstand wurde gebildet durch eine weisse, glänzende Masse, welche sich in Alkohol, der bei  $96^{\circ}$  siedete, schnell auflöste, um beim Erkalten zum Theil sich wieder abzuschneiden; ein anderer Theil fiel nieder durch Selbstverdunstung des Alkohols.

Die perlmutterglänzende Masse, die in Alkalien unlöslich und in Alkohol aufgenommen wurde, schien aus einem Gemenge verschiedener Stoffe zu bestehen, da zehn verschiedene Mengen, zu verschiedenen Zeiten nacheinander abgeschieden, verschiedene Schmelzpunkte zeigten; die Substanz bestand aus einem Gemenge von Serolin und Cholesterin.

Der erste Absatz, 0,40 Grm. schmolz bei  $37^{\circ}$  C.; er bildete perlmutterglänzende Flocken.

Der zweite Absatz 0,60 Grm. schmolz bei 86° C.; er bestand aus sehr feinen fadigen Theilen und perlmutterglänzenden Blättchen.

Der dritte Theil 0,50 Grm. schmolz nicht in siedendem Wasser, und bestand nur aus perlmutterglänzenden Blättchen; diese Eigenschaften zeigten die darauf folgende Absätze gleichfalls. Durch das Verhalten dieses Gemenges gegen Natron, und Alkohol, durch sein äusseres Ansehen, ergab sich mit hinreichender Sicherheit, dass die erste daraus sich abscheidende Substanz des Serolins von Felix Boudet, die zweite ein Gemenge desselben mit Cholesterin, die dritte reines Cholesterin sei.

Die Natronlösung der fetten Stoffe wurde mit Chlorcalcium versetzt; sie liess eine feste Seife dabei fallen; die zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, concentrirt und mit ihrem doppelten Gewichte (190 Grammen) rectificirtem Alkohol gemischt. Der salzige Niederschlag wurde abgeschieden, die alkoholische Lösung abgedampft; sie gab 0,90 Grm. fast ganz reines Glycerin. — Die oben erhaltene Seife wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, mit einem kleinen Ueberschuss an neutralem essigsauerm Bleioxyd versetzt; die Bleioxydseife wurde gewaschen, im Wasserbade getrocknet, und mit Aether behandelt, welches den grössten Theil davon auflöste. Diese ätherische Auflösung wurde mit dem achtfachen Volumen Wasser gemengt, und so lange erwärmt, bis aller Aether verjagt war; darauf die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche eine fette, flüssige Säure abschied, die alle Eigenschaften der Oelsäure besass; ihre Menge betrug 6,40 Grm.

Die in Aether unlösliche Seife wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, sie schied auf der Oberfläche eine feste, bei 62° schmelzende Masse ab, welche alle Eigenschaften der Margarinsäure zeigte. Ihr Gewicht betrug 3,15 Grm.

Die fetten Stoffe bestanden also hiernach aus:

Serolin	0,07
Cholesterin	1,23
Oleïn	66,50
Margarin	32,20
	<hr/>
	100,00.

In hundert Theilen des Blutserums waren 6,05 Th. fette Stoffe enthalten.



Wir bedauern sehr, hierbei nicht die Menge des Fibrins und die der Blutkörperchen bestimmt zu haben, schon aus dem Grunde, dass, wie in dem von Lecanu beobachteten Falle (*Journ. de Pharmacie XXI, 284. Gazette des hôpitaux 20. et 24. Ap. 1835*), obwohl in geringerem Masse, der Faserstoff vermindert war, während hier, ganz entgegen dem von Lecanu beobachteten Falle, die Blutkörperchen sich ganz dem normalen Verhältnisse zu nähern schienen. In dem von Lecanu beobachteten Falle waren die Blutkörperchen so selten, dass das aus der Vene fliessende Blut kaum eine rosenrothe Farbe hatte, durch wenig suspendirte Blutkörperchen hervorgebracht; in der Ruhe coagulirte es nicht. In Lecanu's Fall, wie in denen, welche Marcet, Rollo, Dobson, Traill beobachtet haben, war, eben so wie hier, die Ursache der weissen Farbe, das Fett.

Lecanu und Traill haben die Menge dieses Fettes bestimmt. Der Erstere fand in 100 Theilen Serum 11,7, der Zweite 4,5 Theile Fett, so dass dieser Fall mit 6,05 Th. in der Mitte zwischen beiden liegt. — Lecanu fand die fette Substanz bestehend aus einer sauren Seife, Oelfn, Margarin, Stearin und Cholesterin. (Die ganze Menge betrug 11,7, davon 10,8 Cholesterin waren. D. Red). In dem jetzt beobachteten Falle kam noch Serolin hinzu.

Die merkwürdigste Beobachtung über das weisse Blut rührt unstreitig von Caventou her; er theilte sie 1828 der *Academie de médecine* mit. (*Annales de Chim. et de Phys. XXXIX, 288; auch Journ. de Pharm. XIV, 627*). Dieses Blut war milchig, durch wenige Blutkörperchen röthlich gefärbt. Ohne Reaction auf das Lakmuspapier, coagulirte es in der Wärme, und verlor dabei seine Undurchsichtigkeit; dabei gab es keinen Niederschlag mit Sublimat, und wurde nur unvollkommen durch Säure und Alkohol gefällt. Mit Kali gab das Coagulum keine durchsichtige Lösung; mit Salzsäure nicht die charakteristische blaue Farbe des Albumins und Fibrins. Galläpfelinfusion gab keine Fällung; die Chlorwasserstoffsäure löste die Masse völlig auf, so dass kein Fett vorhanden war.

Das weisse Blut von Caventou hat also weder Albumin noch Fibrin enthalten, die Proteinverbindungen sind auch nicht in Leim umgewandelt gewesen. Er nimmt an, dass die weisse

Färbung durch Blutkügelchen entstanden sei, die aus einem wesentlich metamorphosirten Eiweiss bestanden hätten.

Ob dieses weisse Blut das Zeichen eines bestimmten krankhaften Zustandes sei, möchte schwer zu entscheiden sein. Dobson, Marcet und Rollo fanden diese Erscheinung zusammenfallend mit der Harnruhr; der eine von uns sah einen solchen Fall ähnlicher Art; Lecanu's Fall betraf einen Mann, der von einem Schlaganfall bedroht wurde. Dasselbe fand mit dem Individuum statt, welches das Blut zu gegenwärtiger Analyse geliefert.

---

## LI.

### Ueber die Farbstoffe der *Morinda citrifolia*.

Von

**Thomas Anderson.**

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Der Gegenstand nachstehender Versuche war vor einiger Zeit unter dem Namen *Sooranjee* in Glasgow eingeführt worden und sollte in der Färberei als Ersatzmittel des Krapps angewendet werden. Sogleich nach seiner Ankunft wurde dieser Stoff von einigen der geschicktesten Kattendrucker Glasgows untersucht; das übereinstimmende Resultat der Untersuchungen aber, war, dass dieser Körper durchaus kein Farbstoff und nicht anwendbar sei. Professor Balfour hatte die Güte, mir eine gewisse Quantität dieser Wurzel zu verschaffen, durch die ich in den Stand gesetzt wurde, eine chemische Untersuchung derselben vorzunehmen. Eine gewisse Menge Samen, die mir aus Bombay unter dem Namen des Samens der Sooranjee- oder Soorinjee-pflanze oder der *Morinda citrifolia* zugeschickt worden war, erwiesen sich bei der Vergleichung ihrer Eigenschaften mit denen des Samens der genannten Pflanze als vollkommen übereinstimmend. Die *Morinda citrifolia* ist schon längst und allgemein als eine der Pflanzen bekannt, welche einen von den Eingebornen am häufigsten angewendeten Farbstoff geben. Leider wollte es mir nicht gelingen, die Samen zum Keimen zu

bringen, um die Pflanze selbst zu studiren und ihre Charaktere mit denen der angeblichen Mutterpflanze zu vergleichen.

Die *Morinda citrifolia* ist von Rheedee (*Hortus malabaricus* I, 97.) unter dem Namen *Cada ptilava* beschrieben und den Botanikern unter dem Namen *Bancutus latifolia Rumphii* (*Herbar. Amboinense* V, caput, 13.) bekannt; in den citirten Schriften ist ausdrücklich erwähnt, dass die Wurzeln der genannten Species keine färbenden Eigenschaften besitzen, während die Wurzel der *Bancutus angustifolia*, oder der *Morinda citrifolia* der neueren Botaniker, das Wongkudu der javanesischen Färber geben soll, das zur Erzeugung eines prächtigen Scharlachs angewendet wird. Eine genaue Beschreibung der Kultur der *Morinda citrifolia* und ihrer Anwendung in der Färberei giebt Hunter (*Asiatic research*. IV, 35), welcher noch bemerkt, dass diese Pflanze in Malakka unter dem Namen Aal und in Oude unter dem Namen Atchy bekannt ist. So viel mir bekannt ist, ist bis jetzt noch keine chemische Untersuchung dieser Wurzel vorgenommen worden, wir müssten denn einige Beobachtungen von Dr. Bancroffs über eine aus Indien unter dem Namen Aurtch eingeführte Wurzel ausnehmen, welche in ihrem Aeussern der Krappwurzel gleicht und von der *Morinda citrifolia* abzustammen scheint. Ueber die Bedeutung und Abstammung des Namens Sooranjee konnte ich mir keine Auskunft verschaffen.

Die Sooranjee ist die Wurzel der Pflanze; und wird in ein bis zwei Zoll lange Stücke zerschnitten eingeführt, deren Durchmesser von einem halben bis zu einem achtel Zoll variirt. Bei den dünnen Stücken ist die Rinde dick und bildet einen grossen Theil der ganzen Wurzel; bei den dicken Stücken ist die Rinde aber weit dünner. Ihre äussere Farbe ist blass grau-braun; wenn sie durchgebrochen wird, so zeigt sie im Innern Farben von schön Gelb bis in's Roth-braune, vorzüglich unter der Rinde. Das Holz selbst ist von hellgelber Farbe, die in der Mitte am dunkelsten und an der Rinde am wenigsten wahrzunehmen ist. Durch Alkalien wird es dunkelroth gefärbt, was die Gegenwart einer gewissen Menge von Farbstoff anzeigt. Die Rinde ist leicht hin losgelöst und ihre innere Seite, so wie auch das Holz, von eigenthümlich silberähnlichem Ansehn, das besonders bei dickeren Stücken hervortritt, bei dünnen aber fast gänzlich ver-

schwindet. Beim Sieden mit Wasser giebt das Holz eine weingelbe Abkochung und mit Alkohol eine dunkelrothe Tinctur.

### *Morindin*.

Um den Farbstoff aus der Sooranjee, den ich mit dem Namen Morindin bezeichne, darzustellen, versuchte ich zuerst siedendes Wasser anzuwenden, da vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass der Farbstoff in dieser Flüssigkeit leicht löslich sei; ich fand aber bald, dass diese Methode nicht anwendbar sei, da die Abkochung eine schleimige Substanz enthielt, welche das Filtriren verhinderte. Die Anwendung von Alkalien, in welchen der Farbstoff sich schnell löst, erwies sich ebenfalls als unpraktisch, so dass ich endlich zum Alkohol meine Zuflucht nahm, der auch vollkommen meinen Erwartungen entsprach. Die Rinde der Wurzel wurde von den holzigen Theilen getrennt und zu einem feinen Pulver gemahlen, das mit der sechsfachen Gewichtsmenge siedenden rectificirten Weingeistes gekocht wurde. Die siedend heiss filtrirte Lösung war von dunkel-rothbrauner Farbe und setzte beim Erkalten einen braunen, flockigen Niederschlag ab, der das Morindin, und andere rothe Farbstoffe enthielt, welche in der Wurzel, obwohl nur in geringer Menge vorkommen. Eine zweite Abkochung mit einer gleichen Menge Weingeist gab eine blässere Lösung, aus welcher sich das Morindin mit einer weit geringeren Menge des rothen Farbstoffes absetzte. Dieselbe Behandlung wurde so lange wiederholt, bis sich beim Erkalten aus der Tinctur nichts mehr absetzte; jedes spätere Sieden gab den Farbstoff immer reiner, so dass sich derselbe bei den letzten Abkochungen in Gestalt kleiner, gelber Nadeln abschied. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von 50 $\frac{0}{0}$  wurde der mit dem Farbstoff gemengte rothe Körper vollständig entfernt und das Morindin von schöngelber Farbe erhalten. Es war indess noch nicht ganz rein und hinterliess bei dem einen Versuch 0,47 und bei dem anderen 0,32 p. C. Asche. Die Trennung von diesen mineralischen Bestandtheilen liess sich nicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol bewerkstelligen, wohl aber durch Lösen in Alkohol, der schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert werden war; aus dieser Flüssigkeit krystallisirte das Morindin vollkommen rein heraus.

Morindin scheidet sich aus seiner weingeistigen Lösung in

kleinen Nadeln ab, die dem Wawellit ähnlich gruppirt sind. Diese Nadeln sind ungemein zart, und stellen, wenn sie auf einem Filter gesammelt und getrocknet worden sind, eine schön schwefelgelbe Masse von Seidenglanze dar. Diese Krystalle lösen sich wenig in kaltem Alkohol, in grösserer Menge in siedendem und besonders in verdünntem; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die beim Trocknen bedeutend zusammenschrumpft. Sie lösen sich nur wenig in Alkohol und gar nicht in Aether. Wasser löst Morindin in der Kälte nur in sehr geringer Menge, jedoch in hinreichender, um der Flüssigkeit eine gelbe Farbe zu ertheilen; in der Siedehitze wird Morindin in reichlicher Menge gelöst; aus dieser Lösung setzt es sich beim Erkalten als gallertartige Masse ab, in der keine Spur von Krystallisation wahrzunehmen ist. Sie verstopft die Poren des Filters und kann demnach nicht von der Mutterlauge getrennt werden. Das Morindin löst sich in Alkalien mit schön orangerothener Farbe auf. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es dunkel-purpurroth gefärbt, welche Färbung in dünnen Schichten violett erscheint. Nach vierundzwanzig-stündigem Stehen scheidet die Lösung beim Verdünnen gelbe Flocken von verändertem Farbstoff ab, der in kaltem Wasser völlig unlöslich ist und mit Ammoniak eine violette und keine orangefarbene Lösung giebt. Salpetersäure von 1,28 spec. Gew. löst Morindin nach und nach in der Kälte mit dunkel-rothbrauner Farbe auf. In der Wärme findet heftige Einwirkung statt, die braune Farbe verschwindet, und es entwickeln sich salpetrige Dämpfe in reichlicher Menge. Die nach fortgesetztem Sieden erhaltene Flüssigkeit gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mit Kalksalzen keinen Niederschlag.

Eine Morindinlösung giebt mit basisch-essigsauerm Bleioxyd einen carmoisinrothen flockigen Niederschlag, der ausserordentlich veränderlich ist und nicht ohne Verlust des Farbstoffes ausgewaschen werden kann. Mit Baryt-, Strontian- und Kalklösungen entsteht ein reichlicher rother Niederschlag, der sich im Wasser nur wenig löst. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelbraune Färbung, aber keinen Niederschlag. Wenn man zu der ammoniakalischen Morindinlösung Alaun setzt, so fällt die Thonerde mit dem Morindin als röthlicher Lack nieder, auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht ein brauner Niederschlag, der von reinem

Eisenoxyd nicht unterschieden werden kann, aber die ganze Menge des Morindins enthält, da die überstehende Flüssigkeit farblos ist.

Wenn man Morindin in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, so schmilzt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur siedet und dabei ausserordentlich schöne orangegelbe, der salpetrigen Säure ähnliche Dämpfe entwickelt, die sich an kalten Körpern in Gestalt rother, langer Nadeln absetzen. In dem Gefässe bleibt eine voluminöse Kohle zurück.

Das Morindin wurde mit Kupferoxyd verbrannt, nachdem es vorher bei 100° getrocknet worden war. Die Resultate sind folgende:

I.	{	6,406	Gran	Morindin	gaben			
		13,028	,,	Kohlensäure	und			
		2,990	,,	Wasser				
II.	{	5,956	Gran	Morindin	gaben			
		12,100	,,	Kohlensäure	und			
		2,699	,,	Wasser				
III.	{	4,564	Gran	Morindin	gaben			
		9,270	,,	Kohlensäure				
						I.	II.	III.
				Kohlenstoff		55,46	55,40	55,39
				Wasserstoff		5,19	5,03	---
				Sauerstoff		39,35	39,57	---
						100,00	100,00	

Diese Zahlen führen zu der Formel:



welche vollkommen mit dem Mittel der erhaltenen Resultate stimmt, wie aus folgender Berechnung zu ersehen ist:

	Berechnet.	Mittel der Versuche.
28 Aeq. Kohlenstoff	2100,0	55,44
15 „ Wasserstoff	187,5	4,95
15 „ Sauerstoff	1500,0	39,61
	3787,5	100,00

Zufolge dieser Formel findet eine merkwürdige Beziehung zwischen dem Morindin und den Farbstoffen des Krapps, und hauptsächlich demjenigen statt, der durch Sublimation aus dem Krappurpur erhalten wird. Aus der Analyse letzterer Substanz leitete Schiel\*) die Formel  $C_7H_4O_4$ . Da diese Formel aber

\*) Annal. der Chemie u. Pharm. LX, 74.

nur als einfachster Ausdruck der analytischen Resultate zu betrachten ist, und alle bis jetzt untersuchten Farbstoffe des Krapps 28 Aequivalente Kohlenstoff enthalten, so dürfte es gerechtfertigt erscheinen, diese Formel zu vervierfachen; die Formel  $C_{28}H_{16}O_{16}$  drückte dann die wahre Zusammensetzung dieses Körpers aus, der sich von dem Morindin nur durch ein Aequivalent Wasser das der letztere Körper weniger enthält, unterscheidet. Der un-sublimirte Krapppurpur steht ebenfalls zu dem Morindin, wiewohl in entfernterer Beziehung als der sublimirte, und unterscheidet sich nur nach der Formel Schiel's  $C_{28}H_{10}O_{15}$  durch fünf Aequivalente Wasserstoff vom Morindin.

Die Aehnlichkeit beider geht indess nicht nur aus der Formel hervor, sie erstreckt sich auch auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften, jedoch nicht in dem Grade, um eine dieser beiden Substanzen verwechseln zu können. Dieser Punkt ist um so bemerkenswerther, als er uns deutlich die Aehnlichkeit der chemischen Natur von Pflanzen zeigt, die in dem natürlichen Systeme nahe bei einander stehen. Die *Morinda* gehört nämlich zur natürlichen Familie der Cinchonaceen, welche von vielen Botanikern als eine Unterabtheilung der Rubiaceen angesehen wird, von welcher der Krapp (*Rubia tinctorum*) der Typus ist.

Diese Aehnlichkeit erstreckt sich aber nicht auf die färbenden Eigenschaften, und beide Stoffe weichen hierin auf bemerkenswerthe Weise ab. Ich führte oben an, dass die Versuche der Kattundrucker, mit der Sooranjee eine Farbe zu erzeugen, gänzlich fehl schlugen; in Bezug auf die gewöhnlichen Beizmittel fand ich dies auch vollkommen bestätigt. Ich digerirte Morindin ziemlich lange Zeit bei allmählich gesteigerter Hitze mit kleinen Stücken von Zeug, die mit Thonerde und Eisen vorgebeizt worden waren, es blieb aber nichts haften und die Mor-dants erwiesen sich nach ein bis zwei Minuten langem Sieden mit Seife als vollkommen unverändert. Mit der Wurzel selbst nahm mit Alaun gebeiztes Zeug eine grau-rotte Farbe an, mit Eisen gebeiztes wurde kaum dunkler. Der Fall war ein anderer, wenn für türkisch Roth gebeiztes Zeug angewendet wurde. Ich verschrieb mir aus Glasgow Kattunstückchen, die für türkisch Roth nach der alten und neuen Methode vorgerichtet waren, und fand, dass beide nach Verlauf einiger Stunden eine dunkel-rothbraune Farbe, die zwar ohne Schönheit, aber vollkommen fixirt war, an-

genommen hatten. Diese Beobachtungen stimmen mit der Notiz Hunter's, bezüglich der von den Hindus angewendeten Färbemethode mit der *Morinda citrifolia*, überein. Nach dieser Notiz wird das Zeug zuerst mit einer unvollkommenen Seife, durch Mischen von Sesamöl mit Sodalauge erhalten, getränkt, nach dem Abspülen und Trocknen mit einem Myrobalanenaufguss (von adstringirenden Früchten der *Terminalia chebula*) behandelt und vier bis fünf Tage lang der Sonne ausgesetzt. Darauf wird das Zeug in Alaunlösung getaucht, ausgerungen und von Neuem vier oder fünf Tage lang ausgesetzt. Andererseits werden die gepulverten Morindawurzeln mit Sesamöl getränkt und mit den Blüten von *Lythrum fruticosum* oder der entsprechenden Menge von Purwas (den Galläpfeln einer Mimosenart) gemengt. Dieses Gemenge wird mit der Baumwolle in eine reichliche Menge Wasser gebracht und mit demselben über mäßigem Feuer drei Stunden lang erhitzt, bis die Temperatur bis zum Siedepunkt gestiegen ist. Die so erhaltene rothe Farbe empfiehlt sich nach Hunter mehr durch Dauer, als durch Schönheit. Das oben beschriebene Verfahren ist der rohe Process der Türkisch-Rothfärberei. Er erwähnt ferner, dass durch eisengebeiztes Zeug ein dauerhaftes Purpurroth oder Chocoladenbraun erhalten werde, dass aber in diesem Falle die Farbe wahrscheinlich durch die Gerbsäure der adstringirenden Substanzen, welche bei diesem Process angewendet wurden, entstanden sei.

#### *M o r i n d o n.*

Ich habe oben erwähnt, dass Morindin beim Erhitzen sich zersetze, dass eine kohlehaltige Substanz zurückbleibe, während eine krystallisirbare, in ihren Eigenschaften von der ursprünglichen verschiedene Substanz sublimire. Ich gebe diesem Körper den Namen *Morindon*.

Das durch Sublimation erhaltene Morindon erscheint in Gestalt langer Nadeln, die unter dem Mikroskop aus vierseitigen Prismen mit schiefer Basis bestehen und eine ausserordentlich schöne rothe Farbe zeigen. Sie sind in kaltem und heissem Wasser vollkommen unlöslich; leicht löslich aber in Alkohol und Aether; aus diesen Lösungen kann man das Morindon durch vorsichtiges Abdampfen in Krystallen erhalten. Alkalien lösen diesen Körper mit prächtig violetter Farbe. In concentrirter Schwe-



felsäure ist es mit derselben intensiven violetten Färbung löslich; beim Verdünnen der Lösung wird es gefällt. Seine ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Alaun einen rothen Lack und mit Barytwasser einen kobaltblauen Niederschlag. Die mir zu Gebote stehende Menge von Morindon war nicht hinreichend, um die Substanz vollkommen reinigen zu können. Ich begnügte mich daher, die sublimirten Krystalle mit Aether zu waschen, um alle brenzlichen Stoffe zu entfernen und dieselben darauf bei 100° zu trocknen. Die Analyse gab folgende Resultate:

1,629 Grm. Morindon gaben  
3,931 Grm. Kohlensäure und  
0,614 Grm. Wasser.

Diese Resultate stimmen ziemlich mit der Formel:



überein, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

	Versuch.	Berechnet.		
Kohlenstoff	65,81	65,11	C <sub>28</sub>	2100
Wasserstoff	4,18	3,87	H <sub>10</sub>	125,0
Sauerstoff	30,01	31,02	O <sub>10</sub>	1000,0
	100,00	100,00		3225,0

Es ist übrigens unmöglich, die Formel durch eine einzige Analyse einer so geringen Menge von Substanz als festgestellt zu betrachten. Ich glaube, dass ein Ueberschuss an Kohlenstoff vorhanden ist, was von der unvollkommenen Trennung der empyreumatischen Substanzen herrühren mag, da ich, um eine Auflösung zu vermeiden, das Morindon mit der möglich kleinsten Menge Aether wusch. Dass das Morindon aus dem Morindin durch Elimination von Wasser entsteht, wird durch die Umwandlung bestätigt, welche letztere Substanz in Berührung mit Schwefelsäure erleidet. Wie oben erwähnt worden ist, wird dieser Körper in Wasser unlöslich und giebt mit Alkalien eine violette Färbung, eben so wie dies das Morindon thut; da nun gewöhnlich die Schwefelsäure wasserentziehend wirkt, so ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass das Morindin fünf Aequivalente Wasser verliert und in Morindon übergeht. Dies ist aber ein Punkt, der nur durch fernere Analysen festgestellt werden kann. Sollten fernere Versuche die Formel C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub> als die wahre des Morindons feststellen, so finden wir hier wieder eine Be-

ziehung zu den Farbstoffen des Krapps; dieser Farbstoff würde sich von dem Krapproth nur durch ein Aequivalent Wasser unterscheiden. Das Krapproth hat nach Schiel die Formel  $C_{28}H_9O_9$ . Das Morindon wäre dann mit dem Gentianin  $C_{14}H_5O_5$  nach Baumert\*) polymer.

Das Morindon ist ein wirklicher Farbstoff und kann sich selbst mit den gewöhnlichen Mordants verbinden. Es giebt mit Thonerde einen dunkelrosenrothen und mit Eisen einen violetten oder schwarzen Lack; diese Farben sind aber nicht ächt und haben selbst das Bestreben, sich mit nicht gebeizten Stellen des Zeuges zu verbinden und an den weissen Stellen zu haften. Morindin kann sich nach dem Behandeln mit Schwefelsäure mit den gewöhnlichen Mordants verbinden.

Die Entdeckung eines eigenthümlichen Farbstoffs, der sich ausschliesslich nur mit zu türkischroth gefärbten Zeug verbindet, ist um so interessanter, als sie die Existenz einer eigenthümlichen Klasse von Farbstoffen feststellt, die bis jetzt ganz ausser Acht gelassen worden ist. Die Theorie des Türkischrothfärbens welche lange Zeit für die Chemie ein Geheimniss war, könnte dadurch vielleicht in gewisser Beziehung aufgeklärt werden. Obgleich diese Art der Färberei schon seit Jahrhunderten in Europa ausgeführt wird und vielfach verbessert worden ist, so ist doch in dieser langen Zeit keine genügende Erklärung des Processes gegeben worden. Es ist daher zu vermuthen, dass durch die Einwirkung von Mist, der hierbei in reichlicher Menge angewendet wird, das Zeug eine Art von Animalisation erleidet, durch welche dasselbe die Eigenschaft erhält, schönere und glänzendere Farben anzunehmen, als wenn es nur mit mineralischen Substanzen gebeizt worden wäre. Neuere Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass das bei der Türkischrothfärberei in bedeutender Menge angewendete Oel, in Berührung mit der Luft und der sich zersetzenden animalischen Substanz, selbst zersetzt und in eine Art von Harz verwandelt wird, die das eigentliche Mordant für das Türkischroth bildet. Weissgerber, welchem wir einige Versuche über diesen Gegenstand verdanken, fand, dass mit Oel behandeltes Zeug beim Färben eine schöne rosenrothe Farbe annahm, aus welcher mittelst Aceton das Oel

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXII, 106 u. dieses Journ. XLII, 458.

unverändert ausgezogen werden konnte; nach dem Ausziehen verlor das Zeug allmählich die Eigenschaft, Farbstoffe aus dem Krapp aufzunehmen, bis endlich, nach vollständigem Entfernen des Oeles, das Zeug durch die Farbenbrühe gezogen werden konnte, ohne irgend etwas von der Farbe aufzunehmen. Andererseits fand der genannte Chemiker, dass durch Anwendung der durch das Aceton ausgezogenen Masse, als Beizmittel zu Zeug, eine sehr schöne und dunkle Farbe mittelst Krapp erzeugt werden konnte, ohne dass ein Zusatz einer andern Substanz nothwendig gewesen wäre. Die Beobachtungen Weissgerber's werden durch die in vorstehender Abhandlung angeführten Versuche bestätigt; ohne Zweifel wurde die mit Morindin erhaltene dunkelrothe Farbe ganz unabhängig von Alaun erzeugt, da dieser Körper das Morindin nicht zu befestigen vermag.

Ich schliesse mich der von Persoz ausgesprochenen Ansicht an, dass der Alaun, welcher gegenwärtig in der Türkischrothfärberei Anwendung findet, gänzlich verlassen werden wird, wenn die Kattundrucker sich mit dem Gebrauche des Oeles bekannt gemacht haben werden.

## LII.

### Untersuchung der Kalksteine Würtembergs auf Alkalien und Phosphorsäure.

Von

*Theodor Schramm.*

(Im Auszuge mitgetheilt aus den Württembergischen naturwissenschaftlichen Jahreshften V, 58—71.)

Die medicinische Facultät zu Tübingen hat die Preisfrage gestellt:

„Man verlangt eine genaue Untersuchung der Württembergischen Kalk- und Mergelarten auf Beimengungen von kohlen-saurem Kali und Natron und anderen alkalischen Salzen, nebst einem etwaigen Phosphorsäuregehalt der dieselben begleitenden Eisenoxyde.“

Die vorliegende Untersuchung ist die Beantwortung, welcher der Preis zuerkannt worden ist.

Bei den meisten Analysen der Gebirgsarten ist gewöhnlich keine Berücksichtigung auf die Alkalien genommen, namentlich wenn diese in sehr geringer Quantität vorkommen. Bei den Analysen, welche C. G. Gmelin 1827 von sämtlichen Kalkformationen Schwabens angestellt hat, ist auf Kali und Natron keine Aufmerksamkeit gerichtet.

Bei der chemischen Untersuchung wurde jedes Stück zunächst qualitativ untersucht; nach Abscheidung der Erden, alkalischen Erden und des Eisenoxyduls wurde stets Kali und Natron gefunden. Chlor und Schwefelsäure waren in nur sehr geringen Mengen vorhanden; die Alkalien waren daher besonders an Kohlensäure gebunden. Die Bestimmung der Phosphorsäure wurde mit besonderer Sorgfalt ausgeführt. Bei dem Ueberschuss des Gehalts an Thonerde und Eisenoxyd mussten die mit Ammoniak erhaltenen Niederschläge beider die Phosphorsäure mit einschliessen. Dieser Niederschlag in Salpetersäure gelöst gab mit essigsaurem Bleioxyd eine deutliche Fällung, die vor dem Löthrohr geschmolzen wohl eine Perle gab, die wegen der Kleinheit kaum unter der Loupe Kanten und Flächen zeigte. Eine andere Portion des Niederschlages, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt, gab mit schwefelsaurem Bittererde-Ammoniak einen Niederschlag, der nur Phosphorsäure enthalten konnte.

Eine dritte Probe des Eisen- und Thonerde-Niederschlags ward in Salzsäure gelöst, mit Essigsäure und essigsaurem Natron versetzt; nur bei einigen Kalkarten wurde ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd erhalten, der in Salpetersäure gelöst mit essigsaurem Bleioxyd eine Trübung, später eine Fällung gab. Die geringe Menge der Phosphorsäure muss an Eisenoxyd gebunden sein. Die saure Lösung der Kalksteine wurde mit Schwefelwasserstoff 4 Stunden lang behandelt; in einigen Fällen wurde dadurch Kupfer und Arsenik niedergeschlagen.

Zu jeder Analyse wurden 5—10 Grm. gepulverten, bei 100° getrockneten Kalksteines angewendet. Nach Lösung desselben, und Abscheidung der übrigen Stoffe wurde Kali und Natron durch Platinchlorid getrennt. Das Chlor wurde aus einer besonderen Portion bestimmt, und das Chlorkalium und Chlor-

natrium nach dem Verhältniss berechnet, in welchem Kali und Natron in Stein enthalten waren; das überschüssige Alkali ward als kohlensaures Salz berechnet. Die Phosphorsäure wurde gleichfalls aus 5—10 Grm. des Kalksteins bestimmt, der in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt wurde; das niedergeschlagene Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst; mit essigsäurem Natron und freier Essigsäure des phosphorsauren Eisenoxyds gefällt; aus diesem Niederschlage ( $3\text{PO}_5 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wurde die Phosphorsäure berechnet.

Die angewendeten Stücke wurden der Reihe nach von unten genommen, wie sie in „Quenstedt's Flötzgebirge Württembergs“ beschrieben sind.

### *L. Muschelkalk.*

Bereits C. G. Gmelin erklärte diese Formation für die, welche für Schwaben die wichtigste wäre; es wurden daher auch hier von sehr verschiedenen Stellen und Schichten die Stücke untersucht.

1.	Unterer Wellen- lomit v. Wittenswei- ler bei Freudenstadt.	0,2531	0,2308	0,1860	0,154	0,1332	0,2045	0,2300	0,2280
2.	Oberer Wellenlo- mit von Aach.	0,5548	0,5200	0,4118	0,259	0,2392	0,2045	0,2190	0,1892
3.	Wellenkalk von Egenhausen.	0,6216	0,0177	0,0165	0,023	0,0218	0,3364	0,2641	0,1892
4.	Zellenkalk v. Aach, aus d. Salzgebirge.	0,0520	0,0419	0,0374	0,041	0,0406	0,0387	0,02641	Spur
5.	Mittlerer Muschel- kalk von Kottwell.	0,0637	—	—	—	—	—	—	—
6.	Mittlerer Muschel- kalk v. Dornstetten.	—	—	—	—	—	—	—	—
7.	Perls. dolomit. Mu- schelkalk v. Unter- türkheim.	—	—	—	—	—	—	—	—
8.	Kuertenkalk von Kirchberg an d. Jaxt.	—	—	—	—	—	—	—	—
9.	Dünngeschichteter Kalkstein von Wil- helmsgrück.	—	—	—	—	—	—	—	—
10.	Oberer grobge- schichteter Muschel- kalk von Untertürk- heim.	0,3099	0,3099	0,2517	0,477	0,4348	0,6055	0,5000	0,4172.
11.	Oberer Muschel- kalk mit Bone-bed Crallsheim.	0,6517	0,6517	0,477	0,477	0,4348	0,6055	0,5000	0,4172.
12.	Oberer porph. dolom. Kalk aus der Letten- kohlfornation von Ludwigsbürg.	0,2088	0,2088	0,2088	0,4172	0,1458	0,3595	0,1458	0,3595
13.	Kalk, auf der Letten- form, anliegend. von Kornwestheim.	0,1458	0,1458	0,1458	0,3595	0,1458	0,3595	0,1458	0,3595
		Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—
		0,4525	0,4525	0,4263	0,6250	0,5053.			

Kohlensaures Kali  
 Kohlens. Natron  
 Chlorkalium  
 Chlornatrium  
 Phosphorsäure

Kohlensaures Kali  
 Kohlens. Natron  
 Chlorkalium  
 Chlornatrium

## II. Keuper.

	1. Grüner Thonmergel, Spitzberg bei Tä- bingen.	2. Blauer Mergel, ebendaher.	3. Rother Keuper-Mer- gel, ebendaher.	4. Leberkies vom Bo- pser bei Stuttgart.	5. Keuperdolomit von Stuttgart.
Kohlensaures Kali	0,1233	0,1680	0,1453	0,2589	0,1594
Kohlens. Natron	0,1794	0,2495	0,2218	0,4299	0,2457
Chlorkalium	Spur	Spur	0,0092)	Spur	Spur
Chlornatrium			0,0146)		
	0,3027	0,4175	0,3909	0,6888	0,4051.

## III. Schwarzer Jura.

	1. Sandkalk, Neuhau- sen auf den Fildern.	2. Nagelkalk von Stuttgart.	3. Unterer schwarzer Jura, Piltonoten- schicht v. Nellingen.	4. Numismalsmergel v. Dusslingen bei Tä- bingen.	5. Posidonienschiefer von Boll.	6. Jurensismergel von Metzingen. Oberster Liasmergel.
Kohlens. Kali	0,1856	0,1853	0,1582	0,0804	0,0616	0,1763
Kohlens. Natron	0,1416	0,1886	0,3502	0,1247	0,0533	0,2291
Chlorkalium	0,0301	0,0238	0,0095)	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium	0,0366	0,0250	0,0277)			
	0,3939	0,4227	0,5396	0,2051	0,1149	0,4054.

## IV. Brauner Jura.

	1. Untester brauner Jura von Metzingen.	2. Eisenroth v. Aalen.
Kohlensaures Kali	0,1991	0,2039
Kohlensaures Natron	0,2784	0,2299
Chlormetalle	Spur	Spur
	0,4775	0,4338.

		V. Weisser Jura.						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
		Unterer weisser Jura von Urach.	Mittlerer weisser Jura von Urach.	Oberer weisser dolomit. Jura von Urach.	Oberer rüthlicher dichter Jura vom Insberg.	Oberer gelber dichter Jura von St. Florian bei Metzingen.	Koralienkalk von Nattheim.	Oberer weisser Jura (Krebssehenerkalk) von Böhmekirch.
Kohlensaures Kalt	0,1881	0,1875	0,1116	0,0762	0,11204	0,10397	0,1069	0,1069
Kohlensaures Natron	0,2209	0,2566	0,1333	0,0841	0,00513	0,03529	0,0347	0,0347
	0,4090	0,4441	0,2449	0,1603	0,11717	0,13926	0,1416.	

VI. Süßwasserkalk

findet sich in keiner bestimmten Formation; immer aber oben.

		Kreideartiger Süßwasserkalk	
		1.	2.
		Von Okenhausen	Von Okenhausen
		von Blaubarren. bei Heidenheim.	von Heidenheim.
Kohlensaures Kalt	0,0672	0,06318	0,06318
Kohlensaures Natron	0,0344	0,01510	0,01510
	0,1016	0,07828.	0,07828.

VII. Kalkstoff.

Bildet sich noch fortwährend.

		Kalkstoff.	
		1.	2.
		Von Honau.	Von Ganstatt.
		0,1225	0,0361
		0,1736	0,2722
		0,2961	0,3083.

In allen Kalkarten kommen also Kali und Natron vor; selten als Chlormetalle, aber an Kohlensäure gebunden. Im untern und mittlern Muschelkalk konnte das Chlor noch quantitativ bestimmt werden. Im oberen Muschelkalk nur Spuren von Chlor; in der Lettenkohlenformation gar kein Chlor; im Keuper Spuren von Chlor, nur im rothen Keupermergel bestimmbar; im oberen schwarzen Jura war das Chlor wieder zu bestimmen, im braunen nur Spuren; Schwefelsäure wurde *niemals* gefunden; nur einmal, als gewöhnlicher Kalk zu mehreren Pfunden mit Wasser ausgekocht wurde, fanden sich Spuren von Schwefelsäure.



Die Alkalien kommen zu  $\frac{1}{10}$  —  $\frac{3}{10}$  p. C. vor; Kali und Natron annähernd in Verhältniss von 1 Aeq. KO : 2 Aeq. NaO. — Phosphorsäure wurde nur mit Sicherheit im Wellendolomit gefunden.

### LIII.

## Ueber den Gehalt einiger Kalksteine an Alkalien und Phosphorsäure.

Von

Prof. *H. Fehling*.

(Ebendas. p. 72. Auszug.)

Diese Untersuchung wurde von Herrn Faist im Laboratorium der polytechnischen Schule zu Stuttgart zu einem technischen Zwecke ausgeführt; die Resultate stimmen im Ganzen mit denen des H. Schramm überein; in allen Kalksteinen fanden sich Alkalien, theils an Chlor, meist an Kohlensäure gebunden; stets war Kali in Begleitung von Natron.

Die quantitative Bestimmung der Alkalien wurde so ausgeführt, dass der *gebrannte* Kalkstein, zu 40 — 50 Grammen in Wasser fein vertheilt, damit ausgezogen wurde. Die Lösung wurde eingedampft; mit Kohlensäure behandelt, vollends abgedampft im Wasserbade; der Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtrirt, geglüht und gewogen. Der Rückstand zeigte Spuren von Chlor; meist bestand er aus kohlensaurem Kali und Natron. Beide Alkalien wurden nicht von einander getrennt. Beim Brennen wird namentlich der Thon aufgeschlossen, wodurch das Alkali ausziehbar wird. Kalksteine, welche nach dem Brennen hydraulisch sind, wurden gebrannt und mit kohlensaurem Wasser fein abgerieben, dadurch wird das Erhärten in Wasser verhindert.

Herr Faist fand folgende Resultate:

*Mergeliger Muschelkalk von Zoffenhausen*; wenig mächtige Schicht; zwischen den eigentlichen Muschelkalkbänken eingelagert; an der Luft verwitternd.

16,895 Grm. gaben 0,496 Grm. = 2,93% kohlen-saures Alkali mit Spuren von Chlorkalium und Chlornatrium.

22,347 Grm. gaben 0,619 Grm. = 2,77% kohlen-saures Alkali mit Spuren von Chlorkalium und Chlornatrium.

*Wellenkalk von Freudenstadt.*

100 Grm. gaben 0,315 Grm. kohlen-saures Alkali.

*Rothe Melgelknauern* oberhalb der Fellgersburg bei Stuttgart.

50 Grm. gaben 0,057 = 0,11% kohlen-saures Alkali.

*Rother Mergel* (Leberkies) leicht verwitternd, ziemlich mächtig, von der Weinsteige bei Stuttgart.

50 Grm. gaben 0,037 = 0,07% kohlen-saures Alkali.

*Harter Steinmergel* in kleinen Schichten abgelagert; aus dem gleichen Bruch.

50 Grm. gaben 0,038 = 0,07% kohlen-saures Alkali.

*Harter Mergel* häufig mit krystallisirtem Schwerspath vorkommend; ebendaher.

50 Grm. gab 0,048 = 0,096% kohlen-saures Alkali.

*Blauer Mergel* (Leberkies) ziemlich mächtig, aus demselben Bruch.

50 Grm. gaben 0,060 = 0,12% kohlen-saures Alkali.

*Sandiger Liaskalk* von Vaihingen. (Pflasterstein).

44,700 Grm. gaben 0,085 = 0,19% kohlen-saures Alkali.

*Liaskalk von Rohr bei Vaihingen* (guter hydraulischer Kalk.)

46 Grm. gaben 0,886 = 1,92% kohlen-saures Alkali.

*Liaskalk von Metzlingen.*

60 Grm. gaben 0,557 = 0,93% kohlen-saures Alkali.

*Liassmergel von Kirchheim.*

60 Grm. gaben 0,508 = 0,84% kohlen-saures Alkali.

*Liasschiefer von Zell* (sehr weich).

100 Grm. gaben 0,127 Grm. = 0,13% kohlen-saures Alkali.

100 Grm. gaben 0,191 Grm. = 0,19% kohlen-saures Alkali.

Dieser Schiefer enthielt schwefelsauren Kalk.

*Hydraulischer Kalk* von Leube in Ulm.

15,796 Grm. gaben 0,126 Grm. = 0,79% kohlen-saures Alkali.

*Hydraulischer Kalk* von Blaubeuren.

20,150 Grm gaben 0,150 Grm. = 0,74% kohlensaures Alkali.

*Hydraulischer Kalk* von Hall.

30 Grm. gaben 0,167 Grm. = 0,56% kohlensaures Alkali.

*Blauer thoniger Kalkstein* aus England (*blue lias*).

50 Grm. gaben 0,425 Grm. = 0,85% kohlensaures Alkali.

*Hydraulischer Kalk* von Hamburg. (Roman Cement).

50 Grm. gaben 0,155 Grm. = 0,13% kohlensaures Alkali.

50 Grm. gaben 0,231 Grm. = 0,46% kohlensaures Alkali.

*Roman Cement* aus England.

50 Grm. gaben 0,150 = 0,30% kohlensaures Alkali.

50 Grm. gaben 0,226 = 0,45% kohlensaures Alkali.

*Portland Cement* aus England.

50 Grm. gaben 0,373 Grm. = 0,74% kohlensaures Alkali.

50 Grm. gaben 0,364 Grm. = 0,73% kohlensaures Alkali.

Mit Essigsäure und essigsaurem Natron konnte nicht mit Sicherheit die Gegenwart von Phosphorsäure nachgewiesen werden. Dies gelang jedoch sehr gut mit dem molybdänsauren Ammoniak. Zehn Kalksteine gaben deutlich, oft sehr starke Reaction auf Phosphorsäure, und zwar: 1. Jurakalk von Unterkochen. 2. Dolomit von Jaxtfeld (oberste Schicht des Friedrichshaller Kalksteins). 3. Liaskalk von Rohr bei Vaihingen. 4. Jura mergel von der Geislinger Steige (über der ersten Spongitenbank). 5. Keuperkalk von der Weinsteige. 6. Jurakalk von Hunderingen. 7. Amaltheenthon von Jesingen bei Kirchheim. 8. Oberer Posidonienschiefer von Ohmden. 9. Thoniger Kalkstein von Blaubeuren. 10. Thoniger Muschelkalk von Zuffenhausen. (Zwischenschichte). Keine Reaction auf Phosphorsäure fand man bei Diluvialkalk von Canstatt; Liasmergel von Vaihingen und Cararischem Marmor.

## LIV.

## Ueber eine neue Mannasorte aus Neu-Süd-Wales.

Von

*Thomas Anderson.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Die zuckerartigen eingetrockneten Säfte gewisser Pflanzen, welche man unter dem gemeinsamen Namen *Manna* begreift, zeigen in ihren Eigenschaften alle die grösste Uebereinstimmung. Ihre hauptsächlichsten Bestandtheile sind Gummi, Zucker und ein eigenthümlicher Stoff, der Mannit, welcher als der charakteristische Bestandtheil der Manna angesehen wird. Alle von europäischen und asiatischen Pflanzen stammenden Mannasorten zeigten bei der Untersuchung einen grösseren oder geringeren Gehalt an Mannit, und es scheint auch, als ob dieser Stoff ein fortwährender Bestandtheil des unter dem Namen Honigthau bekannten Secretes der Blätter sei. Mindestens wurde dieser Stoff von Langlois\*) in dem Honigthau der Linden angetroffen, welcher während des heissen Sommers im Jahre 1842 in der Umgegend von Strassburg in solcher Menge vorkam, dass er von den Bäumen wie ein dünner Regen abliel.

Vor ungefähr dreissig Jahren wurde in unserer Provinz eine Mannasorte aus Neu-Süd-Wales eingeführt, die von *Eucalyptus mannifera* herrührte und sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der europäischen Manna unterschied. Diese Substanz wurde von Thomson untersucht, welcher darin einen zuckerähnlichen, jedoch von dem Mannit verschiedenen Stoff fand. Später bestätigte Johnston\*\*) die Beobachtung Thomson's und fand bei der Analyse dieser Zuckerart, für dieselbe die Formel  $C_{12}H_{14}O_{14}$ , welche Formel von der des Mannits bedeutend abweicht, diesen Zucker aber in die Klasse der eigentlichen Zuckerarten bringt, die Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse des Wassers enthalten. Diese Formel zeigt zugleich

\*) Dieses Journ. XXIX, 444.

\*\*) Dieses Journ. XXIX, 485.

die Isomerie dieser Substanz mit dem Traubenzucker, obgleich sie sich von letzterem wesentlich unterscheidet. Es war dies die erste Mannasorte, die keinen Mannit enthielt; ich kann zu derselben eine zweite fügen, die der ersteren zwar in gewisser Beziehung gleicht, sich aber von derselben wesentlich durch ihre regelmässige, organische Structur unterscheidet.

Die analysirte Probe, die ich der Güte des Herrn Cay verdanke, war ursprünglich in dem Innern von Australia felix nordwestlich von Melbourne entdeckt worden. Eine unermessliche Strecke jenes Landstriches ist mit einer Pflanze bewachsen, die in der Sprache der Eingebornen *Scrub* und in der wissenschaftlichen Sprache *Eucalyptus dumosa* genannt wird. Die Blätter dieser Pflanze sind mit dieser Mannasorte bedeckt, die bei den Einheimischen den Namen *Lerp* führt. Herr Cay theilte mir über das Lerp mit, dass dasselbe durch ein Insect auf den Blättern des Gummibaumes gebildet werde, wie Schneeflocken aussehe, sich wie Wolle anfühle, und einen süssen Geschmack wie der Guss auf unseren feineren Gebäck besitze. Es sollen ganze Strecken mit diesem Lerp, wie mit Schnee bedeckt erschienen; dasselbe soll ferner sehr nahrhaft sein und den Eingebornen in der Jahreszeit, in welcher es vorkommt, als Nahrungsmittel dienen. Herr Cay selbst nährte sich ein oder zwei Tage lang mit dieser Substanz. Sie liegt nur leicht auf der Oberfläche der Blätter und wird durch den geringsten Regen hinweggespült. Aus neueren Notizen des Herrn Cay geht hervor, dass der Aussage der Schwarzen zufolge, dasselbe keineswegs durch ein Insect erzeugt werde, sondern ein freiwilliges Product des noch jungen Scrubs sei, wenn derselbe ungefähr eine Höhe von einem Fuss oder achtzehn Zollen besitze. Die über achtzehn Zoll hohen Scrubs sollen kein Lerp mehr erzeugen.

In Westgarth's *Australia Felix*, p. 73 findet sich eine Bemerkung des Consul Robinson vom Jahre 1845, dass die Eingebornen im Nord-Westen des glücklichen Australiens ein schmackhaftes Getränk aus dem Laap, dem süssen Exsudat der *Eucalyptus dumosa* bereiteten. Dieses Getränk werde in den Monaten Februar und März dargestellt und seine Bereitung gebe Veranlassung zu Festlichkeiten und zur Ausgleichung von Streitigkeiten.

Die in Rede stehende Mannasorte unterscheidet sich von allen anderen Mannaarten wesentlich in ihren äusseren Eigenschaften. Sie besteht aus zahlreichen engen conischen Kelchen, deren Durchmesser  $\frac{1}{8}$  bis einen Zoll beträgt, mit mehr oder weniger deutlich hervortretender Structur, und äusserlich mit einer Anzahl nach den verschiedensten Richtungen hin laufender Haare bedeckt. Diese Haare sind aber nicht über die ganze Oberfläche des Kelches ausgebreitet, sondern befinden sich hauptsächlich in dem mittleren Theile zwischen der Basis und der Spitze. Der Kelch selbst ist gewöhnlich scharf zugespitzt und zeigt viele Aehnlichkeit mit dem Ausguss einer Pflanne. Sein Inneres ist vollkommen glatt, das Aeusserere rauh und der Rand regelmässig und rund. Der Kelch selbst und die Haare sind durchscheinend, ausgenommen der Rand des ersteren, der undurchsichtig ist. Es waren durchaus keine Abdrücke der Blätter der Mutter-Pflanze in der Manna zu entdecken, obgleich häufig Blätterfragmente, augenscheinlich der *Eucalyptus dumosa* angehörend, in derselben zu finden waren. Die Kelche waren gewöhnlich nicht isolirt, sondern hingen an ihrem Stande an einander, so dass die Mündungen der Kelche sich in einer Ebene befanden; es unterlag keinem Zweifel, dass sie an dieser Seite an den Blättern befestigt gewesen waren. Die Haare erwiesen sich unter dem Mikroskop als deutlich organisirt. Jedes Haar bestand aus einer Röhre, die bei starker Vergrösserung eine körnige Structur zeigte, mit unvollkommenen Anzeichen von transversalen Streifen. Wenn die Haare mit Kali behandelt worden waren, so erschienen sie unter dem Mikroskop vollkommen durchsichtig und verloren ihr körniges Ansehen; ein Tropfen Jodlösung färbte sie gleichförmig blau; woraus hervorging, dass Stärke ein Bestandtheil derselben war. Der Kelch selbst besteht gänzlich aus einer Masse von Zellen, die den Stärkekügelchen gleichen; sie sind eben so compact, dass ihre Charactere nur schwierig ermittelt werden können. Ein dünnes Scheibchen, nachdem es einige Zeit in Wasser geweicht hatte, zeigte, dass dadurch viele Zellen zerborsten waren, nur wenige waren in vollkommenem Zustande, dass sie Aehnlichkeit mit denen der Stärke zeigten. Der ganze Kelch wurde durch Jod blau gefärbt.

Der Geschmack des Lerp ist deutlich zuckerartig, obgleich

derselbe durch die Haare verdeckt wird. Der von allen anhängenden Substanzen befreite Kelch zeigte einen schwach schleimigen Geschmack.

Die chemische Untersuchung zeigte, dass dieser Körper eben so wie in der Form, auch in allen übrigen Eigenschaften, von allen bis jetzt bekannten Mannasorten bedeutend abweicht. Lässt man denselben mit Alkohol sieden, so löst sich ein grosser Theil auf; aus der Lösung setzt sich aber beim Erkalten kein Mannit ab; selbst wenn die Lösung im Wasserbade bis nahe zur Syrupconsistenz abgedampft worden war, zeigte sich nichts Krystallinisches. Daraus geht hervor, dass diese Manna weder Mannit, noch die von Johnston in der Manna von *Eucalyptus mannifera* gefundene Zuckerart enthielt. Der aus dem Lerp abgeschiedene Zucker hatte alle Charactere des in den Früchten enthaltenen nicht krystallisirbaren Zuckers; mit Hefe zusammengebracht, ging dieselbe schnell in die geistige Gährung über. Der Rückstand, aus welchem der Zucker vollständig ausgezogen worden war, gab an kaltes Wasser eine geringe Quantität einer gummiartigen Substanz ab; beim Sieden mit Wasser löste sich ein grosser Theil auf; aus der heiss filtrirten Lösung setzten sich beim Erkalten reichliche Mengen eines weissen Pulvers ab, das sich in kaltem Wasser nur wenig löste. Die Flüssigkeit, aus der sich diese Substanz abgeschieden hatte, gab mit Jod deutliche Reaction auf Stärke.

Die Substanz, die aus der heissen Lösung ausgeschieden worden war, wurde mit heissem Wasser gewaschen, bis sie keine Stärkereaction mehr zeigte; sie stimmte in allen ihren Eigenschaften mit Inulin überein. Um mich aber vollkommen zu überzeugen, analysirte ich die bei 150° getrocknete Substanz. Die Details der Analysen waren folgende:

6,441 Gran gaben  
 10,398 Gran Kohlensäure und  
 3,652 Gran Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	43,90
Wasserstoff	6,29
Sauerstoff	49,81
	<hr/>
	100,00

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit den von anderen Analytikern für das Inulin gefundenen Zahlen überein.

Der unlösliche Rückstand wurde sorgfältig mit siedendem Wasser gewaschen und bildete dann eine weisse, in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien unlösliche Substanz, welche alle Charactere der Cellulose an sich trug. Das sie wirklich letztere Substanz war, wurde durch die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers bestätigt.

3,953 Gran Cellulose gaben  
6,334 Gran Kohlensäure und  
2,494 Gran Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	43,69
Wasserstoff	7,00
Sauerstoff	49,31
	<hr/>
	100,00.

Es fanden sich ferner Spuren von Stickstoff und einer wachsähnlichen oder harzartigen Substanz, deren Mengen aber zu klein waren, um eine Bestimmung vornehmen zu können. Beim Verbrennen an der Luft blieben 1,13 p. C. einer weissen Asche.

Die quantitative Analyse des Lerp bot einige Schwierigkeiten dar; dieselben waren hauptsächlich in der Bestimmung der Stärke begründet, welche ich anfänglich auf die gewöhnliche Weise durch Auswaschen zu bestimmen suchte; die unter der Presse zerstörten Haare, gingen aber stückweise durch das Presstuch mit hindurch, so dass ich dieses Verfahren verlassen und die Stärke durch Differenz bestimmen musste. Der Vorgang war der folgende. Der Rückstand enthielt nach dem Auswaschen mit Alkohol und kaltem Wasser Stärke, Inulin und Cellulose; er wurde gewogen und darauf mit Wasser gekocht. Der nach diesem Process bleibende Rückstand war Cellulose; sie wurde ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Inulin, das sich aus der siedenden Lösung beim Erkalten abschied, wurde ebenfalls ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen der Summe dieser beiden Wägungen und dem Gewicht der ursprünglichen Substanz gab die Menge der Stärke. Diese Methode, welche unter den obwaltenden Umständen die einzig mögliche war, gab, wenn auch nicht genaue Resultate,



doch solche, die mindestens der Wahrheit sehr nahe kommen. Das Inulin ist jedenfalls etwas zu hoch angeschlagen worden, was indess wegen der Löslichkeit und der daraus folgenden Unmöglichkeit des völligen Auswaschens, nicht zu vermeiden war.

Ich erhielt folgende Resultate:

Wasser	15,01
Zucker mit einer geringen Menge harziger Substanz	49,06
Gummi	5,77
Stärke	4,29
Inulin	13,80
Cellulose	12,04
	<hr/>
	100,00
Asche	1,13.

Nachdem die Zusammensetzung dieser Mannasorte ermittelt worden war, blieb noch die Frage über ihren Ursprung zu lösen übrig. Alle Mannaarten, über welche wir Erkundigungen einziehen konnten, schienen Exsudate in Folge eines Insectenstiches zu sein, und bestanden sämmtlich aus in Wasser löslichen Körpern, was auch aus der aufgelösten Ausschwitzung hervorgeht, die allmählich durch die Sonnenwärme eintrocknete, wie es thatsächlich bei der gewöhnlichen, käuflichen Manna der Fall ist. In der vorliegenden Mannasorte fanden wir unlösliche Cellulose, mit Stärke, die vollkommen unlöslich, und mit Inulin, das sich nur wenig in kaltem Wasser löst, verbunden; unter diesen Umständen lässt sich wohl nicht gut annehmen, dass diese Körper in Folge eines Insectenstiches entstanden seien, und zwar um so weniger, wenn wir die organische Structur dieser Mannasorte in Betracht ziehen. Allerdings verursachen gewisse Insectenstiche eine Art von organisirtem Auswuchs; es ist dies aber stets ein Auswuchs im eigentlichen Sinne des Wortes, und immer ein Theil der Pflanze, auf der er sich entwickelte. Das Lerp ist aber eine unabhängige Substanz und ein Anhängen nirgends zu bemerken. Ich hebe ferner hervor, dass in Bezug auf die Abstammung von einem Insect keine Andeutung zu bemerken ist. Wie schon oben erwähnt wurde, bestätigen die Eingebornen, dass dieses Manna von keinem Insect erzeugt werde, und obgleich ich unter anderen Umständen, auf die Meinung eines so unintelligenten Volksstammes, wie des der Eingebornen von Neu-Holland, keinen Werth legen würde, so

verdient dieselbe doch Beachtung, da sie mit den aus der chemischen Untersuchung gezogenen Schlüssen übereinstimmt.

## LV.

# Ueber die optischen Eigenschaften der Camphersäure.

Von

**Bouchardat.**

(C. R. XXVIII, 319.)

Vor wenigen Jahren kannte man nur eine Säure, welche Einfluss auf das polarisirte Licht ausübte: die Weinsteinssäure, über welche Biot so schöne Beobachtungen mitgetheilt hat\*). Nachdem ich meine optischen Untersuchungen über die vegetabilischen Alkalien ausgeführt hatte\*\*), über das Salicin, Phlorizin und Cnicin\*\*\*), über das Amygdalin\*\*\*\*) kam ich auf den Gedanken, dass die Säuren, welche aus neutralen Stoffen, die das Licht polarisiren, entstehen, ohne dass das wirksame organische Molecül zerlegt oder eingreifend verändert worden ist, gleichfalls eine rotatorische Kraft haben könnten.

Das Amygdalin, dessen Molecül so zusammengesetzt ist, dass es durch seine Zerlegung mittelst eines Ferments unter anderen Substanzen einen Zucker erzeugt, der noch auf das polarisirte Licht wirkt, sodann Benzoylwasserstoff, dessen Molecül sehr zusammengesetzt ist, während es mit Baryt behandelt Amygdalin-

\*) *Méthodes mathématiques et expérimentales pour discerner les mélanges et les combinaisons chimiques définies ou non définies qui agissent sur la lumière polarisée, suivies d'applications aux combinaisons de l'acide tartrique avec l'eau, l'alcool et l'esprit-de-bois. Mémoires de l'Académie des Sciences T. XV, 96, — Mémoires sur plusieurs points fondamentaux de mécanique chimique, ibid. T. XVI, 229.*

\*\*) *Annales de Chimie et de Physique 3. Sér. T. IX, 213.*

\*\*\*) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 19 Fév. 1844.*

\*\*\*\*) *Supplément à l'Annuaire de Thérapeutique 1846, und in Auszuge in den Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 23 Sept. 1844.*

säure liefert, ohne etwas anderes als Ammoniak abzugeben. Man konnte vorher sehen, dass die Amygdalinsäure auf das polarisirte Licht einwirkt; ich habe dies experimentell bestätigt\*). Biot hat gezeigt, dass der Campher die Lichtstrahlen nach rechts ablenkt\*\*); in der Camphersäure ist das Molecül des Camphers nicht zerstört; sie entsteht durch einfache Oxydation. Man durfte hoffen, dass die Camphersäure und ihre zahlreichen Derivate auf das polarisirte Licht wirken; dies hat sich in der That durch den Versuch bestätigt. — Die Camphersäure wurde in Alkohol gelöst, die Lösung gab in einer 299 Millimeter langen Röhre eine Abweichung von  $+ 12^{\circ}$   $\frac{r}{r}$ . Es war von Wichtigkeit den Einfluss der Alkalien auf die rotatorische Kraft der Säure festzustellen; die Lösung wurde daher mit dem 24sten Theil ihres Volumens an kaustischer Natronlauge gesättigt; die Ablenkung betrug jetzt nicht mehr als  $+ 7^{\circ}$   $\frac{r}{r}$ . Die Lösung welche eine alkalische Reaction besass, wurde übersättigt mit  $\frac{1}{24}$  Volumen an Chlorwasserstoffsäure; die Ablenkung stieg bis auf  $+ 11^{\circ}$   $\frac{r}{r}$ .

Die Versuche wurden bei  $11^{\circ}$  C. von Neuem wiederholt; sie ergaben folgende Resultate:

---

\*) *Comptes Rend. v. 25. Nov. 1844.*

\*\*) *Sur la polarisation circulaire. Mémoires de l'Académie des Sciences T. XIII, 144. Sur l'huile isomère au camphre naturel. Compt. Rend. 5. Août. 1839.*

Angewendete Substanz.	Kampfersäure 10 Alkohol 90	0,1	0,874	500	+ 22° F. F.	+ 16,5° F. F.	+ 16,86° F. F.	+ 38,875° F. F.
Gewichtsverhältniss der wirksamen Substanz in der ganzen Menge.	Dichtigkeit der Flüssigkeit; das Wasser = 1 gesetzt.	Länge der Röhre in Millimetern.	Abweichung des Blauviolett; mit blossen Auge.	Abweichung durch ein rothes Glas.	Berechnete Abweichung, $\alpha$ mit 38 multipliziert.	Molecularrationskraft der gelösten Substanz. ( $\alpha$ ).		
Dieselbe Lösung mit $\frac{1}{2}$ Ammoniak versetzt.					+ 12° F. F.			
Die vorige Lösung mit $\frac{1}{2}$ Chlorwasserstoffsäure versetzt.					+ 21° F. F.			

Die Rotationskraft der Camphersäure ist demnach  $+38,875 \frac{r}{r}$ . Die Ablenkung mindert sich bedeutend durch die Hinzufügung eines Alkalis, wird indessen fast vollkommen wieder hergestellt, durch die Neutralisation desselben durch eine starke Säure.

## LVI.

### Ueber die Respiration während der Cholera.

Von

*Doyère.*

(C. R. XXVIII, 636.)

Um die ausgeathmete Luft aufzusammeln, frei von aller Einmischung der atmosphärischen Luft, leitete ich sie, mit Hülfe eines Ventil-Apparates in Glasballons, von etwa einem Litre Inhalt, die mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt waren, während der Operation umgewendet gehalten wurden, und die ich zugleich mit einem befetteten eingeschliffenen Stöpsel verschloss. Die Ventile von Goldschlägerhäutchen schliessen sehr gut und lassen sich so leicht bewegen, dass die Kranken niemals eine Beschwerde beim Athmen empfanden.

Die Kranke, deren Respirationsproducte ich u. a. untersucht, und von der ich hier berichten will, war ein junges Mädchen von 22 Jahren, welches am 23 April von heftigem Kopfweh, am 26. von Diarrhöe, Erbrechen und Krämpfen befallen wurde. Es kam um 3 Uhr in das Hôtel-Dieu, im Zustande völliger Kälte, und wurde sogleich in ein heisses Luftbad gebracht.

Heftige Krämpfe; Gesicht und Hände blau; vollkommene Pulslosigkeit; schwache Stimme; stehende Hautfalten.

Ich begann meine Versuche, nachdem die Kranke 20 Minuten im Bade gewesen war, und setzte sie in verschiedenen Intervallen fort, bis etwa eine Stunde vor dem Tode. Die Temperatur wurde im Munde genommen, nachdem die Kranke mindestens eine Viertelstunde lang kein Eis genommen hatte:

No. der Beobachtung.	Bemerkungen.	Temp. im Munde.	Kohlens.	Sauerstoff.	Summe von f. u. O.
1. 26. Ap.	Luft 3h 25m genommen; die Kranke war etwa 20 M. im Bade gewesen; Temperatur desselben 30°.	27,2°	0,0272	0,1798	0,2070
2. " "	4h Abends: Die Einwirkung der Wärme hatte keine Linderung des Zustandes herbeigeführt.	26,8°	0,0180	0,1917	0,2097
3. " "	6h 15m. Gegen 5 Uhr Reaction; die Kranke hat Neigung sich abzukühlen; dies steigert sich nach einer Stunde.	31,0°	0,0246	0,1810	0,2056
4. " "	7h 30m. Die Wärme des Körpers nimmt zu; die Besserung scheint fortzuschreiten die, Cyanose und die Zerstörung der Züge sind ganz ausserordentlich stark; die Kranke scheint nicht die Nacht überleben zu können.	31,4°	0,0272	0,1771	0,2043
5. 27. Ap.	9h Morgens. Allgemeine Besserung.	31,0°	0,0234	0,1823	0,2057
6. " "	5h Abends. Die Besserung hält an.	36,6°	0,0227	0,1821	0,2048
7. 28. Ap.	Morgens. Die Besserung scheint fortzuschreiten. Abends: die Haut bleifarben; Beklemmung, Niedergeschlagenheit; Luft wird 7h 30m genommen.	34,6°	0,0143	0,1918	0,2061
8. 29. Ap.	7h 30m Morgens. Die Kranke ist ruhig; in der Nacht war sie sehr unruhig; man musste ihr die Zwangsjacke anlegen.	35°	0,0124	0,1936	0,2060
9. " "	6h 15m Abends. Erhitztes Gesicht. Beginnende Delirien.	34,3°	0,0121	0,1932	0,2053
10. 30. Ap.	9h Morgens. Die Nacht sehr unruhig; seit $\frac{1}{2}$ Stunde sehr matt. Das Delirium dauert fort.	?	0,0106	0,1943	0,2049
11. " "	7h 20m Abends. Agonie. Temperatur des Körpers sehr erhöht. Seit zwei Tagen wurden keine Erwärmungen mehr angewendet. 8h 15m Tod	?	0,0091	0,1982	0,2073

## LVII.

## Mineralogische Notizen.

1. *Der Feldspath des Pegmatits der Vogesen.* Der Pegmatit der Vogesen besteht aus weissem Quarz, rothem Feldspath, silberglänzendem Glimmer, und schwarzem oder schwarzgrünem Turmalin; er durchsetzt in unregelmässigen Gängen alle Granite der Vogesen. Der Feldspath ist, nach den Analysen von Delesse, natronhaltig, so dass die Beobachtung von G. Rose, dass das Kali hier oft durch Natron z. Th. ersetzt sei, auch in diesem Falle bestätigt wird:

Kieselsäure	63,92
Kalkerde	0,75
Natron	3,10
Magnesia	0,70
Kali	10,41
Thonerde	20,76.

(C. R. XXIX, 34.)

2. *Analyse eines schwarzen Brasilianischen Diamanten.*

Unter mehreren Proben von Mineralien, die von dem Mineralienhändler Hoffmann an die *École des Mines* abgegeben waren, fanden sich zwei Stücke, von denen angegeben wurde, dass sie zum Schleifen der Diamanten benutzt würden. Sie waren härter als der Topas; Herr Rivot prüfte, auf Veranlassung des Herrn Dufrénoy diese Substanz. Ein Stück wog 65,760 Grm.; die übrigen, welche untersucht und analysirt wurden, waren kleinere Fragmente, die nicht einen halben Grm. wogen. — Die verschiedenen Proben kamen aus denselben Alluvium-Terrains, in denen man die Diamanten von Brasilien findet. Die Kanten des grossen Stückes waren durch vieles Reiben abgeschliffen, doch nicht so wie ein Kiesel abgerundet. Die Farbe ist tief schwarzbraun.

Unter der Loupe erscheint der Stein durch kleine Höhlungen zerrissen, welche ihn in unregelmässige, sehr kleine Blättchen zerspalten, die etwas durchscheinend und im Sonnenlichte irisirend sind. Die braune Farbe ist in dem Stück sehr ungleich vertheilt; auf einer seiner Seiten liegen die Höhlungen in einer gewissen Richtung, wodurch es ein fasriges Ansehen gewinnt, wie die Obsidiane. Das Mineral schneidet leicht Glas, ritzt Quarz und Topas. Die Dichtigkeit bei + 12° C. ist = 3,012.

Die kleinen Stücke, welche der Analyse unterworfen wurden, bieten dasselbe Aeussere und die gleiche Härte dar; das eine von ihnen war dunkler. Die Dichtigkeit betrug bei  $+ 12^{\circ}$  C.:

1.	0,444	Grm. schwer.	Dichtigkeit =	3,141
2.	0,410	„ „	„ =	3,416
3.	0,332	„ „	„ =	3,255.

Diese Zahlen zeigen die grosse Differenz in der Porosität des Minerals; die Dichtigkeit war dieselbe, wie die des gewöhnlichen Diamanten.

Durch eine sehr anhaltende Rothgluth im verstrichenen Tiegel wurden die kleinen Stücke gar nicht verändert; sie verloren weder an Härte, noch an Gewicht, und änderten ihr Ansehen nicht. Sie enthielten keine Substanz, welche beim Abschluss der Luft sich hätte verflüchtigen können; also weder Sauerstoff, noch Wasserstoff, noch Stickstoff. Dieses Resultat beweist freilich noch nicht den feurigen Ursprung des Diamanten, aber es macht die Meinung Liebig's sehr zweifelhaft, dass derselbe durch eine Eremakausis vegetabilischer Substanzen entstanden sei.

Die drei Proben wurden einzeln in reinem Sauerstoff verbrannt, in einem Apparat, welcher dem ganz ähnlich war, welchen Dumas zur Verbrennung der Diamanten angewendet hat. Legt man die Zahl 75 als Aequivalent des Kohlenstoffs zu Grunde, so erhält man:

1.	0,444	Gran	3,141	spec. Gew.	gaben	2,03%	Asche	96,84%	C. =	98,87%
2.	0,410	„	3,416	„	„	0,24%	„	99,73%	C. =	99,97%
3.	0,332	„	3,251	„	„	0,27%	„	99,10%	C. =	99,37%

Bei dem ersten Versuche wurde nur ein Liebig'scher Kaliapparat angewendet, daher ein Verlust eingetreten war; bei den anderen Versuchen wurden zwei Kaliapparate benutzt. Die beiden letzten Analysen beweisen, dass die Substanz aus Kohle und Asche bestand. Die Asche hatte eine gelbe Farbe; bei der ersten Probe hatte sie die Form des schwarzen Diamanten beibehalten, unter dem Mikroskop erschien sie als eisenhaltiger Thon, gemengt mit kleinen, nicht weiter bestimmbarern Krystallen.

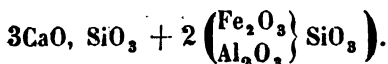
(C. R. XXVIII, 317.)

3. *Epidot von Bourg d'Oisans.* W. Baer untersuchte den Epidot (Pistacit) von *Bourg d'Oisans* in der *Dauphiné*; er fand ihn zusammengesetzt aus:



	1	2.	
	Mit kohlen. Natron.	Mit Flusssäure.	
SiO <sub>2</sub>	37,78		19,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,03	15,91	14,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,75	20,74	
MgO	0,47	0,74	6,93
CaO	23,86	23,06	
NaO	—	0,41	
	<u>99,80</u>	<u>99,64.</u>	

Das Sauerstoffverhältniss ist 1 : 2 : 3 entsprechend der Formel:



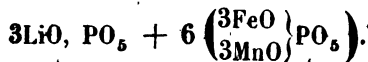
(Archiv der Pharm. LVII, 274.)

4. *Triphyllin von Bodenmais* analysirte derselbe. Bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure bleibt die Kieselsäure zurück. Das Mineral wird beim Glühen braunroth; die Auflöslichkeit wird hierdurch nicht verändert. Lithion, Kali und Natron wurden durch bestimmt, dass sie zusammen als Chlormetalle gewogen, und dann das Chlor durch stickstoffsaures Silberoxyd bestimmt wurden.

Die Analyse ergab:

		0.	
Kieselsäure	1,78		
Phosphorsäure	36,36	19,83	5
Eisenoxydul	44,52	9,89	3
Manganoxydul	5,76	1,29	
Kalkerde	1,00	0,28	11,74
Magnesia	0,73	0,28	
Kali	1,19	0,20	4,32
Natron	5,46	1,83	
Lithion	5,09	2,79	
	<u>100,59.</u>		

Die Formel des Minerals ist:



(Ibid. p. 274)

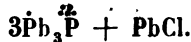
5. *Buntbleierz von Krasberg*, untersucht von Fridolin Sandberger, findet sich in den oberen Teufen mächtiger Bleiglanzgänge, die bei Krasberg (Amt Usingen) in der Grauwacke aufsetzen, begleitet von Quarz, Manganschwärze, als Ueberzug oder Anflug, theils krystallisirt in der Form  $\infty D: o D$ ; die Krystalle sind nicht allein an den Kanten zugerundet, sie haben auch oft das Ansehen, als wollten sie sich aufblättern; theils nieren-

förmig und traubig. Farbe bald lebhaftes, bald mattes Hellgrün. Spec. Gew. 7,1. Die Analyse, bei welcher 1,6121 Grm. in Stickstoffsäure gelöst, mit stickstoffsaurem Silberoxyd das Chlor bestimmt, (0,1745 AgCl = 2,669% Cl) das Blei mittelst Schwefelwasserstoff nach Entfernung des Silbers durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen und das Schwefelblei durch rauchende Stickstoffsäure in schwefelsaures Bleioxyd (1,8635 PbS = 81,622% PbO) umgewandelt, und die Phosphorsäure endlich als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia (0,4059 = 15,942% PO<sub>5</sub>) gewogen wurde, gab

89,425 phosphors. Bleioxyd

10,236 Chlorblei

99,661 =



(Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau. Heft 4, 226.)

6. *Buntbleierz von Ems.* Ein rein wachsgelber Krystall wurde zur Analyse verwendet. 0,8965 Grm. gaben 0,108 Grm. Chlorsilber, oder 2,790% Chlor; 0,2025 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 15,960% Phosphorsäure, 1,0027 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder 73,474% PbO + 8,104% Pb. Dr. Fr. Sandberger. (Ibid. p. 329.)

7. *Palagonit vom Hof Beselich bei Limburg.* Dr. Fr. Sandberger untersuchte diese dem isländischen Palagonit ganz ähnliche Substanz. Honiggelb, bis röthlichbraun; Pulver rein ockergelb. Spec. Gew. 2,409. Firnisglanz; Härte zwischen Flussspath und Apatit; schmilzt v. d. L. leicht zu einer schwarzen magnetischen Perle. Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Mineral leicht unter sofortiger Abscheidung gallertartiger Kieselsäure. Schwefelwasserstoff zersetzt das in Wasser suspendirte Pulver in einem Tage, unter Bildung von Schwefeleisen und Schwefelalkalien. Schweflige Säure zersetzt es gleichfalls sehr schnell. — Beim Glühen verliert das Mineral Wasser und wird schwarz. Es besteht in 100 Theilen aus:

Kieselsäure	47,856
Thonerde	9,718
Eisenoxyd	10,305
Magnesia	2,974
Kali	0,811
Natron	1,019
Kalk	4,869
Manganoxyd	Spur
Wasser	20,202
Unlösl. Rückstand	2,096
	<hr/>
	99,850.

Ein Theil der Kieselsäure ist sicher als erdiger Opal in dem Mineral enthalten, aber nicht zu trennen gewesen.

(*Ibid.* p. 227.)

## LVII.

### Ueber die Darstellung des Stickstoffs.

Von

**B. Corenwinder.**

(*Annal. de chim. et de phys.* XXVI, 296)

Die Darstellung des Stickstoffs in den Laboratorien ist mit zahlreichen Schwierigkeiten verknüpft. Es existirt keine Methode, nach welcher dieses Gas schnell und im reinen Zustande dargestellt werden könnte. Dieser Umstand veranlasst mich, ein Mittel zu veröffentlichen, durch welches man in einigen Augenblicken reichliche Mengen dieses Gases absolut rein darstellen kann.

Meine Methode gründet sich auf die Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks, das bekanntlich in der Wärme in Stickstoff und Wasser zerfällt. Da aber dieses Salz schwierig zu erhalten ist, so wende ich anstatt dessen ein Gemenge von salpetrigsaurem Kali und Chlorammonium an, welches demnach die Elemente von salpetrigsaurem Ammoniak und von Chlorkalium enthält.

Um das salpetrigsaure Kali auf geeignete Weise darzustellen, wendet man eine Kalilösung von 1,38 spec. Gewicht an und leitet durch dieselbe salpetrigsaures Gas, das man durch Zersetzung von einem Theil Stärke mit 10 Th. Salpetersäure er-

halten hat, bis das Produkt deutlich sauer reagirt. Darauf setzt man Aetzkali bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu.

Das so erhaltene salpetrigsaure Kali lässt sich unverändert aufbewahren. Will man Stickstoff darstellen, so mengt man ein Volumen dieses Salzes mit drei Volumen Salmiak in concentrirter Lösung und erhitzt das Gemenge in einem Kolben. Die Gasentwicklung tritt bald ein und geht mit grosser Regelmässigkeit vor sich.

Um das Gas rein zu erhalten, ist es nothwendig, dass das salpetrigsaure Salz alkalisch sei, dadurch entwickelt sich aber auch stets etwas Ammoniak. Will man das Gas von Ammoniak frei haben, so leitet man es zuerst durch eine Waschflasche, die etwas sehr verdünnte Schwefelsäure enthält.

Die von mir zur Prüfung der Reinheit des Stickstoffs angewendeten Versuche sind folgende:

1) Nachdem ich das Gas auf die angegebene Weise vom Ammoniak befreit hatte, brachte ich dasselbe in ein Probierringlas, das ein Gemenge von Zink, Schwefelsäure und Wasser, als Wasserstoffgas, in *statu nascenti* enthielt. Der Versuch wurde ziemlich lang fortgesetzt; nach Beendigung desselben fand ich in der Flüssigkeit keine Spur von Ammoniak. Das Resultat war bei Anwendung von Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure ebenfalls ein negatives.

2) Ich brachte in ein Verbrennungsrohr ein bekanntes Gewicht von frisch durch Wasserstoff reducirtem Kupfer und leitete über dasselbe in der Rothglühhitze einen Strom Stickstoffgas, das vorher gewaschen und durch schwefelsäurehaltigen Bimsstein geleitet worden war, ungefähr eine halbe Stunde lang. Obgleich der Versuch mehrere Male wiederholt wurde, konnte ich doch an dem Kupfer, weder ein verändertes Aussehn, noch eine Gewichtszunahme wahrnehmen.

## LIX.

## Ueber das Stickstoffoxydul und den Alkohol.

Von

*C. Despretz.*

(C. R. XXVIII, 143.)

Despretz warf flüssiges Stickstoffoxydul auf eine Platinschale von gewöhnlicher Temperatur, und dann wieder, als sie bis zum Glühen erhitzt war. In beiden Fällen nahm die Flüssigkeit die sphäroidale Form an, und verflüchtigte sich langsam. Obschon man nach den schönen Versuchen des Herrn *Boutigny*, namentlich über die flüssige schweflige Säure, dieses Resultat voraus sehen konnte, so war es doch interessant, den Versuch zur Bestätigung anzustellen. Es ist übrigens ganz interessant, dass ein Gas, welches zur Verflüssigung mehr als 40 Atmosphären braucht, sich unter dem gewöhnlichen Drucke bei Rothgluth flüssig erhält. Wahrscheinlich verhalten sich alle tropfbar flüssigen Gase so, die die Eigenschaft haben, beim Drucke der Atmosphäre flüssig zu bleiben. — Es wurde nun Stickstoffoxydul in eine Silberschale geschüttet, und diese auf eine glühende Unterlage gesetzt, und unter die Luftpumpe gebracht. Bei den letzten Stempelzügen bedeckte sich die Flüssigkeit mit einer leichten weissen Schicht, und bald verwandelte sie sich in eine leichte, flockige, schneeähnliche Masse. Die Elasticität war etwa auf 2 Centimeter gebracht.

Es wurde darauf versucht, den absoluten Alkohol zum Gefrieren zu bringen. Eine dünne Glasröhre, welche einige Grammen absoluten Alkohol enthielt, wurde in flüssiges Stickstoffoxydul getaucht. Das Ganze war aufgehängt in einem Gefäss, welches einen Brei von fester Kohlensäure mit Aether auf dem Boden enthielt; und dessen concaver Deckel die gleiche Mischung enthielt. Alles dies wurde unter die Luftpumpe gebracht, und evacuirt. Der Alkohol wurde deutlich etwas klebrig, und verlor von seiner Durchsichtigkeit. Als darauf die ganze Röhre, die das Stickstoffoxydul enthielt, mit dem genannten Kältegemisch umgeben und sodann unter die Luftpumpe gebracht wurde, und

man erwarten konnte, dass die kältenden Substanzen fast vollkommen verflüchtigt sein würden, zog man die Röhre mit dem Alkohol heraus, und hielt sie horizontal. Die Oberfläche der Flüssigkeit blieb einige Minuten senkrecht auf die horizontal gesenkte Röhre; sodann nahm der Alkohol nach und nach seine Flüssigkeit wieder an. Herr Despretz und die Zeugen des Versuchs glaubten alle, dass die Oberfläche des Alkohols erstarrt gewesen sei, und dass die ganze Masse erstarrt sein würde, wenn der Versuch lange genug gedauert hätte. Derselbe Alkohol der Einwirkung des aus dem Natterer'schen Apparate ausströmenden Stickstoffoxydul ausgesetzt wurde sehr klebrig, nicht aber an der Oberfläche verdickt.

## LX.

### Ueber ein neues Mittel, Jod und Brom nachzuweisen.

Von

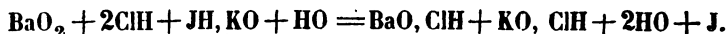
**A. Reynoso.**

(*Journ. de pharm. et de chim. XV, 406*)

Das gewöhnlich angewendete Mittel, um Brom und Jod zu erkennen, wenn diese Körper als Brom- oder Jodmetalle vorhanden sein sollten, besteht darin, sie in Wasser zu lösen, etwas Stärkekleister oder etwas Aether und dann ein wenig Chlorwasser hinzuzusetzen. Das Chlor bemächtigt sich des vorher mit Jod oder Brom verbunden gewesenen Metalls und die Stärke wird gebläut oder der Aether gelb gefärbt. Da aber Brom und Jod sich direct mit dem Chlor verbinden können, so darf das Chlor nicht im Ueberschusse angewendet werden, weil das Jod- und Bromchlorür sich in Berührung mit Wasser zersetzt und Chlorwasserstoffsäure und Jod- oder Bromsäure erzeugt, ohne dass Einwirkung auf Stärke oder Aether stattfindet.

Es war deshalb wünschenswerth, ein anderes Mittel ausfindig zu machen. Ich fand dasselbe in dem Wasserstoffsperoxyd. Dieser Körper zersetzt die Jod- und Bromwasserstoffsäure, ohne auf das freiwerdende Jod und Brom einzuwirken.

In Bezug auf das Jod verfährt man folgendermassen. Man nimmt ein an dem einen Ende verschlossenes Rohr und bringt in dasselbe ein Stückchen Baryumsuperoxyd; darauf setzt man etwas Wasser, reine Chlorwasserstoffsäure und Stärkekleister hinzu und wartet bis an die Oberfläche Blasen emporsteigen, ehe man das Jodür hinzusetzt. In demselben Augenblicke bemerkt man eine Färbung die röthlich-blau bei geringem Jodgehalte und dunkelblau ist, wenn der Jodgehalt beträchtlich ist. Wenn man nach der eben beschriebenen Methode operirt, so ist man stets sicher, überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd anzuwenden, wenn auch Schwefelmetalle, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze vorhanden seinsollten; die angewendete Chlorwasserstoffsäure spielt übrigens bei diesem Versuche eine wichtige Rolle, sie macht nämlich die Jodwasserstoffsäure frei:



Hinsichtlich des Broms ist der Vorgang derselbe, nur setzt man anstatt des Stärkekleisters etwas Aether hinzu und schütelt um; das Brom, löst sich im Aether und färbt denselben, je nach der Menge des vorhandenen Broms, gelb bis braun. — Kommen beide Körper vor, so erkennt man ihre Gegenwart durch Zusatz von Stärke und Aether. Das Jod verbindet sich mit der Stärke und das Brom schwimmt in dem Aether gelöst, oben auf, so dass man die blaue Färbung unten und die gelbe Färbung oben bemerkt.

## LXI.

### Ueber die specifische Wärme und die latente Schmelzwärme des Broms; und über die specifische Wärme des festen Quecksilbers.

Von

**V. Regnault.**

(*Ann. de. chim. et de phys.* XXVI, 265.)

Andrews hat kürzlich die specifische Wärme des flüssigen Broms zwischen +10 und 50° bestimmt\*), und hat gefun-

\*) Poggend. Annalen LXXV, 335.

den, dass sie ungefähr 0,107 wäre. Das Produkt dieser Zahl mit dem Atomgewichte des Broms, welches die Chemiker annehmen, 489,1, ist 52,3; also viel grösser als die Zahl 42, welche ich für dieses Produkt bei allen einfachen Stoffen die ich geprüft, gefunden habe\*). Da bei der Temperatur von 50° das Brom seinem Siedepuncte sehr nahe ist, wenn es sich unter dem gewöhnlichen Luftdruck befindet, und zwischen 10 und 50° diese Flüssigkeit eine sehr beträchtliche Ausdehnung erleidet, so kann das Resultat von Andrews nicht überraschen. Es ist klar, dass man, um die spezifische Wärme des Broms zu bestimmen, die des festen Broms aufsuchen muss.

Unter den einfachen Stoffen, welche ich bei meinen ersten Untersuchungen angewendet habe, ist jedoch einer, das Quecksilber, dessen Wärmecapacität, bestimmt im flüssigen Zustande des Metalls, mit dem Gesetze übereinstimmt; denn das Produkt dieser Wärmecapacität und des Atomgewichts ist 42,1. Es war daher sehr wahrscheinlich, dass die spezifische Wärme des Quecksilbers im flüssigen und im festen Zustande sehr wenig von einander abweichen würden; es schien mir nothwendig, mich davon durch den Versuch zu überzeugen.

Die spezifische Wärme des flüssigen Phosphors ist wenig verschieden von der des festen Phosphors; man hat nämlich für die Wärmecapacität dieses Stoffs folgende Zahlen gefunden:

#### *Fester Phosphor.*

Nach meinen Versuchen zwischen  $-77,75^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$  = 0,1740.

Nach den Versuchen von Person\*\*) zwischen  $-21^{\circ}$  und  $+7^{\circ}$  = 0,1788.

Nach meinen ältern Versuchen zwischen  $+10^{\circ}$  und  $+30^{\circ}$  = 0,1887.

#### *Flüssiger Phosphor.*

Nach den Versuchen von E. Desains\*\*\*) zwischen  $+45^{\circ}$  und  $+50^{\circ}$  = 0,2006.

\*) Dies Journ. XXV, 133.

\*\*) *Annales de chim. et de phys* 3e série t XXI, 318.

\*\*) *Ibid.* XXII, p. 439.



Nach den Versuchen von Person<sup>\*)</sup> zwischen  $+ 44^{\circ}$  und  $+ 51^{\circ} = 0,2045$ .

Man sieht, dass die Wärmecapacität des Phosphors allmählich steigt mit der Temperatur, und dass im Augenblick des Schmelzens des Stoffs kein plötzlicher Sprung eintritt, wenigstens ist, wenn bei dem Schmelzpunkt eine Discontinuität eintritt in der Curve, welche die Wärmecapacität des Phosphors darstellt, die Abweichung von der Curve wenig beträchtlich.

Die Versuche welche ich angeführt habe, sind mit einem kleinen Calorimeter angestellt, der aus einem Cylinder von sehr schwachem Glase bestand; in diesen ward immer dieselbe Menge Wasser gebracht. Mit diesem Calorimeter sind einige Reihen von Versuchen angestellt worden, unter denselben Verhältnissen wie bei den wirklichen Beobachtungen; das Wasser, welches im Gefässe enthalten war, besass bei jeder der Reihen eine von der Wärme der umgebenden Luft verschiedene Temperatur. Dabei stellte sich heraus, dass die Abkühlungcurve im Allgemeinen so wenig von der geraden Linie abwich, dass man diese letztere dafür substituiren konnte, wenn zwei hinreichend entfernte Punkte in derselben durch directe Beobachtungen festgestellt waren. Wenn der Körper, dessen Wärmecapacität bestimmt wurde, das Wasser des Calorimeters erhitzt, so gab man diesem Wasser eine Temperatur, die niedriger als die der umgebenden Atmosphäre war, so, dass die Endtemperatur des Wassers ein wenig höher wurde als die des umgebenden Mediums. Wenn hingegen der Körper eine Erniedrigung der Temperatur des Wassers hervorbrachte, so gab man dem Wasser eine Temperatur, die höher war, als die der Umgebung, so dass bei Beendigung des Versuchs, die Temperatur etwas niedriger war, als die des umgebenden Mediums. In beiden Fällen beobachtete man 3 Minuten lang die Erwärmung oder die Abkühlung des Wassers, bevor der zu untersuchende Körper eingetaucht war; dies gab einen Anfangspunkt der geraden Linie der Abkühlungen, mit deren Hülfe man die Verluste oder Zunahmen der Wärme des Wassers im Calorimeter gegen die Umgebung, während des Experiments berechnen konnte.

Nach dem Eintauchen des Körpers in das Wasser wurde die Temperatur des Calorimeters notirt, von Minute zu Minute,

<sup>\*)</sup> *Ann. de chim. et de phys.* 3e. série. t. XXI, 318.

bis die Differenzen der Temperatur mehrere Minuten hintereinander constant blieben; sodann mass man die Abkühlung oder Erwärmung, welche während fünf Minuten statt fand, und leitete so aus dieser Beobachtung einen zweiten Punkt der Abkühlungslinie ab. Es ist sehr leicht, mit Hülfe der Temperaturbeobachtungen, welche von Minute zu Minute gemacht wurden, während der Körper seine Wärme an das Wasser abgab, und mit Hülfe unserer Erkaltungslinie, die Wärme zu bestimmen, welche das Calorimeter abgab oder empfing, während einer jeden Minute, indem man nun die Summen der Wärmezunahmen nahm, und davon die der Wärmeabnahmen abzog, so hatte man die Correction, welche man den beobachteten Anfangs- und Endtemperaturen des Calorimeters hinzufügen musste, um die Erwärmung oder die Abkühlung zu erhalten, die allein durch den Körper, dessen Wärmecapacität man bestimmen wollte, hervorgebracht worden waren. Die genommene Endtemperatur war die, von welcher man bei dem letzten Abkühlungsversuch während fünf Minuten, ausging.

Der Werth, ausgedrückt in Wasser des Calorimeters, des darin enthaltenen Wassers, des kleinen Umrührers und des kleinen eintauchenden Thermometers wurde bestimmt, indem man die Temperaturerhöhung mass, welche durch ein bekanntes Gewicht Quecksilber, das bis  $100^{\circ}$  erhitzt worden war, hervorgebracht wurde. Das Quecksilber war in einer Flasche von dünnem Glase, mit einem ausgezogenen Glasstiel, mit Hülfe dessen es in das Wasser des Calorimeters gebracht, und darin umgerührt wurde.

Grm.

Das Gewicht des Quecksilbers im Calorimeter war 210,559

Das Gewicht der Flasche, ohne den Theil des

Stiels der nicht mit eintauchte

4,896.

In allen folgenden Versuchen ist die Wärmecapacität des Glases zu 0,1977 angenommen. Die spezifische Wärme des Quecksilbers zwischen  $+10^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  zu 0,3332.

Die Flasche wurde eingetaucht gehalten in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre und mitten in den Dampf des siedenden Wassers gebracht; darin liess man sie eine halbe Stunde lang, bevor sie in das Wasser des Calorimeters getaucht wurde.

Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

	1.	2.
Temperatur des Quecksilbers im Augenblick des Eintauchens	T = 99,65°	99,65°
Anfangstemperatur des Calorimeters	t = 8,44°	10,72°
Endtemperatur	t' = 14,41°	16,00°
Corrigirte Temperaturerhöhung	$\Delta t$ = 5,6241°	5,4865°
Werth des Calorimeters, in Wasser ausgedrückt	119,92°	120,63°.

Ich habe daher für diesen Werth das Mittel dieser beiden Zahlen 120,275 genommen.

Dieselbe Flasche mit Quecksilber wurde in feste Kohlensäure gesetzt; darin wurde sie eine halbe Stunde gelassen, indem die feste Kohlensäure häufig gerührt und gedrückt, und im Masse als sie verdunstete; durch neue ersetzt wurde. Die durch das Calorimeter an das Quecksilber abgegebene Wärme besteht aus folgenden Werthen:

1. Die Wärme, welche nöthig ist, um die Temperatur des festen Quecksilbers von  $-77,75^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  zu erwärmen, nämlich bis zu der Temperatur, den ich als den Schmelzpunkt des Quecksilbers annehme.

2. Die latente Wärme, welche das Quecksilber aufnimmt um aus dem festen Zustand in den flüssigen überzugehen.

3. Die Wärme, welche nöthig ist, um das Quecksilber von  $-40^{\circ}$  bis auf  $t'$  zu erwärmen.

4. Die Wärme, welche die Glashülle des Quecksilbers braucht, um von  $-77,75^{\circ}$  bis auf  $t'$  erwärmt zu werden.

	1.	2.
T =	- 77,75°	- 77,75°
t =	+ 3,61	+ 18,03
t' =	4,61	7,91
$\Delta t$ =	10,2262	10,5170.
Die ganze Wärme für 100 Grm. Quecksilber =	5,4893	5,6419
Zieht man davon die Schmelzwärme nach Person ab =	2,8200	2,8200
so bleibt	2,6693	2,8210

für die Wärme, welche 100 Grammen Quecksilber aufnehmen, um von  $-77,75^{\circ}$  bis auf  $t'$  erwärmt zu werden, nach Abzug der Schmelzwärme. Dies giebt für die mittlere specifische Wärme dieses Metalls zwischen jenen Grenzen der Temperatur

$$0,03241 \quad 0,03293.$$

Das Quecksilber war fest in einem Zwischenraume von  $37,75^{\circ}$ , und flüssig in einem von  $45$  bis  $48^{\circ}$ .

Wenn man annimmt, dass in dem letztern Zwischenraume die specifische Wärme dieselbe geblieben ist wie zwischen  $+ 10^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ , so erhält man, indem man die von dem flüssigen Quecksilber absorbirten Wärmemengen abzieht von den oben gefundenen Wärmemengen, die Wärme, welche das feste Quecksilber aufgenommen hat; diese ist:

1,1838                      1,2256.

Dies giebt für die Wärmecapacität des festen Quecksilbers zwischen  $- 40^{\circ}$  und  $- 77,75^{\circ}$

0,03136                      0,03247.

Das Mittel daraus, 0,03192 ist merklich niedriger als die Zahl 0,03332, welche ich für die Wärmecapacität des Quecksilbers zwischen  $+ 10^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  gefunden.

Zwischen den beiden Beobachtungen ist eine Differenz von  $\frac{1}{30}$  des ganzen Werthes; man kann indessen kaum hoffen in Versuchen dieser Art eine grössere Genauigkeit zu erlangen, da die Menge der von dem festen Quecksilber absorbirten Wärme kaum  $\frac{1}{2}$  der ganzen, in dem Versuche gefundenen Quantität beträgt; auf dieses Fünftel concentriren sich alle Fehler.

#### *Specifische Wärme des Bleis zwischen $- 77,75^{\circ}$ und $10^{\circ}$ .*

Die specifische Wärme des Bleis habe ich zwischen  $+ 10^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  zu 0,03140 gefunden; sie ist beträchtlich geringer zwischen  $- 77,75^{\circ}$  und  $+ 10^{\circ}$ , nämlich 0,03065; folgender Versuch giebt nachstehende Zahlen. Das Blei war als dicker Cylinder an einem feinen Eisendrath aufgehängt:

Gewicht des Bleis	152,30 Grm.
T =	$- 75,75^{\circ}$
t =	$+ 14,19$
t' =	10,85
$\Delta t =$	3,4384
Specifische Wärme	0,03065.

#### *Specifische und Schmelzwärme des Broms.*

Das Brom war aus Bromkalium dargestellt, welches öfters umkrystallisirt worden war, und in dem man nicht die geringste Spur von Jod entdecken konnte. Das Bromür wurde mit seinem doppelten Gewichte an Braunstein gemengt, und mit Schwefelsäure in einer Retorte zerlegt. Das Brom wurde durch mehrfache Destillation über Chlorcalcium gereinigt. Sein Schmelz-

punkt wurde bei  $-7,32^{\circ}$  gefunden. Pierre giebt ihn zu  $-7$  bis  $-8^{\circ}$  an.

Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt:

In der ersten wog das Brom

Grm.  
45,47.

Das Glas des Fläschchens

3,09.

Zuerst wurde die Capacität des flüssigen Broms zwischen  $+11,57^{\circ}$  und  $+48,35^{\circ}$  bestimmt; zu diesem Ende wurde die Flasche in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre gehalten, und diese in ein grosses Wasserbad gesetzt, welches mit grösster Sorgfalt auf derselben Temperatur erhalten wurde.

$$T = 48,35^{\circ}$$

$$t = 9,93$$

$$t' = 11,57$$

$$\Delta t = 1,7297$$

$$\text{specifische Wärme des Broms} = 0,11094.$$

Diese Zahl ist noch etwas höher als die, welche Andrews gefunden hat; sie entspricht also gar nicht dem Gesetz der specifischen Wärmen.

Diese Flasche mit Brom wurde in einem Gemenge von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium abgekühlt; der Versuch gab:

	1.	2.
T =	- 28,25	- 22,26
t =	+ 17,57	+ 16,84
t' =	9,72	9,34
$\Delta t$ =	7,6906	7,3853
Wärme, von 100 Grm. Brom absorbirt	19,8320	19,1100.

Ein Versuch mit fester Kohlensäure angestellt, gab folgende Resultate:

T =	- 77,75 <sup>o</sup>
t =	+ 17,90
t' =	8,79
$\Delta t$ =	9,4426
Wärme von 100 Grammen Brom absorbirt	23,8126.

In der zweiten Reihe der Versuche wog

	Grm.
Das Brom	40,124.
Das Glasfläschchen	2,500.

Ein Versuch mit heissem Wasser gab:

T =	+ 58,36 <sup>o</sup>
t =	10,74
t' =	13,21
$\Delta t$ =	1,887
Specifische Wärme des Broms	0,11294.

Die specifische Wärme des Broms ist hiernach grösser als die bei der ersten Reihe gefundene; dort aber sank die Temperatur von 48° auf 10° und hier von 58° auf 13°. Die höhere specifische Wärme schliesst sich also der höheren Temperatur an; so dass es nicht überraschend ist, zu hohe Werthe zu finden.

Es wurde nun ein Versuch mit derselben Flasche gemacht, in einer Kältemischung, aber bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt des Broms etwas überstieg.

$$\begin{aligned}
 T &= && - 6,23^{\circ} \\
 t &= && + 10,91 \\
 t' &= && 10,44 \\
 \Delta t &= && 0,6473 \\
 \text{Specifische Wärme d. Broms} &&& 0,10513.
 \end{aligned}$$

Diese specifische Wärme nähert sich noch immer der des flüssigen Broms, aber zwischen den Temperaturen von  $-6,23^{\circ}$  und  $+10,4^{\circ}$  ist sie viel niedriger als sie für höhere Temperaturen gefunden wurde, sie ist selbst niedriger als sie Andrews erhielt. Uebrigens bieten diese Versuche weniger Zuverlässigkeit dar, indem  $\Delta t$  in denselben sehr klein ist.

Man kann jedoch annehmen, dass die specifische Wärme des flüssigen Broms zwischen  $-7,3^{\circ}$  und  $+10^{\circ}$  ungefähr 0,106, und zwischen  $+6^{\circ}$  und  $+14^{\circ}$  ungefähr 0,108 sei.

Der hierbei mögliche Fehler ist nur sehr klein, und kann keinen Einfluss auf die Anwendung ausüben, die wir von den Zahlen machen wollen.

Zwei Versuche, mit festem Brom angestellt, das in eine Kältemischung von Chlorcalcium und Eis getaucht war, gaben:

	3.	4.
T =	- 9,19°	- 20,33°
t =	+ 16,79	+ 15,19
t' =	10,88	9,17
$\Delta t$ =	6,1299	6,5191
Wärme von 100 Grm. Brom absorbirt	18,1273	19,2075.

Endlich wurde noch ein Versuch mit fester Kohlensäure angestellt.

$$\begin{aligned}
 T &= && - 77,75^{\circ} \\
 t &= && + 13,92 \\
 t' &= && 6,96 \\
 \Delta t &= && 8,2449 \\
 \text{Wärme von 100 Grm. Brom} &&& \\
 \text{absorbirt} &&& 23,6696.
 \end{aligned}$$

Es ist sehr leicht, hieraus die specifische Wärme des festen Broms bei niedriger Temperatur und seine Schmelzwärme zu bestimmen.

Beobachten wir zunächst die Versuche der ersten Reihe, und verbinden wir die Resultate, die wir mit der Kältemischung erhalten, mit denen, die sich bei Anwendung der Kohlensäure ergaben.

Im Versuche 1. mit der Kältemischung ist die	
Endtemperatur des Calorimeters	9,72°
In dem mit fester Kohlensäure	8,79°
	<u>0,93°</u>
Wenn in diesem letzten Versuche die Endtemperatur 9,72° gewesen wäre, so würde die von dem Brom absorbirte Wärme um $0,93 \times 0,108 = 0,1004$ höher gewesen sein, nämlich	23,9130
Wenn wir nun hiervon die durch das Brom in Versuch 1 mit der Kältemischung absorbirte Wärme abziehn, so bleibt für 100 Grm. Brom, um von — 77,75° bis — 28,25° sich zu erwärmen	<u>19,8320</u> 4,0810
Diess giebt eine specifische Wärme des Broms zwischen — 77,75° und — 28,25° von	0,08245.
Wenn man auf dieselbe Weise den in der festen Kohlensäure gemachten Versuch mit dem Nr. 2 verbindet, so erhält man für die specifische Wärme des festen Broms	
zwischen — 77,75° und — 22,26°	0,08581
Das Mittel =	0,08413.
Die zweite Reihe giebt zwischen — 77,75° und — 9,19°	0,08700
„ „ „ „ „ — 77,75° u. — 20,33°	<u>0,08200</u>
Das Mittel =	0,08450.
Das Mittel aller Versuche ist	0,08432.

Dieselbe Bemerkung, welche wir oben bei der Bestimmung der specifischen Wärme des festen Quecksilbers gemacht haben, erklärt auch die grossen Differenzen welche man zwischen einzelnen berechneten Resultaten wahrnimmt; die Summe der Fehler wirft sich gänzlich auf den kleinen Bruchtheil der gesammten Wärmeabsorption, von welchem wir die specifische Wärme des Broms ableiten; man kann daher keine grössere Uebereinstimmung erwarten.

Das Produkt der specifischen Wärme, 0,08432 mit dem

Atomgewicht des Broms, 489,1, ist also 41,2; es fällt in die Grenzen der Werthe dieses Produkts, welches ich für die andern einfachen Körper gefunden habe. *Das feste Brom entspricht daher vollkommen dem Gesetze der specifischen Wärmen.*

Um die Schmelzwärme dieses Körpers zu bestimmen, berechnen wir die Versuche in der Kältemischung. Es genügt hierzu, von der ganzen, durch das Brom absorbirten Wärmemenge abzuziehen:

1. Die Wärmemenge welche das feste Brom braucht um von der Temperatur  $T$  bis auf  $-7,32^{\circ}$  erwärmt zu werden; diese Wärme wird ausgedrückt durch  $0,08432 (T - 7,32^{\circ})$ .
2. die Wärmemenge, welche es absorhirt hat im flüssigen Zustande, um von  $-7,32^{\circ}$  sich bis auf  $+t'$  zu erwärmen; diese ist  $0,106 (t' + 7,32^{\circ})$ ; dann hat man für die latente Wärme:

1.	16,26
2.	16,08
3.	16,04
4.	16,36
Mittel	<u>16,185.</u>

## LXII.

### Ueber einige explosive Substanzen.

H. Reinsch stellte mehrere explosive Verbindungen dar, indem er verschiedene indifferente Stoffe mit dem bekannten Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelte. Zu diesem Zwecke wurde in die abgekühlte Mischung der beiden Säuren Zucker langsam und weniger als  $\frac{1}{2}$  von dem Gewichte der angewendeten Säure eingetragen. Die Mischung ging ohne Entzündung von Statten. Der Zucker wurde anfangs schleimig, dann zähe und nach 4 Stunden gelblich und hart. Die abfiltrirte Masse wurde erst an der Luft und dann bei  $38^{\circ}$  getrocknet. Sie bildet ein schneeweisses Pulver von intensivem, rein bitterem Geschmack. Auf einem glühenden Bleche entzündet sie sich und explodirt heftig; dasselbe geschieht unter dem Hammer. Mit einem glühenden Spahn entzündet, verbrennt sie langsam unter



Zischen. In einem Porcellantiegel erhitzt schmilzt sie zu einer durchsichtigen Masse, später entwickeln sich nitröse Dämpfe und der Zucker verdampft ohne Explosion. Sie löst sich in Alkohol von 80 und von 100 p. C.; durch freiwilliges Verdunsten der Lösung bilden sich sternförmige, durchsichtige Krystalle. Die Masse löst sich ebenfalls in Aether.

*Explosiver Milchzucker.* Auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung, nur der leichtern Entzündbarkeit wegen, mit weit grösserer Vorsicht dargestellt, bildet diese Verbindung ein weisses sandiges Pulver, das sich eben so wie der vorige Körper in Alkohol und Aether löst, aber kaum bitter schmeckt. Eine Quantität von 60 Grammen explodirte schon bei 75°. Unter dem Hammer explodirte diese Verbindung weit heftiger als der explosive Zucker.

*Explosiver Mannit.* Auf gleiche Weise wie die beiden vorhergehenden Körper dargestellt und bei 50° getrocknet, erscheint er schneeweiss, ist fast geschmacklos; einige Körperchen auf eine heisse Platte gestreut, verpuffen mit leuchtender Flamme. Eine Quantität von 10 Centigrammen, auf einem Ambos mit dem Hammer geschlagen, explodirt mit einem Knalle ähnlich dem eines Pistolenschusses. Die explosive Kraft dieser Verbindung scheint demnach grösser zu sein, als die des Knallquecksilbers; vor letzterer hat sie den Vorzug, dass sie ohne Gefahr darzustellen ist und durch Reibung nicht entzündet wird. Sie löst sich fast nicht in kaltem und siedendem Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Die aus der alkoholischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle scheinen etwas explosiver zu sein, als die nicht krystallisirte Substanz. Als der Verfasser explosiven Mannit in ätherhaltigem Alkohol von 90% auflöste, zu der Lösung Kalilauge setzte, die entstandene röthliche Lösung von der schweren dunkelbraunen abgoss und erstere der freiwilligen Verdunstung überliess, so bildeten sich gelbe zarte Prismen, die, mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischt, beim Abdampfen eine gelbe krystallinische Masse gaben, aus der sich durch Alkohol eine harzartige, aber ebenfalls krystallisirende Substanz auswaschen liess. Zurück blieb ein weisses Pulver, das mit Schwefelsäure ein in zarten Prismen krystallisirendes Salz gab. Reinsch betrachtet diese Verbindung als das schwefelsaure Salz einer neuen künstlich dargestellten organischen Base, und

schlägt für letztere den Namen *Mannitrin* vor. Der Verfasser meint, dass es nicht unwahrscheinlich sei, dass auf diese Weise Alkaloide künstlich dargestellt werden können.

*Explosives Stärkemehl.* Diese Verbindung theilt die Eigenschaften mit den vorbergehenden Körpern, scheidet sich aber aus der alkoholischen Lösung nicht krystallinisch ab. Das *explosive Gummi* ist ein weisses, sandiges, geschmackloses, ziemlich stark explodirendes Pulver. (Rep. d. Pharm. III, 6.)

---

## LXIII.

### Preisaufgabe.

Das Programm der holländ. Ges. d. Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1849 veröffentlicht folgende chemische Preisaufgabe:

Vor dem ersten Januar 1851 zu beantworten. Die Gesellschaft verlangt eine genaue chemische Analyse von *Cannabis sativa* mit besonderer Berücksichtigung des darin enthaltenen narkotischen Stoffes, welchem das *Haschich* der Orientalen seine merkwürdigen Eigenschaften verdanken soll. Sie fragt: ob dieser Stoff eine eigenthümliche Verbindung (*Cannabine*) bilde, und welches in diesem Falle die beste Darstellungsweise, welches ihre Charaktere und Eigenschaften sind?

Der Preis ist eine goldene Medaille von 150 holl. Gulden an Werth und ausserdem eine Gratification von 150 fl. wenn die Arbeit dessen würdig gehalten wird. Die Antworten sind in holländischer, französischer, englischer, italienischer, lateinischer oder deutscher Sprache (mit lateinischen Lettern geschrieben) mit versiegelten Zetteln in gewöhnlicher Weise und frankirt an den Secretär der Gesellschaft J. G. S. van Breda zu Harlem einzusenden.

---

### Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Liebig, Poggen-dorff u. Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Dritten Bandes sechste

Lieferung. Braunschweig, Druck und Verlag v. Fr. Vieweg u. Sohn. 1849. (Haare — Hystatit.)

Commentar zur preussischen Pharmacopöe nebst Uebersetzung des Textes. Nach der 6. Aufl. d. *Pharm. boruss.* bearbeitet von Dr. Friedrich Mohr. Fünfte Lieferung. (Bd. 2. Lief. 1.) Braunschweig bei Vieweg u. Sohn. 1849.

## Verbesserungen und Zusätze zu Band 46.

- p. 159 ist der Siedepunkt des Phosphorsäureäthers  $\ddot{P} + 3 \text{Äe}$  zu  $101^\circ$  angegeben. Derselbe liegt aber bei  $141^\circ$ .
- p. 203 u. ff. in der Abhandlung des Fürsten Salm-Horstmar: „Versuche über die nothwendigen Aschenbestandtheile einer Pflanzenspecies“ ist hinzuzufügen:  
 „dass bei Versuch 21, als die Pflanze im 3ten Blatt stand, noch 0,01 Grammen schwefelsaures Eisenoxydul in 10 Grm. Wasser gelöst zugesetzt wurde,  
 „und dass bei den Versuchen 24 und 29 ein zwei Zoll langer feiner Eisendrath in das Kohlengemenge eingesteckt war für den Fall, dass die 0,03 Grm. Eisenoxyd-Oxydul nicht hinreichen sollten, und um auch zugleich im Stande zu sein die grössere Eisenquelle zu entfernen in dem Falle, dass sie zu stark auf die Pflanze einwirken sollte.“
- p. 203, Z. 15 statt 9,1 salpetersaures Ammoniak ist zu lesen: 0,1.