

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 1850.

ZWEITER BAND.

Mit drei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

C H E M I E

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.

FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

v. BÄRENSPRUNG, ENGELMANN, FRESENIUS, v. GORUP-
BESANEZ, HEIDEPRIEM, HERMANN, JOHN, v. KOBELL,
LÖWIG, NAUMANN, OSANN, SCHARLING, J. SCHEERER,
TH. SCHEERER, SCHNEIDER, SCHWEIZER.

Mit drei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



I n h a l t

des funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Ueber das Leuchten des Phosphors. Von R. F. Marchand.	1
II. Ueber die trapezoëdrischen Krystalle des Salmiaks. Von C. F. Naumann	11
III. Ueber die Wirkungsweise der grauen Quecksilbersalbe und der Quecksilberdämpfe. Von Felix von Baerensprung.	21
IV. Analyse des Chylus und des Bluts. Von E. Millon	30
V. Eine neue, im Fleische des Ochsen aufgefundene Zuckerart. Von J. Scheerer	32
VI. Chemische Notizen	
1. Schweiß in der Cholera	34
2. Hippursäure im Blute	—
3. Ueber die Respiration und die Temperatur der an der Cholera Erkrankten	35
VII. Ueber die Nitroferrocyanverbindungen (Nitroprussides), eine neue Klasse von Salzen. Von Dr. Lyon Payfair	36
VIII. Analysen von Mineralwässern	
1. Heilquellen von Sternberg	49
2. Mineralwasser von Niederbronn	—
3. Themse-Wasser	50
4. Themse-Wasser von Greenwich	—
5. Mineralquelle in der Nähe von Bristol	51
6. Londoner Trinkwasser von der Hamstead Water-Works-Company	—
7. Das Meerwasser im Golf zu Suez	—
IX. Ueber den Euphotid von Odern. Von Delesse	52
X. Ueber zwei neue Salze der Chromsäure. Von Archibald Duncan	54
XI. Direkte Darstellung des Aethylamins, und über das Alanin. Aus einem Schreiben von Strecker an Marchand	56
XII. Ueber den Einfluss, welchen der Stickstoff des Düngers auf den Proteingehalt der Erndten ausübt. Von Dr. phil. E. John in Eldena	57
XIII. Ueber die Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff. Von A. Bussy	62

Zweites Heft.

		Seite
XIV.	Ueber die Ernährung der Pflanzen. Von G. Magnus . . .	65
XV.	Ueber das galvanische Verhalten und die Leitungsfähigkeit der Minkralkörper als Kennzeichen. Von Prof. v. Kobell . . .	76
XVI.	Ueber die Schwefelsäuren. Von J. Fordos und A. Gélis. . .	83
XVII.	Ueber die Haupteigenschaften der beiden Säuren, aus denen die Traubensäure besteht. Von L. Pasteur . . .	88
XVIII.	Ueber eine eigenthümliche Baumwollenfaser, die nicht gefärbt werden kann. Von Walter Crum . . .	122
XIX.	Ueber das eisen- und manganhaltige Mineralwasser zu Cransac (Aveyron). Von O. Henry . . .	126
XX.	Analyse des Francholits . . .	128
II	Ueber die Hinkankranz der . . .	111
Drittes Heft.		
XXI.	Notiz zu der Abhandlung von Pasteur über die Traubensäure . . .	129
XXII.	Apparat zum Abdampfen und Trocknen, wie zur Bereitung destillirten Wassers für analytische Laboratorien. Von H. Fresenius . . .	130
XXIII.	Prüfung einiger Wiesbacher Biere auf ihren Alkohol- und Extrakt-Gehalt; zur Vergleichung der Resultate verschiedener Prüfungsmethoden; ausgeführt im chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius in Wiesbaden. Von G. Engelmann aus Ingenheim . . .	133
XXIV.	Einige Notizen aus dem Gebiete der physiologischen Chemie. Von Barreswil . . .	134
XXV.	Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle. Von Mitscherlich . . .	144
XXVI.	Ueber das Äquivalent des Wollframmalles. Von Dr. R. Schneider, Assistenten am chem. Univers.-Laboratorium zu Halle. . .	152
XXVII.	Untersuchungen über die Zusammensetzung der Tantal-erze. Von R. Hermann . . .	164
XXVIII.	Ueber die Identität von Arkanit und Brookit. Von R. Hermann . . .	200
XXIX.	Ueber den Nischlamm. Von Lajonchère, Payen und Poinso . . .	201
XXX.	Analyse des zum Viehfutter angewendeten Runkelrüben-zuckersyrups. Von Payen, Poinso und Brunet . . .	201
XXXI.	Ueber die Zusammensetzung und die Anwendung der Blü-äpfel (<i>Helianthus tuberosus</i>). Von Payen, Poinso und Fery . . .	205

Viertes Heft.

	Seite
XXXII. Ueber die Natur des Ozons. Von Dr. Osann	209
XXXIII. Ueber das Titan. Von Wöhler	220
XXXIV. Nachträgliche Bemerkungen über das Aequivalent des Calciums. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand.	237
XXXV. Verhalten des Kohlenoxydgases zu Kupferoxydlösungen. Von Felix Habig	239
XXXVI. Ueber das wässrige Secret der Blätter und der Stengel des Eiskrautes (<i>Mesembryanthemum crystallinum</i> L.). Von Dr. August Voelcker	240
XXXVII. Ueber die Zusammensetzung der Getreidearten. Von Eugen Peligot	243
XXXVIII. Ueber eine neue Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff. Von E. Millon	267
XXXIX. Einige Notizen über die Zuckerindustrie. Von Bar- reswil	269

Fünftes und Sechstes Heft.

XL. Ueber das Vorkommen des Jods in allen Süßwasser- pflanzen, nebst Schlussfolgerungen daraus für die Geo- nosie, die Pflanzenphysiologie, die Therapie und vielleicht auch für die Industrie. Von Ad. Chatin	273
XLI. Ueber das riechende Princip der Fahablätter. Von Gobloy	286
XLII. Ueber die Bildung der Asparaginsäure aus dem zwelfach- äpfelsauren Ammoniak. Von Dessaignes	289
XLIII. Ueber den Humus und die Wirkung des Düngers bei der Ernährung der Pflanzen. Von E. Soubeiran	291
XLIV. Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorverbin- dung der Metalle bei Gegenwart von Chlormetallen der Alkalien. Von Sobrero und Selmi	305
XLV. Ueber rhomboedrische Krystalle des Salmiaks. Von Naumann	309
XLVI. Bericht über das Broquette'sche Verfahren der Zeug- druckerei. Von Barreswil	314
XLVII. Ueber das Ausbringen des Goldes und Silbers aus ihren Erzen auf nassem Wege. Von Dr. med. J. Percy	316
XLVIII. Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls. Von C. Löwig und E. Schweizer	321
XLIX. Ueber die Methoden der Blutanalyse. Von Prof. Dr. E. von Gorup-Besanez	346
L. Mittel die Verfälschungen des Mehles zu erkennen. Von Martens	363

	Seite
LI. Ueber die Anwendung der überhitzten Wasserdämpfe. Von Prof. E. A. Scharling	375
LII. Ueber Stickstoffbleioxyd. Von Dr. H. Blei Gymnasiallehrer in Bernburg	380
LIII. Berichtigung	381
LIV. Preisaufgabe	383
Literatur	384

Siebentes Heft.

LV. Ueber das chemische Aequivalent des Magnesiums. Von R. F. Marchand und Th. Scheerer	385
LVI. Oxydation von Graphit und Diamant auf nassem Wege. Von R. E. Rogers und W. R. Rogers, Professoren an der Universität von Virginien	411
LVII. Analysen von weichem Eisen durch Cementation von Gussisen erhalten, so wie von kalt- und rothbrüchigem Eisen. Von W. A. Miller	413
LVIII. Analyse des Düngers und die Rolle desselben bei der Ernährung der Pflanzen. Von E. Soubeiran	415
LIX. Ueber die Bildung von Ammoniak bei der Berührung von porösen Körpern mit atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoffgas. Von Mulder	431
LX. Ueber die quantitative Bestimmung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen. Von H. Rose	434
LXI. Ueber die Zusammensetzung der Mennige. Von Mulder	438
LXII. Ueber die Darstellung von Aetherarten, durch Einwirkung von Kali auf einige Balsame. Von E. A. Scharling	442
Druckfehler	448

Achstes Heft.

LXIII. Einige allgemeine Bemerkungen über den polymeren Isomorphismus. Von Th. Scheerer	449
LXIV. Bericht über die Wärme bei der chemischen Verbindung. Von Thomas Andrews,	469
LXV. Ueber den Hydrargillit aus Brasilien. Von Fr. v. Kobell	493
LXVI. Ueber den Aräoxen, ein neues Blei- Zink-Vanadat. Von Fr. v. Kobell	496
LXVII. Ueber den Nephelinfels des Löbauer Berges. Von Dr. Heidepriem in Berlin	500
Literatur	512
Druckfehler	—

I.

Ueber das Leuchten des Phosphors.

Von

R. F. Marchand.

Vorgetragen in der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften,
den 22. Dec. 1849.

Ueber die Ursachen des Leuchtens des Phosphors herrschten lange Zeit zwei entschieden gegenüberstehende Ansichten; entweder schrieb man die Erscheinung einer Oxydation des Dampfes desselben zu, oder man erklärte sie als eine Folge der Verdampfung und einer dadurch bewirkten Molecularveränderung. Diese Ansicht ist es, welche Berzelius ausgesprochen hat*), und der sich ein grosser Theil der Chemiker anschliesst. Die erstere, dass das Leuchten nur die Folge der Oxydation sei, wird gleichfalls von einer grossen Anzahl von Gelehrten gehegt; vorzugsweise ist es Fischer in Breslau, welcher zuletzt Versuche angestellt hat, dass die Ursache des Leuchtens stets durch Einwirkung von Sauerstoff, also eine geringe Verbrennung herbeigeführt werde**).

Fischer fand namentlich, dass der Phosphor im Torricellischen Vacuum nicht leuchte, selbst nicht, wenn er darin bis zum Höhepunkt erhitzt werde, dass er in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul, Cyangas leuchte, wegen schweflige Säure und Stickoxyd das Leuchten verhinderten. Diess Leuchten verschwand, wenigstens im Wasserstoffgas, wenn in diesem einige Kaliumkügelchen, sorgfältig von Steinöl befreit,

*) Lehrbuch Aufl. 5. B. 1, 195.

**) Dies. Journal XXXV, 342. XXXIX, 48.

aufbewahrt worden waren, so dass eine jede Spur von Sauerstoff fortgenommen sein musste. Fischer ist daher der Meinung, dass jene Gasarten nur in Folge eines geringen Sauerstoffgehaltes geleuchtet haben können, und wenn sie das Leuchten ohne Einmischung von Sauerstoff unterhalten haben sollten, diess nur einer Ungenauigkeit im Versuche zugeschrieben werden müsse.

Zu diesen beiden Ansichten gesellte sich neuerlich eine dritte, welche namentlich von Schoenbein ausging, der das Leuchten des Phosphors mit der Bildung des Ozons in Zusammenhang zu bringen suchte. Schoenbein giebt an, dass der Phosphor in reinem feuchtem oder trockenem Sauerstoffgase weder leuchte, noch Ozon bilde; dass alle Stoffe, die das Ozon zerlegten, oder sich mit ihm vereinigten, auch das Leuchten hinderten; er schreibt endlich das Leuchten nicht sowohl dem Einfluss der Luft, als dem des Ozons, das sich durch Berührung der Luft mit Sauerstoff bildet, zu*).

Die Versuche über die Gasarten und Substanzen, in denen das Leuchten stattfindet und welche dasselbe verhindern, sind mit grosser Sorgfalt von Graham ausgeführt worden**), so dass es unnütz gewesen wäre, sie zu wiederholen, oder die wiederholten anzuführen, diese und die übrigen, welche diesen Gegenstand betreffen, sind mit gewohnter Vollständigkeit in Gmelin's Lehrbuch gesammelt; sie können daher hier übergangen werden.

Die Versuche, welche ich selbst angestellt habe, führten mich zu einem Resultate, welches sowohl der Ansicht Fischer's wie der Schoenbein's entgegen war, und die von Berzelius zu bestätigen scheint; sie erklären zugleich die Ursache des Irrthums der genannten beiden Chemiker. Ich habe gefunden, dass der Phosphor in allen Gasarten leuchtet; ebenso in allen Dämpfen, und dass diess nur dann nicht geschieht, wenn sich die Stoffe, welche die Atmosphäre bilden, oder derselben beigemischt sind, chemisch mit dem Phosphor vereinigen. In manchen Gasen kann die Temperatur sehr niedrig sein, in manchen Dämpfen muss sie den Siedepunkt des Phosphors erreichen.

Das Leuchten entsteht durch Verdampfung des Phosphors

*) U. A. Journ. XXXVII, 247.

**) Schweigger's Journ. LVII, 230.

und eine wahrscheinlich dabei stattfindende oder vorangehende Molecularveränderung; es ist verschieden von dem Leuchten bei der Oxydation, und beide können getrennt von einander hervorgerufen werden. Das Leuchten dauert so lange fort, als der Phosphor noch in geringster Menge verdampfen kann, und bei so niedriger Temperatur, bis er alle Tension verloren hat oder auf ein Minimum reducirt hat. Es hört auf, wenn er sich mit einer Decke überzogen hat, durch welche die Verdampfung gehindert wird.

Die Tension ist bei -15° noch nicht so gering, dass durch diese niedrige Temperatur das Leuchten gehindert würde, obwohl sie fast schon unmessbar ist.

Unter allen Stoffen die ich untersucht habe, ist keiner, welcher diese Erscheinung in völliger Analogie mit dem Phosphor zeigte.

Aus einem Wasserstoffentbindungs-Apparat, welcher die Einrichtung einer kolossalen Doehereiner'schen Feuermaschine hat, wurde einige Wochen lang Wasserstoffgas entwickelt, bis man vollkommen sicher war, dass alle atmosphärische Luft daraus verdrängt sei. Ueber Quecksilber aufgefangen und mit Volta'schem Knallgas gemengt, zeigte es bei der Detonation nicht die geringste Raumverminderung. Das Gas wurde, um jeden zufällig etwa eintretenden Sauerstoff vollkommen auszuschliessen, durch eine lange, mit Platinschwamm gefüllte, an einer Stelle bis zum Glühen erhitze Röhre geleitet, und sodann durch eine lange, mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Glasröhre. Dieses so ausströmende, trockne Wasserstoffgas wurde zu allen Wasserstoffversuchen benutzt.

Die Verschiedenheit in der Art und Weise, die Versuche anzustellen, welche ich befolgte von der, welche wahrscheinlich die meisten andern Personen anwendeten, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigten, ist ohne Zweifel die Ursache der Verschiedenheit in den Resultaten. Ich untersuchte das Verhalten des Phosphors in den verschiedenen Gasarten, nicht indem ich denselben in zugeschlossene, mit jenen Gasen gefüllte Flaschen brachte, sondern indem ich ihn im Gasstrom beobachtete.

Das reine und trockne völlig, sauerstofffreie Wasserstoffgas wurde durch eine Glasröhre geleitet, welche an dem vorderen Ende in eine feine Spitze ausgezogen war, in der sich ein

sorgfältig abgetrocknetes Stück Phosphor befand. Im Dunkeln leuchtete das Stück Phosphor nicht allein an seiner Oberfläche, sondern es entwickelte auch eine leuchtende Atmosphäre, welche mit dem Wasserstoffgase eine lange Strecke fortgeführt wurde. Der Versuch, welcher über acht Tage lang ununterbrochen fortgesetzt wurde, erlitt während dieser Zeit nicht die geringste Veränderung. Das Phosphorstück, vor dem Lichte geschützt, behielt während dieser ganzen Zeit seine glasartige Beschaffenheit bei.

Ein Papierstreifen, mit Jodkaliumkleister bestrichen, in den vordern Theil der Glasröhre gebracht, änderte seine Farblosigkeit während der ganzen Zeit, dass er sich darin befand, nicht im Geringsten, obwohl der Wasserstoff, wenn er beim Austreten aus der Röhre entzündet wurde, in der Flamme einen schönen grünen Kegel zeigte, der durch die fortgeführten Phosphordämpfe verursacht wurde. Es fand also trotz des Leuchtens keine Ozonbildung statt.

Als der Strom plötzlich verstärkt wurde, vermehrte sich der Glanz an dem Phosphorstück; sogleich wurde die leuchtende Dampfwolke fortgeweht, sie durchstrich die ganze Glasröhre und trat sichtbar aus der Spitze hervor, während das Innere der Glasröhre so lange dunkel blieb, bis der Gasstrom wieder geschwächt wurde.

Diese Erscheinung ist schwer zu erklären; sie beruht offenbar darauf, dass zum Eintreten des Leuchtens eine gewisse Anhäufung des Dampfes nothwendig ist; man könnte vermuthen, der starke Gasstrom vermehre die Verdampfung und bringe dadurch eine oberflächliche Abkühlung hervor, so dass das Leuchten in Folge der niedern Temperatur aufhöre; indessen fand ich, dass selbst die Einwirkung einer ganz ausserordentlich niedrigen Temperatur nicht im Stande war, das Leuchten zu verhindern. Diese Beobachtung, die fast allen früheren Angaben widerstreitet, kann auf die einfachste Art gemacht werden. Der Phosphor wird auf den Boden einer Uförmigen Röhre gelegt, und diese in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz getaucht. Die Temperatur sank auf -22° C. Durch die Röhre wurde der Wasserstoffstrom geleitet. Es war bei dieser Temperatur kein Leuchten des Phosphors zu bemerken; es konnte diess erst wie-

der wahrgenommen werden, als die Temperatur auf -15° C. gestiegen war; jetzt leuchtete der Phosphor sehr deutlich stundenlang bei dieser Temperatur im Wasserstoffstrome, obwohl mit geringer Intensität und ohne eine Dampfvolke zu bilden, wenigstens keine solche, die so deutlich hätte wahrgenommen werden können, als wie zuvor. Wurde der Strom jetzt verstärkt so wurde der wärmere, aus der Kältemischung herausragende Theil der Glasröhre leuchtend, das Phosphorstück selbst erlosch und zwar bei einer geringeren Stromstärke als bei der gewöhnlichen Temperatur von $+15$ bis $+18^{\circ}$ C. Wurde das offene Ende des Uförmigen Rohres verschlossen, so sank die leuchtende Wolke in den kalten Theil scheinbar hinab, das Phosphorstück selbst wurde leuchtend, und blieb es lange Zeit. Wahrscheinlich ist die Temperatur von -15° C. noch nicht die niedrigste, bei welcher der Phosphor namentlich im schwachen Gasstrom zu leuchten vermag.

Ganz dieselbe Erscheinung bietet ein Strom von Kohlensäure dar, wenn derselbe vollkommen frei von Sauerstoff ist. Die Entwicklung des Gases wurde so lange fortgesetzt, ehe dasselbe zu dem Versuch benutzt wurde, bis etwa 500 C. C. davon durch ausgekochte Kalilauge ohne den geringsten Rückstand absorbiert wurden.

Es ist klar, dass in diesen beiden Versuchen keine Oxydation stattfinden konnte. Ein Stück Lakmuspapier in den vordern Theil der Röhre gelegt, durch die der Wasserstoff oder die Kohlensäure über den Phosphor hinstrichen, blieb vollkommen unverändert.

Diese Versuche sind so leicht anzustellen und so überzeugend, dass diejenigen, welche zu anderen Resultaten geführt haben, entweder fehlerhaft angestellt waren, oder durch andere Umstände ein abweichendes Resultat liefern mussten.

Die meisten Chemiker, und unter diesen auch namentlich Fischer, fanden, dass das Leuchten in sauerstofffreien Gasarten, z. B. im Wasserstoff, nur einige Zeit dauerte, worauf das Licht erlosch; sie schoben es auf eine kleine Menge zurückgebliebenen Sauerstoffs, indem sie meinten, dass erst, wenn dieser verzehrt sei, das Leuchten aufhöre. Die Ursache des Erlöschens des Lichtes liegt indessen nur darin, dass der abgeschlossene, mit Wasserstoff gefüllte Raum sehr bald mit Phos-

phordampf gesättigt ist, worauf natürlich die Verdampfung aufhört, und mit ihr auch das Leuchten. Daher leuchtet auch der Phosphor im vollkommenen Torricellischen Vacuum; indessen nur eine sehr kurze Zeit.

Wird das Vacuum vergrößert, so beginnt das Leuchten von Neuem, wenn z. B. die Barometerröhre in dem Quecksilbercylinder schnell in die Höhe gehoben wird*).

Fischer glaubte durch Kalium dem Wasserstoff den noch beigemengten Sauerstoff entziehen zu können, und fand demnach wirklich, dass jetzt kein Leuchten mehr eintrat. Hierbei wirkte jedoch ohne Zweifel das Steinöl mit, welches auch bei sehr sorgfältiger Behandlung nicht vollkommen von dem Metall, das darin aufbewahrt gewesen, getrennt werden kann. Das Steinöl gehört nun bekanntlich zu denjenigen Stoffen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, wenn ihr Dampf der Atmosphäre beigemengt ist, in der er sich befindet. Diese Stoffe, welche sich alle durch grosse Flüchtigkeit auszeichnen, verhindern die Verdampfung und somit das Leuchten des Phosphors durch ihre eigene Tension. Man kann diesen Einfluss überwinden, indem man die Tension des Phosphors selbst erhöht. Die veränderte Tension allein ist es indessen nicht, welche hier hindernd einwirkt; ohne Zweifel condensirt sich auf dem Phosphor eine Schicht des fremden Körpers, die nun die Verdampfung erschwert.

Hellwig fand bereits, dass der Phosphor in zusammengepresster Luft nicht mehr leuchte, und J. Davy bestimmte den dazu nöthigen Druck auf 4 Atmosphären. Ich habe in der gewöhnlichen Oerstedtschen Presse den Versuch angestellt, und gefunden, dass bei 15° C. bereits ein Druck von 2 Atmosphären hinreicht, den Phosphor erlöschen zu machen, wenn er sich in trockner atmosphärischer Luft befindet. Bei Anwendung von Wasserstoff und Kohlensäure war dieser Druck fast der gleiche. Lässt man den Phosphor Stunden lang unter diesem Druck, und hebt denselben plötzlich auf, so sieht man

*) Dies ist auch die Ursache des stärkeren Leuchtens und endlich der leichteren Entzündung des Phosphors im Vacuum, namentlich wenn poröse Stoffe zugegen sind, auf denen sich der fein vertheilte Dampf condensirt und sich leicht oxydirt. Vergl. Bache Poggend. Ann. XXIII, 151.

nicht allein das Phosphorstück lebhaft aufleuchten, sondern die ganze Röhre wird von einem leuchtenden Dampfe durchzogen, der sehr bald wieder verschwindet, während der Phosphor fortleuchtet. Auch diese Erscheinung ist die gleiche, wenn man statt der Luft jene beiden andern Gase angewendet hat. Hat man das Phosphorstück so lange in der Röhre im Compressions-Apparat gelassen, bis alles Leuchten aufgehört hat, unter dem gewöhnlichen Luftdruck, so kann man es sogleich wieder vorübergehend erzeugen, wenn man die Luft mehrere Atmosphären comprimirt, und darauf schnell sich wieder ausdehnen lässt. Die ganze Röhre wird dabei leuchtend; noch nach 24 Stunden.

Bringt man an das Ende der Röhre, welches den Wasserstoffapparat angewendet ist, etwas Baumwolle, benetzt mit Aether, Steinöl, Terpentinöl, Schwefelwasserstoff, oder ähnlichen flüchtigen Substanzen, und lässt den Wasserstoffstrom jetzt über den Phosphor streichen, so leuchtet er nicht im Mindesten mehr. Die verlöschende Kraft des Aetherdampfes lässt sich am einfachsten zeigen; indem man ein offenes Glas, in welchem sich einige Phosphorstücke befinden, unter ein Uhrglas hält; in welches man einige Tropfen Aether gegossen hat. Der schwere Aetherdampf sinkt in dem Glase unter, und sogleich ist das Licht verschwunden. Erhitzt man nun den Phosphor in dem mit Aetherdampf beladenen Wasserstoffstrom, so beginnt er noch lange unter seinem Siedepunkte zu leuchten, die ganze Röhre erfüllt sich mit einem hellen Dampfe, der bläulich flammend aus dem Rohre hervorbricht, und bei starker Phosphorverdampfung sich oft von selbst entzündet. Mit Schwefelkohlenstoff wird diese Erscheinung um so schöner, indem langleuchtende Wolken sich fasshoch über die Ausströmungsöffnung erheben, und sich in grosser Entfernung anzünden lassen.

Alle jene hindernden Stoffe, die nicht etwa eine chemische Verbindung mit dem Phosphor eingehen, werden also dadurch neutralisirt, dass man die Tension des Phosphors vermehrt.

Man kann sogar den Phosphor in reinem Aetherdampf leuchten lassen; eine zwei Fuss lange, hinten geschlossene Glasröhre wird sechs Zoll lang am Ende mit Aether voll gegossen, und darauf Baumwolle gestopft, die sich völlig damit durchtränkt. Einige Zoll davon bringt man ein Stück Phosphor, und verschliesst die Röhre durch einen Kork mit einer Ableitungsröhre.

Das hintere Ende wird mit heissem Wasser umgeben, welches den Aether in das lebhafteste Sieden versetzt. Hat der Aetherdampf alle atmosphärische Luft verdrängt, so mässigt man das Kochen, so weit, dass der ausströmende angezündete Aetherdampf eine etwa drei Linien lange Flamme bildet; sodann erhitzt man den Phosphor schnell zum Kochen, und sieht nach der Entfernung der Lampe ein deutliches, doch schnell vorübergehendes Leuchten.

In einer abgeschlossenen Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure hört das Leuchten sehr bald auf. Ein Stück Phosphor, eingeschmolzen in einer mit reinem Wasserstoff gefüllten Röhre erlöscht bereits nach wenigen Minuten, und das Licht konnte weder hervorgerufen werden durch Abkühlung des einen Endes der Röhre bis auf -20° , noch indem der Phosphor selbst darin einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wurde. Auch als das eine Ende der Röhre ausgezogen und in Quecksilber getaucht wurde, so dass beim Erhitzen der Röhre sich die Gase nicht spannen sollten, konnte bei dem Sieden des Phosphors doch kein Leuchten wahrgenommen werden; er verwandelte sich schnell theilweise in die rothe Modification, die unbegreiflicher Weise den Chemikern so lange entgangen ist*). Eben so sieht man bei der gewöhnlichen Destillation des Phosphors in der Retorte kein Leuchten, nur wenn die gebildeten Tropfen in die abgekühlte, daher wenig Phosphordampf enthaltende Röhre fallen, verbreiten sie, auch in einer ganz sauerstofffreien Atmosphäre ein deutliches Licht.

Von diesem Leuchten ganz verschieden ist das, welches in der Luft oder im Sauerstoffe stattfindet. Der Glanz der Phosphorstücke ist ein ganz anderer; das Leuchten in der Luft ist, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur, mit einem wirklichen Verbrennen verbunden; dasselbe tritt auch ein, wenn die

*) Zuweilen leuchten Flaschen, in denen Phosphor unter Wasser aufbewahrt wird, in ihren oberen, luftfreien Räume scheinbar ohne alle Ursache, indem sich ein heller vorübergehender Lichtschein zeigt. Ich habe diess niemals in zugeblasenen Flaschen gesehen, und es ist diess ohne Zweifel einem Eindringen von Luft zwischen Flasche und Stöpsel zuzuschreiben. Das Leuchten in den zugeschmolzenen Flaschen hört weit früher auf, als aller Sauerstoff verzehrt ist; durch Schütteln kann es dann nicht wieder erzeugt werden.

Gesart; welche über den Phosphor fortstreicht, in die Luft tritt. Das Gas, welches die leuchtende Atmosphäre an dem Phosphorstück gebildet hatte, wird dann noch einmal leuchtend; jetzt ist es der Dampf der mit schwacher Flamme sich oxydirt. Hält man in den ausströmenden Gasstrahl ein blaues Lakmuspapier, so wird es geröthet; eben so bildet sich jetzt in der Luft Ozon, welches sich in den Röhren selbst, wenn der Sauerstoff ausgeschlossen war, nicht erzeugte. Die Reaction zwischen Phosphor und Sauerstoff überträgt sich auf den benachbarten Sauerstoff, und versetzt ihn in denselben Zustand, in den er durch die Einwirkung der Electricität geräth. Da, wie Schoenbein ganz mit Recht anführt, die Reaction des Phosphordampfes auf Arsenikflecke dem Ozon zukommt, so kann man sie in einem mit Phosphordampf beladenen Wasserstoffstrom nicht verschwinden lassen; es ist dazu die Intervention von Sauerstoff, oder von Ozon nöthig.

Diese doppelte Reaction, die des Verzehrens und die der Oxydation modificirt die Erscheinung im Sauerstoffstrom und dem sauerstoffhaltenden Gasen. In trockenem Sauerstoff leuchtet der Phosphor nicht lange, er überzieht sich mit einer Kruste von oxydirtem Phosphor, welche die Verdampfung hindert. Thénard hat auf diese Weise die Erscheinung bereits vor langer Zeit erklärt, und ganz mit Recht.

Schoenbein gibt an, dass reiner Sauerstoff kein Ozon zu bilden vermöge. Diess ist nicht ganz richtig, obwohl man bei der gewöhnlichen Art und Weise den Versuch anzustellen; diese Angabe immer bestätigt finden wird.

Anders fällt der Versuch aus, wenn man ihn im Strom anstellt. Nöthig: reiner und trockner Sauerstoff über trocknen Phosphor geleitet, lässt diesen eine längere Zeit leuchten. So lange er leuchtet, färbt der Gasstrom Jodkaliumkleisterpapier deutlich braun; an den Rändern blau. Sehr bald erlöscht das Licht, und verschwindet das Ozon. Wenn man man mit grosser Vorsicht, ohne eine zu hohe Temperatur anzuwenden, ohne ihn sich entzünden zu lassen, den Phosphor im Sauerstoffstrom schmilzt, so erscheint das Licht augenblicklich wieder, und dauert sehr geraume Zeit fort; dabei bemerkt man auf der Oberfläche des Phosphors eine glänzende, netzartig zerrissene Decke, welche sich lebhaft hin und her bewegt, und offenbar die Schicht

ist, die vorher das ganze Stück schützend überdeckte. Im Augenblick ist auch das Jodkaliumkleisterpapier tief blau gefärbt; es hat die kräftigste Ozonbildung stattgefunden. Hat der Phosphor so lange im Sauerstoff gelegen, bis er wieder erloschen ist, so kann er durch erneutes Schmelzen sofort wieder zum Leuchten und zur Bildung von Ozon gebracht werden. Es ist kein Zweifel, dass Phosphor mit einer reinen Oberfläche das Ozon zu bilden im Stande ist.

Selbst bei einer sehr niedrigen Temperatur kann das Leuchten, namentlich in einem sehr starken Strom stattfinden. Ich habe es auf kurze Zeit noch bei -12° C. gesehn. Auch hier wirkt die Gegenwart des Aetherdampfes und ähnlicher Stoffe hemmend; ein sehr starker Sauerstoffstrom überwindet dieses Hinderniss; der Phosphor wird dann in diesem leuchtend. Hier, bei dem Sauerstoff ist das Hinderniss; die Bildung der oxydirten Schicht, aufgehoben durch die stärkere Reaktion, die eintreten kann, wenn der Gasstrom das gebildete Oxydationsprodukt fortführt; daher bei $+20^{\circ}$ der Phosphor im Sauerstoffstrom fast jedesmal zu brennen anfängt; bei der atmosphärischen Luft ist das Hinderniss vorherrschend, daher der Phosphor auch in einem Strom derselben bald erlischt, wenn die Temperatur unter -3° C. sinkt.

Leuchtet der Phosphor bei niedriger Temperatur in der Luft, so ist dies nicht eine Folge der Oxydation; der Sauerstoff wird hierbei nicht aufgenommen; Phosphordampf mengt sich mit der Luft und leuchtet bei seiner Ausdehnung im Vacuum, oder durch Zutritt von anderen Gasen, Wasserstoff oder Stickstoff.

Die Stoffe, welche dem Phosphor verwandt oder ähnlich sind, zeigen keine Erscheinungen; welche seinem Leuchten ganz identisch wären. Zwar zeigen sie eine hohe, schwache Flamme; welche nicht heiss ist, und scheinbar keine Oxydationsprodukte bildet; dennoch ist diese Flamme wohl eine schwach oxydirte; sie kommt nur zu Stande in der Luft, oder im Sauerstoff. Schwefel, Arsenik, Selen, Antimon zeigen sie; sie bilden dabei sämmtlich Ozon; ein Zeichen der chemischen Reaktion; bei keiner dieser Substanzen habe ich ein Leuchten in Kohlensäure und Wasserstoff wahrgenommen; möglich, dass die Temperatur bei diesen hätte so hoch sein müssen, dass das Rothglühn der

Glasröhre das schwache Licht jener schwerer zu verflüchtigenden Substanzen verdeckt.

Aeusserlich hat mit dem Leuchten des Phosphors das der Fische und ähnlicher Körper eine grosse Aehnlichkeit. Matteucci hat nachgewiesen, dass bei den Fischen kein Phosphor die Ursache sei, was sich wohl *a priori* vermuthen liess *). Für *Lampyrus noctiluca*, bei welcher man einen Phosphorgehalt angenommen, habe ich das gleiche nachgewiesen. Beim Fisch sind es unzweifelhaft kleine Organismen, welche sich im Sauerstoffgas allein entwickeln können.

Sehr auffallend erscheint das Leuchten des Knorpel der Knorpelfische; sie scheinen durch und durch zu leuchten; dies ist indessen nur bedingt durch ihre Durchsichtigkeit und ihr oberflächliches Leuchten; es ist ganz ähnlich bei dem Phosphor, wenn dieser eine recht glasige Beschaffenheit besitzt. Jene Knorpel leuchten auch nur oberflächlich.

II.

Ueber die trapezoëdrischen Krystalle des Salmiaks.

Von

C. F. Naumann.

Marx hat schon im Jahre 1828 auf die merkwürdige Ausbildungsweise der gewöhnlichen Salmiakkrystalle aufmerksam gemacht. Er erkannte, dass die am häufigsten vorkommende Form dieses Salzes das Ikositetraëder 202 ist, dass jedoch dieses Ikositetraëder in der Regel als eine ditetragonale Pyramide ausgebildet erscheint, indem es nach einer seiner Hauptaxen bis zum Verschwinden der vier oberen und vier unteren Flächen

*) Dies. Journ. XLVI, 63.

verlängert ist; er beschrieb das Gruppierungsgesetz dieser Krystalle, machte noch ausserdem auf Krystalle von rhomboëdrischem Habitus aufmerksam, und erklärte endlich, dass er andere regelmässige Formen, als solche, welche auf das Ikositetraëder 202 zu beziehen sind, nicht beobachtet habe; wenn gleich das von Anderen angegebene Vorkommen des Oktaëders, Dodekaëders und Würfels nichts Unwahrscheinliches habe.

In neuerer Zeit sind durch den Herrn Chemiker Nöllner in Hamburg ganz eigenthümlich gebildete Salmiakkrystalle dargestellt worden, deren Formen einen von dem geometrischen Grundcharakter des Tesseralsystems so abweichenden Habitus besitzen, dass man sie auf den ersten Anblick unbedingt für tetragonale Gestalten erklären möchte. Sie erscheinen nämlich als *tetragonale Trapezoëder* und sind auch von Herrn Nöllner sehr richtig mit solchen verglichen worden. Obwohl nun eine genauere Untersuchung lehrt, dass sie, eben so wie die von Marx beschriebenen ditetragonalen Pyramiden, wohl nur als eigenthümliche, durch unvollzählige Flächen-Ausbildung entstandene Verzerrungsformen gewisser Ikositetraëder betrachtet werden können, so stellen sie doch in dieser ihrer Ausbildungsweise wirkliche tetragonale Trapezoëder dar, und bilden daher eine neue und recht interessante Erscheinung, deren Zurückführung auf tesserale Formen ich im Folgenden versuchen will.

Zwar stand mir eine bedeutende Anzahl von Krystallen zu Gebote; desungeachtet fand sich keiner, dessen Flächen hinreichend glatt und glänzend gewesen wären, um eine zuverlässige Messung mit dem Reflexionsgoniometer zu gestatten. Es blieb mir daher nichts Anderes übrig, als die Messungen mit dem gewöhnlichen Contactgoniometer auszuführen, wozu auch die grösseren Krystalle, bei der ziemlich ebenflächigen Ausdehnung ihrer Flächen, recht leidlich geeignet waren.

Es sind nun besonders zweierlei Verschiedenheiten des Habitus, unter welchen sich diese trapezoëdrischen Krystalle darstellen.

Die einen erscheinen fast nur als Trapezoëder, entweder ohne alle, oder doch nur mit so untergeordneten Flächen von andern Formen, dass die trapezoëdrische Form selbst nur sehr wenig verändert wird. Diese Krystalle kommen theils *isolirt*, mit beiderseits frei ausgebildeten Enden, theils reihenförmig zu

dicken Stängeln verbunden vor, in welchem Falle nur das eine, *obere* Ende eines solchen Stängels die deutlich ausgebildete Hälfte eines Trapezoëders erkennen lässt. Diese letztere Art des Vorkommens scheint die grössten Krystalle zu liefern, indem die so erscheinenden oberen Hälften der Trapezoëder bisweilen zollgross und darüber sind. Die isolirten Krystalle sind meist kleiner, aber nicht selten fast so regelmässig ausgebildet, wie ein Modell.

Ein anderer Habitus wird dadurch veranlasst, dass zugleich mit den Flächen des Trapezoëders auch die Flächen anderer, und zwar besonders *zweier* anderer Formen zu bedeutender Ausbildung gelangt sind; diese Krystalle lassen sich im Allgemeinen als Trapezoëder mit abgestumpften Polkanten und mit vierflächig zugespitzten Polecken beschreiben.

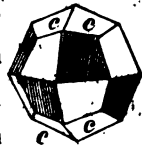
Vielleicht wird es am zweckmässigsten sein, eine jede dieser verschiedenen Formen besonders in Betrachtung zu ziehen.

1. Halb ausgebildete Trapezoëder an den Enden stänglicher Aggregate.

Die Grösse derselben erlaubte eine ziemlich sichere Messung ihrer Winkel, um daraus auf ihre eigentlichen Beziehungen zu gewissen tesserale Formen schliessen zu können. Da nun alle Verhältnisse dafür sprechen, dass sie, eben so wie die übrigen Formen, als unvollständig ausgebildete *Ikositetaëder* betrachtet werden müssen, so wird es nothwendig, zuvörderst die allgemeinen Beziehungen solcher Trapezoëder zu ihren vollständigen Stammformen in Erwägung zu ziehen.

Bekanntlich lässt sich ein jedes Ikositetaëder ~~wom~~ als eine *tetragonale* Krystallform betrachten, welche, wenn das Oktaëder als Grundpyramide angenommen wird,

die Combination $mPm \cdot \frac{1}{m}P$ darstellt; die 4 oberen und die 4 unteren, in beistehender Figur mit *c* bezeichneten Flächen entsprechen der tetragonalen



Pyramide $\frac{1}{m}P$, die übrigen 16 Flächen gehören der ditetragonalen Pyramide mPm . Denkt man sich nun, dass von dieser achtseitigen Pyramide die abwechselnden, im Bilde schraffirten Flächen verschwinden, und nur die übrigen 8 Flächen ausgebildet

sind, so erscheint die Pyramide als ein tetragonales Trapezoëder. Dergleichen Trapezoëder sind also gewissermassen *tritoëdrische*, d. h. nur mit dem dritten Theile ihrer Flächen ausgebildete Ikositetraëder.

Die nebenstehende Figur stellt ein solches, aus dem Ikositetraëder 303 abgeleitetes Trapezoëder dar, für welches wir das Zeichen 3P3 gebrauchen wollen. Bezeichnen wir in diesen Gestalten

die Polkante $r:r$ mit X

die längere Mittelkante $r:r'$ mit Z

die kürzere Mittelkante $r:r''$ mit Z' ,

den Winkel zweier am Pole gegenüberliegenden Flächen mit Y ,

und den ebenen Winkel am Poleck mit ζ ,

so bestimmt sich allgemein für ein Trapezoëder mPm :

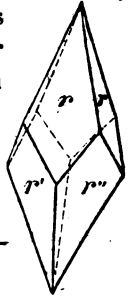
$$\cos X = -\frac{1}{m^2 + 2}$$

$$\cos Z = -\frac{m^2 - 2}{m^2 + 2}$$

$$\cos Z' = -\frac{2m - 1}{m^2 + 2}$$

$$\cos Y = \frac{m^2}{m^2 + 2}$$

$$\text{tang } \zeta = \frac{2\sqrt{(m^2 + 2)}}{m^2 + 1} \text{ oder } \cos \zeta = \cot^2 \frac{1}{2} X.$$



Von diesen Winkeln bietet sich nun in den halbausgebildeten Trapezoëdern besonders der Winkel Y (welcher kein anderer, als das Supplement der Kante B des Ikositetraëders ist) als eines der wichtigsten Beobachtungs-Elemente dar.

Da die gewöhnlichen Krystalle des Salmiak, auch wenn sie als achtseitige Pyramiden ausgebildet sind, dem Ikositetraëder 202 angehören, so lag die Vermuthung sehr nahe, dass auch diese halb ausgebildeten Trapezoëder auf *dieselbe* Form zu beziehen seien; in welchem Falle der Winkel Y $48^\circ 11'$ messen würde. Die an mehreren Krystallen angestellten Messungen lieferten jedoch ein von solcher Voraussetzung sehr abweichendes Resultat, indem der erwähnte Winkel immer sehr nahe 36° gefunden wurde. Eben so wurde der ebene Winkel ζ ,

welcher in jener Voraussetzung $44^{\circ} 26'$ betragen müsste, nur etwa 34° gross gefunden. Diese Messungen verweisen uns also auf das Ikositetraeder 303, als diejenige Form, auf welche die in Rede stehenden halb ausgebildeten Trapezoëder bezogen werden müssen; denn für das aus dieser Form abgeleitete Trapezoëder wird

$$Y = 35^{\circ} 8' \text{ und } \zeta = 33^{\circ} 33'.$$

Es ist demnach das oben abgebildete Trapezoëder 3P5, welches in den Krystallen der ersten Art das frei ausgebildete Ende bildet*).

II. Vollständig ausgebildete Trapezoëder.

Sie gehören zu den auffallendsten Erscheinungen der Krystallreihe des Salmiaks. Man sollte nämlich glauben, dass sie eben nichts Anderes, als das vollständige Trapezoëder 3P3 darstellen; diess ist jedoch keinesweges immer der Fall. Schon eine genaue Betrachtung der Krystalle lässt es erkennen, dass die obere und die untere Hälfte dieser Trapezoëder sehr häufig ungleichmässige Dimensionen besitzen, indem die eine Hälfte etwas spitzer erscheint, als die andere. Diess wird auch durch die Messungen vollkommen bestätigt, welche den Winkel Y nur an wenigen Krystallen beiderseits mit gleichen Werthen, an den meisten Krystallen aber mit verschiedenen Werthen erkennen liessen. Wenn auch die unvollkommene, oft etwas gekrümmte, ja selbst gebrochene Beschaffenheit der Flächen zu keinen scharfen Bestimmungen der Winkel gelangen liess, so sind doch die beobachteten Differenzen auffallend genug, um nicht blos auf Rechnung dieser Unvollkommenheiten gesetzt werden zu können.

So fand ich z. B. bei drei kleineren, ziemlich glättlichen Krystallen den Winkel Y am einen Ende 35° am andern Ende 41° , weshalb solche offenbar keine einfachen, sondern zusam-

*) Wenn man die Messungsschenkel des Goniometers so lang macht, dass sie die Flächen in ihrer ganzen Ausdehnung berühren, so erhält man oft $Y = 37^{\circ}$, woraus ich anfangs schloss, dass es das Trapezoëder $\frac{11P11}{4}$ sei; es ist diess jedoch in einer Unregelmässigkeit der Flächen begründet, in Folge welcher sie unten etwas flacher ansteigen, als oben.

mengensetzte Trapezoëder sind, wie diess schon der Augenschein lehrt. Es vereinigt sich daher in diesen seltsamen Gestalten mit der tritoëdrischen Ausbildung der Icositetraëder zu gleich eine Art von Hemimorphismus, indem *ein und derselbe trapezoëdrische Krystall* an beiden Enden durch die Hälften *zweier verschiedener Trapezoëder* gebildet wird. Der Winkel von 35° verweist uns auf das Trapezoëder $3P3$, der Winkel von 41° auf das Trapezoëder $\frac{5}{2}P\frac{5}{2}$, und die Verbindung ihrer beiden Hälften erscheint wie die bestehende Figur. Die beiden Mittelkanten dieser Trapezoëder wurden zu 125° und 118° bestimmt. Nun sind allgemein für ein solches zusammengesetztes, aus den Flächen zweier *verschiedener* Icositetraëder mOm und $m'O'm'$ bestehendes Trapezoëder, die beiden Mittelkanten C und C' als Combinationskanten der beiderseitigen Flächen,



$$\cos C = \frac{mm' - 2}{\sqrt{(m^2 + 2)} \sqrt{(m'^2 + 2)}}$$

$$\cos C' = \frac{m' + m - 1}{\sqrt{(m^2 + 2)} \sqrt{(m'^2 + 2)}}$$

Berechnen wir hiernach dieselben Kanten indem wir $m=3$ und $m' = \frac{5}{2}$ setzen, so erhalten wir die Werthe $125^\circ 16'$ und $118^\circ 11'$.

Bei einigen andern Trapezoëdern fand ich den Winkel γ am einen Ende gleichfalls 35° , am andern Ende dagegen 38° ; diese Werthe verweisen uns daher wiederum auf eine zusammengehörte Form, deren Flächen den beiden Icositetraëdern $3O3$ und $\frac{5}{2}O\frac{5}{2}$ angehören.

Ogleich nun aber diese zusammengesetzten Trapezoëder die häufigeren zu sein scheinen, so kommen doch auch *einfache Trapezoëder* vor; so besitze ich einige kleine Krystalle, welche das Trapezoëder $3P3$, und ein Paar andere, welche das Trapezoëder $\frac{5}{2}P\frac{5}{2}$ vollständig darstellen.

III. Trapezoëder mit abgestumpften Polkanten und zugespitzten Polecken.

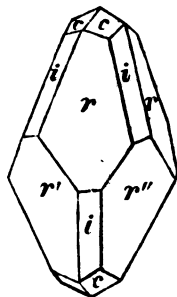
Schon an den vorher betrachteten Krystallen sieht man recht häufig einzelne, ganz schmale Abstumpfungsfächen der Polkanten,

und nicht selten auch sehr kleine Zuspitzungsflächen der Polecke. Jene Abstumpfungsf lächen der Polkanten sind aber bald regelmässige und *eigentliche* Abstumpfungsf lächen, welche in die Zone der beiden Trapezoëderflächen fallen, zwischen denen sie auftreten; bald haben sie eine etwas steilere Lage als diese Polkanten. Sie scheinen nämlich immer einer und derselben Form anzugehören, und müssen daher an den verschiedenen Trapezoëdern in etwas verschiedener Weise erscheinen. Am Trapezoëder 3P3 stellen sie sich als wahre (bisweilen rinnenartig vertiefte) Abstumpfungsf lächen der Polkanten dar; am Trapezoëder $\frac{1}{2}P\frac{1}{2}$ bilden sie eigentlich nur sehr steile, auf die Polkanten aufgesetzte Abstumpfungsf lächen der Mittelecke; welche verschiedene Erscheinungsweise in beistehender Figur angedeutet ist, die auch in Bezug auf das sporadische Auftreten dieser Flächen dem gewöhnlichen Vorkommen entspricht.



Was die Zuspitzungsflächen der Polecke betrifft, so sind solche unsymmetrisch aufgesetzt, und eigentlich in der Zahl vier vorhanden; gewöhnlich aber besitzen sie eine sehr ungleichmässige Ausdehnung, daher auch oft nur drei oder zwei derselben sichtbar werden.

Diese Flächen sind es nun, welche, zugleich mit dem Trapezoëder 3P3, den dritten Typus der von Herrn Nöllner dargestellten Salmiakkrystalle bilden, wie solcher in der anliegenden Figur erscheint. Die Zuspitzungsflächen c scheinen in allen Fällen dem gewöhnlichen Ikositetraëder 202 anzugehören. Die Abstumpfungsf lächen i sind einerseits durch ihre Lage an dem Trapezoëder 3P3, andererseits durch den Neigungswinkel zu bestimmen, welchen je zwei an demselben Pole einander gegenüberliegende Flächen bilden.



Für eine, in die Polkantenzone irgend eines Trapezoëders mPm fallende Fläche gilt nämlich allgemein die Zonengleichung:

$$\frac{m^2 + 1}{a} = \frac{m - 1}{b} + \frac{m + 1}{c}$$

folglich für die Fläche i am Trapezoëder 3P3 die Gleichung:

$$\frac{10}{a} = \frac{2}{b} + \frac{4}{c}.$$

Nun ergibt sich aus der besonderen Lage dieser Fläche, dass für sie $c = 1$, und aus dem Neigungswinkel 48° zu ihrer gegenüberliegenden Fläche, dass $b = a$ ist; folglich gehören die Abstumpfungsfächen i dem Ikositetraëder 202 an, und würden solche für sich allein gleichfalls ein Trapezoëder, jedoch ein *linkes* Trapezoëder bilden; wenn der Inbegriff der Flächen r als ein *rechtes* Trapezoëder betrachtet wird.

Die *untere* Hälfte dieser Krystalle zeigt als vorherrschende Form entweder gleichfalls das Trapezoëder 3P3, oder auch das Trapezoëder $\frac{5}{2}P\frac{5}{2}$; im ersteren Falle erscheinen die Flächen i als regelmässige Abstumpfungsfächen der Polkanten, im andern Falle als auf die Polkanten sehr schräg aufgesetzte Abstumpfungsfächen der Mittelöcke. Die *obere* Hälfte der Krystalle erscheint jedoch immer so, wie es die Figur darstellt.

Diess ist die einstweilige Interpretation der merkwürdigen, durch Herrn Nöllner bekannt gewordenen Salmiakkrystalle, so weit ich eine solche nach den von mir angestellten Messungen mit dem Kontaktgoniometer zu geben vermag, welche allerdings in Betreff der Abstumpfungs- und Zuspitzungsfächen noch Manches zu wünschen übrig lassen. Ob diese Interpretation eine bedeutende Aenderung erfahren wird, wenn es später gelingen sollte, an vollkommen glatten und spiegelnden Krystallen Messungen mit dem Reflexionsgoniometer auszuführen, diess mag der zukünftigen Forschung überlassen bleiben. Jedenfalls aber muss ich bekennen, dass mir manche Verhältnisse an diesen Krystallen noch nicht vollkommen klar geworden sind, und dass vielleicht gewisse Erscheinungen derselben weit einfacher durch die Annahme einer tetragonalen Krystallreihe zu erklären sein würden, zu welcher man sich freilich aus anderen Gründen nicht verstehen kann.

N a c h s c h r i f t.

Ueber die Art der Darstellung der schönen in Vorstehenden beschriebenen Salmiakkrystalle hat Herr Nöllner mir Folgendes mitgetheilt:

„Die bei der Darstellung des Leuchtgases erhaltene Flüssigkeit, das sogenannte Gaswasser, welches vorzugsweise kohlen-saures Ammoniak und Schwefelammonium nebst Spuren von Cyanammonium enthält, wurde zuerst zur Zerlegung des darin enthaltenen kohlen-sauren Ammoniaks mit salzsaurem Kalk gefällt und das Schwefelammonium mit Salzsäure direkt gesättigt, die erhaltene Salmiakflüssigkeit in Eisen eingedampft und die erhaltenen rohen Salmiakkrystalle dann einer so hohen Temperatur ausgesetzt, dass alle organische Beimischungen Brenz-öle etc. zerstört werden mussten, der Salmiak selbst aber sich noch nicht verflüchtigen konnte:

Der so erhaltene Salmiak ward dann nochmals in Wasser gelöst und um etwa beigemischte Metalle und Erden zu fällen, mit einer Flüssigkeit versetzt, welche auf folgende Weise erhalten wurde. Die nach dem Fällen des Gaswassers mit salzsaurem Kalk erhaltene Flüssigkeit ward mit Salzsäure versetzt und das sich daraus entwickelnde Gas in Salmiakgeist geleitet, welcher aus einer Salmiakmutterlauge mittelst Kalk erhalten wurde. Dadurch erhielt man nun eine Flüssigkeit, welche vorzugsweise Schwefelammonium mit immer noch etwas kohlen-saurem und freiem Ammoniak und Spuren von Cyanammonium enthielt.

Die kochend filtrirte Salmiaklösung wurde dann mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Lösung stark sauer reagirte und die Lösung vorsichtig mit Wasser geschichtet, damit keine Krystallhaut sich bilde und dagegen die Bildung mehr einzelner grosser Krystalle veranlasse.

Die erhaltenen Krystalle (in den meisten Fällen) sind frei von jeder Beimischung, denn die Metalle und Erden wurden durch obiges Reinigungsmittel entfernt und wenn während des Filtrirens es bisweilen vorkam, dass das auf dem Filter befindliche Schwefeleisen sich oxydirte und das Filtrat gegen Ende der Filtration wieder etwas eisenhaltig machte, so blieb diese Spur durch die Salzsäure vollkommen in der Auflösung und die Spur Cyanammonium des Niederschlagungsmittels ward ebenfalls zersetzt. Und wenn sich hie und da eine Spur von Eisen oder Kalk durch Unvorsichtigkeit eingeschlichen hatte, so war diese niemals bedingend für die Krystallform wohl aber der Zusatz von freier Salzsäure. — Der Anblick den ein grösseres

Gefäss von mehren Zentnern Krystallen darbietet, lässt sich nicht beschreiben, denn er ist unvergleichlich schön; einmal sind die Krystalle blendend weiss (resp. farblos) von eigenthümlichem Fettglanz und dann ist das Bestreben Krystallform anzunehmen bei diesem Salmiak so gross, dass nicht nur einzelne Krystalle sich ausbilden, sondern auch ganze Krystallgruppen, wenn man ihre Flächen verfolgt, denselben Krystall grösserer Form darstellen. Die meisten Krystalle erscheinen in ähnlichen Spiessen, wie die Ihnen zur chemischen Untersuchung beigelegten Säulen; auf diesen wachsen dann wieder kleinere Krystalle, die durch ihre eigene Last am einen Ende, wo sie nur wenig anhängen, bisweilen abbrechen und dadurch zu den lose daliegenden nach allen Seiten hin ausgebildeten vollkommenen Krystallen Veranlassung geben, wie sie wohl schwerlich auf eine andere Weise erhalten werden möchten, da jeder Versuch im Kleinen durch Umdrehen dieselben zu erhalten daran scheitert, dass der Salmiak zu sehr geneigt ist die sogenannten Salmiakblumen zu bilden.“

Ich habe da nur noch beizufügen, dass ich mehrere Proben der von Herr Nöllner erhaltenen trapezoëdrischen Salmiakkrystalle untersucht und dieselben fast ganz frei von Verunreinigungen gefunden habe. Sie enthielten höchstens Spuren von freier Salzsäure und schwefelsaurem Kalk.

Erdmann.

III.

Ueber die Wirkungsweise der grauen Quecksilbersalbe und der Queck- silberdämpfe.'

Von

Felix von Baerensprung.

I.

Trotz der alltäglichen Anwendung der Quecksilbereinreibungen ist die Frage, wie deren Wirkungen zu Stande kommen nur selten aufgeworfen.

Das in der grauen Salbe enthaltene regulinische Quecksilber muss, um mit dem Blute und den inneren Theilen in Berührung zu kommen, die Epidermis und das Corium durchdringen. Thierische Membranen sind für Flüssigkeiten permeabel, das Quecksilber ist eine Flüssigkeit; es durfte also a priori an der Möglichkeit dieses Durchdringens nicht gezweifelt werden.

Nun hatten zwar Béclard und Krause bewiesen, dass flüssiges Quecksilber selbst bei einer Druckhöhe von 26 Zoll nicht im Stande sei, durch die Epidermis zu dringen, aber es könnte der höchst fein vertheilte Zustand, welchen es in der Salbe annimmt, möglicherweise ein für die Diosmose günstigeres Verhältniss darbieten. Es wurden deshalb von mir Versuche zunächst mit toden thierischen Häuten gemacht. Eine Schweinsblase wurde über ein Gefäss gespannt und graue Salbe $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 selbst mehrere Stunden lang darauf eingerieben; niemals verschwand die Salbe ganz, sondern es blieb zuletzt eine zähe, graue Schicht auf der Oberfläche zurück. Nach beendeter Einreibung wurde die Rückseite der Blase mittelst des Mikroskops und mittelst eines blanken Goldstückes untersucht. Quecksilberkügelchen sind unter dem Mikroskope leicht zu erkennen: kugelfunde Körperchen, die bei durchfallendem Lichte vollkommen schwarz und undurchsichtig erscheinen, bei auffallendem Lichte sich durch einen besonders hellen, weissen und glänzenden Lichtpunkt verrathen. Das Gold ist ein nicht weniger feines Reagens durch die Fähigkeit Amalgam zu bilden und ein dem blossen Auge kaum wahrnehmbares Quecksilbermolekü

bringt auf einem Goldstück schon einen deutlichen weissen Fleck hervor.

Beide Methoden ergaben aber in den zahlreich angestellten Versuchen immer ein negatives Resultat; auch zwischen den schichtweise abgetragenen Lamellen der Blase zeigte sich niemals eine Spur des Metalles und es änderte in dem Erfolge nichts, ob die Einreibung in die poröse oder die Schleimhautfläche vorgenommen, ob eine trockne, oder feuchte oder mit Fett imprägnirte Blase angewendet wurde. Es wurde derselbe Versuch mit den zarteren Blasen vom Kalb und vom Hammel, endlich mit dem Peritonealüberzuge einer Kalbsleber wiederholt, einer so dünnen Membran, dass man die feinste Schrift hindurch lesen kann, aber auch hier zeigte das darin eingewickelte Goldstück keinen Fleck und das Mikroskop keine Kügelchen.

Die Haut des Menschen und der Thiere hat aber eine von den serösen und Schleimhäuten abweichende Struktur und es konnte die Möglichkeit gedacht werden, dass die Quecksilbertheilchen in die Mündungen der Haarbälge, Talg- und Schweißdrüsen gerieben und von hier aus in die Capillargefässe aufgenommen würden. Es ist aber schon die Vorstellung irrig, dass die genannten Theile offene Kanäle darstellen; sie sind vielmehr durch Zellen vollkommen ausgefüllt, welche sich den Zellen der Epidermis ganz ähnlich verhalten; sodann haben aber direkte Versuche jene Annahme als unstatthaft erwiesen. Wurde eine Einreibung an ein Stück Menschen-, Katzen- oder Kaninchenhaut gemacht, so liess sich gleichwohl an der innern Fläche niemals Quecksilber nachweisen und die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Salbe nur in die äusseren Mündungen der Follikel, niemals tiefer in dieselben eingedrungen war.

Nach diesen Thatsachen konnte es keinem Zweifel mehr unterworfen sein, dass das metallische Quecksilber nicht im Stande ist, todte thierische Membranen endosmotisch zu durchdringen. Die Gesetze der Endosmose gelten in gleicher Weise für den toden wie für den lebenden Körper; doch schien es der Mühe werth, noch für den letzteren einen selbstständigen Beweis zu führen. In die sorgfältig rasirte Haut eines Kaninchens wurde täglich eine halbe Drachme grauer Quecksilbersalbe eingerieben, bis das Thier am zehnten Tage unter den Erschei-

nungen des Merkurialismus starb. Die mit Vorsicht abpräparirte Haut wurde an ihrer innern Fläche, es wurden das Blut und alle wichtigern Organe der genauesten Untersuchung unterworfen, aber auch hier war der Erfolg kein anderer. Derselbe Versuch wurde an mehreren Kaninchen, an Hunden, an einer Katze vorgenommen, alle starben nach einiger Zeit an Merkurialismus, aber bei keinem Hess sich im Körper die geringste Spur metallischen Quecksilbers auffinden.

Die ingeniosen Versuche von Autenrieth und Zeller, welche Thieren zuerst Goldstücke unter die Haut eingekriegt, dann Quecksilbersalbe darüber eingerieben und bei der Sektion dieselben unverändert gefunden hatten, haben schon vor längerer Zeit dasselbe Resultat gehabt; aber Oesterlen widersprach dem, indem er die Salbe in trockne Membranen und die Haut lebender Thiere einrieb und immer zahlreiche Quecksilberkügelchen nicht bloss in und unter der Haut, sondern in fast allen Organen, Geweben und Sekreten gefunden haben will. Hierbei ist zu bemerken, dass, wenn man nicht die minutiöseste Sorgfalt in der Reinigung der Hände, der Messer, die Objektgläschen etc. beobachtet, man überall, wo man auch suchen mag, Quecksilberkügelchen finden wird. Bedenkt man noch dazu, wie Oesterlen auch die pulverisirte Kohle aus dem Darm durch Resorption in die Lymphgefäße übergehen sah, so wird man berechtigt sein, die Genauigkeit dieser Versuche in Zweifel zu ziehen, und den negativen Resultaten meiner Versuche den Vorzug zu geben.

Wenn es demnach bewiesen ist, dass das in der grauen Salbe enthaltene regulinische Quecksilber als solches nicht in den Körper übergeht, so bleibt ferner nachzuweisen übrig, in welcher andern Form dieser Uebergang geschieht.

Wenn man eine Portion grauer Quecksilbersalbe in einem Reagensglase schmilzt, so scheidet sich das Metall von dem Fette, so dass ersteres eine weisse Schicht am Boden des Glases, letzteres eine gelbe darüber stehende Schicht bildet. Zwischen beiden bemerkt man aber einen feinen schwarzen Saum, welcher dünner ausfällt, wenn man eine frisch bereitete, breiter wenn man eine ältere Salbe anwendet. Dasselbe zeigt sich, wenn man statt durch Schmelzung durch Auflösung in Aether das Metall von dem Fette trennt. Es befindet sich also ausser

regulinischem Quecksilber und ausser Fett noch ein schwarzer Körper in der Salbe, welcher mit dem Altwerden derselben an Menge zunimmt; es ist auch eine bekannte Erfahrung, dass ältere Salbe allmählig dunkler wird. Es lag nahe, diesen schwarzen Körper für Quecksilberoxydul zu halten, dessen Bildung durch die bei dem Ranzigwerden des Fettes stattfindende Sauerstoffaufnahme begünstigt wird. Dass es sich so verhalte, liess sich durch folgenden Versuch beweisen. Eine Portion frisch bereitete Salbe wurde in Aether gelöst, die Lösung abgegossen; der metallische Rückstand mit Aether ausgewaschen, dann aber mit Wasser übergossen, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren. Die kalt und sehr verdünnt angewendete Säure konnte das regulinische Metall nicht angreifen, musste aber einen etwa vorhandenen Gehalt an Oxydul auflösen. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit wurden einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, worauf sich sogleich eine bräunliche Trübung zeigte, die nach einigen Stunden in Form von Flocken zu Boden gefallen war. Wurde statt der frisch bereiteten eine ältere Salbe in gleicher Weise geprüft, so trat dieselbe Reaction viel stärker hervor und es entstand ein deutlicher Niederschlag von Schwefelquecksilber.

In einem andern Versuche wurde statt der Schwefelsäure Essigsäure angewendet: das Resultat blieb dasselbe.

Es ist also bewiesen, dass die graue Salbe ausser regulinischem Quecksilber und Fett noch schwarzes Quecksilberoxydul enthält).*

Donavan und Christison hatten diess schon vor längerer Zeit behauptet; der jüngere Mitscherlich aber wieder zweifelhaft gemacht. Die Erstgenannten glaubten sogar, dass der fünfte Theil des Quecksilbers oxydulirt sei, ein Verhältniss,

*) Dass sich bei dem fein vertheilten Quecksilber nach und nach etwas Oxydul bildet, stimmt mit Poggendorff's Erfahrungen überein, nach denen die Oberfläche einer ganz reinen Quecksilbermasse in kurzer Zeit ihre Beweglichkeit für schwache elektrische Winkelbewegungen verliert.

Wird das Quecksilber mit Säure in Berührung gebracht, so erhält es seine Beweglichkeit wieder, die es nur in sauerstoffhaltigen Gasen, nicht in Kohlensäure und Wasserstoff einbüsst. Vergl. Poggend. Annalen LXXVII, 9 ff.

das nach meinen Versuchen viel zu gross erscheint; es ist aber wohl möglich, dass ausser dem Alter auch die feinere Verreibung den Oxydulgehalt ansehnlich vermehren könne. Guibourt war dagegen zu dem Resultate gekommen, dass nur $\frac{1}{1000}$ des Quecksilbers oxydirt, aber nicht frei in der Salbe enthalten, sondern an eine Fettsäure gebunden sei. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich die aetherische Lösung, welche das Fett der Salbe enthielt, mittelst eines einfachen Plattenpaares geprüft. Ein Streifen Kupferblech und ein Streifen Zinkblech sind mit dem einen Ende so zusammengelöthet, dass sie die Form einer Stimmgabel darstellen. Wird dieser einfache Apparat in eine Flüssigkeit getaucht, welche Quecksilber in organischer Verbindung enthält, so schlägt sich in Folge der galvanischen Zersetzung das Metall an dem Kupferpole in Gestalt eines grauen Häutchens nieder, das auf dem Kupfer gerieben dasselbe weiss färbt. Man hat dies Verfahren schon mehrfach empfohlen und es ist so empfindlich, dass es in einer Unze Eiweislösung noch $\frac{1}{10}$ Gran Sublimat anzeigt. Aus dem Fette der grauen Salbe liess sich aber hierdurch kein Quecksilber abscheiden.

Das Oxydul in der grauen Salbe haben wir daher ohne Zweifel für den wirksamen Bestandtheil derselben zu halten. Ohne ein Lösungsmittel kann aber auch das Oxydul nicht in den Körper aufgenommen werden, und dieses Lösungsmittel ist aller Wahrscheinlichkeit nach die freie Säure des Hautsekretes.

Der Schweiss sowohl, als das fettige Sekret der Talgdrüsen zeigen eine saure Reaktion und nach Anselmino ist in dem Schweiss eine beträchtliche Menge freier Essigsäure enthalten. Die Essigsäure löst das Oxydul auf und diese Flüssigkeit transudirt leicht durch thierische Häute und durch die Zellen der Epidermis.

Ist diese Darstellung richtig, so ist *der grösste Theil der in der grauen Salbe enthaltenen Quecksilbers vollkommen wirkungslos* und es müsste sich aus reinem Oxydul eine ungleich wirksamere Salbe bereiten lassen. So verhält es sich in der That. Eine Salbe, welche auf 3jj Fett 3j schwarzes Quecksilberoxydul enthielt, also eben so viel, als die graue Salbe regulinisches Quecksilber enthält, wirkte auf Thiere,

denen sie eingerieben wurde, wie ein heftiges Gift und $\frac{1}{2}$ derselben führte den Tod einer Katze nach vier Tagen, den eines Kaninchens nach vier und zwanzig Stunden herbei. Eine Salbe, welche auf 5j Fett nur gr. j Oxydul enthielt, würde ich nach einigen an Kranken damit vorgenommenen Versuchen etwa der grauen Salbe in der Art und Stärke der Wirkung an die Seite setzen.

Das Resultat, welches wir von der grauen Salbe gewonnen haben, lässt sich ohne Bedenken auch auf eine Reihe anderer Präparate ausdehnen, welche durch Zusammenreiben metallischen Quecksilbers mit verschiedenen Substanzen bereitet werden, aber für den inneren Gebrauch bestimmt sind. Hierher gehören der *aethiops per se Boerhaavii*, das *hydrargyrum cum creta ph. lond.*; *hydr. c. magnesta ph. Dubl.*, der *aethiops graphiticus ph. Sax.*, *mercurius gummosus Plenckii*, *aethiops saccharatus*, *aethiops tartarisatus Sellii*, *pilulae coeruleae ph. angl.* Da das regulinische Quecksilber die Darmschleimhaut eben so wenig, wie die äussere Haut zu durchdringen vermag, so kann die Wirkung dieser Präparate nur von einem Gehalt an Oxydul abhängen, welches durch die Verreibung gebildet und von der freien Säure des Magen- und Darmsaftes aufgelöst wird. Diese Vermuthung bestätigte sich an einem Präparate, welches durch vielstündige Verreibung von 1 Th. Quecksilber und 2 Th. Zucker bereitet worden war. Der mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Auszug wurde beim Zusatz von Schwefelwasserstoff braun getrübt. Die meisten dieser Präparate sind ihrer eben so unsichern als schwachen Wirkung wegen obsolet geworden. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass auch die sehr ungleichen Erfolge der Quecksilbersalbe nicht bloss in der verschiedenen Receptivität der Individuen, sondern auch in der wechselnden Menge des Oxyduls begründet sind und es würde, da einmal die Individualität immer ein unberechenbares x bleibt, zur Erzielung möglichst gleichmässiger Wirkungen zu empfehlen sein, an die Stelle des zweiten x eine konstante Grösse treten zu lassen und die graue Salbe durch eine Oxydulsalbe zu ersetzen.

II.

Die giftige Wirkung der Quecksilberdämpfe ist bekannt. Kleinere Thiere sterben in einer damit angefüllten Atmosphäre

und Menschen, welche durch ihren Beruf dem fortgesetzten Einfluss derselben unterworfen sind, leiden bald an Husten und bronchitischen Erscheinungen, bald an dem eigenthümlichen Merkurialzittern, bald an Zahnfleischaffektionen und den übrigen Erscheinungen der Merkurialkachexie. Während die Zufälle der ersten Art von einer bloss örtlichen Reizung der Respirationorgane abgeleitet werden können, deuten die letzteren entschieden auf eine Resorption, und es entsteht daher die Frage: können Quecksilberdämpfe thierische Membranen durchdringen?

Bekanntlich wird ein Goldstück, welches man über ein Gefäss mit Quecksilber aufhängt, durch die Verdunstung des letzteren sehr bald weiss. Schiebt man zwischen beide eine feine thierische Membran, so muss die Amalgamation doch vor sich gehen, falls die Membran das Hindurchdringen der Quecksilberdämpfe gestattet. Ein Gläschen, welches Quecksilber enthält, wurde mit einem Stück Peritoneum zugabunden, die freie Fläche des letzteren mit Blattgold belegt und an einen warmen Ort gestellt. Nach Verlauf von drei Wochen war das Gold noch nicht amalgamirt und wurde es auch nicht, als das Quecksilber bis zum Kochen erhitzt und die innere Fläche des Peritonealhäutchens mit Quecksilberkügelchen beschlagen war.

Dieser Versuch beweist, dass das Quecksilber auch in Gasgestalt nicht durch thierische Häute dringen, also auch nicht in den lebenden Körper aufgenommen werden kann. Einige an Kaninchen vorgenommene Experimente machen es wahrscheinlich, dass eingeathmete Quecksilberdämpfe sich im Innern der Respirationorgane condensiren, durch die innige Berührung mit der Luft daselbst oxydirt und allmählig aufgesogen werden.

1) Ein Kaninchen wurde eine Stunde lang in einem geräumigen Kasten den Dämpfen kochenden Quecksilbers ausgesetzt. Als es herausgenommen wurde, kroch es mühsam umher, athmete sehr hastig, erholte sich aber im Laufe des Tages wieder. Am andern Morgen zeigte es eine sehr grosse Unruhe. Es wurde wieder eine Viertelstunde lang den Dämpfen ausgesetzt. Bald nachher bekam es tetanische Krämpfe und starb im dritten Anfalle derselben.

Bei der Sektion zeigten sich die Schleimhaut der Luftröhre und der Bronchien stark injicirt und in dem Bronchialschleime

Quecksilberkügelchen. In der Lunge fanden sich sehr zahlreiche Linsen — bis Stecknadelkopf grosse Hyperämien, in deren Mitte man ein weisses Knötchen bemerkte; ausserdem einige grössere rothe und graue Flecken, unter denen sich das Lungengewebe im Zustande von Hepatisation befand. Es gelang der Untersuchung mittelst Lupe und Mikroskop, als Kern mehrerer solcher Hyperämien und Hepatisationen Quecksilberkügelchen zu entdecken.

Derselbe Versuch, mehrfach angestellt, ergab immer ein gleiches Resultat.

2) Ein Kaninchen wurde eine halbe Stunde lang den Dämpfen kochenden Quecksilbers ausgesetzt. Im Laufe des Tages befand es sich sehr matt, frass nicht, athmete hastig und zitterte beständig. Am folgenden Tage war es wieder munter und blieb auch so, bis es am vierten Tage getödtet wurde. Die Bronchialschleimhaut zeigte sich unverändert; in der Lunge fanden sich zahlreiche weisse Knötchen, den Miliartuberkeln ähnlich, zum Theil noch von einem hyperämischen Saume umgeben. Das Mikroskop erkannte in den Knötchen granulirte, den Eiterkörperchen ähnliche Zellen, aber keine Quecksilberkügelchen.

Die übrigen Organe waren wie in dem vorigen Experimente unverändert.

3) Ein Kaninchen wurde in einen geräumigen Käfig gesperrt, in welchem eine 1' lange 9" breite Porcellanwanne voll Quecksilber aufgestellt war. Die Temperatur des Zimmers schwankte zwischen 16 und 17° R. Die ersten 14 Tage bemerkte man gar keine Veränderung; darauf aber verlor das Thier an Lebendigkeit, sass zusammengekauert, verlor den Appetit. Allmählig wurde es immer matter und der Athem hastiger; am 20ten Tage schleppte es die Hinterbeine; es kam schwarzbrauner Durchfall hinzu und am 22ten Tage war es todt. Das Blut zeigte sich locker geronnen; Magen und Darm stark ausgedehnt, und im Dickdarm schwarze flüssige Fäkalmassen. Das Lungengewebe war von durchweg kompakten, mit kleinen weissen den Miliartuberkeln ähnlichen Knötchen und einzelnen linsengrossen Sugillationen durchsäet. Quecksilberkügelchen konnten nicht aufgefunden werden.

Diese Versuche beweisen, dass der eingeathmete Queck-

silberdampf sich auf der Schleimhaut der Luftwege und in den Lungenzellen zu Kügelchen verdichtet, hier Entzündung und lobuläre Hepatisationen verursacht; dass das Quecksilber später von hier verschwindet und dass nach lange fortgesetzter Einwirkung von Quecksilberdämpfen sich die Erscheinungen des Merkurialismus entwickeln. Auf welche Weise die Auflösung und Resorption der Quecksilberkügelchen geschieht, haben die Versuche freilich nicht ergeben; nur so viel kann behauptet werden; dass diess nicht ohne eine vorhergegangene Oxydation möglich ist.

In Bezug auf den letzten Versuch möge noch die Bemerkung hier Platz finden, dass die constitutionelle Quecksilberwirkung bei Kaninchen sich niemals durch Mundaffektionen kund gibt, sondern dass Lähmungen und ein schwarzbrauner Durchfall die konstantesten Symptome sind, welche eben sowohl nach der äusserlichen, wie nach der inneren Anwendung der Merkurialmittel auftreten.

Die Resultate, zu denen die vorstehenden Versuche geführt haben, lassen sich dahin zusammenfassen:

1) Das regulinische Quecksilber ist weder im flüssigen, noch im fein vertheilten, noch im gasförmigen Zustande fähig, thierische Membranen zu durchdringen.

2) Durch Verreibung von Quecksilber mit verschiedenen Substanzen bildet sich eine geringe Menge schwarzes Quecksilberoxydul, und diess ist der allein wirksame Bestandtheil der grauen Salbe und einiger anderer Präparate.

3) Die Wirksamkeit der grauen Salbe ist ungleich, weil die Menge des darin enthaltenen Oxyduls nach Alter und Bereitungsart verschieden ist.

4) Dagegen lässt sich aus reinem Oxydul ein gleichmässiges und wirksameres Präparat bereiten.

5) Quecksilberdämpfe erregen zunächst in den Lungen Entzündung; in der Folge findet von hier aus eine Oxydation und Resorption statt und es erscheinen die Zufälle des Merkurialismus.

IV.

Analyse des Chylus und des Bluts.

Von

*E. Milton.**(Compt. rend. XXIX, 817.)*

Bis etzt ist die Bestimmung der Elemente des Bluts noch nicht in Betreff seiner ganzen Masse ausgeführt worden*); indessen hat man angenommen, dass die Zusammensetzung desselben sehr wenig von der des Albumins abweichen werde, da man bei der Analyse des Fibrins, des Serums und der Kügelchen, die es fast vollständig darstellen, eine Zusammensetzung gefunden hat, die untereinander und mit dem der übrigen sogenannten Proteilverbindungen zusammenfällt. Diese Annahme wollte ich durch die direkte Analyse prüfen. Der Chylus ist eine Substanz, deren Zusammensetzung der Gegenstand zahlreicher Theorien gewesen; soviel ich weiss, besitzt man keine Elementaranalyse desselben.

Ich habe das arterielle Blut und den Chylus von zwei Hunden analysirt, welche sehr verschiedenartigen Regimen unterworfen gewesen waren. Der eine von ihnen erhielt Milch, soviel er wollte; der andere frass eine grosse Menge Fett mit Brod und Fleisch.

1. Der mit Milch ernährte Hund.

Ich wählte dieses einfache Regimen, um bei der Analyse des Chylus zu sehen, ob dieser eine grosse Menge von Wasserstoff und Kohlenstoff zeigen würde. Wenn der Chylus, wie man diess in neuerer Zeit gesagt hat, die Flüssigkeit ist, in der sich die Fette befinden und elaboriren, ehe sie sich in die allgemeine Circulation ergiessen, so konnte sich diese auswählende Absorption hier am besten zeigen. Die absorbirenden Gefässe des Chylus-Systemes konnten den Käsestoff und den Milch-

* In Betreff dieses Punktes ist Herr Milton im Irrthum. Vergl. a. a. O. Liebig's organische Chemie in Anwendung auf Physiologie und Pathologie. 1. Aufl. 324 Liebig's und Wöhler's Handwörterbuch. Art. Blut.

zucker zurückweisen, um die Butter auszuwählen. Das Blut selbst musste in Folge der Nahrung eine mittlere Zusammensetzung zeigen, in Vergleich zu dem Einfluss, den es durch spezielle Nahrungsmittel erleiden muss, der sich sehr deutlich bei der Nahrung des zweiten Hundes zeigen musste.

Das Blut enthielt Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss wie das Albumin; unterschied sich jedoch von diesem, durch einen grossen Ueberschuss an Sauerstoff, so dass dieses Blut als stark oxydirtes Albumin betrachtet werden könnte. Ganz analog war der Chylus zusammengesetzt, der dreimal so arm an festen Bestandtheilen wie das Blut, keine Anhäufung von Fett erkennen liess, sondern sich gleichfalls als oxydirtes Eiweiss darstellte.

2. Mit grosser Menge von Fett genährter Hund.

Hier fand sich Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss wieder wie in dem Albumin; aber anstatt einen Ueberschuss an Sauerstoff zu enthalten, war ein solcher an Wasserstoff vorhanden. Dieses arterielle Blut, mit dem ersten verglichen, war ausnehmend wasserstoffreicher. Der Chylus hatte hier eine ähnliche Zusammensetzung, so dass sich von Neuem eine Uebereinstimmung in der Mischung des Chylus und der des Arterienbluts zeigte.

Diese ganz neue Art der Analyse (!), welche den Vortheil hat, mit wenigen Grammen Substanz die Operation zu gestatten muss gewiss noch mit anderen analytischen Mitteln combinirt werden, aber sie allein führt bereits zu sehr wichtigen physiologische Schlüssen.

Unter dem Einflusse von zwei verschiedenen Regimen zeigt das arterielle Blut eines und desselben Thieres sehr bedeutende Verschiedenheiten. Die erste Analyse zeigt, dass neben dem albuminösen Serum, dem Fibrin und den Blutkörperchen eine grosse Menge oxydirter Stoffe vorhanden ist, auf deren Kosten sich ohne Zweifel die sauerstoffreichen Oxydationsprodukte bilden. Das zweite Blut, welches einen Wasserstoffüberschuss ergiebt, enthält gewiss dieselben oxydirten Stoffe; ihre Gegenwart wird aber verdeckt durch die Menge der fetten Substanzen, welche die Nahrung darin angehäuft hat.

Wenn man das Blut und den Chylus desselben Thiers ver-

gleich, so findet eine grosse Analogie statt; man kann aber unmöglich eine vorherrschende Fettaborption durch die Chylusgefässe wahrnehmen.

Bei sehr fettreicher Nahrung bieten Chylus wie Blut die Zeichen einer Fixirung des Fettes dar; im Chylus tritt das Fett in grosser Menge hervor, da es noch nicht in so grosser Masse anderer Stoffe vertheilt ist, oder sich noch nicht abgelagert hat.

V.

Eine neue, im Fleische des Ochsen aufgefundene Zuckerart.

Von

J. Scheerer.

(Auszug aus den Verhandlungen der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg. Bd. I, S. 51.)

Bereits früher veröffentlichte Scheerer eine Notiz über das Vorkommen flüchtiger Säuren der Buttersäure-Gruppe in der Fleischflüssigkeit*). Als nämlich nach Auskrystallisation des Kreatins aus der mit Barytwasser eingedampften Fleischflüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure entfernt wurde, entstand ein an Butter erinnernder Geruch. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab ein deutlich sauer reagirendes Destillat, welches mit Kalk- und Baryt gesättigt Salzmassen lieferte, die auf Essigsäure, Buttersäure und Ameisensäure deuteten. — Seitdem fand Scheerer in dem Fleische eine *neue Zuckerart*.

Wird nämlich die von der Destillation in der Retorte rückständige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser die Reste der noch vorhandenen flüchtigen Säuren auf, und alle freie Milchsäure. Wird die Flüssigkeit darauf mit Alkohol versetzt, so krystallisirt schwefelsaures Kali, sehr viel weniger schwefelsaures Natron heraus. Abgegossen und von Neuem mit Alkohol

*) Annal. der Chem. und Pharm. LXIX, 196.

gemischt wird die Flüssigkeit milchig; nach einigen Tagen sind obige Salze von Neuem herauskrystallisirt, und dazwischen in der Form des natürlichen Gypses Krystalle von oft 3—4 Linien Länge, sie verbrennen ohne Rückstand. Sie können sehr leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden, und bilden dann grosse, dem zwei- und zweieigliedrigen Systeme angehörende Krystalle oder sternförmige Gruppen; sie verwittern an der Luft, noch leichter über Schwefelsäure und im Wasserbade; dabei verlieren sie 16% Wasser.

Sie schmecken schnell und deutlich süß; zeigen jedoch weder die Trommer'sche noch die Pettenkofer'sche Zuckerprobe. Entwässert verändern sie sich nicht, bis 210° erhitzt. Darüber schmelzen sie, und erstarren langsam zu nadeliger Krystallmasse oder schnell, hornartig amorph. Beim Umkrystallisiren nehmen sie die 16% Wasser wieder auf.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$.

		1.	2.
12 C	40,00	40,247	40,000
12 H	6,67	6,672	6,720
12 O	53,33	53,081	53,280
	<u>100,00</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000.</u>

Im wasserfreien Zustande hat der Stoff also die Zusammensetzung des krystallisirten Milchzuckers. Im krystallisirten besteht er aus $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$.

Zusammensetzung und süßer Geschmack charakterisiren den Stoff deutlich als eine Zuckerart; Scheerer nennt ihn *Inosit*.

Mit Hefe versetzt geht der Inosit nicht in geistige Gärung über, scheint aber leicht mit Fleischfaser oder Käsestoff der Milch- und Buttersäure-Gärung zu unterliegen.

Scheerer ist der Meinung, dass der Inosit sich aus den Amylaceis und übrigen Kohlenhydraten bilde, wo er dann weiter sich in Milchsäure, und aus dieser in Butter- und Essigsäure, vielleicht in Ameisensäure umwandeln mag; diese werden wohl weiter oxydirt, da sie nicht im normalen Harne auftreten.

Dass Milchsäure auf diese Weise sich weiter zersetzen kann, fand Scheerer, indem er nach Bensch's Methode aus Rohrzucker, Kreide, Käse, saurer Milch und Weinsteinssäure Milchsäure darstellte.

Nach Entfernung des milchsauren Kalkes blieb das Gemenge zur Bildung von Buttersäure stehen, diese aber hatte sich nach einigen Wochen fast vollkommen in Essigsäure und in eine das Silberoxyd sehr leicht reducirende zersetzt.

Scheerer glaubt aus dem Vorkommen des Inosits die Bildung des Milchzuckers bei völliger Fleischnahrung, welche Clemm, gegen Dumas, und auch Bensch*) nachwies, erklären zu können**).

VI.

Chemische Notizen.

1. *Schweiss in der Cholera.* Doyère fand, dass der klebrige Schweiss der Cholerakranken, gesammelt von Stirn, Wange, Armen die Eigenschaft besitzt, das Kupferoxyd in der Kalilösung zu Oxydul zu reduciren. Ob die Substanz Zucker gewesen sei, liess sich nicht mit völliger Sicherheit entscheiden. Der nicht klebrige Schweiss, das Blutserum, der Urin und die Sedes zeigten nicht die Reduktion; dagegen gab die ausgebrochene Flüssigkeit, welche nach Genuss von Selterser-Wasser entleert war, einen reichlichen Niederschlag. *C. R. XXIX, 222.* Poirson machte in Folge dieser Mittheilungen einige Untersuchungen mit dem klebrigen Schweisse und glaubt bestimmt Zucker in demselben aufgefunden zu haben. *ibid. 423.*

2. *Hippursäure im Blute.* F. Verdeil und Ch. Dollfus haben im Rindsblut die Gegenwart der Hippursäure nachgewie-

*) Lieb Ann. LXI, 221.

**) Ob dem merkwürdigen Körper, den Herr Scheerer entdeckt hat, wegen seines süssen Geschmacks und seiner Zusammensetzung allein der Name eines Zuckers beigelegt werden könne, ist mir sehr fraglich. Der Mangel an geistiger Gährungsfähigkeit, die Wirkungslosigkeit auf die Kupferprobe sprechen gegen den Charakter der Zuckerarten. Wenn durch Behandlung mit Schwefelsäure diese Reaktion nicht erzeugt wird, ferner wenn die Substanz nicht auf das polarisirte Licht wirkt, wird sie wohl nicht als Zucker zu betrachten sein. Ich erinnere hierbei übrigens an das normale Auftreten des Traubenzuckers im thierischen Organismus. *Dies. Journ. XLVI, 117.*

sen; sie erhielten die Substanz zwar nicht in der Menge, dass sie eine Analyse mit derselben anstellen konnten. indessen stimmten Form, Löslichkeit, Verhalten in der Hitze u. s. w. völlig mit der Hippursäure überein. C. R. XXIX, 789.

3. Ueber die Respiration und die Temperatur der an der Cholera Erkrankten.*) Doyère hat seine Untersuchungen über diesen Gegenstand weiter fortgesetzt.

In Beziehung auf die Kohlensäure-Menge in der ausgeathmeten Luft und die entwickelte Wärme, sind zwei bestimmt geschiedene Perioden zu unterscheiden. In der ersten sind beide in gleichartiger Abnahme; es ist diess der Beginn des Kältestadiums, welches zum Tode führt, und das Kältestadium mit dem darauf folgenden, wenn die Krankheit einen günstigen Verlauf nimmt. Die Kohlensäuremenge in dieser Periode des Kältestadiums schwankt zwischen 1—2 p. C.; tritt die günstige Reaktion ein, so hebt sie sich bis auf 2 und 2,5 p. C. ohne 3 p. C. zu erreichen, wenn nicht zugleich Reconvalescenz eintritt. Das Sinken der Menge der ausgehauchten Kohlensäure ist immer ein böses Zeichen. In einem durch die Heftigkeit ausgezeichneten Fall, fiel die Kohlensäure-Menge auf 0,3 p. C. Die Asphyxie hält Doyère für ein secundäres Phänomen, und die Erscheinung der Kälte für die Folge äusserlicher Abkühlung. Beide entstehen durch Mangel an Circulation, und nicht durch eine wesentliche Veränderung in dem Process der Respiration. Die ausgeathmete Luft ist die, welche normal ausgeathmet wird, nur gemengt mit mehr atmosphärischer Luft.

Die zweite Periode ist ausgezeichnet durch das umgekehrte Verhältniss, welches zwischen dem Wärmezustand und der respiratorischen Verbrennungs-Erscheinung besteht. Es ist diess die Periode des Todes: sie beginnt eine oder mehrere Stunden vor Eintritt desselben, die Agonie. Während die Respiration sinkt wie in dem Kältestadium, so tritt eine lebhaftere Erwärmung ein, mit oder ohne Schwankungen. Die Erwärmung ist entweder allgemein, oder eine nur innere; sie beträgt 1—2°; aber auch oft mehr als 5°. Die Leiche einer Frau, welche bereits 6 Stunden todt war, und 4 Stunden in ein einfaches Tuch gehüllt, dann eine halbe Stunde nackt im Leichensaal gelegen

*) Vergl. Journ. XLVII, 458.

hatte, zeigte im Becken noch eine Temperatur von $41,7^{\circ}$, die Haut des Thorax war noch $33,4$. Fünf Stunden vor dem Tode war die Temperatur der Achselhöhle $37,2^{\circ}$, die des Zimmers $23-24^{\circ}$.

Daher der Glaube, die Choleraleichen erwärmten sich; es ist diess aber die Erwärmung kurz vor dem Tode, und die langsame Abkühlung. In vielen Fällen stieg das Thermometer bis zum Augenblicke des Todes, und blieb darnach ziemlich lange, $15-30$ Minuten, constant. Diese Erscheinung ist übrigens der Cholera nicht allein eigenthümlich, sie tritt auch im Typhus ein. Unter den Respirationsprodukten in der Cholera ist kein anderes, welches nicht auch in der normalen Respiration aufträte.

VII.

Ueber die Nitroferrocyanverbindungen (Nitroprussides), eine neue Klasse von Salzen.

Von

Dr. Lyon Playfair.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

(Im Auszuge.)

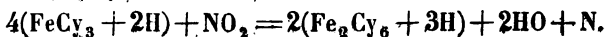
Bei einer Untersuchung über die Constitution der Eisen-cyanüre, war es nothwendig, die eigenthümliche Wirkung der Salpetersäure auf das gelbe Blutlaugensalz zu untersuchen. Diese Untersuchung veranlasste die Entdeckung einer eigenthümlichen Klasse von Verbindungen, welche den Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung ausmachen. Thomson analysirte (Gmelins Handbuch, IV, 370) die Gasarten, die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Blutlaugensalz entstehen, und fand dieselben bestehend aus Stickstoff, Cyan, Stickoxyd und Kohlensäure, während der Rückstand aus salpetersaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Kali bestand. Doebereiner bemerkte (Schw. Journ. XXVI, 305.), dass vor der vollständigen Zersetzung des

Cyanürs eine caffeebraune Flüssigkeit erzeugt werde, welche nach dem Neutralisiren Eisenoxydsalze mit blauer Farbe fällt. Gmelin fand (Ann. der Chemie und Pharm. XXVIII, 57), dass die von Doebereiner bemerkte caffeebraune Flüssigkeit durch Zusatz eines Schwefelmetalles der Alkalien prächtig purpurroth oder blau gefärbt werde. Campbell folgerte, bei Wiederholung der Versuche Gmelins (dessen Handb. I, 167), dass die purpurrothe Farbe dieser Flüssigkeit von der Entstehung von Schwefelstickstoff herrühren möchte, während Gregory zu gleicher Zeit beim Mischen mit einer weingeistigen Kalilösung eine amethystrothe Farbe bemerkte. Als endlich Smee (Phil. Magaz. XVII, 194) die Wirkung der Salpetersäure auf die Eisencyanüre prüfte, fand derselbe, dass Ferridcyan gebildet werde und Stickoxyd sich entwickle. So weit geht unsere Kenntniss hinsichtlich dieses Gegenstandes.

Wenn eine Lösung von Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure zusammengebracht wird, so erzeugt sich die von Doebereiner beschriebene caffeebraune Lösung. Setzt man zu dieser sauren Lösung Schwefelkalium, so entsteht ein Absatz von Schwefel und die Flüssigkeit nimmt eine rothe, violette bis blaue Färbung an. Durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Kali erhält sie die Eigenschaft durch ein lösliches Schwefelmetall intensiv purpurroth gefärbt zu werden, so dass durch diese Färbung die Nitroferrocyanüre das empfindlichste Reagens auf die geringste Spur eines löslichen Schwefelmetalles abgeben. Die Einwirkung von Salpetersäure auf das trockne Salz ist ähnlich, aber heftiger als die auf die Lösung desselben; zuerst entwickelt sich Stickoxyd, darauf Cyan, Blausäure und ein stechend riechendes Gas, vielleicht Cyansäurehydrat. Die dunkelroth gefärbte Lösung setzt nach dem Erkalten salpetersaures Kali und eine weisse Substanz ab, die weiter unten beschrieben werden wird. Die rothe Lösung fällt Eisenoxydsalze mit dunkelblauer Farbe; nach mehrtägigem Stehen oder nur nach dem Erhitzen werden diese Salze dunkelgrün, zuweilen auch grau gefällt. Durch Kupfersalze entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag. — Es wurde versucht, ob mit Stickoxyd gesättigtes Cyankalium die Eigenschaft habe, mit Schwefelmetallen die eigenthümliche Färbung zu erzeugen. Stickoxyd wird in der That leicht von Cyankalium absorbirt, die Lösung wird roth und es setzt sich

eine schwarze, dem Paracyan ähnliche Substanz ab. Diese rothe Lösung gab mit einem Schwefelmetall gemischt, keine Färbung. Als die rothe Lösung durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul in eine Cyaneisenverbindung verwandelt worden war, entstand sogleich mit einem löslichen Schwefelmetall die purpurrothe Färbung. Dieselbe Färbung wurde bei Anwendung einer Cyaneisenverbindung erhalten, die mit gewöhnlichem Cyankalium und einer mit Stickoxydgas gesättigten schwefelsauren Eisenoxydullösung dargestellt worden war. Aus diesen Versuchen folgt, dass Stickoxydgas eine der wesentlichsten Bedingungen der erwähnten Umwandlung der Cyaneisenverbindungen ist.

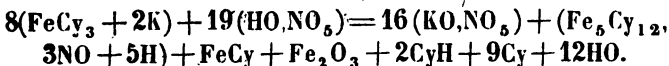
Stickoxydgas bewirkt, wenn es durch eine Lösung von Blutlaugensalz geleitet wird, keine merkliche Veränderung. Wird aber die Lösung mit so viel Säure gemischt, als nothwendig ist, um die alkalische Base aufzunehmen, so wird Stickoxydgas in der Wärme in grosser Menge absorbirt und die Flüssigkeit giebt darauf mit Schwefelmetallen eine intensive Färbung. Ferrocyanblei oder ein anderes Ferrocyanmetall verhielt sich ähnlich. Daraus schien hervorzugehen, dass diese eigenthümliche Verbindung durch reine Ferrocyanwasserstoffsäure hervorgebracht werden könne. Diese Säure wurde durch Zersetzen des Ferrocyanbleis mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Die filtrirte Säure erlitt in der Kälte durch Stickoxyd keine Veränderung, wohl aber, wenn die Lösung vor dem Durchleiten des Gases im Wasserbade erwärmt worden war. Diese Veränderung besteht in der Umwandlung der Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferridcyanwasserstoffsäure;



Bis zu der vollständigen Umwandlung war keine Färbung auf Zusatz eines Schwefelmetalles zu bemerken. Wenn aber bei fortgesetztem Hindurchleiten von Stickgas die Säure mit Eisenchlorid kein Berlinerblau mehr gab, so erschien nach dem Neutralisiren mit Schwefelmetallen die eigenthümliche Färbung. Die erhaltene Säure gab eben so wie die Ferridcyanwasserstoffsäure mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag. Dieser blaue Niederschlag wurde blässer, als das Gas nach längerer Zeit durch die heisse Lösung geleitet worden war; letztere gab endlich auf Zusatz eines Eisenoxydulsalzes einen Niederschlag von sehr hellblauer Farbe. Diese Flüssigkeit war die Säure der

neuen Klasse von Verbindungen, welche durch Neutralisation der Säure mit den Basen erhalten wurden. Leichter und in grössrer Menge wurden diese Verbindungen durch Oxydation der Cyaneisenverbindungen mit Salpetersäure, und darauf folgende Trennung der Nitroferrocyanverbindungen von den Ferridcyanverbindungen dargestellt.

Folgende Methode erschien als die beste zur Darstellung des Nitroferrocyankaliums. Käufliche Salpetersäure wurde mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und diejenige Quantität dieser Flüssigkeit ausgemittelt, die nothwendig war, um 53.3 Grm. kohlensaures Natron (ein Aequivalent) zu sättigen. Diese Menge bezeichnet ein Aequivalent. Darauf werden 422 Grm. gepulvertes Ferrocyankalium in einem passenden Gefässe mit 5 Aequivalenten der Säure übergossen. Die anfänglich milchige Mischung nimmt bald eine caffeebraune Färbung an und es entwickelt sich Gas in reichlicher Menge. Nach beendigter Lösung enthält dieselbe Ferridcyankalium, gemengt mit Nitroferrocyankalium und salpetersaurem Kali; dieselbe wird im Wasserbade erwärmt, bis mit schwefelsaurem Eisenoxydul kein blauer, sondern ein dunkelgrüner Niederschlag entsteht. Beim Erkalten scheidet sich salpetersaures Kali und eine mehr oder minder grosse Quantität eines eigenthümlich weissen Körpers ab. Die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge wird darauf mit kohlensaurem Kali oder Natron gesättigt und bis zum Sieden erhitzt; die von dem dunkelgrünen oder braunen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist von dunkelrother Farbe und enthält die Nitroferrocyanverbindung und salpetersaures Salz. Letzteres wird durch Krystallisirenlassen getrennt. Rothcs Blutlaugensalz lässt sich zu dieser Darstellung eben so wie gelbes Blutlaugensalz anwenden. — Versuche in der Absicht angestellt, die Quantität der sich bildenden Nitroferrocyanverbindung zu ermitteln, zeigten, dass der Process annähernd duzeß folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Es wurde oben angegeben, dass unter den bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz sich entwickelnden Gasen Kohlensäure anzutreffen sei. Versuche zeigten, dass diese Kohlensäure ein Oxydationsprodukt der erwähnten sich abscheiden-

den weissen Körper sei. Der weisse Körper selbst war *Oxamid**), das durch die Vereinigung von einem Aequivalent Cyan mit 2 Aeq. Wasser in *statu nascenti* entstanden zu sein scheint ($Cy + 2HO = 2CO + NH_2$). Die Entstehung des Oxamids als Oxydationsprodukt ist gewiss interessant und geeignet, die Richtigkeit der rationellen Formel des Oxamids in Zweifel zu ziehen.

Allgemeine Bemerkungen über die Nitroferrocyanverbindungen. Die Nitroferrocyanverbindungen sind Salze mit so charakteristischen Eigenschaften, dass dieselben mit keiner bekannten Reihe von Verbindungen verwechselt werden können. Sie sind fast alle dunkelroth gefärbt, in Wasser leicht löslich und ertheilen der Lösung eine dunkelrothe Färbung. Alkohol schlägt diese Salze nicht aus ihren Lösungen nieder. Die löslichen Nitroferrocyanverbindungen krystallisiren leicht und geben deutliche, bestimmbare Krystalle. Die Nitroferrocyanverbindungen des Kupfers, Zinks, Eisens, Nickels, Kobalts und Silbers sind entweder ganz oder fast unlöslich. Folgende Tabelle zeigt einige charakteristische Reaktionen einer löslichen Nitroferrocyanverbindung.

<i>Reagens.</i>	<i>Reaktion.</i>
Schwefelmetalle der Alkalien	prächtig purpurrothe Färbung;
Schwefelwasserstoff	Berlinerblau, eine Ferrocyanverbindung und ein eigenthümlicher Körper;
Neutrale Bleioxydsalze	keine Veränderung;
Basische Bleioxydsalze	weisser Niederschlag;
Quecksilberoxydsalze	keine Veränderung;
Zinnoxidul- und oxydsalze	keine Veränderung;
Zinkoxydsalze	hellgrau gefärbter Niederschlag;
Kupferoxydsalze	hellgrüner Niederschlag;
Nickeloxydulsalze	schmutzig weisser Niederschlag;
Kobaltoxydulsalze	fleischfarbiger Niederschlag;

*) Es wird gewöhnlich in den Lehrbüchern der Chemie bei der Beschreibung des Oxamids angegeben, dass dasselbe durch alle Säuren in Oxalsäure und Ammoniak umgewandelt werde. Ich habe aber gefunden, dass sich das Oxamid leicht in concentrirter Schwefelsäure löst und aus dieser Lösung unverändert durch Wasser gefällt wird.

Eisenoxydsalze	hellgrauer Niederschlag;
Eisenoxysalze	keine Veränderung;
Aetzende Alkalien	machen die rothen Lösungen orangegehl.

Die purpurrothe Färbung, die auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalles erzeugt wird, ist für die Nitroferrocyanverbindungen charakteristisch. Diese Verbindungen sind daher ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Schwefelmetalle, welche dadurch selbst dann noch angezeigt werden, wenn die gewöhnlichen Reagentien ihre Gegenwart nicht mehr angeben. Die löslichen Nitroferrocyanverbindungen werden durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt; Eisenoxyd, Berlinerblau, Schwefel, eine Ferrocyanverbindung und ein eigenthümlicher schwefelhaltiger Körper sind die Producte dieser Zersetzung. Die Alkalien zersetzen die löslichen Nitroferrocyanverbindungen, wenn die Lösungen beider siedend gemischt werden; es bilden sich in diesem Falle Eisenoxyd, Stickstoff, eine Ferrocyan- und eine untersalpetersaure Verbindung. Ueberschüssiges Ammoniak zersetzt selbst in der Kälte die löslichen Nitroferrocyanverbindungen, es entwickelt sich Stickstoff und eine nicht krystallisirte, schwarze Substanz bleibt als Produkt der Zersetzung zurück. Schweflige Säure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze sind auf die Nitroferrocyanverbindungen ohne Einfluss. Wohl aber werden diese Körper beim Sieden mit Schwefelsäure zersetzt; bei dieser Zersetzung ist die eigenthümliche durch Schwefelmetalle hervorgebrachte Färbung zu bemerken. Chlor ist ohne Einwirkung. Berlinerblau löst sich in einer Lösung der Nitroferrocyanverbindungen auf und bildet mit derselben eine blaue Flüssigkeit. Einige Nitroferrocyanverbindungen sind sehr permanent und erleiden in ihrer Lösung keine Veränderung, weder wenn dieselbe der Luft ausgesetzt noch bis zum Sieden erhitzt wird. Andere hingegen, wie die Nitroferrocyanwasserstoffsäure und die Verbindungen derselben mit Baryum, Calcium und Ammonium zersetzen sich zum Theil.

Nitroferrocyanwasserstoffsäure. Diese Säure wird dargestellt entweder aus dem Silbersalz durch Zersetzen mit Salzsäure, oder aus dem Barytsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure. Im unreinen Zustande lässt sie sich darstellen, indem man eine concentrirte wässrige Lösung von Nitroferrocyankalium

mit einem gleichen Volumen Alkohol mischt und die Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Weinsäure fällt. Die auf diese Weise dargestellte Säure ist eine dunkelrothe, sehr saure Flüssigkeit. Durch Aether wird sie nicht, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure, gefällt. Sie zersetzt sich zum Theil bald unter Entwicklung von Blausäure und Absatz von Eisenoxyd. Nach beendigter Zersetzung giebt die Flüssigkeit, wenn sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft wird, Krystalle der Säure, die ungefähr 2—3 p.C., Unreinigkeiten, wahrscheinlich Cyaneisen enthalten, die durch Umkrystallisiren nicht abgeschieden werden können. Die krystallisirte Säure ist von dunkelrother Farbe und von sehr saurem Geschmack. Sie zerfliesst eben so leicht als Chlorcalcium und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Im Wasserbade kann sie ohne Zersetzung getrocknet werden, während ihre wässrige Lösung sich in der Siedehitze zersetzt. Die bei 100° getrocknete krystallisirte Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Versuch	Theorie	Aequivalente
Eisen	23,80	24,26	5
Kohlenstoff	24,80	24,95	24
Wasserstoff	1,72	1,90	11
Stickstoff	36,73	36,39	15
Sauerstoff	12,95	12,50	9
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Das *Natronsaltz* wird am besten durch Zersetzen von Nitroferrocyan kupfer oder -eisen mittelst Natron, Filtriren und Abdampfen dargestellt. Es krystallisirt in schönen rubinrothen Säulen, und hat mit dem rothen Blutlaugensaltz grosse Aehnlichkeit; es zerfliesst nicht, löst sich aber leicht in Wasser und wird durch überschüssiges Alkali zersetzt. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12} \cdot 3\text{NO} \cdot 5\text{Na} + 10\text{HO}$.

Das *Kalialsaltz* wird dargestellt, entweder durch die Einwirkung der Salpetersäure auf gelbes Blutlaugensaltz, oder durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali, oder durch Zersetzen von Nitroferrocyan kupfer oder -eisen mittelst Kali.

Diese Verbindung ist leicht löslich und schwierig krystallisirbar; es setzt sich meist amorph ab, kann aber auch bei einiger Sorgfalt in Krystallen erhalten werden.

Durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung nicht gefällt. Mit Aetzkali geht es eine Verbindung ein, von welcher

später die Rede sein wird. Durch Wasserstoffgas in *statu nascenti*, Chlor und schweflige Säure wird es nicht verändert. Es ist ein wenig zerfließlich und nimmt am Lichte ein grünliches Aussehen an; seine Lösungen setzen mit der Zeit Berlinerblau ab und werden zum Theil zersetzt. Die Krystalle sind von dunkelrother Farbe. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel: $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO}$, 5K 3HO.

Das *Barytsalz* wird durch Zersetzen des Nitroferrocyan-kupfers durch Aetzbaryt dargestellt. Beim Filtriren läuft eine dunkelroth gefärbte Lösung ab, aus welcher sich beim Abdampfen unter der Luftpumpe Krystalle absetzen. Es ist von dunkelrother Farbe, in Wasser leicht löslich und nicht zerfließlich. Beim Sieden der Lösung setzt sich ein brauner Niederschlag ab, der dem Eisenoxyd ähnlich sieht, aber Baryt enthält. Die Analysen des getrockneten Salzes führten zu den Formeln $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO}$, 5Ba + 15HO und $\text{Fe}_2\text{Cy}_8\text{NO}$, Ba₂ + 6HO.

Das *Silbersalz* wird aus einer löslichen Nitroferrocyanverbindung und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Im getrockneten Zustand ist es von fleischrother Farbe. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Salpetersäure. Salzsäure zersetzt es unter Bildung von Nitroferrocyanwasserstoffsäure und Chlorsilber. Durch ätzende Alkalien wird es zersetzt, durch Ammoniak aufgelöst; aus der Lösung setzen sich weisse, glänzende Krystalle einer Verbindung des Silbersalzes mit Ammoniak ab. Beim Sieden des Silbersalzes mit Ammoniak findet vollständige Zersetzung statt, Die Analyse des Silbersalzes führte zu der Formel $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO}$, Ag₅ + 2HO.

Das *Kupfersalz* wird durch doppelte Zersetzung dargestellt; es ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heissem. Es ist von blassgrüner Farbe, die in eine graue übergeht, wenn das Salz noch feucht dem Lichte ausgesetzt wird. Es ist unlöslich in Alkohol und wird durch ätzende Alkalien zersetzt. Die Formel des Kupfersalzes ist $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO}$, Cu₅ + HO.

Das *Eisensalz* wird aus einem löslichen Nitroferrocyanmetall und schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt. Es ist von lachsrother Farbe, in Wasser fast unlöslich, leichter löslich in Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert worden ist. Durch ätzende Alkalien wird es zersetzt. Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO}$ Fe₅ + 8HO.

Die *Zinkverbindung*, ebenfalls durch doppelte Zersetzung erhalten, ist von röthlicher Farbe, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Die Analyse führte zu der Formel $\text{Fe}_3\text{Cy}_{12}3\text{NO Zn}_3 + 2\text{HO}$.

Ueber die Veränderungen, welche einige Nitroferrocyanverbindungen in ihren Lösungen in der Wärme oder beim Aufbewahren erleiden. Die Nitroferrocyanwasserstoffsäure und die Verbindungen derselben mit Ammonium, Baryum und Calcium setzen, wenn ihre Lösungen erwärmt oder längere Zeit aufbewahrt werden, Berlinerblau oder Eisenoxyd ab.

Die rückständigen Flüssigkeiten geben beim Abdampfen Krystalle, die dasselbe Ansehn und oft dieselben Eigenschaften wie die ursprüngliche Substanz haben. Die Analyse zeigt aber, dass ihre Zusammensetzung eine andere, und dass das Eisen, oder das electronegative Metall in einem grösseren Verhältnisse als in dem der Aequivalente in Bezug auf das elektropositive Metall darin enthalten ist. Der Unterschied in der Zusammensetzung ist aber nicht bedeutend genug, um eine wesentliche Verschiedenheit in den allgemeinen Eigenschaften zu bewirken. In der That wird die Differenz nur durch anhängende Unreinigkeit, wahrscheinlich durch Cyaneisen bewirkt, das weder durch Krystallisiren und Fällen, noch durch Digestion mit Salpetersäure, oder durch ein anderes gebräuchliches Reinigungsmittel entfernt werden kann. Diese Verunreinigung scheint von der Verbindung FeCy_2 oder vielleicht auch $\text{FeCy} + \text{HCy}$ herzu rühren. Das Verhältniss desselben ist gewöhnlich $2(\text{FeCy}_2)$ auf sieben Aequivalente der Nitrocyaneisenverbindung ($7(\text{Fe}_3\text{Cy}_{12}3\text{NO} + 5\text{R}) + \text{Fe}_2\text{Cy}_4$). Einige Verbindungen, wie die Nitroferrocyanwasserstoffsäure und die Verbindungen derselben mit Ammonium und Calcium konnten nicht frei von dieser Beimengung dargestellt werden, diese beiden Verbindungen finden deshalb hier Erwähnung.

Die *Ammoniumverbindung*. Wird Ammoniak zu einem Ueberschusse des Nitroferrocyan Eisens gesetzt, so wird letzteres zersetzt und während der Zersetzung Stickgas in reichlicher Menge entwickelt. Beim Abdampfen der dunkelrothen Lösung unter der Luftpumpe, wird ein sehr krystallisirbares Salz erhalten, das sich selbst beim Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raume zersetzt und blau wird. Dieses Salz ist wahr-

scheinlich die Ammoniumverbindung. Wird die Lösung desselben erhitzt, so setzt sich Berlinerblau ab, und die filtrirte Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle, die so dunkelroth sind, dass sie fast schwarz erscheinen. Die Analyse derselben führte zu der Formel $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO}, 5\text{H}_4\text{N} + 2\text{HO}$.

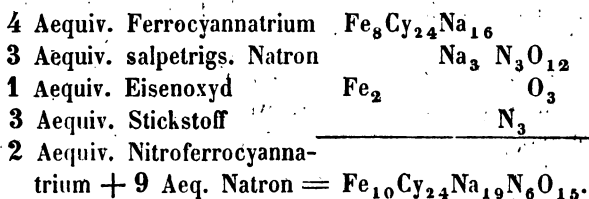
Die *Calciumverbindung* wird durch Zersetzen des Nitroferrocyan eisens oder -kupfers mit Kalkmilch dargestellt. Man erhält nach dem Filtriren eine dunkelrothe Lösung, aus der sich beim Abdampfen Berlinerblau absetzt. Wenn man die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung abdampft, so erhält man Krystalle von dunkelrother Farbe und vielem Glanze, deren Analyse zu der Formel $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO}, \text{Ca}_5 + 5\text{HO}$ führte.

Verändertes Barytsalz. Wenn eine Lösung von Nitroferrocyanbaryum bis zum Sieden erhitzt wird, so setzt sich ein brauner Niederschlag ab, der Eisen und Baryum enthält. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung krystallisirt beim Abdampfen in pyramidalen oder prismatischen Krystallen. Das nun entstandene Salz hat keine constante Zusammensetzung.

Verändertes Natronsalz. Die Analysen der krystallisirten Nitroferrocyanwasserstoffsäure so wie die Verbindungen derselben mit Ammonium und Baryum und des daraus dargestellten Silbersalzes zeigen eine Uebereinstimmung des Eisengehaltes. Das Eisen ist in allen diesen Verbindungen ungefähr $\frac{1}{2}$ p. C. im Ueberschusse vorhanden, nicht jedoch in hinreichender Menge, um dasselbe als zur atomistischen Zusammensetzung gehörig zu betrachten. Um zu erfahren, ob diese Uebereinstimmung auch bei dem Natronsalz stattfindet, wurde das Silbersalz mit Salzsäure zersetzt, die erhaltene Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abgedampft. Die Analyse zeigte, dass auch bei dem Natronsalz der Eisengehalt mit dem der übrigen Salze übereinstimmend war.

Einwirkung der ätzenden Alkalien auf die Nitroferrocyanverbindungen. Wenn die Lösung eines ätzenden Alkalis zu der Lösung einer Nitroferrocyanverbindung gebracht wird, so geht die dunkelrothe Farbe der Lösung in eine orangegelbe über. Bei gehöriger Verdünnung beider Lösungen findet weder Absatz von Eisenoxyd noch Entwicklung von Ammoniak statt. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich die wässrige Lösung eines neuen Salzes aus. Dieses Salz kann im trocknen Zustande auf

folgende Weise erhalten werden. Nitroferrocyankalium wird in Wasser gelöst, zu der Lösung das doppelte Volumen Alkohol und dann Aetzkalilösung gesetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, darauf zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet. Dieses Salz ist von gelber Farbe und krystallinischem Aussehen, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Bleisalze werden durch dasselbe gelb, Eisensalze bräunlich gelb, Kupfersalze braun gefällt. Durch Zusatz einer Säure wird das überschüssige Kali entfernt und es bleibt Nitroferrocyankalium in Lösung; das Salz ist demnach eine Verbindung von Nitroferrocyankalium mit Kali. Es krystallisirt nicht im leeren Raume, die Lösung zersetzt sich unter Absatz von Eisenoxyd und es entwickelt sich ein Gas, das die Schwefelsäure unter der Luftpumpe roth färbt. Beim Erhitzen entwickelt das Salz Stickoxyd und Ammoniak, und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Wird die wässrige Lösung bis zum Sieden erhitzt, so findet vollständige Zersetzung statt und es bilden sich Ferrocyanid, Eisenoxyd, salpetrigsaures und oxalsaures Kali. Die Analyse führte zu der Formel $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO, K}_5 + 4\text{KO} + 8\text{HO}$. Die analoge Natriumverbindung hatte die Formel $2(\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO, Na}_6) + 9\text{NaO}$. Die Zersetzung dieser Verbindungen lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



Einwirkung der löslichen Schwefelmetalle auf die Nitroferrocyanverbindungen. Es ist wiederholt angegeben worden, dass Nitroferrocyankalium oder Natrium mit einem löslichen Schwefelmetall gemischt, eine prächtig purpurrothe Lösung erzeugt. Diese Färbung ist aber nur vorübergehend und kann in einer wässrigen Lösung nicht aufbewahrt werden. Die purpurrothe oder blaue Verbindung lässt sich aber in festem Zustande darstellen, wenn weingeistige Lösungen der beiden Salze angewendet werden. Zu diesem Zwecke wird Nitroferrocyanatrium in der möglichst kleinen

Menge Wasser geköst, die Lösung mit der 4—5fachen Menge Alkohol gemischt und dazu eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelnatrium (durch Reduktion von schwefelsaurem Natron mittelst Wasserstoff erhalten) gesetzt. Die gemischten Flüssigkeiten nehmen sogleich eine purpurrothe Färbung an. Beim Schütteln fällt die wässrige Lösung der purpurrothen Verbindung in öligen Tropfen zu Boden. Nach vollständigem Absetzen wird der Alkohol abgegossen und die blaue Lösung wiederholt mit Alkohol gewaschen. Darauf bringt man dieselbe so schnell wie möglich unter die Luftpumpe über Schwefelsäure, wo sie bald fest wird. Diese blaue Verbindung giebt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen prächtig purpurrothen Niederschlag, der aber beim Auswaschen zersetzt wird.

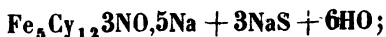
Die bei 100° getrocknete purpurrothe Verbindung enthielt vor ihrer vollständigen Zersetzung:

Eisen	14,05
Natrium	18,33
Schwefel	6,59
Kohlenstoff	14,98
Wasserstoff	1,51
Stickstoff (44,54
Sauerstoff)	
	<hr/> 100,00

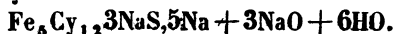
Sie liesse sich demnach durch die Formel $2(\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO} + 8\text{Na} + 3\text{S})$ ausdrücken. Zwei Aequivalente dieser Verbindung zerlegen sich beim Sieden mit 2 Aeq. Wasser in folgende Producte:

- 7 Aequiv. Ferrocyannatrium = $7(\text{Na}_2\text{FeCy}_2)$
- 1 Aequiv. Rhodannatrium = NaCyS_2
- 1 Aequiv. salpetrigsaures Natron = NaO,NO_3
- 1 Aequiv. Eisenoxydul-oxyd = $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$
- 4 Aequiv. Schwefel = 4S
- 2 Aequiv. Blausäure = 2CyH
- 2 Aequiv. Stickstoff = 2N .

Hinsichtlich der rationellen Formel der blauen Verbindung lassen sich zwei Ansichten geltend machen. Nach der einen ist dieselbe zusammengesetzt aus Nitroferrocyannatrium und 3 Aeq. Schwefelnatrium:



nach der anderen ist in der vorstehenden Formel der Sauerstoff in dem Stickoxyd durch Schwefel vertreten:



Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Nitroferrocyanverbindungen. Schwefelwasserstoff zerlegt die löslichen Nitroferrocyanverbindungen. Die Zersetzungsproducte lassen sich am besten auf folgende Weise beobachten. Nitroferrocyanatnatrium wird in der möglich kleinsten Menge Wasser gelöst, zu der Lösung die 3=4fache Menge Alkohol gesetzt und durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es werden nach und nach Schwefel, Berlinerblau und Ferrocyankalium niedergeschlagen. Die alkoholische Lösung hat eine rotholivenbraune Färbung angenommen. Wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases aufgehört hat, so giebt die darüber stehende bräunliche Flüssigkeit mit Schwefelmetallen keine Färbung mehr. Beim Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade setzen sich Eisenoxyd und Schwefel ab. Wird dieselbe unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man kleine schwarze Nadeln, die indess ein Zersetzungsproduct zu sein scheinen.

Ueber die Constitution der Nitroferrocyanverbindungen.

In Bezug auf die Constitution der Nitroferrocyanverbindungen lässt sich folgende Vorstellung machen. Nimmt man die Sättigungscapacität der Prussinverbindungen eben so wie die der Phosphorsäure verschieden an, so hat man:

Vierbasische Prussinverbindungen $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 4\text{R}$ Formel der Ferrocyanide,

Dreibasische Prussinverbindungen $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 3\text{R}$ Formel der Ferridcyanide,

Zweibasische Prussinverbindungen $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 2\text{R}$ Formel unbeschriebener Verbindungen.

Diese letzte Klasse muss als hypothetisch betrachtet werden, obgleich ich Hoffnung habe, dieselbe binnen Kurzem darzustellen. Nichtsdestoweniger kann man die Nitroferrocyanverbindungen als Glieder dieser Klasse ansehen, in welcher ein Theil des Cyans durch Stickoxyd ersetzt worden ist, denn $5(\text{FeCy}_3 + \text{R}) = \text{Fe}_5\text{Cy}_{15} + 5\text{R}$ entsprechen einem Aequivalent der Nitroferrocyanverbindung $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12}\text{3NO} + 5\text{R}$.

VIII.

Analysen von Mineralwässern.

1. *Heilquellen von Sternberg.* Sternberg liegt 4 Meilen von Prag, $\frac{1}{2}$ Meile von Schlan. Die beiden Quellen, die Selinenquelle und der Heinrichsbrunnen, sind 1802 von Reuss, von Duras 1820, und endlich von Quadrat 1848 analysirt. Alle drei Analysen stimmen sehr wohl überein. Jede Quelle liefert täglich 3880 Eimer Wasser. Quadrat fand folgende Zusammensetzung in 16 Unzen:

	Selinenquelle T = 11,5° C. Spez. G. 1,0003.	Heinrichsbrunnen 11° C. Spez. G. 1,0006.
Schwefelsaures Kali	0,1194	0,1154
Schwefelsaures Natron	0,2252	0,1430
Schwefelsaurer Kalk	0,2798	0,1837
Schwefelsaure Magnesia	0,4185	0,4998
Chlormagnesium	0,1338	0,0565
Saurer kohlenst. Kalk	2,8578	2,8280
Saure kohlenst. Magnesia	0,3262	0,5908
Saures kohlenst. Eisenoxydul	0,2486	0,2417
Kieselsäure	0,0983	0,0888
Bas. phosphors. Thonerde	} Spuren	} Spuren
Manganoxydul		
Arsenige Säure		
Indiff. organ. Stoffe		
Freie Kohlensäure	4,0015	2,7032
	<hr/> 8,7121 Grn.	<hr/> 7,4509 Grn.

(Prager Vierteljahrsschrift 1849. 2.)

2. *Mineralwasser von Niederbronn.* Kossmann, Apotheker zu Ribeauvillé (Haut-Rhin), hat dieses Wasser analysirt, welches Spuren von arseniger Säure enthält, und von einem Liter 4,628 Gr. feste Bestandtheile hinterlässt, von denen sich 4,416 in Wasser und 0,212 durch die Kohlensäure lösen. Seine Bestandtheile sind:

Chlornatrium	3,089
Chlorkalium	0,132
Chlorcalcium	0,794
Chlormagnesium	0,312
Chlorlithium	0,004
Chlorammonium	Spuren
Jodnatrium	Spuren
Bromnatrium	0,011
Schwefelsaure Kalkerde	0,074
Kohlensaures Eisenoxydul	0,010
Kohlensaurer Kalk	0,179
Kohlensaure Magnesia	0,007
Kieselsäure, Eisenoxyd, Manganoxyd	0,015
Kieselsäure	0,001
Thonerde	Spuren
	<hr/> 4,628

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3 S. XVI, 43.)

3. *Themse - Wasser*; untersucht von Ashley und Clark. Clark schöpfte das Wasser bei Twickenham; 14 engl. Meilen oberhalb der London Bridge; am 16ten Dec. 1847. sp. 1,0003. Ashley schöpfte das seinige am 13ten Oct. 1848 zwischen Ebbe und Fluth; es war Springfluth und das Wasser ungewöhnlich schmutzig. Spec. Gewicht 1,0001.

Die Analysen ergaben:

	Clarke.		Ashley.	
	In 100 Lit. Grm.	In einer Gallone. Grn.	In 100 Lit. Grm.	In einer Gallone Grn.
Schwefelsaures Kali	0,9542	0,66794	0,385	0,2695
Schwefels. Natron	2,8573	2,00011	4,436	3,1052
Schwefels. Kalk	0,6439	0,45073	—	—
Chlorcalcium	2,5003	1,75021	9,963	6,9741
Chlornatrium	—	—	3,389	2,3723
Chlormagnesium	—	—	0,114	0,0798
Kohlensaurer Kalk	18,2278	12,75946	11,595	8,1165
Kohlens. Magnesia	1,4673	1,02711	—	—
Kieselsäure	0,3902	0,273140	0,177	0,1239
Phosphorsäure		Spur		Spur
Thonerde		Spur		Spur
Kohlens. Eisenoxydul		Spur		—
Lösl. organ. Substanz	3,2648	2,28536	3,340	2,3280
Unlösl. org. Substanz	1,7069	1,19483	6,656	4,6592
	32,0127	22,40889	40,055	28,0385
Unmittelbar bestimmt	32,1285	22,48995	40,843	28,5901
Freie Kohlensäure	513,44 C. C.	1,4233 C. Z.	2719,06 C. C.	8,8076 C. Z.

Quarterly Journ. of Chem. Soc. I. 158.

Ibid. II, 76.

4. *Themse - Wasser von Greenwich*, untersucht von Bennett; geschöpft am ersten Januar 1849. Spec. Gew. 1,00116. Die Reaktion war deutlich sauer.

	In 100 Litern.	In einer Gallone.
	Grammen.	Grane.
Schwefelsaures Kali	1,9552	1,3710
Schwefelsaures Natron	5,5937	3,9224
Schwefelsaure Magnesia	0,7808	0,5475
Chlormagnesium	1,6374	1,1482
Chlorcalcium	2,3205	1,6272
Kohlensaurer Kalk	20,5353	14,3997
Kieselsäure	1,1349	0,7958
Phosphorsaure Thonerde		
Eisen	Spur	Spur
Organische Substanz	5,8200	4,0810
	39,7778	27,8928
Unmittelbare Bestimmung	39,9859	28,0387
Kohlensäure	7161 C. C.	19,853 C. Z.

Ibid. Vol. II, 199.

5. *Mineralquelle in der Nähe von Bristol* von Thornton Herapath. Funfzehn engl. Meilen von Bristol entspringt eine; ihrer medicinischen Eigenschaften wegen, längst geschätzte Quelle; Temperatur nahe der der atmosphärischen Luft; spec. Gew. bei 15,5° C = 1,00507.

Die Pinte enthielt 56,2560 Gran salzige Bestandtheile und 4,1242 C. Z. freie Kohlensäure. Der feste Rückstand enthielt:

	Gran.
Chlormagnesium	0,0600
Chlorkalium	0,1048
Chlornatrium	7,6030
Jodnatrium	0,0090
Bromnatrium ?	
Schwefelsaure Magnesia	16,2190
Schwefelsaures Natron	15,3450
Schwefelsaurer Kalk	9,3895
Salpetersaurer Kalk	0,0120
Quellsatzsaure Magnesia	0,2030
Quellsaure Magnesia	0,1450
Stickstoffhalt. organ. Substanz	2,9990
Kohlensaurer Kalk	3,9666
Kohlensaure Magnesia	} Spuren
Kohlensaures Eisenoxydul	
Phosphorsaurer Kalk	
Thonerde	} ?
Kieselsäure	
Bitumen	0,1200.
	Spur
	<u>56,1759.</u>

Ibid. Vol. II. 204.

6. *Londoner Trinkwasser von der Hampstead Water-Works-Company.* John Mitchell fand in 10000 Th.

Schwefelsäure	0,975
Chlor	1,566
Kieselsäure	0,041
Kalk	0,567
Kali	0,253
Natron	1,621
Phosphorsäure	0,039
Kohlensäure	0,694
Quellsäure	0,024
Quellsatzsäure	0,012
Extraktivstoff	0,024
Eisen, Mangan	Spuren
	<u>5,816.</u>

Ibid. Vol. II, 32.

7. *Das Meerwasser im Golf zu Suez*, enthält nach Dr. Giraud 48 Salze, auf dem Wege bis Bombay 3,98; während der Atlantische Ocean bei den Canarischen Inseln 4,48 zeigt. *Athe-*

Ann. Chem. Phys. 1157. Wilson fand im Meerwasser von verschiedenen Stellen, namentlich im Kesselstein der Dampfschiffe einen Fluorgehalt. *Chem. Gaz.* 1849. 403.

IX.

Ueber den Euphotid von Odern.

Von

Delesse.

(*Compt. rend.* XXX, 148)

Die hauptsächlichsten Mineralien, welche man in dem Euphotid von Odern (Ober-Rhein) findet, sind: Feldspath, Diallag, Eisenoxyduloxyd, Schwefelkies, Talk, Serpentin und Carbonate. Der Feldspath ist meistens weiss, leicht grau oder grün gefärbt. Er bildet krystallinische Blätter mit den parallelen Streifen und den charakteristischen Rauten der Feldspäthe des sechsten Systems. Die Zusammensetzung fand ich zu:

Kieselsäure	55,23
Thonerde	24,24
Eisenoxyd	1,11
Kalk	6,86
Magnesia	1,48
Natron	4,83
Kali	3,03
Glühverlust	3,05
	<hr/>
	99,83.

Der Glühverlust ist hier sehr bedeutend, wie er es bei den Feldspäthen der Euphotide zu sein pflegt; er besteht aus Wasser des Feldspathes, Kohlensäure einer sehr kleinen Quantität von Carbonaten, welche der Einwirkung der Essigsäure widerstehen, wie auch aus Wasser, welches aus mikroskopischen Aederchen von Talk und Serpentin herrührt. Fast gänzlich muss er dem Wasser zugeschrieben werden.

Eben so wie der Feldspath vom Berge Genève enthält er beide Alkalien, diess ist übrigens die Regel für alle Feldspäthe des sechsten Systems, welche die Basis der feldspathischen Gebirgsarten bilden.

Die Zusammensetzung des Feldspathes des Euphotids von Odern unterscheidet sich wesentlich von der, welche von Klaproth, Boulangier und von mir selbst gefunden worden war für den Feldspath des Euphotids der Alpen und von Corsica*); er ist reicher an Kieselsäure und Alkali; dagegen ärmer an Thonerde und Kalk. Diese Unterschiede erklären übrigens, woher seine Flächen besser ausgebildet sind, als die der Feldspäthe anderer Euphotide.

Der Diallag hat eine tief olivengrüne Farbe, etwas ins Graue gehend; in dünnen Blättchen ist er durchsichtig; seine Farbe wird dann reiner. Die krystallinischen Blättchen haben oft eine Länge von mehreren Centimetern, und sie zeigen alle leicht eine Spaltungsfläche mit Perlmutterglanz, parallel der diagonalen Fläche, die dem spitzen Winkel von 87° in dem Pyroxen entgegengesetzt liegt. Er enthält:

Kieselsäure	49,30
Thonerde	3,50
Chromoxyd	0,30
Eisenoxydul	9,43
Manganoxydul	0,51
Kalk	15,43
Magnesia	17,61
Glühverlust	0,85
	<hr/>
	98,93.

Dieser Diallag nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Amphibol. Diess kann nicht überraschen, denn ich habe mit Herrn Descloizeaux gezeigt, dass gewisse Blättchen Spaltungen zeigen, welche zu dem Winkel 124° führen. Er bildet also eine Varietät des Uralit. Sein Kieselsäuregehalt ist geringer, als der irgend eines von mir früher untersuchten Diallags; der Thonerdegehalt dagegen ist höher; die Zusammensetzung erinnert an die der Hornblende von Nordmark, welche Borsdorff analysirt hat**); namentlich nähert er sich dem Diallag von Piemont, den Regnault untersucht hat, und der ebenfalls im Euphotid vorkommt***). Der Talk, welcher die verschiedenen Mineralien der Gebirgsmasse durchdringt, bildet glänzende, meist

*) *Recherches sur l'euphotide par M. Delesse. Bulletin de la Société géologique, 2^{me} Série. T. VI, 547.*

**) *Rammelsberg Handw. I, 311.*

***) *Regnault Annal. des Minér. 3. Sér. T. XIV, 149.*

mikroskopische Blättchen, die sich in den Spaltungen entwickelt haben. Zuweilen bilden sich grössere Knollen, in denen sie mit Eisenoxyd vermischt vorkommen. Ein heller glänzender Talk bestand aus:

Kieselsäure	59,61
Thonerde	0,81
Eisenoxydul	3,95
Manganoxydul	0,56
Kalk	2,88
Magnesia, aus den Verlust	28,41
Glühverlust	3,78
	<hr/> 100,00.

Die Zusammensetzung weicht wenig von der ab, welche Berthier für den Talk vom St. Bernhard gefunden*).

Die Carbonate werden nur durch die Chlorwasserstoffsäure angegriffen; sie müssen als Basen Eisenoxydul, Kalk und Magnesia enthalten.

Unter den aderartig verbreiteten Mineralien befindet sich Quarz, der nur eingesprengt ist, auch selten Kalkspath.

Dieser Euphotid, bereits von Valtz, Dufrénoy und E. de Beaumont**) und Ed. Collomb untersucht, findet sich an mehreren Punkten des Bassins der Thur; er ist begleitet von Serpentin, seine Lagerung ist nahe der Berührungslinie der Uebergangsschichten und des Granits.

X.

Ueber zwei neue Salze der Chromsäure.

Von

Archibald Duncan.

(*Philos. Magaz.* XXXVI, 109.)

Thomson beschrieb 1827 in seiner Abhandlung über die Chromverbindungen das *chromsaure Talkerde-Kali* (KO , $\text{CrO}_3 + \text{MgO}$, $\text{CrO}_3 + \text{HO}$), das er durch Digestion einer Lö-

*) Rammelsberg Handw. II, 189.

**) Dufrénoy et Élie de Beaumont *Explication de la Carte géologique de France Tome I, 372.*

sung von zweifach-chromsaurem Kalk mit kohlensaurer Talkerde dargestellt hatte. Vor ungefähr zwei Jahren erhielt ich das entsprechende Kalksalz auf folgende Weise. Es wurde eine siedende Lösung von zweifach-chromsaurem Kali über frisch gebrannten Kalk gegossen, der auf flachen Gefässen ausgebreitet war. Nachdem der ungelöst gebliebene Kalk sich abgesetzt hatte, wurde die darüberstehende klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgehoben und in einem Trockenofen bei 80° abgedampft. Während der ersten beiden Tage des Abdampfens schieden sich krystallinische Krusten eines *orange gelben* Salzes aus, die aus der Flüssigkeit entfernt wurden. Nach Verlauf dieser Zeit erzeugten sich keine derartigen Krusten mehr, wohl aber bildete sich ein gelbes Salz, von welchem sich nach zwei bis drei Tagen eine ansehnliche Menge in sehr schönen Krystallen abgeschieden hatte. Das Verhältniss des orange gelben Salzes zu dem gelben ist zum grossen Theile von der zum Abdampfen angewendeten Temperatur abhängig. Als man bei einem Versuche die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt hatte, wurde kein gelbes Salz erhalten.

Gelber chromsaurer Kali-Kalk. Dieses Salz krystallisirt in citronengelben, schiefen, vierseitigen Prismen. Es ist löslich in Wasser, unlöslich aber in Alkohol und bildet sich auf die oben angegebene Weise. Beim Glühen schmilzt es. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und löst sich sehr leicht in Wasser.

Verschiedene Analysen gaben im Mittel folgende Resultate:

	Versuch.	Theorie.
Chromsäure	51,840	52,52
Kali	23,900	24,24
Kalk	14,950	14,14
Wasser	9,600	9,10
	<u>100,290</u>	<u>100,00,</u>

Diese Zahlen entsprechen ziemlich der Formel $\text{KO}, \text{CrO}_3 + \text{CrO}, \text{CrO}_3 + 2\text{HO}$.

Orange gelber chromsaurer Kali-Kalk. Die Bildungsweise dieses Salzes ist oben angegeben worden. Es ist löslich in Wasser. Drei Analysen gaben im Mittel:

Chromsäure	52,070
Kali	23,990
Kalk	17,550
Wasser	6,230
	<hr/> 99,840.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{KO}, \text{CrO}_3 + \text{CrO}, \text{CrO}_3 + \text{HO}$. Nach dem Erhitzen zeigt es eine gelbe Farbe. Nach dem Glühen löst es sich in Wasser nicht mehr.

XI.

Directe Darstellung des Aethylammins, und über das Alanin.

Aus einem Schreiben von *Strecker* an *Marchand*.

Ich habe eine neue Bildungsweise des Aethylammins entdeckt, und zwar, soviel ich weiss, die erste direkte aus Alkohol (oder Aether) und Ammoniak. Leitet man nämlich wasserfreie Schwefelsäure in Aether oder Alkohol so entsteht bekanntlich neutrales schwefelsaures Aethyloxyd, und dieses verwandelt sich bei Behandlung mit trockenem Ammoniakgas in ein krystallisirendes Ammoniaksalz, einer Säure, welche die Elemente von Schwefelsäure, Alkohol und Aethylammin enthält. Fällt man die Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich nur die Hälfte des Stickstoffs als Platinsalmiak aus, und beim Abdampfen zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Aethylammin, das sich mit dem überschüssigen Platinchlorid verbunden als prächtig goldgelbe Schuppen absondert.

Auch einen neuen, dem Glycocoll und Leucin in vielen Beziehungen ähnlichen Stoff habe ich künstlich dargestellt. Sie erinnern sich, dass Gerhardt und Laurent das Sarkosin $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$ für einen dem Glycocoll homologen Stoff erklärt haben. Diess ist nicht richtig, da diese Stoffe gar keine Aehnlichkeit mit einander haben. Das zur Glycocollreihe gehörige Glied habe ich aufgefunden, und auf folgende Weise erhalten: Blausäure und Aldehydammoniak werden mit Salzsäure erwärmt,

und aus dem eingedampften Rückstand durch Kochen mit Bleioxydhydrat Ammoniak und Salzsäure entfernt, worauf die Lösung die viel Bleioxyd enthält, durch Schwefelwasserstoff von diesem befreit wird. Beim Abdampfen scheiden sich prächtige rhombische Säulen des neuen Körpers aus, den ich Alanin zu nennen gedenke. $C_2NH + C_4H_4O_2 + 2HO = C_6H_7NO_4$. Es ist diess der vierte jetzt bekannte Körper von dieser Formel: Lactamid, Urethan, Sarkosin. Das Alanin geht sowohl mit Basen, (Silberoxyd, Bleioxyd, Baryterde) als auch mit Säuren krystallisirbare Verbindungen ein, es sublimirt unverändert, und scheint, wie das Leucin, mit salpetersauren Salzen Doppelverbindungen einzugehen. Es ist also dem Leucin in vielen Beziehungen ähnlich, und wir dürften es vielleicht auch als Zersetzungsprodukt thierischer Substanzen auffinden. Ich gedenke dasselbe Verfahren auch auf andere Aldehyde auszudehnen, und durch Anwendung des Valerols ($C_{10}H_{10}O_2$) namentlich Leucin zu erhalten. Leider ist das Valerol sehr schwierig zu erhalten.

Giessen, den 29sten März 1850.

XII.

Ueber den Einfluss, welchen der Stickstoff des Düngers auf den Proteïngehalt der Erndten ausübt.

Von

Dr. phil. **E. John** in Eldena.

Eine Reihe interessanter Versuche und Untersuchungen, theils vom Verfasser selbst, theils von anderen Beobachtern herrührend, gab folgende Hauptresultate:

I. In Bezug auf den *procentischen N Gehalt der Erndten*.

Die bisherige Annahme, dass durch die Zufuhr Nhaltigen Düngers der procentische N Gehalt der Erzeugnisse *vermehrt* werde, hat keine allgemeine Geltung; sie erleidet in vielen Fällen eine *Umkehrung*, so dass der procentische N Gehalt des Erzeugnisses durch die Zufuhr von N *vermindert* wird.

Bei den einzelnen Fruchtgattungen ergaben sich folgende Resultate:

1. Beim Weizen.

Beobachter:

a. Hermbstädt.

Der N Gehalt der Körner steigt bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

b. Boussingault.

Der N Gehalt der Körner steigt „ „ „ „

c. E. John*).

Der N Gehalt der Körner fällt „ „ „ „

d. Burnet.

Der N Gehalt der Körner steigt „ „ „ „

e. John Bennet Lawes.

Der N Gehalt der Körner fällt „ „ „ „

f. Derselbe.

Der N Gehalt der Körner fällt „ „ „ „

2. Bei Gerste.

a. Polstorff.

Der N Gehalt der Körner fällt bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

b. E. John.

Der N Gehalt der Körner fällt „ „ „ „

3. Bei Hafer.

a. Pitkin Norton**).

Der N Gehalt der Körner fällt bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

4. Bei Erbsen.

a. E. John.

Der N Gehalt der Körner fällt bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

b. Derselbe.

Der N Gehalt der Körner fällt „ „ „ „

*) Die auf diesen Punkt bezüglichen Fakta sind im Speciellen im Sprengel's Monatschrift XXIX, 2 mitgetheilt.

***) Silliman's Journ. Vol. III. Ser. II. No. 9. Mai 1847. Hopeton-Hafer in Ayrshire gebaut:

1) ungedüngt, enthielt 22,018 Proteïn

2) gedüngt mit Guano: a. Hect. 244 Kilogr.: 18,243 „

5. Bei Bohnen.

Beobachter:

a. Gilbert.

Der N Gehalt der Körner *steigt* bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

6. Bei Kartoffeln.

a. E. John.

Der N Gehalt der Körner *fällt* bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

b. Fresenius.

Der N Gehalt der Körner *fällt* „ „ „ „

7. Bei Rüben.

a. E. John.

Der N Gehalt der Körner *fällt* bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

b. Derselbe.

Der N Gehalt der Körner *steigt* bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

c. John Bennet Lawes.

Der N Gehalt der Körner *steigt meist* bei Zufuhr Nhaltigen Düngers.

II. In der *Gesamtmenge der trocknen Substanz* so wie des N der Erndten findet in allen Fällen *eine Vermehrung* durch die Zufuhr Nhaltigen Düngers statt.

Das *Fallen der procentischen* in Verbindung mit der *Vermehrung der absoluten NMenge* der Erndte spricht aus, dass die Bildung einer grösseren Menge von Kohlenhydraten — denn diese ist es, welche, abgesehen von den geringen Schwankungen der Aschenmengen obiger landwirthschaftlicher Erzeugnisse, eine procentische Verminderung des N Gehaltes derselben bedingt — durch die Verabreichung der Dünger bewirkt wurde. In Bezug hierauf sind die angewandten Dünger in 3 Classen zu theilen.

1. Dünger, welche ausser den N auch C den Boden zuführen — d. i. Mistdüngungen.

2. Dünger, welche N, nicht aber C den Boden zuführen — d. i. N in unorganischen Salzen.

3. In vorliegenden Versuchen wurden auch Salze, welche weder N noch C enthalten, angewandt.

1. Bei den Düngern, welche ausser dem N auch C den Boden zuführen, d. i. bei den Mistdüngungen dürfte jene Erscheinung in Folge des Umstandes, dass der Mist weit mehr C

im Verhältnisse zum *N* enthält als der Boden, nicht überraschen; es enthält nämlich:

	In 100 Theilen frischer Substanz.		Auf 100 Theile <i>C</i> kommen <i>N</i> .
a. Der Mist.			
Im frischen Zustande	42,3	1,9	4,5
desgl.	37,4	1,76	4,7
Im mürben Zustande	35,8	2,0	5,6
b. Der Boden.			
α. In landwirthschaftl. kräft. Zustände; er hatte nach einer Düngung mit Rindviehmist Kartoffeln getragen*).			
Von Eldena	1,00	0,12	12,0
„ Wollup	2,5	0,27	10,8
„ Beesdau	1,46	0,19	13,0
„ Neuensund	1,17	0,14	12,0
„ Cartlow	0,95	0,09	9,5
„ Burg Bornheim	1,12	0,11	10,0
„ Laasan	1,30	0,11	8,5
„ Turwe	1,55	0,14	9,0
„ Burg Wegeleben	2,60	0,35	13,5
„ Frankenfelde	0,75	0,086	11,4
„ Jurgaitschen	1,97	0,29	14,7
„ NeuhoF	1,62	0,14	8,6
„ Haverbec	1,6	0,50	31,0
„ Dalheim	1,67	0,15	9,0
Im Mittel	1,52	0,19	12,5
β. In landwirthschaftl. armem Zustände**); der Boden erhielt seit 16 Jahren weder Dünger noch Saatbestellung.			
	0,27	0,09	32

2. Die Wirkung der *C*freien, *N*haltigen Düngungen beweist, dass zu einer grösseren Ausnutzung der Quellen des *C* den Pflanzen des ungedüngten Landes *N* fehlte; warum aber mit der Assimilation des hinzugefügten *N* die Aufnahme einer verhältnissmässig grösseren Menge *C* verknüpft war, als mit der Assimilation des *N* des ungedüngten Boden, bleibt durch vorliegendes Material unerklärt.

3. Von den Düngungen mit *C* und *N* freien Salzen vor-

*) Annal. der Landwirtschaft XIV, 2.

**) Landwirthschaftl. Erfahr. von Nohenheim, 1849.

liegender Versuche ist namentlich die Knochenerde in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung, so wie sie Bennet Lawes bei Weizen und Turnips anwandte, zu erwähnen und insonderheit gegenüber ihrem Verhalten bei beiden Gewächsen zu dem des schwefelsauren Ammoniaks. Auf Boden, welcher ohne jegliche Düngung *à Hectare*

im Jahre 1843	8660 Kilogramm.	frische Rüben
„ „ 1844	4956	„ „ „
„ „ 1845	1536	„ „ „
„ „ 1846.	Rüben, deren durchschnittl. Grösse nur die der Radischen war, so dass sie die Mühe des Einerndtens nicht lohnten, trug, erzeugte die Knochenerde mit Schwefelsäure 26140 Kilogramm. frischer Rüben, darin 2154 Kilogramm. trockner Substanz und 34 Kilogramm. N, die Knochenerde mit Salzsäure 19580 Kilogramm. frischer Rüben, darin 1613 Kilogramm. trockner Substanz und 23,5 Kilogramm. N, die Knochenerde mit schwefelsaurem Ammoniak 2170 Kilogramm. frischer Rüben, darin 189 Kilogramm. trockne Substanz und 5,6 Kilogramm. N.	

Dagegen erzeugt ziemlich erschöpfter Boden an Weizen *à Hectare*:

ungedüngt	864 Kilogramm. Körner und 1033 Kilogramm. Stroh) darin 67,2 Kilogramm. N.
mit Knochenerde und Schwefelsäure	864 Kilogramm. Körner und 1027 Kilogramm. Stroh	
mit schwefelsaurem Ammoniak	1047 Kilogramm. Körner und 1263 Kilogramm. Stroh, darin 78,2 Kilogramm. N.	

Während die Turnips durch die Zufuhr von Knochenerde zur Aufnahme bedeutend grösserer Mengen N und C aus den allgemeinen Quellen — Boden und Atmosphäre — befähigt werden, dagegen den N der Versuchsquelle verschmähen, übt umgekehrt beim Weizen die Knochenerde keine Wirkung aus, während von diesem der N des schwefelsauren Ammoniaks assimiliert und hierdurch die Assimilation einer grösseren Menge C bedingt wird.

Als allgemeines Resultat dieser Versuche tritt uns die Einseitigkeit und Gefährlichkeit der Aschentheorie entgegen, denn es enthält:

die Turnipserndte: Rüben und Blätter: 88,6 Kilogramm N
und 12—18 Kilogramm. Phosphorsäure;

die Weizenerndte: Körner und Stroh: nur 32,8 Kilogramm N
und 14,6 Kilogramm. Phosphorsäure.

XIII.

Ueber die Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff.

Von

A. Bussy.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 20.*)

Die Bedingungen, unter denen die Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor und in Sauerstoff vor sich geht, und die Natur der durch diese Verbindung entstehenden Produkte sind eine schon längst bekannte Sache, die wohl kaum noch einer Erörterung bedarf. Ich beabsichtige nur, die Art und Weise anzugeben, wie ich diese Verbrennungsversuche in meinen Vorlesungen auszuführen pflege, wodurch ich im Stande bin, den Wasserstoff bei fortwährender Entwicklung zu verbrennen und jede Explosion vermeide, ohne der Klarheit der Resultate Eintrag zu thun. Der Versuch wird auf folgende Weise ausgeführt. Man verbindet einen gewöhnlichen Wasserstoffentwicklungsapparat mit einer zwei Mal gebogenen und an dem einen Ende ausgezogenen Röhre. Sobald sich das Gas regelmässig entwickelt, zündet man dasselbe an, und bringt die ausgezogene Spitze in ein mit Chlor angefülltes Cylinderglas. Das Gas fährt fort zu brennen, die Flamme aber verändert ihre Farbe und ihre Grösse, sie vergrössert sich und nimmt einen bläulich-weissen Schein an; zu gleicher Zeit sieht man durch die Oeffnung des Cylinderglases weisse Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge entweichen. Die Verbrennung dauert unter diesen Umständen fort, bis alles Chlor verzehrt ist. Giesst man nach beendigter Verbrennung Lakmustinctur in das Cylinderglas, so wird dieselbe, durch die an den Wänden befindliche Salzsäure geröthet.

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass, wenn man diese Verbrennung längere Zeit fortsetzen will, der Apparat so zu-

sammengestellt werden muss, dass ein Seitenrohr Chlorgas zuführt, um das verzehrte fortwährend zu ersetzen. Es würde ebenfalls leicht sein, die gebildete Chlorwasserstoffsäure aufzufangen. Diese Modificationen machen aber nur den Apparat complicirt, ohne dem Versuche selbst zu nützen. Die Verbrennung dauert ziemlich lange, wenn man sich eines Cylinderglases von 2—3 Decilitern Capacität bedient; nur muss man dabei das Wasserstoffentwickelungsrohr allmählig in dem Cylinderglas sinken lassen, dass, so zu sagen, das Chlor schichtenweise verbrennt. Bringt man das Rohr sogleich schnell bis auf den Boden des Glases so wird der grösste Theil des Chlors mit dem Salzsäuregasstrom, durch die während der Verbrennung entstehende Temperaturerhöhung mit fortgerissen, und die anfänglich sehr lebhaft Verbrennung nimmt aus Mangel an Chlor bald ab.

Man kann denselben Versuch mit gleichem Erfolge in Bromdampf vornehmen, wenn man eine kleine Menge Brom in das bis auf ungefähr 40° erwärmte Cylinderglas bringt. Bei dieser Temperatur erzeugt sich fortwährend Bromdampf, sowie durch die Verbrennung aller Dampf absorbirt worden ist. Die Verbrennung geht auf gleiche Weise vor sich, das Wasserstoffgas brennt mit ununterbrochener Flamme und es erzeugt sich Bromwasserstoffsäure.

Wenn man Jod in einem Cylinderglas mittelst einer Spirituslampe in geschmolzenem Zustande erhält, so erzeugen sich Joddämpfe in reichlicher Menge; sie sind aber nicht geeignet, das Wasserstoffgas unter den oben angegebenen Bedingungen zu verbrennen. Die Flamme des Wasserstoffgases scheint sich zwar zu verändern, sie löscht aber sogleich aus, sobald sie vollständig von der äthmosphärischen Luft abgeschlossen ist. Selbst unter den günstigsten Bedingungen bemerkt man keine Spur von Jodwasserstoffsäure. Wenn man aber anstatt des Chlors, Broms und Jods Sauerstoffgas anwendet, so nimmt die Flamme des Wasserstoffgases einen bei weiten grösseren Glanz als in den vorhergehenden Fällen an. Die Temperatur steigert sich bedeutend und wenn man den Versuch einige Augenblicke lang fortsetzt, so wird die Röhre weich und läuft zusammen*).

*) Anstatt feuchten Wasserstoffgases könnte man durch Chlorcalcium getrocknetes anwenden, das Resultat ist ganz dasselbe.

Diese einfachen, leicht in einer Vorlesung zu wiederholenden Versuche schienen mir besonders geeignet, den Zuhörern eine möglichst allgemeine Idee von dem Phänomen der Verbrennung zu geben und selbst annähernd die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu den vier in Rede stehenden Körpern zu zeigen, wenn man diese Verwandtschaft nach der Lebhaftigkeit der Verbrennung und der Stabilität der entstehenden Produkte messen darf. So entwickelt der Sauerstoff weit mehr Wärme und Licht als das Chlor; der letztere Körper jedoch verbrennt den Wasserstoff ebenso wie den Sauerstoff. Hat die Verbrennung einmal begonnen, so geht sie in reinem Chlor unverändert fort und ist vollkommen unabhängig von der Gegenwart der Luft. Das Chlor verwandelt sich dabei vollständig in Chlorwasserstoffsäure.

Bei dem Brom scheint die durch die Verbindung erzeugte Temperatur nicht hoch genug zu sein, damit die Verbrennung fort dauern könne. Ohne Mitwirkung von Wärme brennt der Wasserstoff in dem Bromdampf nur bei Gegenwart einer gewissen Menge Luft. Lässt man aber die Flamme sich dem Boden des Cylinderglases nähern, so wird sie schwächer und löscht endlich aus.

Man kann jedoch nicht zweifeln, dass das Brom allein die Verbrennung bewirkt, da sich eben so wie bei dem Chlor, reichliche weisse Dämpfe, die condensirt werden können, entwickeln. Die Verbrennung des Wasserstoffs durch das Brom ist aber augenscheinlich partiell und unvollständig. Unter den angegebenen Umständen kann sie nur unter Mitwirkung einer gewissen, äussern Temperatur stattfinden.

Mit dem Jod ist unter diesen Umständen die Verbrennung ganz unmöglich. Es bildet sich keine Spur von Jodwasserstoffsäure.

XIV.

Ueber die Ernährung der Pflanzen.

Von

G. Magnus.

(Berichte der Berliner Akademie.)

Es ist ohne Zweifel von grosser Wichtigkeit, wenigstens von denjenigen Pflanzen, welche im Grossen angebaut werden, zu erfahren, welche mineralischen Stoffe für ihre Entwicklung unentbehrlich sind.

Die Analysen der Aschen lassen zwar erkennen, welche von diesen Stoffen in einer Pflanze vorkommen; allein sie geben darüber keinen Aufschluss, ob sie sämmtlich für dieselbe erforderlich sind. Wäre diess Letzte der Fall, so müssten die Aschen derselben Pflanzenspezies auch stets dieselbe Zusammensetzung zeigen, während sich in der That ziemlich grosse Abweichungen vorfinden. Offenbar hat diess seinen Grund darin, dass bald mehr bald weniger von den in dem Boden enthaltenen Alkalien und Erden in die Säfte der Pflanzen gelangen, je nachdem sie in einem mehr oder weniger auflöslichen Zustande vorhanden sind. Wie diess schon Saussure durch Versuche*) dargethan hat.

Trocknet man die Pflanzen, so bleiben die in dem Saft enthaltenen, also mehr zufälligen mineralischen Bestandtheile zurück, und finden sich daher auch später in der Asche. Deshalb beträgt diese bald mehr bald weniger; und enthält bald mehr von der einen bald von der anderen unorganischen Substanz, je nachdem diese ihr in dem Boden zugeführt ist. Dabei ist es sogar möglich, dass gewisse Substanzen, die gar nicht für das Bestehen einer Pflanze erforderlich sind, sich ganz constant

*) Saussure *Recherches chimiques sur la végétation* p. 247.

in ihrer Asche vorfinden. Es wäre z. B. denkbar, dass der Kalk oder die Talkerde, die wohl in allen Ackererden vorkommen, und deshalb auch in allen Aschen angetroffen werden, deshalb doch für einige Pflanzen gar nicht unumgänglich nothwendig sind.

Man muss deshalb neben dem bisher befolgten analytischen Wege noch einen anderen synthetischen einschlagen, und um wenigstens für Eine Pflanze zu ermitteln, welche von den in allen Aschen stets vorkommenden Substanzen für ihre Entwicklung unentbehrlich sind, hat der Verf. Versuche über die Vegetation von Gerste in einem Boden angestellt, dem einzelne von jenen Substanzen gänzlich fehlten.

Vor Kurzem hat der Fürst zu Salm Horstmar*) ähnliche Versuche veröffentlicht, die in gleicher Absicht angestellt sind, während es sich bei den in früheren Zeiten ausgeführten nur darum handelte zu untersuchen, ob mineralische Substanzen durch die Vegetation erzeugt würden oder nicht. Diese letzteren fallen übrigens in eine Zeit, in welcher die Methoden der Untersuchung noch zu wenig ausgebildet waren, um sichere Resultate zu liefern. Die Versuche des Fürsten Salm aber scheinen mit grosser Umsicht ausgeführt zu sein, so dass der Verfasser fast denselben Gang befolgen konnte.

Der Saamen wurde in Kohle eingelegt, die aus Zucker erhalten war, und zu dieser wurden die verschiedenen Salze zugesetzt. Ausserdem hat der Verf. auch Versuche angestellt, bei welchen statt der Kohle ein reiner Feldspath benutzt worden ist.

Die Kohle war aus reinem, weissen Candis-Zucker dargestellt, der in einer grossen Porzellan-Schale geschmolzen und so lange erhitzt wurde, bis er eine harte Masse bildete, worauf diese herausgenommen und in einem gut verschlossenen Porcellantiegel vollständig durchgeglüht wurde.

Um sicher zu sein, dass diese Kohle keine mineralischen Bestandtheile enthalte, wurden 2 Gramme derselben auf einem Silberblech im Sauerstoffgase verbrannt. Sie hinterliessen nur eine Spur eines Rückstandes, der viel weniger als $\frac{1}{2}$ Milligramme wog, also weniger als $\frac{1}{4000}$ vom Gewichte der Kohle betrug.

*) Journal für practische Chemie von Erdmann und Marchand XLVI. 193.

Mit dieser Kohle wurden 8 verschiedene Versuche angestellt. Für den einen wurde dieselbe ohne Zusatz angewandt. Bei dem zweiten wurden alle mineralischen Stoffe, welche sich in den Pflanzen vorfinden, ihr beigemischt, und zwar in den folgenden Mengen:

Kohlensaurer Kalk	4,0	pC.	vom	Gewicht	der	Kohle
Kohlensaures Mangan-Oxydul	0,5	"	"	"	"	"
Kohlensaure Magnesia	2,0	"	"	"	"	"
Eisenoxyd	1,0	"	"	"	"	"
Schwefelsaurer Kalk	1,0	"	"	"	"	"
Phosphorsaurer Kalk	2,0	"	"	"	"	"
Chlornatrium	0,5	"	"	"	"	"
Chlorkalium	0,5	"	"	"	"	"
Kieselsaures Kali (Wasserglas)	4,0	"	"	"	"	"
	15,5					

Bei dem dritten wurden alle diese Salze mit Ausnahme des kieselsauren Kalis der Kohle zugesetzt, indem sie, wie bei allen folgenden Versuchen, auf das innigste mit ihr gemengt wurden; es fehlte also die Kieselsäure.

Bei dem vierten wurde statt dessen Chlornatrium weggelassen; es fehlte also Natrium.

Bei dem fünften wurde der phosphorsaure Kalk weggelassen; es fehlte also Phosphorsäure.

Bei dem sechsten der schwefelsaure Kalk. Es fehlte also Schwefelsäure.

Bei dem siebenten das kohlensaure Manganoxydul, und um sicher zu sein, dass auch das Eisenoxyd, welches bei diesem Versuche angewendet wurde, ganz frei von Mangan sei, war dasselbe durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt worden. Es fehlte folglich Mangan.

Bei dem achten wurde das Chlorkalium und das kieselsaure Kali fortgelassen und statt dessen 1,5 pC. fein geriebener und geschlämmter Bergkrystall zugesetzt. Es fehlte folglich Kali.

Für jeden dieser Versuche waren drei verschiedene Gefässe bestimmt. In jedes derselben ward ein Gerstenkorn eingelegt, so dass jeder Versuch dreifach angestellt wurde. Die Gefässe waren aus Zink, das mit einem starken Ueberzuge von Colophonium und Wachs versehen war. Sie hatten oben einen Durchmesser von 1,75 und unten von 0,5 Zoll, bei einer Höhe von 5 Zoll. Um die Schwankungen der Temperatur, welche bei so kleinen Gefässen leicht eintreten können, zu vermeiden, waren immer 12 derselben in den Deckel eines hölzernen Kastens ein-

gepasst, in welchem sich Sand befand, so dass die Zinkgefässe ganz mit Sand umgeben waren.

Diese Kasten wurden in ein Vorfenster eines nach der Südseite gelegenen Zimmers gestellt. Durch Oeffnen kleiner Scheiben war es möglich die Luft gehörig zu erneuen. Wenn auf diese Weise das Auffallen von Staub auch nicht vollständig vermieden werden konnte, so war es doch so gering als es bei solchen Versuchen zu erreichen ist.

So oft die Kohle trocken war, wurde sie mit destillirtem Wasser begossen, und um den fehlenden Stickstoff den Pflanzen zuzuführen, wurde von Zeit zu Zeit dem Wasser $\frac{1}{1000}$ seines Gewichts an kohlensaurem Ammoniak zugesetzt. Eine Quantität, die für die Zunge nicht bemerkbar ist.

In den Gefässen, welche die Kohle ohne allen Zusatz enthielten, gelangten die Pflanzen bis zu einer Höhe von 5 Zoll. In den übrigen hatten sie sich entweder nur kümmerlich oder gar nicht entwickelt. Da sich in den letzteren fast überall ein Anflug eines weissen Salzes auf der Oberfläche der Kohle gezeigt hatte, so entstand die Vermuthung, dass die Kohle zuviel auflösliche Salze enthalten haben möchte. Um diese zu entfernen, wurden die Pflanzen aus der Kohle herausgenommen und sodann jede der oben erwähnten 7 Mischungen, mit welchen die Versuche No. 2—8 incl. angestellt worden waren, mit Wasser ausgezogen. Hiernach wurden mit jeder derselben drei neue Gefässe gefüllt und in jedes Gefäss zwei Gerstenkörner eingelegt.

Nun entwickelten sich die Pflanzen ungleich kräftiger und erreichten in einigen dieser Mischungen sogar eine Höhe von 14 Zollen, während die in den Gefässen mit reiner Kohle sich auch jetzt wieder nur bis zu der Höhe von 5 Zoll entwickelt hatten.

Es geht hieraus hervor, dass die Anwesenheit von einer nur geringen Menge von Salzen der Vegetation schon nachtheilig ist. Anfänglich sind zwar der Kohle 15,5 pC. ihres Gewichts an Salzen zugesetzt worden, hiervon aber waren nur das Chlornatrium und Chlorkalium auflöslich, die zusammen nicht mehr als 1 pC. ausmachen, und von den schwer löslichen wie z. B. von Gips waren nur sehr geringe Mengen vorhanden. Dabei fand kaum eine Entwicklung statt. Als aber hiervon der grösste

Theil durch das Ausziehen mit Wasser entfernt worden war, entwickelten sich die Pflanzen besser, wiewohl selbst nach dieser Behandlung die Quantität der zurückgebliebenen Salze noch zu gross gewesen zu sein scheint. Entschieden zeigten übrigens die Versuche, dass die Gerste sich ohne alle mineralischen Substanzen nicht entwickeln kann, sondern abstirbt, wenn sie eine Höhe von etwa 5 Zoll erreicht hat, dass hingegen bei einem geringen Zusatz von Salzen die Vegetation viel weiter vorschreitet. In wie weit es aber möglich sei, der Kohle die geringen Mengen der verschiedenen Salze so beizumischen, dass sie überall gleichmässig vertheilt sind, und dass eine vollständige Entwicklung der Pflanzen erzielt wird, können nur spätere Untersuchungen entscheiden.

Auch bei anderen ähnlichen Versuchen, welche der Verf. angestellt hat, gab sich der nachtheilige Einfluss der Salze eben so bestimmt zu erkennen. Statt der Kohle wurde nämlich ein gröblicher Feldspath benutzt, der in Schlesien nahe bei Schreibersau vorkommt, und auf der hiesigen Königlichen Porzellanmanufactur verarbeitet wird. Derselbe war auf dieser Fabrik mittelst eiserner Stampfen zerkleinert worden. Er wurde theils rein angewendet, theils wurden ihm alle die oben erwähnten Salze zugesetzt, und zwar auf 100 Theile Feldspath:

Kohlensaurer Kalk	2,0 pC.
Kohlensaure Magnesia	2,0 „
Kohlensaures Manganoxydul	0,5 „
Schwefelsaurer Kalk	1,0 „
Phosphorsaurer Kalk	2,0 „
Chlornatrium	0,5 „
Kiesels. Kali	1,0 „
Spatheisenstein *)	1,0 „
	10,0 „

*) Der Spatheisenstein schien sich, da er in kohlen saurem Wasser auflöslich ist, besser für die Vegetationsversuche zu eignen, als geglühtes Eisenoxyd, das ganz unlöslich ist. Der zu diesen Versuchen benutzte war von Lobenstein und enthielt nach einer Analyse, welche der Pharmaceut Herr Hagen in meinem Laboratorium ausgeführt hat:

Eisenoxydul	45,79 p. C.
Manganoxydul	11,34 „
Kalkerde	1,08 „
Magnesia	3,25 „
Kohlensäure	39,27 „
	100,73 „

Ausserdem wurde ein Versuch angestellt, bei welchem dieselben Salze mit Ausnahme des phosphorsauren Kalks, sowie ein dritter Versuch, wo sämmtliche Salze mit Ausnahme des kieselsauren Kali dem Feldspath beigemischt waren. Mit einem jeden von diesen drei Gemischen wurden drei kleine Porcellantöpfe gefüllt, und in jeden 3—4 Gerstenkörner eingelegt, die mit destillirtem Wasser begossen wurden. Allein die Körner gingen nicht auf.

Darauf wurden die verdorbenen Körner herausgenommen und jedes der drei Gemische mit destillirtem Wasser ausgezogen. Als nun wieder mit einem jeden drei Porcellantöpfe gefüllt und in jeden die Gerstenkörner eingelegt waren, gelangten die Pflanzen in allen drei Gemischen durchschnittlich bis zu einer Höhe von 11 Zoll, und entwickelten einige 5, andere 7 Blätter.

Neben diesen Gemischen waren auch einige Körner von Gerste in reinen Feldspath eingelegt worden. Diese erreichten eine Höhe von 15 Zoll und entwickelten 7 vollständige Blätter. Dabei setzten sämmtliche Pflanzen Aehren an, und eine derselben brachte zwei vollständig ausgebildete Körner. Wogegen in allen anderen Versuchen sowohl mit Kohle als mit Feldspath keine Spur einer Aehre sich gezeigt hatte. Auch besaßen die in dem reinen Feldspath erzeugten Pflanzen soviel Kraft, dass, als die unteren Blätter schon ganz verwelkt waren, wenigstens bei zweien derselben neue Schösslinge hervorkamen.

Ein ganz ähnliches Resultat gab ein Versuch, bei welchem derselbe Feldspath angewendet wurde, von dem jedoch ein Drittel fein gemahlen und geschlämmt worden war, und zwar auf der hiesigen Porcellanfabrik, wo diess im Grossen ausgeführt wird. In diesem hatte eine Pflanze sogar eine Höhe von 20 Zoll erreicht, und lieferte 4 vollständig ausgebildete Körner. Ueberhaupt waren die Pflanzen in dieser feinkörnigen Masse kräftiger als die in dem gröblichen Feldspath, aber ihre erste Entwicklung hatte eine viel grössere Zeit erfordert als in diesem.

Diese beiden letzten Versuche zeigen, von wie grossem Einfluss die mechanische Beschaffenheit des Bodens auf die Vegetation ist. Zu beiden war derselbe Feldspath verwendet, beide waren zu gleicher Zeit begonnen und unter ganz gleichen Umständen fortgeführt, aber der Verlauf der Vegetation war bei

beiden ganz verschieden. In dem grobkörnigen Feldspath waren die Körner schon nach fünf Tagen sämmtlich aufgegangen, während sie in dem feinen acht Tage bedurften. Dieser letztere war nämlich durch das Befeuchten mit Wasser so hart und fest geworden, dass man kaum mit einem scharfen Eisen ein Loch hineinbohren konnte, und es war daher natürlich, dass die entstehenden Blattkeime sich kaum einen Weg durch ihn zu bahnen vermochten. Als die Pflanzen sich aber bis zu einer Höhe von 5 Zoll entwickelt hatten, zeigten die in dem feinen Feldspath ein viel kräftigeres Ansehn, und eilten jenen in der Vegetation voraus. Wahrscheinlich hat diess seinen Grund darin, dass die feinere Masse die Feuchtigkeit besser hält, und die Kohlensäure und das Ammoniak aus der Atmosphäre in grösseren Mengen absorhirt.

Ausserdem wäre es auch noch möglich, dass der Feldspath theilweise zersetzt würde, und dass diess bei dem feinen leichter vor sich ginge als bei dem gröbern.

Dass aber die Vegetation in dem reinen Feldspath überhaupt soviel besser stattgefunden hat, als in dem mit Salzen versetzten, selbst wenn der auflösliche Theil dieser letzteren durch Ausziehen mit Wasser fortgeschafft war, liefert den Beweis, wie geringe Mengen von Salzen die Pflanzen zu ihrer Entwicklung bedürfen und wie nachtheilig die Anwesenheit von grösseren Mengen ist.

Ausser diesen Versuchen, welche bei der vorgeschrittenen Jahreszeit im vergangenen Herbste abgebrochen werden mussten, hat der Verf. auch durch Versuche zu erörtern gesucht, in wie weit die thierischen, und vegetabilischen Abfälle, welche dem Boden zugeführt werden, um seine Ertragsfähigkeit zu erhöhen, diess nur durch die in ihnen enthaltenen Mineralstoffe bewirken, oder ob auch ihre organischen Bestandtheile eine wesentliche Rolle dabei spielen. Er ging hierbei von der Betrachtung aus, dass wenn ein Boden, von dem bekannt ist, dass sich eine bestimmte Pflanze vollständig auf ihm entwickeln kann, im Stande sein sollte, dieselbe Pflanze noch ebenso kräftig hervorzubringen, nachdem ihm alle organischen Bestandtheile, welche er enthielt, vollständig entzogen worden, diess ein Beweis dafür sein würde, dass die Letzteren ohne allen Einfluss für die Vegetation sind.

Um zu untersuchen in wie weit diess der Fall sei, wurde eine Quantität einer Ackererde, welche nach der Aussage des Besitzers ohne neue Düngung für die Bestellung mit Gerste geeignet war, in einem bedeckten Tiegel bis zum vollständigen Glühen erhitzt und während einer Stunde in diesem Zustande erhalten. Nach dem Erkalten zeigte die Masse eine schwarze Farbe die von der Kohle herrührte, welche bei der Zersetzung der organischen Bestandtheile zurückgeblieben war.

Um dieselbe zu entfernen wurde ein Theil dieser schwarzen Erde so lange in einem Strome von Sauerstoff erhitzt, bis sie nichts Verbrennliches mehr enthielt. Nach dem Glühen im Sauerstoff hatte die Erde eine rothe Farbe.

Es wurde sowohl in der ungeglühten als auch in der ge-
glühten und noch Kohle enthaltenden, als endlich in der von allen organischen Bestandtheilen gänzlich befreiten Erde, deren jede in einem Gefäss aus Porcellan oder Glas enthalten war, Gerste eingelegt. Die Jahreszeit war schon etwas vorgeschritten, denn es geschah diess im Monat Juni, allein die Pflanzen gingen schnell auf und entwickelten sich in allen drei Gefässen auf ganz ähnliche Weise. Nach einer Vegetationsperiode von etwa zehn Wochen erreichten sie eine Höhe von etwas mehr als 15 Zoll und hatten sämtlich Aehren angesetzt, die indess nicht mehr als $\frac{4}{5}$ vollständig ausgebildete Körner enthielten.

Es geht aus dieser gleichmässigen Entwicklung hervor, dass die geringen Mengen von organischen Resten, welche sich in den gewöhnlichen Ackererden, wenn sie nicht frisch gedüngt sind, vorfinden, auch einen kaum bemerkbaren Einfluss auf die Vegetation ausüben. Zum Vergleich war zu derselben Zeit von derselben Gerste in eine Gartenerde eingelegt worden, die im Jahre zuvor frischen Dünger erhalten hatte; dieselbe war in einem Blumentopfe von Porcellan enthalten, der neben den im vorigen Versuche erwähnten aufgestellt wurde. In dieser Erde war die Vegetation ungleich kräftiger und die Halme viel stärker als in der Ackererde. Die Pflanzen erreichten zwar keine grössere Höhe als in jener und die Aehren enthielten auch nur fünf Körner, aber die ganze Pflanze war viel blattreicher und üppiger.

Es wäre möglich, dass die Gartenerde die für die Gerste nöthigen mineralischen Bestandtheile in einem leichter assimilir-

baren Zustände enthalten hat als die Ackererde, und dass hierauf ihre grössere Fruchtbarkeit beruhte, indessen drängt sich doch der Gedanke auf, dass die organischen Substanzen derselben nicht ohne Einfluss geblieben sind.

Um bestimmter zu erfahren ob und in wie weit diess der Fall gewesen ist, versuchte der Verf. den Boden zu düngen ohne den Dünger mit demselben in Berührung zu bringen, so also dass dieser seine Wirkung nur aus der Entfernung ausüben konnte.

Zu dem Ende wurde eine Quantität von der in einem Strome von Sauerstoff geglühten Ackererde in ein Glas gebracht, das in ein Gefäss aus Zink eingesetzt war, und diess letztere durch eine hohe Gloglocke hermetisch verschlossen, nachdem zuvor 8 Gerstenkörner in die Ackererde eingelegt waren. Unter der Glocke befand sich, getrennt von der Ackererde, eine Quantität frisch gedüngter Gartenerde. Um sicher zu sein, dass das für die Vegetation nöthige Sauerstoffgas stets in hinreichender Menge gegenwärtig sei, wurde $\frac{1}{2}$ Kub. Fuss atmosphärische Luft jeden Tag mittelst eines Aspirators durch die Glocke gesogen. Damit sich aber der Einfluss des Düngers um so bestimmter erkennen lasse, wurde diese atmosphärische Luft, bevor sie in die Glocke eintrat, von allem Ammoniak und aller Kohlensäure befreit. Auch war dafür gesorgt, dass die Pflanzen während der Vegetation mit destillirtem Wasser begossen werden konnten, das frei von Kohlensäure war und unter die Glocke gebracht werden konnte, ohne mit der äussern Luft in Berührung zu kommen.

Neben diesem Apparat, der vor einem nach der Sonnen- seite liegenden Fenster stand, wurden noch zwei ganz ähnliche aufgestellt. Der eine derselben enthielt gleichfalls von der im Sauerstoff geglühten Ackererde, der andere aber dieselbe Erde in ihrem ungeglühten Zustande mit allen ihren organischen Bestandtheilen. In beiden Apparaten aber fehlte die gedüngte Gartenerde.

Unter allen drei Glocken war die Gerste in den letzten Tagen des Juni eingelegt worden, unter jede 8—10 Körner. Innerhalb der ersten 14 Tage war kein Unterschied in der Entwicklung der Pflanzen wahrzunehmen. Von dieser Zeit aber zeichneten sich die unter der ersten Glocke vor den beiden

ändern, bei welchen die Gartenerde fehlte, sehr auffallend aus. Nach etwa drei Wochen war die Vegetation in den beiden letzteren beendet, die Pflanzen hatten eine Höhe zwischen 7 und 11 Zoll, einzelne sogar bis 17 Zoll erreicht und das dritte oder vierte Blatt entwickelt, wurden aber zuletzt weiss und welk. Dagegen fuhren die unter der ersten Glocke befindlichen Pflanzen, welche ihnen, wie gesagt, um diese Zeit nur wenig voraus waren, fort sich zu entwickeln. Nach etwa acht Wochen fingen sie an Aehren anzusetzen, deren Körnerzahl zwischen 2 und 8 schwankte, und dabei hatten sie eine Höhe von 24—28 Zoll erreicht, so dass sie sich in ihrer Glocke bedeutend krümmen mussten. Auch hatten sie mehrere Schösslinge getrieben. Ueberhaupt gelangten sie zu einem viel kräftigeren Ansehn, als die in derselben Erde gezogenen Pflanzen, welche sich unbedeckt entwickelt hatten, während die unter den Glocken ohne Gartenerde gezogenen, weit hinter jenen zurückblieben. Nur die Körner hatten sich nicht ausgebildet, sondern waren sämmtlich taub.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass der Dünger eine Wirkung ausübt, auch wenn er gar nicht mit dem Boden in Berührung ist. Schon Theodore von Saussure*) hat einen ähnlichen Versuch angestellt, indem er Zuckererbsen unter einer Glocke in deren oberem Theile ein Gefäss mit Dünger befestigt war, wachsen liess, wobei er ebenfalls einen vortheilhaften Einfluss des Düngers auf die Vegetation beobachtete. Indessen konnte man gegen Saussure's Versuche einwenden, dass er die Pflanzen nicht in Erde, sondern in Wasser wachsen liess, und ihre Entwicklung nur während zehn Tagen beobachtete. In dieser ersten Entwicklungsperiode aber erhält die Pflanze noch hinreichend Nahrung aus dem eigenen Saamenkorn, so dass eine Täuschung wohl möglich gewesen wäre. In dem eben erwähnten Versuche aber ist das Resultat so schlagend, dass kein Zweifel obwalten kann.

Man könnte behaupten, dass die Gartenerde hier nur insofern gewirkt habe, als sie der Luft, welche mit den Pflanzen in Berührung kam, die ihr zuvor entzogene Kohlensäure und das Ammoniak ersetzte, und dass sie, wenn diese in jener Luft vorhanden gewesen wären, gar keinen Einfluss ausgeübt haben

*) *Recherches chimiques sur la végétation* p. 33.

würde. Ich bedauere, dass die im Herbst schon zu weit vorgeschrittene Jahreszeit mir nicht mehr gestattete, diesen Einwand durch vergleichende Versuche zu widerlegen. Indess war das ganze Aussehn und die Entwicklung der Pflanzen unter der Glocke, wo zugleich Gartenerde war, soviel kräftiger als bei denen, welche sich in demselben Boden ohne bedeckt zu sein, entwickelt hatten, dass ich nicht zweifle das Resultat werde ebenso günstig ausfallen, wenn die Luft nicht zuvor von jenen Stoffen befreit wird. Da aber der Dünger eine so entschiedene Wirkung aus der Entfernung, also nur durch seine organischen Bestandtheile ausübt, so ist man gezwungen zuzugeben, dass diese Bestandtheile auch einen ähnlichen Erfolg bei gewöhnlicher Düngung haben.

Fasst man hiernach die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung zusammen, so sind sie folgende:

1. Ohne die Gegenwart von mineralischen Stoffen erreicht die Gerste nur eine Höhe von etwa 5 Zoll und stirbt dann ab.
2. Bei Gegenwart einer sehr geringen Menge von mineralischen Stoffen findet eine vollständige Entwicklung statt.
3. Ist eine etwas grössere Menge vorhanden, so entwickelt sich die Pflanze kümmerlich oder gar nicht.
4. In reinem Feldspath erlangt die Gerste eine vollständige Ausbildung und bringt Saamen hervor.
5. Je nachdem der Feldspath als gröberes oder feineres Pulver angewendet wird, ist der Verlauf der Vegetation verschieden.
6. Der Dünger übt auch aus der Entfernung seine befruchtende Wirkung aus. Er wirkt daher nicht allein indem er dem Boden gewisse mineralische Stoffe zuführt, sondern seine organischen Bestandtheile tragen auch und zwar wesentlich zur Beförderung der Vegetation bei.

XV.

Ueber das galvanische Verhalten und die Leitungsfähigkeit der Mineralkörper als Kennzeichen.

Von

Prof. v. *Kobell*.

(Gel. Anzeigen der k. baier. Akademie der Wissenschaften.)

Bekanntlich werden zur Erzeugung eines galvanischen Stromes drei chemisch verschiedene leitende Substanzen erfordert, wovon die eine gewöhnlich ein zusammengesetztes Fluidum ist. Wenn der galvanische Strom eine hinlängliche Stärke besitzt, so wird der flüssige Leiter zersetzt und besteht er aus einer geeigneten Salzauflösung, so begiebt sich die Säure oder ihr Stellvertreter zu dem positiven festen Leiter oder zur *Anode*, die Base dagegen zu dem negativen oder zur *Kathode*. Bei aufgelösten Metallsalzen wird das Metall auf der Kathode oft regulinisch ausgeschieden. Es schien mir zur Erweiterung der mineralogischen Kennzeichen von Interesse, das galvanische Verhalten vorzüglich der natürlich vorkommenden metallischen Verbindungen zu untersuchen, zunächst in Combination mit Zink, gegen welches sie sämmtlich negativ sind und als Kathoden gebraucht wurden. Da es mir dabei nur um leicht nachweisbare Kennzeichen zu thun war, so wählte ich folgendes Verfahren. Ich verschaffte mir mehrere Kluppen von Zinkblech, indem ich solches Blech zu Streifen von ohngefähr 6 Zoll Länge und $\frac{1}{4}$ Zoll breit schnitt und die Enden zusammenbog. Das zu prüfende Mineral wurde als ein Stück von einigen Linien Grösse mit den Enden der Kluppe gefasst und in eine Auflösung von Kupfervitriol eingesenkt. Der dabei entstehende galvanische Strom, wenn das Mineral ein Leiter, ist schnell vorübergehend, da sich das Zink sogleich mit Kupfer belegt und die weitere galvanische Wirkung auf die Probe selbst nur von sehr geringem Einflusse ist; gleichwohl werden dabei alle besseren Leiter leicht erkannt, indem sie sich mehr oder weniger schnell mit Kupfer belegen. Da nur einige Zinkstreifen und eine kleine Schaal mit Kupfervitriollösung zu den Versuchen nothwendig, so dürften die daraus

sich ergebenden Kennzeichen als Controle oder Zugabe anderer einigen Werth haben. Bei Anstellung der Versuche selbst ist nur zu bemerken, dass die Enden der Kluppe rein gefeilt und die Proben ganz frisch geschlagene Bruch- oder Spaltungsstücke sein müssen und dass man beim Einklemmen oder Fassen mit der Kluppe darauf achte, das Zink wo möglich mit Flächen der Probe, nicht mit Ecken oder scharfen Kanten in Berührung zu bringen.

Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur ange- stellt, bei erhöhter wird die Wirkung verstärkt. Das Eintauchen der Proben dauerte 1 Minute, dann wurden sie in Wasser getaucht und abgespült und mit einem Tuche getrocknet.

Es zeigten sich als gute Leiter und belegten sich schnell mit Kupfer:

- Amalgam.
- Antimon gediegen.
- Antimonsilber.
- Antimonfahlerz.
- Arsenik gediegen.
- Arsenikfahlerz.
- Arsenikkies prismatischer.
- Arsenikkies axotomer.
- Blättererz.
- Bleiglanz.
- Buntkupfererz.
- Glanzkobalt.
- Gold gediegen.
- Graphit.
- Kupferglanz.
- Köpferkies.
- Magneteisenerz.
- Magnetkies.
- Nickelwismuthglanz.
- Palladium gediegen.
- Platin gediegen.
- Rothnickelkies.
- Schriftellur.
- Schwefelkies tess.
- Schwefelkies rhomb.

Schwefelkobalt.

Selenblei.

Silber gediegen.

Speisskobalt.

Tesseralkies von Modum FeAs_3 .

Weisskupfererz.

Wismuth gediegen.

Wenn man ein Stückchen Kupferkies nur an den Berührungspunkten mit Kupfer überlaufen lässt und dann herausnimmt und abtrocknet, so überläuft es in kurzer Zeit mit schönen bunten Farben. Ich habe schon früher einmal diese interessante Erscheinung erwähnt, die man bei grösseren Stücken hervorbringen kann, wenn man sie mit frischen Bruchflächen auf ein Zinkblech legt und so einige Secunden lang in Kupfervitriol eintaucht. Eisenkies zeigt die Erscheinung nicht, Magnetkies aber zeigt blaue Anlauffarbe. —

Weniger gut leitend als die vorigen belegten sich in der Nähe der Berührungsstellen mit Kupfer:

Antimonsilberblende.

Arsensilberblende.

Bournonit (schwach).

Glaserz.

Ilmenit (schwach).

Molybdänglanz.

Tellur gediegen.

Titaneisen von Egersund (schwach).

Wismuthglanz (schwach).

Zinkblende, wenn eine Spaltungsfläche mit dem Zink berührt wurde.

Zinnstein in den schwärzlichbraunen Krystallen. Hier zeigte sich die seltsame Erscheinung, dass von einem und demselben Krystalle die innern gelblichen stark durchscheinenden Theile fast gar nicht mit Kupfer belegt wurden, während sich die äusseren schwärzlichen und fast undurchsichtigen gut leitend zeigten. Es konnte an letztern keine sichtbare Einmischung bemerkt werden, auch keine Wirkung auf die Magnetnadel.

Nicht leitend zeigten sich unter diesen Verhältnissen:

Antimonblende.

Antimonglanz.

Braunit.
Chlorquecksilber.
Chlorsilber.
Chromeisenerz.
Dufrenoyzit.
Eisenglanz vom Fichtelgebirg.
Eisenglanz von Elba.
Eisenglanz fasriger.
Federerz.
Franklinit.
Geokronit.
Hauerit.
Hausmannit.
Jamesonit.
Kibdelophan (Spur).
Manganglanz.
Manganit.
Operment.
Psilomelan.
Pyrolusit.
Realgar.
Rothkupfererz.
Rutil.
Silberfahlerz von Freiberg.
Sprödglaserz (Spur).
Tantalit.
Uranpecherz.
Wolfram.
Yttertantal.
Zinkenit.
Zinnober.
Zinnerz kornisches.

Es sind auf diese Weise mehrere ähnliche Mineralien sehr leicht zu unterscheiden, z. B. Magneteisenerz von Titaneisen, Chromeisenerz etc., Bleiglanz von den verschiedenen Verbindungen von Schwefelblei und Schwefelantimon, Fahlerz von Dufrenoyzit, Bournonit etc., Graphit von Molybdänglanz, manchem grauen Glimmerschiefer etc.

Die meisten Oxydverbindungen der Metalle zeigen, wie auch

die nichtmetallischen Substanzen, keine zur Stromerzeugung hinlängliche Leitungsfähigkeit, wenn sie auch nicht zu ausgemachten Isolatoren gehören; manche Metallverbindungen werden aber leitend, wenn sie vorher vor dem Löthrohre im Reduktionsfeuer geschmolzen wurden, wie z. B. die Kupferoxydverbindungen, Chlorkupfer, Chlorsilber etc. Wenn Rotheisenerz und Brauneisenerz im Reduktionsfeuer anhaltend scharf geglüht werden, überlaufen sie ebenfalls mit Kupfer; beim Pyrolusit und Manganit zeigt sich nach dem Glühen zwar kein deutliches Ueberlaufen mit Kupfer, doch wird etwas davon abgesetzt, wie sich nach dem Befeuchten mit Salzsäure vor dem Löthrohre zeigen lässt. Das Verhalten der Manganerze überhaupt ist auffallend, da wenigstens das Manganperoxyd gewöhnlich zu den bessern Leitern gerechnet wird. —

Interessant ist auch das Verhalten der Anthracite. Ich untersuchte mehrere von verschiedenen Fundorten. Als gut leitend zeigte sich ein Anthracit von lichter, stahlgrauer Farbe, angeblich von Schönfeld im Erzgebirge; er ist schiefrig und von gelblichem Kalksinter durchsetzt. Eine andere Varietät von Lischwitz bei Gera und von Quetschen bei Hof, mit graulichem Kalkspath verwachsen auf dichtem Uebergangskalk, belegte sich während einer Minute*) ebenfalls, wenigstens um die Berührungsstellen. Die meisten Anthracite aber, die ich prüfen konnte, zeigten kein Belegen, so die Anthracite von Hattingen im Jülch'schen, von Südwallis, auch ein schwärzlichgrauer von Schönfeld und die ausgezeichneten Varietäten von Schnilkill in Nordamerika.

Es werden zahlreiche Beispiele angeführt, wie durchsetzende Basalte, Dolerite, Phonolithe, Porphyre und Melaphyre, sogar Diorite, Stein- und Braunkohlen in ihrer unmittelbaren Nähe in Anthracit verwandelt haben und die Geologen heben diesen Umstand besonders hervor, um damit die pyrogenen Natur dieser

*) Das Eintauchen auf die Dauer einer Minute ist zweckmäßig, denn bei längerem Bintauchen wirkt die leitende Substanz nicht mehr allein zur Belegung, sondern das einmal angeschossene Kupfer wird nun der Leiter und das langsame Ueberziehen der Masse erfolgt, wie das Ueberziehen der Farben in der Galvanographie, mehr durch Ausbreitung und Ueberwuchern der Kupfertheilchen, die an ein bereits vorhandenes sich anschliessen, als durch die Leitung der Unterlage.

Gesteine darzutun. Von besonderem Interesse ist das Vorkommen eines solchen Falles am Meissner in Hessen, wo eine Basaltmasse von mehreren 100 Fuss Mächtigkeit, ein Braunkohlenlager, von dem sie nur durch eine dünne Thonschicht getrennt ist, überdeckt. Die Braunkohle ist abwärts, auf 7—8 Fuss weit, mehr oder weniger verändert, und die dem Basalt zunächst liegenden Theile zeigen eine stängliche Absonderung und sind in Anthracit verwandelt, während sich weiter Uebergänge bis zur unveränderten Braunkohle verfolgen lassen. Ich habe diese Stangenkohle vom Meissner geprüft, sie zeigte aber durchaus kein Belegen. Vor dem Löthrohre verhielt sie sich übrigens wie die meisten Anthracite, indem sie im Kolben nur Wasser und keinen Theer absetzte, jedoch einen mehr brenzlichen Geruch entwickelte als es bei anderen der Fall ist. Um diese Erscheinungen aufzuklären, stellte ich einige Versuche mit Schwarzkohlen an. Ich erhitze kleine Stücke in einem lose bedeckten Platintiegel über der Weingeistlampe, bis sich keine brennbaren Gasarten mehr entwickelten. Dabei waren die Kohlen durch ihre ganze Masse in's Glühen gekommen. Ich untersuchte nun solche leicht gebrannte Koks, sie zeigten sich aber eben so wenig leitend als die Steinkohlen selbst, nur an einzelnen Stellen in der Nähe des Zinks erschien an einigen ein Kupferanflug. Wenn ich aber diese Koks weiter in der Pincette vor dem Löthrohre durchglühte, so zeigten sie sich nun gut leitend und überliefen schnell mit Kupfer.

So verhalten sich alle Stein- und Braunkohlen, und auch die gewöhnlichen Holzkohlen werden erst leitend, wenn sie in einem Hitzgrade, wie ihn das Löthrohr hervorbringt, durchgeglüht werden. Es geht daraus deutlich hervor, *dass die Stangenkohle des Meissner keiner heftigen Glühhitze ausgesetzt gewesen sein kann*, denn Koks, die einmal so stark gebrannt wurden, dass sie gute Leiter sind, verlieren diese Eigenschaft nicht, auch wenn sie feuchter Luft ausgesetzt sind und Wasser aufgenommen haben, wie überhaupt diese Körper ausser ihrer Verbrennlichkeit zu den unveränderlichsten gehören. — Nun sollte man freilich denken, dass eine feuerflüssige Basaltmasse von solcher Mächtigkeit, wie die am Meissner, besonders als Ueberlagerungsmasse eine bedeutende Hitze auf die Unterlage ausgeübt habe, und es bleibt das angegebene Verhalten der

Stangenkohle immer räthselhaft, wenn man auch annimmt, dass die Zwischenlage des Thons (ist dieser hartgebrannt?) die Wirkung auf die Kohlen geschwächt habe. Leider fehlt es mir an Vorkommnissen von Anthracit, welcher aus Kohlen durch unmittelbare Berührung mit vulkanischen oder pyrogenen Gesteinen gebildet wurde. Den Geologen wird aber das hier erwähnte Experiment zur Prüfung der galvanischen Leitungsfähigkeit ein willkommenes Kennzeichen sein, um zu entscheiden, ob solche Koks einer hohen Hitze ausgesetzt waren oder nicht, denn was oben von dem Durchglühen der Steinkohlen vor dem Löthrobre gesagt wurde, gilt natürlich auch von den Anthraciten; alle werden nach einer solchen Erhitzung gut leitend und auch bei denen, welche für sich schon leitend sind, zeigt sich diese Eigenschaft nach solchem Durchglühen erhöht. Dass dieses Glühen übrigens gar kein ausserordentlicher Hitzgrad ist, kann man daraus entnehmen, dass es noch lange nicht hinreicht, um z. B. leichtflüssige Silicate, die nicht viel schwerer schmelzbar sind als gewöhnliches Glas, in Stücken von halber Erbsengrösse in vollkommenen Fluss zu bringen.

Ob durch fortschreitende Zersetzung von Steinkohlen ohne Feuer ein leitender Anthracit entstehen könne, wissen wir nicht, der Anthracit von Hof scheint dafür zu sprechen. Ein durch Verkokung entstandener leitender Anthracit mag aber in sehr verschiedenen hohen Hitzgraden sich befunden haben, hierüber giebt unser Experiment keinen Aufschluss; zeigt dagegen mit aller Bestimmtheit, *dass ein nichtleitender Anthracit in keiner heftigen Glühhitze sich befunden habe*, in keinem Falle in einer Hitze, wie sie erforderlich wäre, um Sandsteine zu fritten oder die beobachteten durchsetzenden Gesteine zum Schmelzen zu bringen.

Die geeigneten Untersuchungen der hier einschlägigen Fälle dürften uns wichtige Aufschlüsse über manche Gesteinsbildungen und geologische Erscheinungen geben, wie sie kaum auf irgend einem andern Wege so leicht und sicher erhalten werden können.

XVI.

Ueber die Schwefelsäuren.

Von

J. Fordos und **A. Gélts.***(Ann. de Chim. et de Phys. XXVIII, 451.)*

Band XLIX, 417 dieses Journals haben Sobrero und Selmi die Resultate einiger Versuche über die Zersetzungsprodukte des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser veröffentlicht.

Diese Reaktion war schon von Wackenroder und Lenoir studirt und als Endprodukt derselben die Pentathionsäure aufgefunden worden.

Sobrero und Selmi stellten die Frage auf, ob diese Säure die einzige unter diesen Umständen erzeugte sei und hielten es der Mühe werth, die Flüssigkeit zu untersuchen, obgleich die Antwort auf die Frage ohne neue Versuche gegeben werden konnte. Sie fanden in der Flüssigkeit ausser der Pentathionsäure: Tetrathionsäure, dithionige Säure und Schwefelsäure.

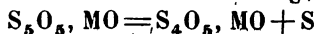
Diese beiden Chemiker sagen: „Es wäre von Wichtigkeit auszumitteln, unter welchen Umständen sich die eine oder die andere der erwähnten Säuren bildet; jedenfalls ist der Unterschied der Produkte von dem relativen Verhältnisse beider Gase, ausserdem von dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit, in der die Zersetzung vor sich geht, und endlich von der Temperatur abhängig. Wir haben in dieser Hinsicht kein einziges Factum.“

Es ist unsere Ansicht, dass derartige Fragen bei dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft nicht mehr aufgestellt werden dürfen, da man zu ihrer Lösung nur an eine der Haupteigenschaften der Pentathionsäure und ihrer Salze zu denken braucht, welche wir in unserer letzten Abhandlung über die Schwefelsäuren angegeben haben.

Aus unseren in dieser Abhandlung veröffentlichten Resultaten geht hervor, dass die Pentathionsäure, sowohl frei, als auch an Basen gebunden, ein ausserordentlich veränderlicher Körper ist. Die Säuren der Thionreihe sind um so veränderlicher, je mehr sie Schwefel enthalten, und die Pentathionsäure, als die

schwefelreichste Säure dieser Reihe, ist auch diejenige, die sich am leichtesten zersetzt.

Eine wässrige Lösung der Pentathionsäure oder die eines ihrer Salze kann nicht ohne Trübung aufbewahrt werden. Sogleich nach ihrer Bereitung verliert sie ihre Durchsichtigkeit und es bildet sich ein Absatz von Schwefel, der an den Wänden des Gefässes krystallinisch erscheint. Das erste Produkt dieser Zersetzung, welches durch die Gleichung;



ausgedrückt werden kann, ist die Tetrathionsäure. Die Herren Sobrero und Selmi hätten demnach voraussehen können, dass diese Säure unter den Resultaten einer Reaction, deren Endprodukt die Pentathionsäure ist, gefunden werden musste.

Die Zersetzung ist aber noch nicht beendigt. Die Tetrathionsäure, geht in die Trithionsäure über. Denn, wenn man eine grosse Menge einer Lösung von pentathionsaurem Baryt dargestellt hat und die Lösung in mehrere Theile theilt, um mehrere Analysen zu verschiedenen Zeiten ausführen zu können, so bemerkt man, dass die Niederschläge, die auf Zusatz von absolutem Alkohol entstehen um so geringere Menge Chlor absorbiren, je mehr man sich von der Zeit ihrer Darstellung entfernt. Vergleicht man die Aequivalentenzahl des absorbirten Chlors mit der des schwefelsauren Baryts, der durch Glühen des Salzes entstanden ist, so findet man, dass die Krystalle in den ersten Tagen 8—9 Aequivalente Chlor und späterhin nur 7 Aequivalente absorbiren. Von diesem Augenblicke an giebt die Flüssigkeit, die bis dahin durch salpetersaures Quecksilberoxydul gelb gefärbt worden war, mit diesem Reagens schwärzliche Niederschläge, bis die Flüssigkeit nur noch trithionsauren Baryt enthält, wo dann salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag erzeugt, und jedes Aequivalent nur noch 4 Aequivalente Chlor absorbirt.

Die verschiedenen Säuren der Thionreihe werden durch Chlor sämmtlich in Schwefelsäure verwandelt und absorbiren in der That sehr verschiedene Mengen dieses Körpers, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass die Säure S_3O_5 sich ebenso wie die Säure S_4O_5 unter den Zersetzungsprodukten der Pentathionsäure vorfindet und folglich auch unter den Produkten der Reaktion der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs bei Gegenwart von Wasser. Wenn die Herren Sobrero und Selmi die Gegenwart der Trithionsäure nicht nachweisen konnten, so lag diess nur daran, dass sie mit frisch dargestellten Produkten operirten. Die Bildung der Schwefelsäure und der dithionigen Säure ist ebenfalls leicht zu erklären. Alle Säuren der Thionreihe können, abgesehen von den erwähnten Veränderungen, eine Endzersetzung erleiden, deren Produkte die Schwefelsäure, die schweflige Säure und eine veränderliche Quantität Schwefel sind. Die Schwefelsäure rührt von der letzten Zersetzung, die stets mit einer geringen Menge der Produkte stattfindet, her.

Die aus derselben Ursache entstandene schweflige Säure verwandelt sich im Augenblicke der Sättigung der Flüssigkeiten in schwefligsaures Salz, das wieder, durch Aufnahme von Schwefel, der stets in grossem Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhanden ist, in dithionigsaures übergeht.

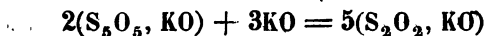
Wir benutzen schliesslich die Gelegenheit, um einige Reaktionen der Säuren der Thionreihe anzugeben, die sich bis zu einem gewissen Grade, auf die vorstehenden Veränderungen beziehen. Wir meinen die Einwirkung der Alkalien und namentlich des Kalis auf die Säuren des Schwefels mit fünf Aequivalenten Sauerstoff.

Diese Säuren scheinen mit einer grossen Anzahl leicht veränderlicher Körper, wie dem Wasserstoffbioxyd und den Wasserstoffpolysulfureten, die zuerst von Thénard angegebene merkwürdige Eigenschaft gemein zu haben, bei Gegenwart von Säuren Stabilität zu erlangen. Wenn man die Chlorverbindungen des Schwefels, die mit Wasser zusammengebracht Pentathionsäure und Schwefel bilden, mit Wasser behandelt, so bemerkt man, dass die Zersetzung der Säure mit weit geringerer Schnelligkeit vor sich geht, wenn man anstatt reinen Wassers, ein solches anwendet, dass vorher mit schwefliger Säure gesättigt oder stark mit Salzsäure angesäuert worden ist. Verdünnte Auflösungen der Alkalien hingegen zersetzen diese Säuren, mit

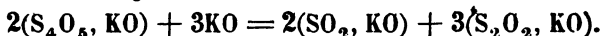
Ausnahme der Dithionsäure Gay-Lussac's und Welter's leicht.

Ein merkwürdiges und gewiss unerwartetes Faktum ist aber das, dass man unter den Zersetzungsprodukten niemals Schwefelsäure findet.

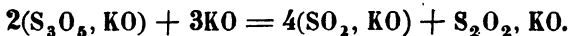
Hat man Pentathionsäure und Kali angewendet, so wird die Säure gänzlich in dithionigsaures Kali durch einfache Andersgruppierung der Moleküle erzeugt:



Operirt man mit einem tetrathionsauren Salze, so findet sich das dithionigsaure Kali mit schwefligsaurem Kali in dem Verhältniss von 3 Aequivalenten des ersten zu 2 Aequivalenten des zweiten gemischt:



Wendet man endlich ein Salz der Säure Langlois's (S_3O_5) zu dem Versuche an, so ist die Menge des schwefligsauren Salzes weit grösser. Durch diese Reaktion entstehen 4 Aequivalente schwefligsaures Salz auf 1 Aequivalent dithionigsaures:



Bei diesen drei Reaktionen sind die Quantitäten des Kalis dieselben. Das trithionsaure Salz zersetzt sich aber schwieriger als die beiden andern und erfordert ein längeres Sieden.

Das dithionsaure Salz wird durch Kalilösung nicht gespalten.

Alle diese Spaltungen sind sehr interessant und sind vollkommen von denen verschieden, welche diese Säuren freiwillig oder unter dem Einflusse von Säuren erleiden. Wir bemerken durch welches Mittel wir die vorstehenden Resultate constatiren konnten.

In allen Fällen wendeten wir frisch dargestellte und einige Minuten vor dem Versuch mittelst Chlor analysirte Barytsalze dar. Ohne diese Vorsichtsmassregel müsste man befürchten, veränderte Produkte anzuwenden und erhielte man Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze, wie diess bei Herrn Kessler der Fall war.

Bei jedem Versuche wurde 0,1 Grm. des Salzes mit 4—5 Grm. in 50 Grm. Wasser gelösten Kalihydrates behandelt.

Nachdem das Gemenge einige Zeit lang im Sieden erhalten worden war, wurde zu der abgekühlten Flüssigkeit essigsäures

Zinkoxyd in hinreichender Menge gesetzt, um alles Kali zu sättigen.

Bei einigen Versuchen wurden zur Sättigung selbst Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure angewendet; in diesen Fällen vermied man aber mit der grössten Vorsicht jeden Ueberschuss an Säure.

Die so gesättigte Flüssigkeit wurde mit einer titrirten Jodlösung behandelt, und darauf das Zinkoxyd durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Wenn die Flüssigkeit kein schwefligsaures Salz enthielt, so bildete sich kein Absatz, und das Gewicht des absorbirten Jods gab die Menge des entstandenen dithionigsauren Salzes an.

Enthielt hingegen die Flüssigkeit ein schwefligsaures Salz, so wurden nach der Absorption des Jods und dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure einige Tropfen eines Barytsalzes zugesetzt und der entstehende Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gesammelt. Das Gewicht desselben gab das des schwefligsauren Salzes an. Zog man von dem Totalgewicht des absorbirten Jods die Quantität Jod ab, welche die gefundene schweflige Säure erfordert hatte, so gab die Differenz die in dem Gemenge enthaltene dithionige Säure an.

Bei allen unseren Versuchen blieben die mit einer Säure behandelten alkalischen Flüssigkeiten vor der Absorption des Jods klar, obgleich sie ein Barytsalz in Auflösung enthielten.

Der Versuch ist schnell und leicht auszuführen. Das Behandeln mit Jod, wenn die Flüssigkeit mit essigsaurem Zinkoxyd gesättigt worden ist, muss aber langsam geschehen, weil das in demselben Falle sich bildende schwefligsaure Zinkoxyd sehr wenig löslich ist und sich in Gestalt von Krystallkörnern ausscheidet, welche von Jod nur schwierig angegriffen werden. Deshalb wendeten wir einigemal direkt die Säure an. In diesem Falle muss man aber die Flüssigkeiten vor der Sättigung wohl abkühlen, um den Verlust von schwefliger Säure zu vermeiden.

Die in dieser Notiz über die Einwirkung der Alkalien auf die Säuren der Thionreihe enthaltenen Resultate erklären zwei anscheinend sich widersprechende Thatsachen. Es lässt sich aber jetzt leicht einsehen, warum die Chlorverbindungen des Schwefels, die beim Behandeln mit Wasser nur Säuren mit fünf

Äquivalenten Sauerstoff geben, im Gegentheil Salze der Säuren der Schwefelsäurereihe bilden, wenn man dieselben mit alkalischen Lösungen behandelt.

XVII.

Ueber die Haupteigenschaften der beiden Säuren, aus denen die Traubensäure besteht.

Von

L. Pasteur.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XXVIII, 56.)

In der gegenwärtigen Abhandlung soll es meine Aufgabe sein zu beweisen, dass die Traubensäure eine Verbindung von zwei Säuren ist, von denen die eine die Polarisationssebene nach rechts, die andere aber nach links ablenkt. Beide Säuren haben in allen ihren Theilen identische Krystallform und sind symmetrische sich nicht deckende Polyeder. Ich will andererseits zeigen, dass die eine dieser beiden Säuren die Weinsäure ist, und dass die entsprechenden Salze beider die überraschendsten Analogien in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen. Der ganze Unterschied dieser Salze, so wie derjenige der Säuren besteht in dem umgekehrten Polarisationsvermögen und in der Symmetrie ihrer Krystallformen.

Um zugleich an den Ursprung und an die Einwirkung dieser beiden Säuren auf das polarisirte Licht zu erinnern, nenne ich dieselben *Dextroracemsäure* (*acide dextroracémique*) und *Laevoracemsäure* (*acide laevoracémique*). Die Dextroracemsäure ist die Weinsäure.

Schon in einer früheren Notiz (*Compt. rend.* XXIV, 297.) zeigte ich die Existenz dieser beiden Säuren an, obgleich ich dieselben nur in einer sehr geringen Menge dargestellt hatte. Alles, was ich von denselben angeben konnte, war, dass sie sich gegen das polarisirte Licht umgekehrt verhielten. Seitdem war Herr Kestner — der Entdecker der Traubensäure — so gütig, mir eine grosse Quantität dieser Säure zur Verfügung

zu stellen, dass ich beide genannten Säuren in reichlicher Menge erhalten konnte. Ich nehme die Gelegenheit wahr, Herrn Kestner hiermit öffentlich meinen Dank auszusprechen. Das Geschenk war ein um so werthvolleres, als bekanntlich die Traubensäure sich nicht mehr erzeugt. Herr Kestner erhielt seit der Zeit der Entdeckung dieser Säure bei der Fabrikation keine Spur mehr, und alle selbst die verschiedensten Versuche, sie künstlich zu erzeugen, blieben ohne Erfolg. Die Traubensäure ist demnach *nur einmal*, ohne Zweifel durch einen eigenthümlichen Umstand bei der Fabrikation, oder durch eine Krankheit des Weinstein in den Trauben, erzeugt worden. Die Trauben der Voghesen enthalten jetzt eben so wenig Traubensäure, als die anderer Gegenden. Ich habe aber die Ueberzeugung, dass, wenn einmal die Aufmerksamkeit der Chemiker durch meine Resultate auf diesen Gegenstand gelenkt worden ist, die Weinsäure in Traubensäure umgewandelt werden wird.

Traubensaures Natron - Ammoniak.

Die erste Substanz, deren ich mich bediente, um aus der Traubensäure die beiden darin enthaltenen Säuren abzuscheiden, war das traubensaure Natron-Ammoniak. Vermittelst dieses Salzes konnte ich die Dextroracemsäure und die Laevoracemsäure darstellen.

Wenn man gleiche Gewichtstheile Traubensäure mit Natron und mit Ammoniak sättigt, und die neutralen Flüssigkeiten mischt, so setzt sich beim Erkalten oder bei freiwilligem Verdunsten ein Doppelsalz in schönen Krystallen ab, die nach zwei bis drei Tagen oft mehrere Centimeter Länge und Dicke haben. Bei aufmerksamer Prüfung eines jeden der sich absetzenden Krystalle fand ich, was ich auch schon in meiner ersten Abhandlung angegeben habe, dass es zwei Arten von Krystallen giebt, von denen die einen eine Hemiedrie nach rechts, die anderen aber nach links zeigen; sie haben aber genau dasselbe Gewicht, gleichviel zu welcher Zeit der Krystallisation sie aus der Flüssigkeit erhalten wurden. Die Auflösung der nach rechts hemiedrischen Krystalle lenkt die Polarisationsebene nach rechts, die der nach links hemiedrischen Krystalle nach links, und zwar beide gleich ab, so dass, abgesehen von der Lage der hemiedrischen Flächen, beide Arten von Krystallen in jeder Beziehung

vollkommen identisch sind. In der Folge werde ich die nach rechts hemiedrischen Krystalle dextroracemsaures Natron-Ammoniak, die nach links hemiedrischen Krystalle laevoracemsaures Natron-Ammoniak nennen. Um diese beiden Salze von einander zu trennen, muss man jeden Krystall für sich prüfen, dessen hemiedrischen Charakter beobachten und alle diejenigen zu einander legen, deren hemiedrische Flächen einerlei Richtung haben. Wenn die Krystalle gruppirt sind und auf einander sitzen, so kann man das erwähnte Auslesen nur mit einem kleinen Theile der Krystallisation vornehmen. So viel als möglich muss man isolirte, vollständige Krystalle aussuchen, deren Flächen deutlich Hemiedrie und die Richtung derselben erkennen lassen. Ich habe bemerkt, dass, wenn man in eine kalt gesättigte Lösung, zum Beispiel in die Mutterlauge einer Krystallisation, gemischte Krystalle bringt und dieselben darin in der Wärme löst, in drei bis vier Tagen sehr schöne, isolirte und leicht zu unterscheidende Krystalle erhalten werden können. Die Menge des festen Salzes, die in die Mutterlauge gebracht wird, ist je nach der Temperatur verschieden; sie muss aber eine solche sein, dass sich aus der Lösung in den ersten vierundzwanzig Stunden nur einzelne Krystalle absetzen; in den darauf folgenden Tagen sieht man, dass diese Krystalle wachsen und dass ihre Anzahl zunimmt. Die Auflösung dieses Salzes verliert beim Abdampfen etwas Ammoniak; dadurch entsteht eine kleine Menge eines aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlags eines sauren Salzes. Um die Bildung desselben zu verhindern, setze ich einige Tropfen Ammoniak zu der Lösung in dem Augenblicke, wo ich dieselbe zum Krystallisiren hinstelle.

Wenn man bei Befolgung dieser Vorsichtsmassregeln eine schöne Krystallisation erhalten hat; so giesst man die Mutterlauge ab, wischt darauf jeden Krystall einzeln mit Fliesspapier ab und schreitet sodann zum Aussuchen der beiden Arten von Krystallen. Ich bemerke noch, dass man stets eine Krystallisation des Morgens aus dem Krystallisirgefässe entfernen muss, weil durch die Steigerung der Temperatur während des Tages ein Theil der Krystalle wieder aufgelöst wird und die hemiedrischen Flächen verschwinden.

Man begreift leicht, dass durch das Aussuchen das dextro-

racemsaure Salz nur schwierig vollständig von dem laevoracemsauren getrennt werden kann. Bei dem Aussuchen dieser an einander sitzenden Krystalle kann es leicht geschehen, dass ein Stückchen des einen auf dem anderen befestigt bleibt. Diese Krystalle enthalten ferner auf ihrer Oberfläche, wenn sie nicht gut abgetrocknet wurden, so wie im Innern eine kleine Menge Mutterlauge und in dieser befinden sich beide Salze gelöst. Die Reinigung lässt sich aber leicht ausführen. Man braucht nur die durch ein vorhergehendes Aussuchen getrennten Salze der Dextron und der Laevoracemsaure umzukrystallisiren, so erhält man beide Salze vollkommen rein, und der hemiedrische Charakter eines jeden Salzes ist derselbe geblieben. Die Lösung des laevoracemsauren Salzes giebt beim Umkrystallisiren keinen Krystall, dessen hemiedrische Flächen auf der rechten Seite befindlich sind, umgekehrt verhält sich die Lösung des dextroracemsauren Salzes. Nur die Krystallisation der letzten Antheile Mutterlauge erzeugt rechte und linke Krystalle.

Will man sich durch eine chemische Reaktion überzeugen, dass die Krystalle, die sich bei dem Versuch traubensaures Natrium-Ammoniak darzustellen, absetzen, zweierlei Art sind und dass kein Krystall Traubensäure enthält, so braucht man nur einen dieser Krystalle aufzulösen und die Lösung mit einem Kalksalz zu behandeln. Sind die Flüssigkeiten etwas verdünnt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, nach einiger Zeit aber setzen sich glänzende gerade Säulen mit rhombischer Basis ab, die an den Basiswinkeln in eine Pyramide übergehen. Kurz das Kalksalz schlägt sich mit allen Kennzeichen des weinsauren Kalkes zu Boden. Die Lösungen beider Arten von Krystallen verhalten sich dem Ansehen nach gleich. Wenn man aber, anstatt die Krystalle einzeln zu nehmen, beide Krystalle gemeinschaftlich auflöst und die Lösung durch ein Kalksalz fällt, so bildet sich selbst in sehr verdünnten Flüssigkeiten, sogleich oder nach einigen Augenblicken ein aus amorphem Pulver oder aus dünnen Schuppen bestehender Niederschlag, der alle Eigenschaften des traubensauren Kalkes zeigt.

*Krystallform des dextroracemsauren und laevoracemsauren
Natron-Ammoniaks.*

Die Krystallform des dextroracemsauren Natron-Ammoniaks wird durch die Fig. 1 und die des laevoracemsauren durch die Fig. 4, Tab. I ausgedrückt. Sie ist eine gerade Säule mit rechtwinkliger Basis P, M, T , die durch die Seitenflächen b^1 an den Seitenkanten abgestumpft ist. Die Durchschnittskante zwischen der Fläche b^1 und der Fläche T ist durch die Fläche h abgestumpft.

Wenn es keine Hemiedrie gäbe, d. h. wenn das Gesetz der Symmetrie von Haüy Geltung hätte, nach welchem die identischen Theile zu gleicher Zeit und auf dieselbe Weise verändert werden, so würden an jedem Ende vier Flächen h sein, die durch ihre Verlängerung eine Pyramide mit rhombischer Basis bildeten. Es sind aber hier nur zwei Flächen h an jedem Ende und zwar zwei zu zwei in Kreuzesform vorhanden, so dass durch ihre Verlängerung ein unregelmässiges Tetraëder entstehen müsste. Wenn man die Fläche P vor sich bringt und die Fläche T horizontal stellt, so liegt die Fläche h oben rechts. Der ganze Unterschied zwischen dem dextroracemsauren und dem laevoracemsauren Salze besteht darin, dass bei gleicher Stellung des Krystalles sich die Fläche h links vom Beobachter befindet. Die Winkel sind übrigens in beiden Salzen die nämlichen.

Die Krystallform dieser Salze ist aber in der That complicirter als sie die Figuren 1 und 4 zeigen. Ich habe durch Fig. 3 die Projection des Krystalles auf eine auf die Seitenflächen vertikale Ebene und durch Fig. 2 die Spitze des Krystalles des dextroracemsauren Salzes ausgedrückt. Die rechtwinklige Säule P, M, T ist seitlich durch die Flächen b^1 und b^2 und die Intersektionskanten ihrer Flächen mit T durch die Flächen h und h^1 abgestumpft. Die Intersektionskanten der Flächen M, P und T sind ebenfalls durch die Flächen m, s^1 und s^2 abgestumpft. Die doppelte Abstumpfung s^1 und s^2 auf der Intersektionskante zwischen P und T ist geeignet, die Richtung der Hemiedrie beim Ausschauen erkennen zu lassen. Ohne dieselbe würde man häufig, um die Fläche P zu erkennen, den Winkel von P mit der benachbarten Fläche messen müssen. Durch die doppelte Abstumpfung s^1 und s^2 kann man sogleich die Fläche P und

folglich auch die Richtung der Hemiedrie erkennen. Nur muss man die Flächen m , die auf der rechten wie auf der linken Seite vorkommen, nicht mit den hemiedrischen Flächen verwechseln. Die Flächen m lassen sich übrigens leicht an ihrer Perpendicularität zu den Flächen s^1 und s^2 erkennen.

Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung die Bemerkung gemacht und es lassen sich mehrere Beispiele dieses Faktums anführen — dass eine Substanz, welche in ihrer Constitution diese eigenthümliche Dissymmetrie zeigt, die sich durch den Charakter der krystallinischen Hemiedrie ausspricht, in hemoedrischen Krystallen vorkommen kann. So ist die wirkliche Form des Brechweinsteins ein irreguläres Tetraeder, oft aber findet man dieses Salz auch in vollständigen Pyramiden krystallisirt, in welchem alle acht Flächen vollständig ausgebildet sind. Kommt dieser Umstand bei den dextro- und laevoracemsauren Salzen vor, so ist es einleuchtend, dass man beide nicht mehr durch Prüfung ihrer Formen unterscheiden kann, da die Fläche h sich rechts und links befinden würde. Diese Homoedrie in der Krystallform dieser Salze ist ausserordentlich selten. Ich fand sie bisweilen in einer nicht zweifelhaften Weise, ich bemerkte aber, an den chemischen Eigenschaften, dass diese Krystalle immer das eine oder das andere der fraglichen Salze waren. Diese Homoedrie ist übrigens oft nur scheinbar. Ich habe oft an den Krystallen des dextroracemsauren Natron-Ammoniaks die Flächen h^1 (Fig. 2) auf der linken wie auf der rechten Seite bemerkt, die Flächen h waren aber stets auf der rechten Seite. Ich werde auf diese Homoedrie bei Gelegenheit des traubensauren Natron-Kali's zurückkommen.

Es entstand nun natürlicherweise die Frage, ob nicht die Traubensäure selbst nur ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen beider Säuren sei, aus welchem die so eben erwähnten Salze, das dextro- und laevoracemsaure Salz entstanden. Die oben angeführte chemische Reaction vermittelt des Kalksalzes zeigt uns, dass dem nicht so ist. Die Auflösung eines noch so kleinen Krystalles von Traubensäure giebt mit einem löslichen Kalksalze traubensauren Kalk.

Wir werden ausserdem bald sehen, dass die Dextroracem- säure und die Laevoracem- säure nicht gemeinschaftlich in einer Flüssigkeit vorkommen können, ohne sogleich bei ihrer Verbin-

dung Traubensäure zu erzeugen, die an ihrer Form und an ihrer Löslichkeit erkannt werden kann.

Nur bei Bildung des Natron-Ammoniaksalzes findet durch irgend eine unbekannt Ursache bei der Krystallisation eine Spaltung der Traubensäure in die beiden erwähnten Säuren statt.

Es war von Wichtigkeit zu untersuchen, ob diese Spaltung jedesmal eintritt, wenn die Traubensäure in ein Salz übergeht, oder ob dieselbe nur in gewissen Fällen stattfindet. Durch die Existenz des traubensauren Kalkes und durch seine unmittelbare Bildung wissen wir schon, dass, wenn man das dextroracemsaure Salz mit dem laevoracemsauren Salze derselben Base mischt, die Traubensäure Salze bildet, in welchen die Säure ungespalten vorhanden ist. Ich kenne selbst nur zwei traubensaure Salze, welche anstatt als wirkliche traubensaure Salze zu krystallisiren, Gemenge von dextroracemsaurem Salz mit laevoracemsaurem sind. Es sind diess das traubensaure Natron-Ammoniak und das mit demselben isomorphe traubensaure Kali-Natron. Dieses letztere Salz ist, den Angaben verschiedener Chemiker zuwider, nach welchen ein Gemenge von neutralem traubensauren Kali und neutralem traubensauren Natron nur neutrales traubensaures Kali und kein Doppelsalz giebt, leicht zu erhalten. Die übrigen traubensauren Salze enthalten als Säure die Traubensäure. Solche Salze sind das neutrale Kalisalz, das neutrale Natronsalz, das neutrale Ammoniaksalz und das Kalksalz. Nimmt man einen Krystall dieser Salze und versucht seine Lösung durch die eines löslichen Kalksalzes niederzuschlagen, so entsteht stets traubensaurer Kalk. Eine sorgfältige Prüfung der Krystallform dieser Salze und besonders der des Kali- und des Natronsalzes, deren Krystalle vorzüglich regelmässig sind, zeigten, dass diese Krystalle keineswegs hemiedrisch sind.

Darstellung der Dextroracemsäure und der Laevoracemsäure.

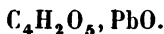
Um diese beiden Säuren darzustellen, muss man sich vor Allem eine grosse Menge jener Krystalle zu verschaffen suchen, die sich bei der Bereitung des traubensauren Natron-Ammoniaks absetzen. Man nimmt gleiche Gewichtsmengen Traubensäure, sättigt die eine Hälfte mit reinem kohlensaurem Natron, die andere mit Ammoniak, und mischt die beiden Flüssigkeiten. Darauf dampft man ab und lässt die Lösung unter Beobachtung

der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln krystallisiren. Eine bei 11° gesättigte Lösung dieses Doppelsalzes zeigt 23° nach Baumé's Araeometer. Sie zeigt aber 28°, wenn sie bei 21° gesättigt worden ist.

Wie schon angegeben, entstehen zwei Arten von Krystallen die eine Art ist nach rechts, die andere nach links hemiedrisch. Beide Arten werden sorgfältig getrennt, dann jede Art für sich aufgelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Dextroracemsaure. Das reine dextroracemsaure Natron-Ammoniak wird in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd oder mit einem Barytsalz behandelt. Das Bleisalz ist passender, weil weniger Verlust stattfindet. Das dextroracemsaure Bleioxyd ist in Wasser fast ganz unlöslich. Der anfänglich gallertartige Niederschlag wird, besonders in der Wärme, sehr bald krystallinisch. Er lässt sich durch Decantiren oder auf einem Filter leicht auswaschen. Ich habe jedoch Ursache zu glauben, dass der Niederschlag eine kleine Menge salpetersaures Bleioxyd enthält, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Die Krystallë von dextroracemsauren Bleioxyd zeigen unter der Loupe oder dem Mikroskop die Form gerader Prismen mit rhombischer Base mit denjenigen Modificationen der Ecken, die zu einer Pyramide führen. Sie haben grosse Aehnlichkeit mit dem weinsauren Kalk. Dieses Salz ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung



1,603 Grm. dieses Salzes hinterliessen nach dem Glühen in einem Porcellanschälchen 0,972 Grm. Rückstand. Das Gewicht des metallischen Bleies das durch Behandeln des Rückstandes mit Essigsäure erhalten wurde, betrug 0,479. Daraus folgt, dass das dextroracemsaure Bleioxyd 62,9 p. C. Bleioxyd enthält. Genau dieselbe Quantität erfordert die vorstehende Formel.

Folgender Versuch zeigt, dass das dextroracemsaure Bleioxyd fast ganz unlöslich ist. 100 Grm. dextroracemsaures Natron-Ammoniak wurden mit 130 Grm. salpetersaurem Bleioxyd behandelt. Das gefällte dextroracemsaure Bleioxyd wog nach dem Trocknen 135 Grm. Dieses Gewicht des dextroracemsauren Bleioxyds entspricht 50 Grm. wasserfreier Säure; 100

Grm. des dextroracemsauren Natron-Ammoniaks enthalten 50,5 Grm. wasserfreie Säure.

Das dextroracemsaure Bleioxyd wird darauf bei gelinder Temperatur mit Schwefelsäure behandelt. Will man die Säure krystallisirt haben, so ist es anzurathen, einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure anzuwenden. Im entgegengesetzten Falle wendet man nur die zur Zersetzung des Bleisalzes nothwendige Menge Schwefelsäure an.

Ich stellte ferner die Dextroracemsäure und Laevoracemsäure durch Behandeln des in Wasser zertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas dar. Diese Methode ist aber langwieriger und bietet keinen besonderen Vortheil dar.

Die Dextroracemsäure scheidet sich aus den concentrirten Lösungen, besonders bei Gegenwart einer gewissen Menge Schwefelsäure, krystallinisch ab. Durch langsames Verdunsten erhält man durchsichtige, voluminöse sehr schöne Krystalle. Die Dextroracemsäure ist mit der Weinsäure hinsichtlich aller physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch. Um an ihren Ursprung zu erinnern, behalte ich für diese Säure den Namen Dextroracemsäure, denn es bleibt nicht der geringste Zweifel über die vollkommene Identität dieser Säure mit der Weinsäure aus dem *Cremor tartari* übrig. Ich will diess übrigens noch auf schlagendere Weise darthun.

Identität der Dextroracemsäure mit der Weinsäure.

Die Krystallform der Dextroracemsäure ist durch die Fig. 5 ausgedrückt. Sie ist dieselbe wie die der Weinsäure, sie ist ein schiefes Prisma mit rechtwinkliger Basis *P, M, T*.

Es ist eine sehr leichte Spaltbarkeit der Fläche *M* parallel zu bemerken:

$$P:b = 145^{\circ} 32'$$

$$P:M = 100^{\circ} 32'$$

$$M:b = 135^{\circ} 00'$$

$$M:k = 122^{\circ} 30'$$

$$P:c = 134^{\circ} 30'$$

$$M:d = 128^{\circ} 32'$$

$$d:d = 102^{\circ} 54'$$

Diese Winkel stimmen sehr gut mit den von Herrn de la Provostaye für die Weinsäure gegebenen überein.

Die Gestalt des Krystalles ist hemiedrisch. Die Flächen *c*

sollten, dem Gesetz der Symmetrie zufolge auf den linken wie auf den rechten Seiten an den Kanten C vorkommen.

Die Figur zeigt aber eine gänzliche Abwesenheit der Flächen *c* auf der linken Seite des Krystalles. Zuweilen verschwinden sie in der That vollständig, häufiger aber noch kommen sie auf der linken und rechten Seite vor, auf der linken Seite sind sie aber wenig entwickelt. In einzelnen, obgleich sehr seltenen Fällen ist der Krystall anscheinend homoëdrisch, und die Flächen *c* haben auf der linken und rechten Seite gleiche Dimensionen. Es ist diess ein neuer Beweis dafür, dass die Ursache, welche die Hemiedrie erzeugt, sich nicht immer äusserlich durch eine Dissymmetrie der Form verräth.

Pyroelectricität der Weinsäure und Dextroracemsäure.

Die Weinsäure und die Dextroracemsäure sind stark pyroelektrisch. Die einfachsten Mittel, die Gegenwart einer jeden Art von Electricität nachzuweisen, sind hinreichend, um zu zeigen, dass beim Erhitzen oder beim Erkalten der Weinsäure oder Dextroracemsäure ein jeder Krystall sich mit beiden Electricitäten ladet. Bei einem sehr empfindlichen Elektroskop lässt sich schon erkennen, dass die Wärme der Hand die Pole anzeigt. Beim Erkalten ist es die rechte Seite des Krystalles Fig. 5, die sich mit positiver Electricität ladet, während die linke negative aufnimmt. Beim Erhitzen findet das Umgekehrte statt.

Specifische Gewichte. Die Dextroracemsäure ist in reinem Terpentinöl vollkommen unlöslich. Ich bestimmte das specifische Gewicht der Säure in diesem Oele, und bezog dasselbe dann auf das specifische Gewicht des Wassers. Ich fand auf diese Weise die Zahl 1,75 als den Ausdruck für das specifische Gewicht der Dextroracemsäure. Die Lehrbücher der Chemie geben 1,75 für das specifische Gewicht der Weinsäure an.

Chemische Zusammensetzung.

0,5 Grm. krystallisirte Dextroracemsäure geben 0,583 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

Daraus folgt:

Kohlenstoff	31,9
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	64,1
	<hr/> 100,0.

Die Formel der Weinsäure :



erfordert:

Kohlenstoff	32,0
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	64,0
	<u>100,0.</u>

Drehungsvermögen der beiden Säuren.

Eine der merkwürdigsten Thatsachen in der Geschichte der Weinsäure ist unstreitig das besondere Zerstreungsvermögen, das diese Säure auf die Polarisations ebene äussert. Das Studium derselben ist von Biot vollständig ausgeführt worden*). Die folgenden Versuche sollen zeigen, dass die auf die Polarisations ebene durch die Dextroracemsäure geäusserte Drehung dieselbe, wie die durch die Weinsäure hervorgebrachte, ist.

Es wurden 31,428 Grm. Dextroracemsäure in 68,571 Grm. Wasser gelöst, Die Dichte der Lösung war gleich 1,1560. Die Temperatur war 21° und die Länge des Beobachtungsrohres gleich 500 Millimeter. Die Bestimmung dieser Lösung wurde also auf dieselbe Weise wie die von Biot ausgeführte vorgenommen. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die Temperatur 25,5° und die Länge des Rohres 519,5 Millimeter betrug. Die Färbung des gewöhnlichen (*O*) und des ausserordentlichen Bildes (*E*) für verschiedene Azimute *A* sind für Biots Versuch in folgender Tabelle aufgezeichnet.

<i>A.</i>	<i>O.</i>	<i>E.</i>
00,00	Ziemlich weiss	Bläulich grün oder blass grünlich blau
20,00	do	Deutlich blau
21 00	do	Verschwimmendes Blau
23,00	do	Violethro
27,00	Milchweiss	Orangeroth
40,33	Ziemlich weiss	Gelbroth
48,50	Blass grünblau	Weissroth
90,00	Grünblau	Ziemlich weiss

Ich habe sorgfältig bei denselben Azimuten die Färbungen des gewöhnlichen und des ausserordentlichen Bildes bei der Lösung der Dextroracemsäure beobachtet und genau dieselben Färbungen wie in obiger Tabelle erhalten. Nur fand ich das Azimut der Uebergangsfarbe genau bei 20° anstatt bei 21°. In

*) *Memoires de l'institut.* 1836 u. 1837.

Bezug auf die Abweichung durch das rothe Glas fand ich $17,5^\circ$; Biot fand $18,8^\circ$.

Bei meinem Versuche musste ich aus zwei Gründen eine Abweichung schwächer als 21° bemerken, denn erstens wahr das Rohr in dem Verhältniss von $50-52^\circ$ kürzer und zweitens die Temperatur 21° anstatt $25,5^\circ$ und es ist bekannt, dass das Drehungsvermögen der Weinsäure mit der Temperatur zunimmt.

Biot stellte eine aus zahlreichen Versuchen hervorgegangene Formel auf, vermitteltst welcher man das Drehungsvermögen einer Lösung von Weinsäure bestimmen kann, wenn man das Verhältniss der darin enthaltenen Weinsäure kennt.

Diese Formel ist

$$(\alpha)_r = A + B\epsilon$$

(α) ist das Molekulardrehungsvermögen für den rothen Strahl; A eine für alle Lösungen constante Menge, die nur mit der Temperatur varürt; B ist eine constante Quantität $= 14,31$; ϵ ist das wägbare Verhältniss des Wassers in dem gemischten System.

Für die Temperatur von 21° ist $A = - 0,17132$.

Für die Lösung der Dextroracemsäure hat man demnach:

$$(\alpha)_r = - 0,17132 + 14,31 \cdot 0,68571 = 9,64^\circ.$$

Berechnen wir andererseits das Drehungsvermögen vermitteltst der Formel:

$$(\alpha)_r = \frac{\alpha}{l\delta^2}, \alpha = 17,5^\circ, l = 500, \epsilon = 0,31428, \delta = 1,153,$$

so findet man

$$(\alpha)_r = 9,681^\circ.$$

Die Uebereinstimmung ist für solche Versuche vollkommen.

Vergleicht man die Färbungen des gewöhnlichen und ausserordentlichen Bildes bei einer Substanz, die die Polarisationsebene zerstreut, wie der Zucker, der Quarz u. s. w., mit denen der vorstehenden Tabelle, so bemerkt man deutlich einen Unterschied für dieselbe Ablenkung. Bei allen Substanzen übrigens, die dem allgemeinen Drehungsgesetze der einfachen Strahlen folgen, ist das Verhältniss des mittleren Azimuts des rothen Glases zu dem Uebergangszimut bei gleicher Stärke constant wie $\frac{3}{2}$. Um von der oben bei der Uebergangsfärbung beobachteten Ablenkung 20 , zur Ablenkung $17,5^\circ$ des rothen Strahles überzugehen, muss man mit $\frac{20 \cdot 25}{3 \cdot 25}$ multipliciren. Diess be-

weisst, dass die Lösungen der Dextroracemsäure die Polarisationsenebene der einfachen Strahlen nicht wie der Quarz zerstreuen. Bei dem so eben angeführten Versuche, aus Biots Abhandlung entlehnt, ist das Verhältniss $\frac{20.80}{30}$.

Das Vorstehende beweist die Identität der Weinsäure und der Dextroracemsäure zur Genüge. Die Untersuchung der verschiedenen weinsäuren und dextroracemsäuren Salze wird die Wahrheit dieses Factums unumstösslich darthun.

Laevoracemsäure.

Die Darstellung der Laevoracemsäure geht genau auf dieselbe Weise wie die der Dextroracemsäure vor sich. Das laevoracemsäure Natron-Ammoniak wird mit salpetersaurem Bleioxyd behandelt und das Bleioxyd darauf mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Diese Säure krystallisirt leicht bei freiwilligem Verdunsten besonders, wenn die Lösung mit etwas Schwefelsäure gemischt ist, in hellen, grossen, sehr deutlichen Krystallen. Zwischen der Weinsäure und der Laevoracemsäure, die man auch Laevo-weinsäure (*acide laevotartrique*) nennen könnte, lässt sich kein anderer Unterschied, als der der Hemiedrie und die Richtung der Ablenkung der Polarisationsenebene auffinden. Kantenwinkel, Aussehn, Löslichkeit, specifisches Gewicht, chemische Eigenschaften, Zusammensetzung, alles ist bei beiden Säuren gleich; die Krystallform der einen aber ist die symmetrische Form der anderen. Bringt man einen Krystall von Weinsäure vor einen Spiegel, so erhält man ein Bild, das genau die Form der Laevoracemsäure zeigt. Andererseits lenkt die Laevoracemsäure die Polarisationsenebene nach links ab, während die Weinsäure nach rechts, aber genau die gleiche Quantität ablenkt.

Krystallform der Laevoracemsäure. Die Krystallform der Laevoracemsäure wird durch Fig. 6 ausgedrückt. Mit der der Dextroracemsäure, Fig. 5, verglichen, findet man, dass diese beiden Formen Polyeder und in allen ihren Theilen identisch sind, sich aber nicht decken. Ein Aufeinanderlegen ist nicht möglich da P von M um 90° differirt, und weil die Fläche b nicht identisch mit der Fläche k , oder mit anderen Worten, weil das Prisma ein schiefes ist. Die Winkel sind dieselben wie bei der Dextroracemsäure.

Was ich bei der Beschreibung der Krystallform der Dextro-

racemssäure von den Flächen *c* gesagt habe, gilt auch hier, sie verschwinden bisweilen vollständig auf der rechten Seite, wie es bei der Figur zu bemerken ist. Am häufigsten kommen sie auf der rechten und auf der linken Seite vor; einige sehr seltene Fälle abgerechnet sind sie aber auf der linken Seite mehr ausgebildet als auf der rechten.

Leichte Spaltbarkeit parallel mit der Fläche *M*.

Pyroelectricität der Laevoracemssäure.

Die Laevoracemssäure ist sehr pyroelektrisch und eben so stark als die Dextroracemssäure. Nur, wenn der Krystall erkal- tet, ladet sich die linke Seite (Fig. 6) mit positiver Elektri- cität und die rechte mit negativer, während bei der Weinsäure oder Dextroracemssäure das Umgekehrte statt findet.

Specificsches Gewicht. Diese Säure ist in reinem Terpen- tinöl vollkommen unlöslich. Ich fand die Zahl 1,7496 für das specifische Gewicht dieser Säure, diess stimmt mit dem für die Weinsäure überein.

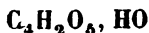
Chemische Zusammensetzung.

0,5 Grm. krystallisirte Laevoracemssäure gaben 0,583 Grm. Kohlensäure und 0,182 Wasser.

Daraus folgt:

Kohlenstoff	31,9
Wasserstoff	4,02
Sauerstoff	64,08
	<hr/>
	100,00.

Die Formel der Weinsäure



erfordert

Kohlenstoff	32,0
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	64,0
	<hr/>
	100,0.

Löslichkeitsverhältnisse der Laevoracemssäure und der Weinsäure. Es wurden zwei Gläser mit Krystallen der Laevo- racemssäure und der Weinsäure angefüllt, so viel Wasser zugesetzt, dass die Krystalle bedeckt waren, und die Gläser eine Nacht hindurch sich selbst überlassen. Den folgenden Morgen wurden 1,226 Grm. der Lösung der Weinsäure und 0,996 Grm. der Lösung der Laevoracemssäure abgewogen und darauf

im Wasserbade abgedampft bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Die Lösung der Weinsäure hatte 0,699 und die Lösung der Levoracemsäure 0,567 Grm. verloren. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass erstere Lösung 57,01 p. C. Säure und die letztere 56,92 p. C. derselben enthält. Es war verabsäumt worden, die Temperatur der gesättigten Lösungen im Augenblicke des Wägens aufzuzeichnen. Diese Temperatur betrug 19—20°. Aus diesem Versuche geht hervor, dass die Löslichkeit beider Säuren dieselbe ist.

Drehungsvermögen der Laevoracemsäure. Die durch die Laevoracemsäure bewirkte Drehung der Polarisationssebene beträgt genau dieselbe, wie die durch die Dextroracemsäure oder Weinsäure in absolutem Werth verursachte. Diese der Weinsäure eigenthümliche Zerstreuung der Polarisationssebene, welche von Biot entdeckt und bisher in keiner anderen Substanz aufgefunden worden ist, findet sich unverändert in der Laevoracemsäure wieder. Die Einflüsse der Temperatur und des Verhältnisses des Wassers sind genau dieselben. Kurz, unabhängig von den Bedingungen der Temperatur und der Concentration einer Lösung von Weinsäure, giebt eine ähnliche Lösung von Laevoracemsäure genau dieselbe Ablenkung, wie die Weinsäure. Diese Ablenkung ist aber rechts bei der Weinsäure, links bei der Laevoracemsäure. Die folgenden Versuche beweisen diess zur Genüge. Noch deutlicher folgt diese Eigenschaft aber aus dem neutralen Verhalten der Traubensäure. Nichtsdestoweniger hielt ich es für passend, diese Gleichheit der Einwirkung durch direkte Versuche nachzuweisen.

Eine nicht gewogene Lösung von Laevoracemsäure wurde in einer 50 Centimeter langen Röhre bei 20° Temperatur beobachtet. Ihr scheinbares specifisches Gewicht war 1,21699; ihr wirkliches 1,2147.

Die Ablenkung für den rothen Strahl, als Mittel vieler Versuche, war 18,9° nach links. Die entsprechende Ablenkung der Uebergangsfärbung war 21,28° nach links. Wenn man nach der von Biot berechneten Tabelle für die Weinsäurelösungen das Verhältniss der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure, aus dem scheinbaren specifischen Gewicht berechnet, so findet man 0,42 p. C. Säure.

Die Formel

$$(\alpha)_r = A + Bc$$

gibt dann:

$$(\alpha)_r = -0,27840 + 14,31 \cdot 0,58 = 8,02^\circ.$$

Berechnet man andererseits $(\alpha)_r$ nach der allgemeinen Formel

$$(\alpha)_r = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

so hat man

$$(\alpha)_r = 7,41^\circ.$$

Wie schon angegeben ist bei allen Substanzen, welche die Polarisationsenebene wie der Quarz zerstreuen, das Verhältniss der Ablenkung für den rothen Strahl zu dem der Ablenkung der Uebergangsfärbung $\frac{2}{3}$. Dieses Verhältniss nähert sich weit mehr der Einheit, wenn man Weinsäure anwendet. Es variirt übrigens bei jeder Lösung dieser Säure. Will man wissen, mit welcher Zahl in $\frac{1}{30}$ ausgedrückt die Zahl 21,28 ausgedrückt werden muss, um 18,90 zu erhalten, so findet man $\frac{20,6}{30}$.

Der folgende Versuch ist noch überzeugender, weil er mit einem von Biot unter ähnlichen Umständen ausgeführten verglichen werden kann.

35,7 Grm. Laevoracemsäure wurden in 64,3 Grm. Wasser gelöst und die Lösung in einer Röhre von 50 Centimeter Höhe bei 17° Temperatur beobachtet. Das scheinbare specifische Gewicht der Lösung war 1,1806, das wirkliche 1,182.

Diese Lösung schliesst sich in der Zusammensetzung der von Biot angewendeten Lösung No. I an. Die Lösung Biots war folgendermassen zusammengesetzt:

Säure	34,27
Wasser	65,73
Scheinbares spec Gewicht	1,1725
Wirkliches spec. Gewicht	1,16919

Die Länge der Beobachtungsröhre betrug 518 Millimeter, die Temperatur 26°.

Biot fand für die Färbungen der Bilder die in folgender Tabelle verzeichneten Resultate.

A.	O.	E.
00,00	Ziemlich weiss	Blassblaugrün
19,00	do	Grünlichblau
21,16	do	Sichtbares Grünlichblau, sehr wenig intensiv
22,50	do	Null oder fast Null
23,00	do	Violett-Purpurroth
28,00	do	Orangeroth
32,50	do	Gelbroth
59,00	Weiss mit einem Stich ins Grüne	Weiss, mit einem Stich ins Röthliche
90,00	Grünlichweiss	Ziemlich weiss

Die Lösungen der Laevoracemsäure gaben mir Färbungen, die ich von denjenigen vorstehender Tabelle bei gleichen Azimuten nicht unterscheiden konnte. Die Ablenkung der Uebergangsfärbung war aber $20,5^\circ$ nach links, anstatt $22,5^\circ$ nach rechts, die Ablenkung des rothen Strabes $17,8^\circ$ nach links, anstatt $20,1^\circ$ nach rechts.

Berechnet man den Werth von (α) aus der Formel der Lösungen der Weinsäure.

$$(\alpha)_r = A + Bc$$

bei 17° Temperatur, so findet man

$$(\alpha)_r = -0,62116 + 14,31 \cdot 0,64 = 8,53^\circ$$

für das Drehungsvermögen der Lösung der Laevoracemsäure.

Berechnet man andererseits das Rotationsvermögen mittelst der allgemeinen Formel:

$$(\alpha)_r = \frac{\alpha}{l \cdot \delta}$$

und der Grössen unsers Versuchs:

$\alpha = 17,8^\circ$; $l = 50$ Centimeter; $\varepsilon = 35,7$; $\delta = 1,182$,
so findet man:

$$(\alpha)_r = 8,43^\circ.$$

Die Uebereinstimmung dieser Resultate kann nicht wohl grösser sein.

Das Rotationsvermögen der Lösung Biots ist gleich $9,55^\circ$ bei 26° Temperatur.

Berechnet man nach der Formel:

$$(\alpha)_r = A + Bc$$

das Drehungsvermögen der Lösung der Laevoracemsäure bei 26° ,
so findet man:

$$(\alpha)_r = 9,47^\circ.$$

Nimmt man endlich das in $\frac{1}{30}$ ausgedrückte Verhältniss der

rothen Ablenkung zu der Ablenkung der Uebergangsfärbung, so findet man für die Lösung der Laevoracemsäure $2\frac{9}{10}^{\circ}$. Biot fand für die Lösung der Weinsäure $2\frac{6}{10}^{\circ}$.

Alle diese Vergleichen stimmen damit überein, dass zwischen dem Drehungsvermögen der Weinsäure und dem der Laevoracemsäure kein anderer Unterschied, als der der Richtung der Drehung stattfindet, eben so wie zwischen der Krystallform beider Säuren nur in der Lage der hemiedrischen Flächen ein Unterschied besteht. Sehen wir aber von diesen physikalischen Unterschieden der Krystallform und der Richtung der Drehung des polarisirten Lichtes ab, so sehen wir eine vollkommene Uebereinstimmung dieser beiden Säuren in allen ihren Eigenschaften.

Um die so bemerkenswerthe Gleichheit der Eigenschaften der Weinsäure und der Laevoracemsäure besser hervorzubehben, will ich eines interessanten Versuches erwähnen, den ich mit einer Lösung von weinsaurem oder dextroracemsaurem Kalk in Salzsäure, verglichen mit einer Lösung von laevoracemsaurem Kalk in derselben Säure anstellte. Ich habe mehrmals gesehen, dass in Salzsäure gelöster laevoracemsaurer Kalk eine Flüssigkeit giebt, die merklich nach rechts ablenkt, andererseits habe ich gefunden, dass eine Lösung von dextroracemsaurem oder weinsaurem Kalk in derselben Säure nach links ablenkt. Dieser merkwürdige Versuch zeigt die Hartnäckigkeit des umgekehrten Verhaltens des Drehungsvermögens beider Säuren, welche der Verschiedenheit des hemiedrischen Charakters der Krystallformen entspricht. Ich führe das Detail eines mit laevoracemsaurem Kalk angestellten Versuches an.

20 Grm. dieses Salzes wurden in 63 Kubikcentimetern Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. 100 Kubikcentimeter dieser Säure enthielten bei 21° 11,25 Grm. Chlorwasserstoffsäure. Das specifische Gewicht der Säure war bei $21,5^{\circ}$ 1,08157. Für die Ablenkung der Uebergangsfärbung wurde gefunden $6,7^{\circ}$ nach rechts. Die Länge des Rohrs war gleich 39,8 Centim. Das specifische Gewicht der Lösung war gleich 1,18595.

Ich überzeugte mich sorgfältig; dass die Lösung der Laevoracemsäure in Chlorwasserstoffsäure keine Spur von Weinsäure oder Traubensäure enthielt. Es ist also eine eigenthümliche Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den laevoracemsauren

Kalk, wodurch die Ablenkung nach rechts übergeht, ohne dass sich Dextroracemsäure erzeugt.

Traubensäure.

Aus den vorstehend erläuterten Thatsachen resultirt, dass sich die Traubensäure in zwei wohl unterschiedene Säuren spalten kann, unter welchen die Weinsäure auftritt, welche den erwähnten merkwürdigen symmetrischen Isomorphismus zeigen. Der Beweis, dass die Traubensäure wirklich aus diesen beiden Säuren besteht, wird vollständig sein, wenn wir zeigen, dass beide Säuren wieder Traubensäure erzeugen können. Dieser Beweis ist sehr leicht zu führen. Man braucht nur concentrirte Lösungen von Dextroracemsäure oder von Weinsäure und von Laevoracemsäure zu mischen, um sogleich unter merklicher Entwicklung von Wärme Krystalle von Traubensäure in reichlicher Menge zu erhalten. Löst man diese Krystalle auf und reinigt sie durch Umkrystallisiren, so erhält man schöne Krystalle von Traubensäure, die sowohl durch die Krystallform so wie durch ihre Zusammensetzung mit der Traubensäure von Thann übereinstimmen.

0,5 Grm. dieser Säure gaben 0,519 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser.

Daraus folgt:

Kohlenstoff	28,32
Wasserstoff	4,96.

Die Formel der Traubensäure von Thann verlangt:

Kohlenstoff	28,57
Wasserstoff	4,76.

Nachdem Berzelius die Zusammensetzung der Traubensäure und der traubensauren Salze ermittelt hatte, lenkte derselbe die Aufmerksamkeit der Chemiker auf Substanzen von gleicher Zusammensetzung bei verschiedenen Eigenschaften. Um diese Körper zu bezeichnen schlug Berzelius für dieselben den Namen *isomerer Körper* vor, welcher Ausdruck von allen Chemikern angenommen worden ist.

Einige Zeit lang hat man die Isomerie der Traubensäure mit der Weinsäure durch den Unterschied der Sättigungscapacität beider Säuren zu erklären versucht. Sie ist aber in der That dieselbe.

Jetzt erklärt sich die Isomerie beider Säuren leicht durch die Entdeckung der Laevoracemsäure und der Dextroracemsäure.

Im Eingange dieser Abhandlung erwähnte ich, dass laut der Versicherung des Herrn Kestner, seit der Entdeckung der Traubensäure, diese Substanz niemals wieder erhalten worden ist. Anderentheils sehen wir, dass diese Säure eine Verbindung der Weinsäure und einer mit derselben identischen Säure ist. Wir sehen ferner, dass die Weinsäure und die Laevoracem- oder Laevoweinsäure sich mit einander zur Traubensäure verbinden. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass diese Traubensäure sich durch eine Veränderung der Weinsäure erzeugte, welche die Richtung der molekularen Dissymmetrie verändert hat. Es ist daher möglich, dass man ein Agens ausfindig macht, welches in der Weinsäure diese Molekularveränderung hervorruft, ungefähr auf dieselbe Weise, wie verdünnte Säuren den nach rechts ablenkenden Rohrzucker in nach links ablenkenden Zucker umwandeln können. Diese Umwandlung hatte ohne Zweifel, als diese Säure entdeckt wurde, entweder in der Fabrik des Herrn Kestner, oder, was jedoch minder wahrscheinlich ist, durch irgend eine Krankheit in den Trauben jener Zeit stattgefunden.

Es ist durch genaue Versuche Biots bekannt, dass das Drehungsvermögen der Weinsäure mit der Temperatur abnimmt. Ausserdem ist zwischen der aufgelösten Weinsäure und der Laevoracemsäure nur der Unterschied, dass erstere nach rechts, die andere aber nach links ablenkt. Ich glaubte deshalb, dass wenn man eine Lösung von Weinsäure einer starken Kälte aussetzte, Laevoracemsäure erhalten werden müsse, die bei ihrer Vereinigung mit nicht veränderter Weinsäure Traubensäure bilde. Bei starker Kälte gefrieren aber die wässrigen Lösungen von Weinsäure und es versteht sich von selbst, dass dann eine Molekularbewegung nicht mehr möglich ist. Die weingeistigen Lösungen bleiben flüssig; es ist aber bekannt, dass die Weinsäure auf den Alkohol reagirt und man hat es dann in der Wirklichkeit nicht mehr mit Weinsäure zu thun. Diejenige Lösung, die sich am besten zu eignen scheint, ist die von Weinsäure in Schwefelsäure und Wasser. Einerseits bleibt dieselbe selbst bei sehr niederer Temperatur flüssig, andererseits vermindert die Säure durch ihre Gegenwart allein beträchtlich das Drehungs-

vermögen der Weinsäure. Auf diese Weise nähert man sich den Bedingungen, unter denen in der Fabrik zu Thann, die Traubensäure entstanden sein musste.

In seinem *Mémoire sur plusieurs points fondamentaux de Mécanique chimique*, p. 301 führt Biot eine Lösung von Weinsäure in Schwefelsäure an, die folgendergestalt zusammengesetzt war:

Weinsäure	22,6856	Grm.
Schwefelsäure	65,0225	„ (wasserfreie Säure)
Wasser	95,8971	„

Die Ablenkung durch das rothe Glas betrug in einer Röhre von 501,5 Millimeter $2,2^\circ$ nach rechts, und durch das violette Glas $4,95$ nach links, bei einer Temperatur von 14° .

Ich mischte eine ähnliche Lösung zusammen und setzte dieselbe einer Temperatur von 19° aus. Die Flüssigkeit blieb klar; es hatte sich aber keine Traubensäure gebildet.

Ich muss bemerken, dass das Raisonement, welches mich veranlasste, diese Versuche anzustellen, vielleicht nur ein scheinbares war, denn, wenn die Kälte das Drehungsvermögen einer Lösung von Weinsäure zu vermindern strebt und diese Säure in Lävoraensäure umwandelt, so muss auch umgekehrt das Drehungsvermögen einer Lösung von Lävoraensäure vermindert und dieselbe in Weinsäure umgewandelt worden.

Wie dem auch sei, so bedaure ich von Herzen, dass ich der Akademie diese Abhandlung übergebe, ohne die Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure erreicht zu haben.

Lävora- und dextroraensäure Salze.

Die Beziehungen der Form, Drehungsvermögen und der chemischen Eigenschaften zwischen der Dextroraensäure und der Lävoraensäure gehen auch in alle Salze dieser beiden Säuren über. Alle chemischen Eigenschaften der weinsäuren oder dextroraensäuren Salze finden sich bis in die kleinsten Details in den entsprechenden lävoraensäuren Salzen wieder. Einem jeden weinsäuren Salz entspricht ein lävoraensäures, das sich nur durch die Lage der hemiedrischen Flächen und die umgekehrte Richtung des Drehungsvermögens unterscheidet. Ausserdem findet vollkommene Identität der Winkel, des absoluten Werthes, des

Drehungsvermögens, des specifischen Gewichtes, der chemischen Zusammensetzung, der Löslichkeit, der optischen Eigenschaften u. s. w. statt.

Laevoracemsaures Ammoniak.

Ich erhielt dieses Salz durch Sättigen der Laevoracemssäure mit Ammoniak und gebrauchte dabei die Massregel, zu der Flüssigkeit, als sie zu krystallisiren anfang, einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak zu setzen, weil die warme Lösung Ammoniak verliert und beim Erkalten ein Gemenge von neutralem und saurem Salze giebt. Durch freiwilliges Verdampfen einer concentrirten Lösung erhält man sehr schöne durchsichtige wenig efflorescirende Krystalle, deren Form durch Fig. 8 ausgedrückt wird. Die Form des dextroracem- oder weinsauren Ammoniaks ist Fig. 9 abgebildet. Die Formen sind dieselben, nur sind bei dem laevoracemsauren Salze die dissymmetrischen Flächen *h* auf der linken, bei dem dextroracemsauren Salze aber auf der rechten Seite, wenn man den Krystall so stellt, wie er in der Figur abgebildet ist, die Fläche *P* horizontal, die Fläche *M* vertical. Die Flächenwinkel sind dieselben. Bei dem laevoracemsauren Salze fand ich:

$$\begin{aligned} P : M &= 88^{\circ} 2' \\ P : b &= 127^{\circ} 25' \\ P : d &= 124^{\circ} 47' \\ h : M &= 125^{\circ} \\ d : d &= 110^{\circ} 55' \\ h : M &= 126^{\circ} 20' \end{aligned}$$

De la Provostaye fand bei dem weinsauren Ammoniak:

$$\begin{aligned} P : M &= 88^{\circ} 9' \\ P : b &= 127^{\circ} 40' \\ P : d &= 124^{\circ} 55' \\ h : M &= 125^{\circ} \\ d : d &= 110^{\circ} \\ h : M &= 126^{\circ} 20' \end{aligned}$$

Ich überzeugte mich, dass die Winkel des dextroracemsauren Salzes und die des weinsauren genau dieselben waren.

Das laevoracemsaure, das dextroracemsaure und das weinsäure Salz haben sämmtlich deutliche Spaltbarkeit und zwar dieselbe parallel *P*.

Diese Krystallformen beziehen sich auf ein schiefes Prisma mit rechtwinkliger Basis (Fig. 10) P, M, T , dessen Kanten B, D, S durch die Flächen b, d, s modificirt sind. Die dissymmetrischen Flächen h sind auf den Intersektionskanten der Flächen d und M aufgesetzt.

Chemische Zusammensetzung.

0,5 Grm. krystallisirtes laevoracemsaures Ammoniak gaben 0,482 Grm. Kohlensäure und 0,297 Grm. Wasser.

Daraus folgt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	26,3
Wasserstoff	6,6.

Die Formel des weinsauren Ammoniaks



verlangt:

Kohlenstoff	26,0
Wasserstoff	6,5.

Drehungsvermögen.

Es wurden 8,9585 Grm. laevoracemsaures Ammoniak in 64,728 Grm. Wasser aufgelöst. Das spezifische Gewicht der Lösung war gleich 1,057 bei 18,2° Temperatur. Die Lösung wurde bei 17° in einem Rohr von 50 Centimetern Länge beobachtet. Es wurde 24,5° für die Ablenkung der Uebergangsfärbung nach links gefunden.

Dieselbe Lösung mittelst Soleils Compensationsapparat beobachtet, gab 10,2 Theilstriche nach links, was 24,48° entspricht.

Wenn man nach diesen gegebenen Grössen das Drehungsvermögen mittelst der allgemeinen Formel

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l \epsilon \delta}$$

berechnet, so findet man $(\alpha) = 38,0195$ für das der Uebergangsfärbung entsprechende Molecular-Drehungsvermögen. Multipliciren wir mit $\frac{3}{8}$, um das dem rothen Strahl entsprechende Drehungsvermögen zu erhalten, so finden wir

$$(\alpha)_r = 29,29^\circ \text{ nach links.}$$

Biot fand das Drehungsvermögen des neutralen weinsauren Ammoniaks

$$(\alpha)_r = 29,004^\circ.$$

Ausserdem stellte ich einen ähnlichen Versuch genau unter denselben Bedingungen mit dem weinsauren Ammoniak an, und gelangte genau zu demselben Resultat.

Schliesslich bemerke ich noch, dass bei einer Darstellung dieses Salzes, sich aus der Lösung zuerst durchsichtige, irreguläre Tetraëder absetzten, die aber, aus der Lösung entfernt, sogleich undurchsichtig wurden. Diese Krystalle hatten aber keineswegs die gewöhnliche Form des laevoracemsauren Salzes. Wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle konnte ich die Winkel nicht messen. Diese Krystalle erzeugten sich nur ein einziges Mal; die Flüssigkeit enthielt überschüssiges Ammoniak. Vielleicht rührte ihre Bildung von einem dimorphischen Zustande des laevoracemsauren Ammoniaks her. Ich bin veranlasst zu glauben, dass das weinsaure Ammoniak Krystalle von derselben Krystallform geben wird. Direkte Versuche habe ich noch nicht angestellt.

Laevoracemsaures Antimonoxyd-Kali (Emétique lévora-
cémique).

Nachdem ich saures laevoracemsaures Kali dargestellt hatte, behandelte ich dasselbe mit Antimonoxyd und liess krystallisiren. Es setzten sich sehr schöne glänzende Krystalle ab, die dem Ansehn nach die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Brechweinstein hatten. Der Unterschied ist aber folgender: Die Krystallform des gewöhnlichen Brechweinsteins ist durch die Fig. 11, die des analogen Salzes der Laevoracemsäure durch die Fig. 12 ausgedrückt. Sie ist eine gerade Säule mit rhombischer Basis *P, M, T*, Fig. 13, die durch die Abstumpfungen an den Kanten *B* der Basis in die Pyramide übergeht. Im Allgemeinen aber sind vier der Flächen *b*, s. d. Fig., mehr ausgebildet, als die anderen, so dass sie, wenn man sie verlängerte, ein Tetraëder bilden würden.

Stellt der Beobachter einen Krystall von gewöhnlichem Brechweinstein so, dass die Fläche *g* parallel zu ihm, *P* horizontal steht, so hat man eine breite Tetraëderfläche *b* zu der rechten oben am Krystall. Umgekehrt wird dieselbe links sein, wenn man einen Krystall der analogen Verbindung der Laevoracemsäure vor sich hat.

Zuweilen kommt es vor, dass der Krystall homoëdrisch ist

d. h. alle acht Oktaëderflächen gleichmässig ausgebildet enthält. Alsdann lassen sich die Krystalle nur durch das Drehungsvermögen ihrer Lösung unterscheiden. Indess ist dieser Fall vorgeschriebener Homoëdrie ausserordentlich selten.

Die Flächenwinkel sind bei beiden Salzen dieselben.

Ich stellte ferner den Brechweinstein der Dextroracemsäure dar, und fand ihn mit dem gewöhnlichen Brechweinstein identisch. Die hemiedrischen Flächen befinden sich auf derselben Seite, und die Flächenwinkel sind dieselben.

Specificsches Gewicht. Ich fand das spezifische Gewicht des gewöhnlichen Brechweinsteins gleich 2,5569; das des Brechweinsteins der Levoracemsäure gleich 2,4768. Beide Salze sind in Terpentinöl vollkommen unlöslich.

Chemische Zusammensetzung. Dumas und Piria haben mehrere Analysen des gewöhnlichen Brechweinsteins ausgeführt. Sie geben dieser Verbindung die Formel:



Diese Chemiker fanden in 100 Theilen:

Kohlenstoff	14,3	14,0	14,44	14,42
Wasserstoff .	1,5	1,5	1,49	1,52

2 Grm. des Brechweinsteins der Laevoracemsäure gaben 0,265 Grm. Wasser und 1,060 Kohlensäure.

Diess entspricht

Kohlenstoff	14,45
Wasserstoff	1,47

Drehungsvermögen. Eine bei 17,5° gesättigte Lösung von laevoracemsaurem Antimonoxyd-Kali gab in einer 50 Centimeter langen Röhre in der Uebergangsfärbung eine Ablenkung von 61° nach links.

Eine bei 17,2° gesättigte Lösung von gewöhnlichem Weinstein gab in derselben Röhre eine Ablenkung von 60° nach rechts. Diese Lösungen waren die Mutterlaugen von zwei Krystallisationen dieses Salzes.

Es wurden 5 Grm. laevoracemsaures Antimonoxyd-Kali in 68,509 Grm. Wasser gelöst. Die Lösung wurde bei 19° in einer Röhre von 50 Centimetern Höhe beobachtet. Sie gab in der Uebergangsfärbung 55° 30' Ablenkung nach links.

Gewöhnlicher Brechweinstein, unter denselben Bedingungen

gelöst und bei derselben Temperatur in dem nämlichen Rohre beobachtet, gab $55^{\circ} 30'$ Ablenkung nach rechts.

Das spezifische Gewicht der laevoracemsauren Lösung war 1,0417; das der weinsauren Lösung ebenso.

Die allgemeine Formel

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{t\epsilon\delta}$$

gibt für das Drehungsvermögen dieser Brechweinsteinarten:

$$(\alpha)_j = 156,2^{\circ} \text{ nach links Brechweinstein der Laevoracemsäure}$$

$$(\alpha)_j = 156,2^{\circ} \text{ nach rechts gewöhnlicher Brechweinstein.}$$

Laevoracemsaures Antimonoxyd-Ammoniak.

Wenn man saures laevoracemsaures Ammoniak in Wasser löst und die Lösung mit Antimonoxyd erhitzt, so erhält man laevoracemsaures Antimonoxyd-Ammoniak, das mit der analogen tetraëdrischen Kaliverbindung vollkommen isomorph ist.

Sobald sich die tetraëdrische Verbindung ausgeschieden und man diese Krystalle aus der Flüssigkeit entfernt hat, giebt die Mutterlauge Krystalle von anderer Form und chemischer Zusammensetzung. Es findet also dasselbe statt wie bei der Lösung des weinsauren Antimonoxyd-Ammoniaks, wenn man daraus die anfangs in derselben entstandenen tetraëdrischen Krystalle entfernt.

1 Grm. dieses neuen, krystallisirten Salzes gab 0,314 Grm. Wasser und 0,515 Grm. Kohlensäure.

Diess giebt:

Kohlenstoff	14,05 p. C.
Wasserstoff	3,49 p. C.

Die Formel



erfordert

Kohlenstoff	13,82
Wasserstoff	3,45

Diese Verbindung afflorescirt ausserordentlich leicht. Seine Krystallform ist Fig. 14 abgebildet. Dieselbe Verbindung, aber mittelst einer Lösung von Weinsäure dargestellt, wird durch Fig. 15 dargestellt.

Die Krystallform ist eine gerade Säule mit rhombischer Basis *P*, *M*, *M* mit Abstumpfungen auf den Kanten der Basis. Es sind nur vier derselben vorhanden, die verlängert ein irre

guläres Tetraëder bilden würden. Das Tetraëder (Fig. 15), ist dem Tetraëder (Fig. 14) symmetrisch. In meiner früheren Arbeit habe ich die Flächenwinkel angegeben. Sie sind bei beiden Salzen dieselben.

Laevoracemsaurer Kalk.

Wenn man die Lösung eines laevoracemsauren Salzes mit einem löslichen Kalksalze behandelt, so setzen sich nach einiger Zeit, wenn die Lösungen sehr verdünnt waren, kleine glänzende, sehr harte Krystalle ab, welche die Gestalt gerader Säulen mit rhombischer Base mit abgestumpften Winkeln haben, ab. Zuweilen ist die Pyramide vollständig ausgebildet. Es lässt sich nicht der geringste Unterschied zwischen der Krystallform, der Löslichkeit, den Eigenthümlichkeiten der Bildung dieses Salzes und den entsprechenden Eigenschaften des dextroracem- oder weinsauren Kalkes auffinden. Es ist keine Hemiedrie zu bemerken. Man kann mit leichter Mühe Krystalle von hinlänglicher Grösse erhalten, um dieselben gründlich zu untersuchen. Die Krystalle sind stets homödrisch. Nichtsdestoweniger steht es aber fest, dass der laevoracemsaure Kalk von dem dextroracemsauren verschieden ist. Mit dextroracemsaurem gemischt, entsteht sogleich traubensaure Kalk, der sich leicht von dem weinsauren und laevoracemsauren unterscheidet.

Ich erwähnte früher die merkwürdige Eigenschaft dieses Salzes, die Polarisationssebene nach rechts abzulenken, wenn man dasselbe vorher in Chlorwasserstoffsäure löste, während das weinsaure Salz in derselben Säure gelöst nach links ablenkt.

Es kommt sehr häufig vor, wenn man laevoracemsauren, dextroracemsauren oder weinsauren Kalk fällt, dass sich zuerst eine grosse Menge kleiner, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehender, seidenartiger Krystallnadeln bilden. Den Tag darauf sind aber diese Nadeln verschwunden und man findet an ihrer Stelle das prismatische Kalksalz in isolirten Krystallen. Ich analysirte das seidenartige Kalksalz und fand, dass dasselbe wie der weinsaure Kalk



zusammengesetzt sei. Der weinsaure und der laevoracemsaure Kalk zeigen also Beispiele von Dimorphismus. Ich habe selbst

unter dem Mikroskop die Krystallform dieser Nadeln nicht erkennen können.

Zusammensetzung des laevoracemsauren Kalkes.

1,00 Grm. gab 0,4215 Grm. Wasser und 0,544 Grm. Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	14,8
Wasserstoff	4,69

Dumas fand bei der Analyse des weinsauren Kalkes:

Kohlensäure	14,6
Wasserstoff	4,7

Die Formel



erfordert unter der Voraussetzung, dass der Kalk als kohlen-saurer zurückbleibt:

Kohlenstoff	13,8
Wasserstoff	4,6

Das nadelförmige Kalksalz gab:

Kohlenstoff	15,7
Wasserstoff	4,7

Laevoracemsaures Natron - Ammoniak.

Schon im Eingang dieser Abhandlung wurde die Krystallform dieses Salzes, vergleichungsweise mit der des dextroracemsauren angeführt. Wenn dieses Salz durch ein bis zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt worden ist, so hat es genau dasselbe absolute Drehungsvermögen wie das weinsaure Salz.

Die Beobachtung wurde in einer Röhre von 50 Centimetern Länge bei 16,5° Temperatur mit einer aus

30,135 Grm. Salz
60,270 Grm. Wasser

bestehenden Lösung angestellt. Die Ablenkung der Uebergangsfärbung war 49,8° nach links. Das specifische Gewicht der Lösung war bei 15,5° 1,1499. Berechnet man das Drehungsvermögen nach der Formel

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

in welcher α die Ablenkung 49,8°, l die Länge des Rohres,

ϵ die Procente des Salzes und δ das wirkliche spezifische Gewicht der Lösung bedeutet, so hat man

$$(\alpha)_j = 26,0 \text{ nach links (Uebergangsfärbung).}$$

Specificisches Gewicht. Für das spezifische Gewicht des laevoracemsauren, weinsauren und dextroracemsauren Natron-Ammoniak fand ich so ziemlich dieselbe Zahl. Das Mittel war 1,576.

Auflöslichkeit des laevoracemsauren und dextroracemsauren Natron-Ammoniak.

Zwei mit grossen Krystallen angefüllte Gläser wurden in Eis gestellt, mit kaltem Wasser übergossen, und nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden die Lösungen schnell in zwei vorher tarirte Schalen gegossen. Das Gewicht der Lösung des dextroracemsauren Salzes war gleich 15,444, das der Lösung des laevoracemsauren 15,189. Die Lösungen wurden sodann im Luftbade bei 100° abgedampft, bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand. Um diesen Zeitpunkt zu erreichen, bedurfte es $2\frac{1}{4}$ Stunden Zeit. Während des Trocknens verloren die Lösungen beträchtliche Mengen von Ammoniak. Auf diese Weise wurde ausgemittelt, dass die bei 0° gesättigte Lösung des dextroracemsauren Salzes 15,17 p. C. des bei 100° getrockneten Salzes, und die Lösung des laevoracemsauren 15,13 p. C. desselben enthielt.

Um die diesen Zahlen entsprechenden Quantitäten des krystallisirten Salzes zu erhalten, wurde der Gewichtsverlust ausgemittelt, welchen diese Salze beim Trocknen bei 100° verloren.

4,093 Grm. dextroracemsaures Salz verloren 1,070 Grm. und 4,032 Grm. laevoracemsaures verloren 1,138, was 28,61 und 28,22 p. C. entspricht. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass 21,25 und 21,09 die Gewichtsmenge der krystallisirten Salze ausdrücken, welche 15,17 und 15,13 der bei 100° getrockneten Salze entsprechen. 100 Grm. einer bei 0° gesättigten Lösung von Laevoracemsäure enthalten 21,09 Grm. krystallisirtes laevoracemsaures Natron-Ammoniak; 100 Grm. einer Lösung von Dextroracemsäure enthalten 21,25 Grm. des analogen dextroracemsauren Salzes.

Die vorstehenden Resultate zeigen abermals, dass alle Eigenschaften des laevoracemsauren und dextroracemsauren oder

weinsauren Salzes identisch sind, sobald es sich nicht um das Drehungsvermögen, die Krystallform und die Pyroelectricität handelt.

Laevoracemsaures Kali-Natron.

Wenn man von zwei gleichen Gewichtstheilen von Traubensäure den einen mit Kali, den andern mit Natron sättigt, und die zusammengedessene Flüssigkeit krystallisiren lässt, so setzen sich zwei verschiedene Salze, das dextro- und das laevoracemsaure Salz, der beiden Basen in gleichen Gewichtsmengen ab. Um das eben Angeführte zu beweisen, braucht man nur einen einzelnen Krystall aufzulösen und die Lösung mittelst Weinsäure zu fällen. Es entsteht kein traubensaurer Kalk, wohl aber laevoracem- oder dextroracemsaurer.

Diese Krystalle sind mit den Fig. 1 und 4 abgebildeten Doppelsalzen isomorph.

Ich stellte das laevoracemsaure Kali mit isolirter Laevoracemsaure dar und erhielt ein Salz mit Krystallen, deren Hemiederflächen links waren. Dieses Salz hat durchaus die Gestalt, die Eigenschaften und das Drehungsvermögen des Seignettesalzes; nur sind die Hemiederflächen auf der linken Seite, während sie bei dem Seignettesalz auf der rechten Seite befindlich sind.

Die Krystalle des laevoracem- und dextroracemsauren Kali-Natrons durch Behandeln von Traubensäure mit den beiden Basen dargestellt, unterscheiden sich von dem direkt mittelst der isolirten Laevoracemsaure und Traubensäure erhaltenen Salz dadurch, dass bei dem ersten die hemiedrischen Flächen stets zu bemerken sind, während bei dem zweiten, dem gewöhnlichen Seignettesalz dieselben oft gänzlich fehlen.

Noch ist in Bezug auf die beiden fraglichen Salze, die man erhält, wenn man Traubensäure mit Kali oder Natron sättigt, zu bemerken, dass diese Krystalle oft scheinbare Homoëder sind, weil die hemiedrischen Flächen sich auf der linken Seite eben so wie auf der rechten entwickeln. Die Homoëdrie ist selbst bisweilen eine wirkliche. Denn ich erhielt isolirte homoëdrische Krystalle, die mit einem Kalksalz vermischt, traubensaures Salz gaben; es beweist diess, dass das laevoracemsaure Salz mit dem dextroracemsaurem zusammenkrystallisirt war. Im Allgemeinen ist aber die Homoëdrie nur scheinbar, was man durch

sorgfältige Prüfung der Krystallform des Kalksalzes erkennen kann. So stellt Fig. 16 die Spitze eines Krystalles von dextroracemsaurem Kali-Natron dar. Die gerade Säule mit rechtwinkliger Basis als ursprüngliche Krystallform, von welcher *ABCD* den Durchschnitt darstellt, ist an den vier vertikalen Kanten durch drei Flächen rechts und nur zwei links abgestumpft, wenn man vor sich die Seite hinstellt, von der *DC* die Projection ist. Alle Kanten zwischen diesen Abstumpfungsf lächen und der Basis *T*, deren Zahl zehn betr ägt, sind abgestumpft mit Ausnahme der Kanten zwischen der Fläche *T* und den beiden Flächen *K*.

Auch hier ist offenbar die Hemiedrie angedeutet, nur hat sie in diesem Falle einen anderen Charakter angenommen. Da die Flächen *K* mit den anderen verglichen sehr wenig breit sind, so erscheint der Krystall vollkommen symmetrisch und regelm ässig. Ich habe deutlich bemerkt, dass, wenn man etwas von dem Krystall abschlägt, man ein krümliges, prismatisches Kalksalz erhalten kann, aus welchem sich beim Mischen mit dextroracemsaurem Kalk kein traubensaure Kalk bildet; während das letztere Salz sogleich entsteht, wenn man eine Lösung dieses Theils des Krystalles unter Zusatz eines Kalksalzes mit laevoracemsaurem Kalke mengt.

Ich will mich nicht länger bei der vergleichenden Prüfung der laevoracemsauren und dextroracem- oder weinsauren Salze aufhalten. Ich führe nur noch an, dass ich mehrere andere laevoracemsaure Salze und zwar stets mit denselben Resultaten untersucht habe. Ich führe hauptsächlich an das neutrale und das saure laevoracemsaure Kali, das saure laevoracemsaure Ammoniak und den neutralen und sauren laevoracemsauren Baryt.

Traubensaure Salze.

Nach den angeführten Resultaten deutete Alles darauf hin, anzunehmen, dass die traubensauren Salze, die man als eine Verbindung der laevoracemsauren mit den dextroracemsauren betrachten kann, niemals hemiedrisch vorkommen und die Polarisationsebene nicht ablenken. Ich unterwarf die Krystallform des Kali-, Natron- und Kali-Antimonoxydsalzes einer genauen Untersuchung. Diese Krystalle sind vollkommen homoëdrisch: Ich erhielt bei allen drei Substanzen vollständige Krystalle, bei

welchen alle Flächen ausgebildet waren, und niemals konnte ich die geringste Dissymmetrie in der Form bemerken. Man könnte vielleicht den Einwurf machen, dass die Hemiedrie, oder besser die Ursache, welche dieselbe erzeugt, existirt, selbst wenn geometrische Homoëdrie vorhanden ist. Nimmt man aber den kleinsten isolirten Krystall eines dieser Salze und fällt seine Lösung mittelst eines Kalksalzes, so entsteht traubensaurer Kalk; diess beweist ohne Zweifel, dass die letzten Moleküle des Salzes Traubensäure enthalten. Die Figuren 17, 18 und 19 zeigen uns diese drei Salze. Fig. 18 zeigt nur die Hälfte des Krystalls von traubensaurem Natron. Es sind diess genaue Zeichnungen von vielen Krystallen, bei welchen alle in der Zeichnung angegebenen Flächen regelmässig ausgebildet sind.

Ueber die Beziehung des Phänomens der Polarisation zu der Hemiedrie.

Bei dem Studium der gegenseitigen Beziehung der Hemiedrie mit der Polarisation muss man nothwendigerweise zwei Arten von Hemiedrie unterscheiden. Es giebt eine Hemiedrie, die man *deckbare Hemiedrie* (*Hémiédrie superposable*) nennen könnte, von der uns der Boracit, der isländische Doppelspath, das salpetersaure Natron u. s. w. Beispiele zeigen. Der Boracit krystallisirt in Würfeln mit vier abgestumpften Flächen auf den Ecken, die zu dem regulären Tetraëder führen. Der Doppelspath und das salpetersaure Natron krystallisiren in Rhomboëdern, deren Grundform die hexagonale Säule ist. Es sind diess hemiedrische Substanzen. Man muss aber wohl bemerken, dass alle regelmässigen Tetraëder sich decken können, eben so wie es bei Rhomboëdern mit gleichen Winkeln der Fall ist. Es lässt sich in der Idee kein Rhomboëder, das mit dem des Doppelspathes identisch ist, construiren, vermittelt welchem das letztere nicht gedeckt werden könnte. Es lässt sich kein Würfel denken, der, versehen mit den Flächen eines regulären Tetraëders, den gleichen Boracitkrystall nicht deckte.

Es giebt aber eine zweite Art von Hemiedrie, wovon die Weinsäure und die weinsäuren Salze Beispiele darbieten. Alle diese Substanzen sind hemiedrisch, aber einer jeden ihren Krystallformen entspricht eine andere, die, in allen ihren Theilen mit jener identisch ist, dieselbe aber nicht deckt. Und diese

Formen, die der ersten gleichen, eben so wie die rechte Hand der linken gleicht, sind nicht nur möglich, sie existiren in der That. Die Krystallformen der Laevoracemsäure und ihrer Salze bieten uns diess Beispiel dar. Als ein anderes Beispiel dieser zweiten Art von Hemiedrie, die man *nicht deckbare Hemiedrie* (*Hémiedrie non superposable*) nennen könnte, führe ich die zwei plagiedrischen Gestalten des Bergkrystalles an. Sie bilden symmetrische Polyeder, die sich nicht decken, und zwischen ihnen findet dieselbe Beziehung statt, wie zwischen der Krystallform eines weinsauren Salzes und der eines entsprechenden laevoracemsäuren.

Ich bemerke noch, dass, wo deckbare Hemiedrie vorkommt, ein Drehungsvermögen nicht wahrzunehmen ist, dass dasselbe aber im Gegentheile bei nicht deckbarer Hemiedrie vorkommt. Ob diess stets der Fall ist, ist eine Frage, die nur die Erfahrung beantworten kann.

Die Ursache, welche die Hemiedrie erzeugt, kann zweierlei Ursprunges sein. Sie kann in dem chemischen Moleküle selbst liegen und auf alle Verbindungen dieses Moleküls übergetragen werden, wie es bei der Weinsäure und der Laevoracemsäure der Fall ist.

Die Dissymmetrie der Formen kann aber auch andererseits nur eine Folge der Gruppierung der Moleküle in dem Krystalle sein, wie es wahrscheinlich bei dem Quarz der Fall ist. Ist in diesem letzteren Falle die krystallinische Struktur einmal zerstört, so ist weder Dissymmetrie noch eine Erscheinung der circuleren Polarisation möglich, und die Substanz kann in Lösung die Polarisationsene nicht mehr ablenken, obgleich diess im krystallisirten Zustande der Fall war.

In dem Falle, in welchen die Dissymmetrie in Folge einer eigenthümlichen Gruppierung der Atome in diesem Molekül existirt, so kann es sein, dass die Substanz in Lösung die Polarisationsene nicht ablenkt. Stellt man sich vor, man habe es mit einem wasserhaltigen Salze zu thun, in welchem die Dissymmetrie von der Lagerung der Wasseratome in dem Moleküle herrühre, so können im Augenblick der Auflösung des Salzes in Wasser, die Wasseratome aus dem Moleküle austreten; eine Dissymmetrie des Moleküls kann daher dann nicht mehr stattfinden. Diess ist wahrscheinlich der Fall bei der schwefelsauren Talkerde und der ameis-

sauren Strontianerde, auf welche ich in einer besonderen Abhandlung zurückkommen werde. Die schwefelsaure Talkerde krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, mit Abstumpfungen auf den Kanten der Basis. Anstatt vier Flächen finden sich nur zwei auf jeder Seite, die bei ihrer Verlängerung ein irreguläres Tetraëder bilden würden.

Wir haben hier ein Beispiel von Dissymmetrie, welche eine Ablenkung der Polarisationsebene zur Folge hat. Ich habe aber nachgewiesen, dass das aufgelöste Salz nicht merklich ablenkt, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

40,605 Grm. schwefelsaure Talkerde $MgO, SO_3 + 7HO$ wurden in 129,040 Grm. Wasser gelöst. Das specifische Gewicht der Lösung war 1,1239.

Als diese Lösung in einer Röhre von 50 Centimetern Höhe beobachtet wurde, zeigte sich keine merkliche Ablenkung. Berechnet man nach dem Drehungsvermögen des weinsauren Natron die Ablenkung, die dieses Salz unter denselben Bedingungen gegeben haben würde, so findet man:

$$\alpha_r = 27,6^\circ$$

$$\alpha_j = 36,1^\circ \text{ (Uebergangsfärbung).}$$

Das schwefelsaure Zinkoxyd ist mit der schwefelsauren Talkerde isomorph. Ich habe nicht gefunden, dass seine Lösung die Polarisationsebene ablenkte. Es wurden 138,341 Grm. dieses Salzes in 105,807 Grm. Wasser gelöst. Das weinsaure Natron würde unter denselben Umständen nach dem von Biot für dieses Salz angegebenen Rotationsvermögen 108° Ablenkung gegeben haben.

Ich bemerke schliesslich, dass bei diesen beiden schwefelsauren Salzen eine eigenthümliche Beobachtung zu machen ist. Die Form dieser beiden Salze ist eine gerade Säule mit rhombischer Basis; diese Säule unterscheidet sich aber ausserordentlich wenig von einer graden Säule mit quadratischer Basis, denn der Winkel der rhombischen Säule ist gleich 91° . Daraus folgt, dass das Tetraëder, zu welchem die hemiedrischen Flächen führen, sich dem Tetraëder, welches zu einem Prisma mit quadratischer Basis gehört, ausserordentlich nähert; und die Dissymmetrie, welche auf ein solches Tetraëder führt, kann nach dem Vorhergehenden eine Ablenkung der Polarisationsebene nicht bewirken.

XVIII.

Ueber eine eigenthümliche Baumwollenfaser, die nicht gefärbt werden kann.

Von

*Walter Crum.**(Philos. Magazine XXXV, 334.)*

Vor einiger Zeit erhielt Herr Thomson von Herrn Daniel Koechlin in Mühlhausen einige Muster eines auf purpurfarbenen Grund gedruckten Kattuns, von denen ein jedes etwas weisse Baumwolle enthielt, obgleich dieselbe einer gleichen Behandlung wie das übrige Stück unterworfen worden war; Fäden, welche sich mit den weissen Stellen kreuzten, waren selbst gleichmässig gefärbt. Der weisse Theil des Fadens war gewöhnlich etwas dicker als der übrige, und selten mehr als einen viertel Zoll lang. Das Fabrikat war von dem Drucker wie gewöhnlich gebleicht worden, so dass an Fett oder andere Unreinigkeit, welche der Farbe widerstehen konnte, nicht zu denken war.

Aehnliche weisse Flecke sind den Kattundruckern jener Gegend nicht unbekannt. Herr Koechlin erwähnt, dass die Baumwolle, welche diese Flecken bildet, unter dem Namen *coton mort* (todte, unwirksame Baumwolle) bekannt sei. Koechlin war meines Wissens der erste, der annahm, diese Art der Baumwolle sei unreif und ihre Faser massiv, während die der reiferen Baumwolle hohl ist. In Betracht des Verhaltens dieser Baumwolle gegen Pigmente scheint diese Ansicht auch ziemlich gerechtfertigt zu sein. Herr Thomson übergab mir einige dieser Muster zur Untersuchung.

Die gewöhnliche Baumwollenfaser ist nach Thomsons neuester Beschreibung eine ursprünglich cylindrische Röhre, welche aber beim Färben zusammenfällt. Sie hat das Aussehen von zwei neben einander liegenden Röhren, so dass ein Querschnitt derselben gewissermassen der Figur einer 8 gleicht. Bis zur völligen Reife ist dieser Cylinder mit Wasser angefüllt, in welchem oft Luftblasen zu bemerken sind.

Unter dem Mikroskop fand ich die Fasern dieser *toten* Baumwolle aus sehr dünnen und ausserordentlich durchsichtigen

Blättern bestehend, welche bisweilen gefleckt oder gesprenkelt erschienen, während andere so vollkommen klar waren, dass sie bis auf die Umrisse unsichtbar erschienen. Zuweilen waren sie breiter, als die gewöhnlichen Fasern, und zeigten vielfache Längen- und Querfalten; niemals waren sie aber korkzieherähnlich gekräuselt, wie die gewöhnliche Baumwolle.

Es lag mir nun daran, Baumwolle nach dieser Beschreibung unter der importirten Wolle zu entdecken, und bald gelang es mir, Antheile ausfindig zu machen, die sich von dem Rest durch ihr Ansehen unterschieden. Ich sammelte und prüfte dieselben; unter dem Mikroskop verhielten sie sich genau wie die in den Mustern Koechlings. Sie erschienen in Gestalt von zusammengeballten Büscheln von seidenartigem Glanze, die in der Mitte gewöhnlich das Fragment eines Samenkornes enthielten. Die Büschel bestanden aus kurzen Fasern von geringer Festigkeit.

Kleine Mengen dieser Faser finden sich in reichlicher Menge an den harten Stellen, welche von der Flackmaschine ausgeschieden werden. Kleine Büschel derselben entziehen sich jedoch dem Schlagen, und da die Fasern zu kurz sind, um von den Krempeln gefasst zu werden, so bleiben sie in den Fasern der bessern Baumwolle zurück und verursachen die bekannten Knoten.

Das Aussehen der fraglichen Faser unter dem Mikroskop ist das eines einzelnen Blattes aber der Zellencharakter des Gewebes lässt kaum eine solche Bildung zu. Vielmehr muss man annehmen, dass eben so wie bei der gesunden unreifen Baumwollenfaser, die ursprüngliche Längenzelle oder Röhre mit einer Flüssigkeit angefüllt war, dass der Saame, an welchem sie sassen, abstarb und die rings herum liegenden Saamen, indem sie wuchsen, die Missbildung jener Fäden veranlassten.

Um das eigenthümliche Verhalten der in Frage stehenden Wolle gegen Farbstoffe zu erklären, muss ich mich auf eine frühere, vor sechs Jahren veröffentlichte Abhandlung beziehen. Ich sagte darin:

„In vielen Fällen der Färberei und Kattundruckerei wird die mineralische Basis der Farbe auf die Baumwolle in einer flüchtigen Säure gelöst angewendet. Diese Lösung trocknet auf dem Zeug ein und in kurzer Zeit ist das Salz zersetzt, eben so

wie es der Fall ohne Dazwischenkunft der Baumwolle gewesen sein würde. Während der Zersetzung entwickelt sich Säure und das Metalloxyd haftet an der Faser so fest, dass es der Einwirkung von Wasser widersteht. Auf diese Weise wirkt essigsäure Thonerde, und ziemlich eben so das essigsäure Eisenoxyd. Diese Einwirkung kann von Seiten der Baumwolle eine rein mechanische sein, da die im Innern der Baumwolle befindlichen Röhren das Anhaften begünstigen. Das Metalloxyd durchdringt diese Röhren im aufgelösten Zustande. Wenn ein Salz auf diese Weise zersetzt, und das Oxyd gefällt und in ein unlösliches Pulver verwandelt wird, so wird es natürlicherweise, da es sich so zu sagen in feinen Filtern eingeschlossen befindet, vor dem Wegschlätzen geschützt.

„Wenn dieses Stück Zeug, das nach unserer Ansicht aus leinenen, mit Metalloxyd innen überzogenen Beuteln besteht, darauf mit Krapp oder Gelbholz gefärbt wird, so nimmt es eine rothe oder schwarze Farbe an. Es findet hierbei eine chemische Anziehung zwischen den mineralischen Bestandtheilen des Zeuges und den organischen Substanzen der Farbenbrühe statt, wodurch die rothen oder schwarzen Verbindungen entstehen.“

Um Purpurroth nach Koechlin's Mustern zu erzeugen, wird das Zeug zuerst mit Eisen getränkt. Zu diesem Zwecke befeuchtet man es mit einer verdünnten Lösung von essigsäurem Eisenoxydul und lässt dieselbe eintrocknen. Nach einigen Tagen ist das Salz an der Luft zersetzt. Die Essigsäure ist verdunstet und das Oxydul, das in Oxyd übergegangen ist, befindet sich auf der Faser. Das Zeug wird darauf mehreremale in heissem und kaltem Wasser gewaschen, wodurch aber kein Eisen entfernt wird. Es entsteht daher nun die Frage, auf welche Weise das Eisen mit der Faser verbunden ist. Ich nehme an, dass diess auf mechanische Weise geschehe, indem die Lösung in die hohle Faser eindrang und dort das Metalloxyd absetzte. Andere sind der Meinung, dass die Verbindung chemischer Natur sei und diese Ansicht ist so vollständig in Runge's Farbenchemie (Berlin, 1862 und 1845) durchgeführt, dass dort die gefärbte Baumwolle als eine chemische Verbindung der sogenannten Baumwollensäure (*coltonic acid*) mit den verschiedenen Basen, in bestimmten oder multiplen Verhältnissen betrachtet wird.

So heisst z. B. die durch Eisenoxyd hellgelb gefärbte Wolle *überbaumwollensaures Eisenoxyd*, eine andere heisst *zweifachbaumwollensaures Eisenoxyd* und die dunkler gefärbte Wolle *baumwollensaures* und *basisch-baumwollensaures Eisenoxyd*.

Die neue Baumwollenfaser ist bei derselben Behandlung nicht fähig, das Eisenoxyd als Beizmittel zurückzuhalten, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung wie die andere hat. Der einzige Unterschied zwischen beiden Fasern besteht darin, dass in der einen Röhren befindlich sind, welche die in Wasser unlöslichen Substanzen zurückhalten, während die andere keine derartigen Röhren enthält.

Ich nehme die Gelegenheit wahr, mit Bezug auf eine Stelle in Persoz's *Traité de l'Impression des Tissus* zu erklären dass ich das Färben der reinen Baumwolle einer Flächenanziehung zuschreibe, wodurch die Baumwolle im Stande ist, gelöste feste Körper zu zersetzen und dieselben aus den Lösungen aufzunehmen. So geschieht es mit einer Lösung von reducirtem Indig in Kalk, mit Blei-Kalk, mit den verschiedenen Zinnsalzen und vielen anderen Lösungen. Die Baumwolle verhält sich in diesem Falle, wie ich nachgewiesen habe, gleich der Kohle und ähnlichen porösen Substanzen und ich sehe keinen Grund dafür, der inneren Fläche der Baumwollenfaser eine besondere Anziehung zuzuschreiben. —

Ich habe aber die Thonerdebeizen nicht unter diese Klasse gestellt, weil Baumwolle mit einer Lösung von essigsaurer Thonerde befeuchtet, nicht die Kraft hat, die Base der Lösung zu entziehen. Die Lösung muss auf der Baumwolle eintrocknen, ehe die Thonerde auf derselben haftet; ich sehe also hier keine chemische Einwirkung, da dasselbe Salz durch Abdampfen in einem Glasgefäss fast auf gleiche Weise zersetzt wird.

Poröse Substanzen zersetzen bekanntlich viele chemische Verbindungen, ohne dass sie eine Verbindung mit den ausgeschiedenen Körpern eingehen. Die Oxyde verwandeln bekanntlich ihre Farbe nicht, wenn sie sich mit Baumwolle verbinden. Die auf Zeug niedergeschlagenen Oxyde, das Kupferoxydhydrat z. B., gehen in kohlensaures und arsenigsaures über, wenn man das Zeug mit diesen Säuren behandelt.

XIX.

Ueber das eisen- und manganhaltige Mineralwasser zu Cransac (Aveyron).

Von

O. Henry.*(Journ. de pharm. et de chim. XVII, 161.)*

Es ist schon aus früheren Untersuchungen bekannt, dass das Mangan als schwefelsaures Oxydul unter den mineralischen Bestandtheilen dieses Wassers eine wichtige Rolle spielt. Allerdings ist das Mangan auch in vielen anderen Mineralwässern, namentlich in eisenhaltigen angetroffen worden; es findet sich darin aber nur in sehr kleinen Mengen und so zu sagen als unwesentlicher Bestandtheil. In den Quellen von Cransac ist der Fall ein anderer.

Die qualitative Analyse zeigt in diesem Wasser: schwefelsaure Talkerde, schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Natron (?), -Eisenoxydul und Manganoxydul, dann ausser überschüssiger Schwefelsäure unbedeutende Mengen von kieselsauren Salzen und Chlormetallen und eine Spur von arseniksaurem Eisenoxyd. Alle diese Substanzen sind, das schwefelsaure Manganoxydul und Eisenoxydul ausgenommen, nicht in solcher Quantität vorhanden, als dass denselben irgend ein Antheil an den medicinischen Wirkungen dieser Wässer zugeschrieben werden könnte. Das Eisen und Mangan scheinen demnach die allein wirksamen Stoffe zu sein.

Die obere Richardsquelle.

Diese Quelle liegt auf der rechten Seite von dem Gipfel eines in Verwitterung begriffenen Schiefergebirges. Das Wasser derselben ist hell, schmeckt und reagirt sauer und setzt in den Leitungsröhren eine ocherähnliche, dicke Kruste ab. In Flaschen aufbewahrt, scheidet sich aus dem Wasser, besonders wenn das Gefäß der Sonne ausgesetzt ist, ein rothes Pulver ab. Nach sechs Monaten selbst konnte ich keine Entwicklung von Conferven bemerken. In einer Schale abgedampft hinter-

liessen 1000 Grm. dieses Wassers 4,10 Grm. Rückstand von schmutzig grünlich-gelber Farbe und zusammenziehendem Geschmack. Das Verhältniss des Eisens zum Mangan war in diesem Wasser wie 10:6,9.

In 1000 Grm. dieses Wassers fand ich:

Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd	0,75	
Wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul	0,507	(0,903 Grm. krystall. 0,215 Grm. MnO entsprechend)

Schwefelsaure Thonerde	}	2,843
Schwefelsaurer Kalk		
Schwefelsaure Talkerde		
Schwefelsaures Natron		
Ammoniakalaun		
Chlor und Kieselerde		
Freie Schwefelsäure		
Arseniksaures Eisenoxyd		

4,100.

Die untere Richardsquelle.

Diese Quelle ist die bei weitem besuchtere; das Wasser derselben ist vollkommen hell und lässt sich lange Zeit ohne Absatz aufbewahren. Es röthet das Lackmuspapier ein wenig. Setzt man dasselbe in Flaschen dem Sonnenlicht aus, so behält es seine Durchsichtigkeit, nach einiger Zeit aber sind darin einige Conferven von grünlicher Farbe entstanden.

1000 Grm. dieses Wassers hinterliessen nach dem Abdampfen 6,48 Grm. eines weissen, seidenartigglänzenden, bitterlich, leicht zusammenziehend schmeckenden Rückstandes. Das Verhältniss des Eisens zum Mangan ist wie 10 : 56.

In 1000 Theilen dieses Wassers fand ich:

Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd	0,05	
Wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul	0,28	(krystallis. 0,54, 0,118 Grm. MnO entsprechend)

Schwefelsaure Thonerde	}	6,15
Ammoniakalaun		
Schwefelsaure Talkerde		
Schwefelsaurer Kalk		
Schwefelsaures Natron		
Salzsäure und Kieselerde		
Freie Schwefelsäure		
Organische Substanz, Arsenik etc.)		

6,48.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Mineralquellen von Cransac durch den Gehalt an Mangan in Form von schwefelsaurem Oxydul besonders ausgezeichnet sind. Da einige der

eigenthümlichen Wirkungen der Wässer von Cransac nicht vollständig durch die schwefelsauren Salze der Talkerde, des Kalkes, des Ammoniaks, der Thonerde und des Eisenoxydes erklärt werden können, so kann man annehmen, dass das Mangan der wirksame Bestandtheil darin sei. In Betracht des grossen Mangan Gehaltes stehen die Mineralquellen von Cransac einzig in ihrer Art da.

XX.

Analyse des Francolit.

Der *Francolit* (Phil. Mag. XXXVI, 134) ist ein Mineral, das bei Wheal Franco, in der Nähe von Tavistock, Devon, gefunden worden ist. Es ist nach Henry's Untersuchung zu betrachten als ein Fluorapatit von der Formel $\text{CaFl} + 3(3\text{CaO}, \text{PO}_5)$, worin der Kalk theilweise durch Eisenoxydul und Talkerde vertreten ist. Dieses Mineral bildet kleine unregelmässige Massen, die anscheinend aus sechsseitigen, stark glänzenden Krystallen bestehen, die das Muttergestein in warzenförmigen Anhäufungen bedecken. Die Analyse gab:

	I.	II.
Kalk	53,38	52,81
Eisenoxyd und Talkerde	2,96	3,22
Phosphorsäure	41,34	41,80
Fluor und Verlust	2,32	2,17
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

XXI.

Note zu der Abhandlung von Pasteur über die Traubensäure.

(Siehe dies. Journ. L, 88.)

Die Traubensäure, schreibt Herr Kestner an Hrn. Pelouze, (*Compt. Rend. XXIX, 526*), bildete sich einige Jahre lang, 1822 bis 1824. Damals wurde der Weinstein mit kohlenurem Kalk gesättigt; der Rest wurde durch Chlorcalcium gefällt. Der weinstein-saure Kalk wurde mit einem grossen Ueberschuss von Schwefel-säure zerlegt; die Flüssigkeit wurde über freiem Feuer abgedampft und durch Chlor in der Kälte gebleicht; namentlich im Winter wurde dann die Bildung von Traubensäure bemerkt, die man sorgfältig entfernte, da sie die Krystallisation der Weinstein-säure verworren machte.

Seitdem wendet man kaustischen Kalk an, einen sehr geringen Schwefelsäure-Ueberschuss und kein Chlor; es bildet sich keine Traubensäure mehr. Es ist aber auch nicht möglich gewesen, Weinstensäure durch die oben angegebene Reaktion in Trauben-säure umzuwandeln, auch nicht, wenn man sehr beträchtliche Mengen Weinstein anwendete. H. Whythe in Glasgow hat gleichfalls in einer Fabrik früher Traubensäure erhalten. Er theilt Hrn. Pelouze mit (*Compt. Rend. ibid. 557*), dass er den damals verwendeten Weinstein aus Neapel und Oporto bezogen habe. Herr Kestner erinnerte sich darauf desselben Umstandes, der ihm ganz entfallen gewesen. Auch er hatte zu jener Zeit italienischen Weinstein verarbeitet.

XXII.

Apparat zum Abdampfen und Trocknen, wie zur Bereitung destillirten Wassers für analytische Laboratorien.

Von

B. Fresenius.

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Bei analytisch-chemischen Arbeiten spielt reinliches und ruhiges Abdampfen, Trocknen bei 100° und reines destillirtes Wasser bekanntlich eine Hauptrolle. — Bisher hatte man in der Regel in den chemischen Laboratorien keine Apparate, welche alle diese Zwecke vereinigten, sondern man bediente sich meist zu den beiden ersten Zwecken gesonderter kleiner Wasserbäder, während man das destillirte Wasser mittelst eigener Blasen darstellte.

Bei Einrichtung meines Laboratoriums in Wiesbaden versuchte ich es, einen Apparat zu construiren, der den gesammten oben genannten Zwecken entsprechen könne und der somit einerseits eine Ersparniss an Brennmaterial, andererseits an Raum und Arbeitszeit, wie auch vermehrte Bequemlichkeit beim Analysiren biete.

Nach verschiedenen Versuchen und Abänderungen gelang es mir, das Ziel zu erreichen, und da mein jetziger Apparat in der That allen billigen Anforderungen entspricht und mir treffliche Dienste leistet, so will ich denselben hierdurch dem chemischen Publikum vorführen, vielleicht dass man von demselben auch in andern Laboratorien Gebrauch machen wird, und dass somit die Erfahrungen, die ich bereits gemacht habe, Anderen von Nutzen sind.

Die Einrichtung des Apparates ergibt sich aus den beifolgenden Zeichnungen.

Auf dem gemauerten Heerde (Fig. I) *a b c d* sitzt der kupferne Wasserkessel *a b e f*. In demselben sind die vorn sich öffnenden grossen kupfernen Schränke *g h* und *i k* und die neben sich öffnenden *l l l l* in der Art angebracht, wie es die Zeichnung angiebt; die Schränkchen *l l l l* werden nur durch ihre

Befestigung an der Aussenwand des Kessels gehalten, während die grossen Schränke *g h* und *i k* in der Art weiter befestigt sind, dass dieselben an je 4 Stellen ihrer oberen und unteren Böden mit den darunter und darüber befindlichen Böden durch verniethete starke Stifte *m m* (Fig. II) in Verbindung gesetzt sind. Diese Einrichtung ist unerlässlich, wenn nicht die Böden beim heftigen Kochen des Wassers in ein lästiges Schwanken gerathen sollen, wodurch in den Schränken stehende Schalen, Bechergläser etc. in eine tanzende Bewegung gerathen würden.

Der Luftwechsel in den Trocken-Schränken *l l l l* wird durch kleine Oeffnungen vermittelt, welche sich nahe am oberen und unteren Rande der Thürchen befinden, während der in den Abdampfungsschränken *g h* und *i k* durch die am unteren Rande der Thüren befindlichen Oeffnungen *n n* und die Abzugsröhren *o o* (Fig. II und III) hergestellt wird, welche letzteren in den grösseren von Eichenholz gefertigten Abzugskanal *r* sich münden. — Die Füllung des Apparates mit Wasser geschieht durch den Hahn *p*. Den Wasserstand erkennt man an der communicirenden Röhre *q*. Am zweckmässigsten füllt man den Apparat nur bis zu einem Wasserstande von 3—4 Zoll und erhält diesen, indem man in demselben Masse das erhitzte obere Wasser des Kühlfasses *s t* (Fig. I) durch den Hahn *p* nachtröpfeln lässt, in welchem die Verdampfung stattfindet. — Da das Trichterrohr *u* bis fast auf den Boden des Kessels reicht und somit durch das Wasser abgesperrt ist, kann der erzeugte Wasserdampf nur durch die von reinem Zinn gefertigte Röhre *v w* entweichen, welche, wie die Zeichnung lehrt, durch das Kühlfass führt. In dieser kühlt er sich ab und tröpfelt zu vollkommen reinem destillirtem Wasser verdichtet, bei *w* in die unterzustellende Flasche. — Die Füllung des Kühlfasses geschieht durch das Trichterrohr *x*, am besten aus einem Wasserreservoir. Jedoch ist ein solches durchaus nicht erforderlich, indem bei den Dimensionen des Kühlfasses, wie sie die Figur I zeigt, höchstens einmal im Tage etwa 3 grosse Giesskannen voll Wasser nachgefüllt werden müssen, wenn der Apparat circa 10 Stunden täglich im Gebrauche ist. — Der Hahn *y* dient zur Entleerung des Wasserkessels, der Hahn *z* zur Entleerung des Kühlfasses. Ersterer bietet ausserdem die Annehmlichkeit, dass man stets siedendes Wasser zur Hand hat.

Was die Einrichtung der Feuerung betrifft, so ergibt sich diese aus den Zeichnungen ohne weitere Erklärung. Ich bemerke hierbei nur, dass man — wie ich diess bei einem meiner Apparate mit gutem Erfolge gethan habe — die Produkte der Verbrennung unter einem Sandbade circuliren lassen kann, ehe sie durch das Ofenrohr in den Schornstein entweichen.

In Hinsicht auf den Gebrauch füge ich endlich noch hinzu, dass ich den Schrank *gh* hauptsächlich benutze, um in Kolben und Bechergläsern befindliche Flüssigkeiten zu erhitzen, namentlich auch, um in letzteren abzdampfen, während der flachere Schrank *ik* hauptsächlich zur Aufnahme von Abdampfschalen bestimmt ist. — Die obere Platte des Apparates eignet sich trefflich zum Absetzenlassen der Niederschläge, sowie zum Trocknen zu glühender Niederschläge in den Filtern, während die Schränkchen *l* mehr zum Trocknen in Uhrgläsern, wie zum Abdampfen in Platinschälchen etc. dienen.

Von den Dämpfen, welche sich aus den in den Schränken erhitzten Flüssigkeiten entwickeln, wird man im Laboratorium nicht im mindesten belästigt; weil sie alle durch die Abzugsröhren *oo* entweichen, wohl aber werden die Wände der kupfernen Schränke durch die salzsauren und salpetersauren Dämpfe, welche sich gar nicht vermeiden lassen, angegriffen, daher es zweckmässig ist, die Oberwand wie die Seitenwände der Schränke mit dünnem Copalfirniss mehrmals zu überstreichen. Dieser Anstrich ist in längeren Zwischenräumen zu erneuern. Die unteren Platten der Schränke müssen von Zeit zu Zeit gescheuert werden. Hält man so den Apparat hübsch rein, so ist es nicht erforderlich, Schalen und Bechergläser mit Papier zu bedecken, im andern Falle muss diess geschehen.

XXIII.

Prüfung einiger Wiesbadener Biere auf ihren Alkohol- und Extrakt-Gehalt, zur Vergleichung der Resultate verschiedener Prüfungsmethoden, ausgeführt im chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius in Wiesbaden.

Von
G. Engelmann aus Ingenheim.
Zusammenstellung der Resultate.

Biere.	Nach Balling's saccharometrischer Probe*.)	Nach Steinheil's optisch-aräometrischer Probe**.)	Durch Prüfung des im Biere noch enthaltenen unzersetzten Zuckers nach Fehling***) und Rückschluss auf den bereits zersetzten Zucker und den hieraus resultirenden Alkohol.		Direkte Alkohol-Bestimmung durch die Bestillationsprobe.				
			Extrakt.	Alkohol.		Zersetzter Zucker	musste Alkohol liefern.	Alkohol in Gewichtsprocenten.	
No. 1. (Doppelbier)	14,942	6,487	4,416	4,30	5,376	1,111	8,455	4,32	4,23
No. 2.	12,359	6,122	3,229	3,20	5,122	1,000	6,237	3,18	3,06
No. 3.	11,409	4,375	3,623	3,60	3,634	0,741	7,134	3,59	3,49
No. 4.	11,302	5,025	3,231	3,10	4,025	1,000	6,277	3,20	3,14
No. 5. (Dünnbier)	10,861	5,125	2,946	—	4,215	0,910	5,736	2,93	2,86

*) Siehe Balling's Gährungschemie Band I, sowie encyclopädische Zeitschrift des Gewerbewesens Jahrgang 1843.

**.) Siehe Steinheil's Gehaltmesser und dessen Anwendung als Bierprobe. — Das Instrument, mit welchem obige Resultate gewonnen worden sind, ist im Besitz des landwirthschaftlichen Instituts zu Wiesbaden und wurde in der mechanischen Werkstätte der Münchener Akademie angefertigt.

***.) Siehe: Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. LXXII, Heft 1.

XXIV.

Einige Notizen aus dem Gebiete der physiologischen Chemie.

Von

Barreswil.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 114.)

Die in der nachstehenden Abhandlung niedergelegten Thatsachen sollten nicht für sich publicirt werden, einige derselben gehören einer grösseren Arbeit: „*Ueber die Gährung*“ an, von welcher ich den ersten Theil bald der Oeffentlichkeit übergeben werde, andere einer Reihe von Versuchen über die Secrete, die schon zum Theil von Herrn Bernard und mir veröffentlicht worden sind. Die Veranlassung zu gegenwärtiger Abhandlung gab eine Notiz in dem *Journal de Pharmacie*, nach welcher in dem Albumin der Eier Zucker entdeckt worden war. Diess ist aber von mir schon beobachtet worden, früher noch, als Bernard und ich die Gegenwart des Zuckers in der Leber nachgewiesen hatten. Ich halte es deshalb für nothwendig, die Details meiner Untersuchung zu veröffentlichen:

Ueber den Zucker in dem Albumin der Eier.

Aus zahlreichen, in dem Laboratorium des Herrn Pelouze angestellten Versuchen geht hervor, dass das Albumin der Eier Zucker enthält. Es lässt sich diess auf folgende Weise nachweisen. Man mischt das Weisse eines Eies in einem Mörser mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen an Alkohol, bringt die coagulirte Masse auf ein leinenes und das ablaufende Filtrat auf ein gewöhnliches Papierfilter. Die durchgelaufene Flüssigkeit prüft man vermittelst einer alkalischen weinsauren Kupferoxyd-Kalilösung direkt auf Zucker. Einfacher noch lässt sich das Eiweiss vermittelst einer Probeflüssigkeit untersuchen. Dieser Methode ist der gegründete Einwurf zu machen, dass auch andere Substanzen als Zucker Kupferoxyd reduciren können, ich erwähne nur die Harnsäure und das Allantoin. Ich begnügte mich deshalb nicht mit dieser Prüfung. Die aus dem Ei erhaltene zuckerhaltige Flüssigkeit wurde mit Bierhefe zusammengestellt;

sogleich begann Kohlensäureentwicklung und die Flüssigkeit enthielt Alkohol. Da ich bei der Bereitung der Flüssigkeit Alkohol angewendet hatte, so war die erwähnte Probe ebenfalls nicht zuverlässig. Ich operirte direkt mit den Mutterlaugen, die von dem durch die Wärme coagulirten Eiweiss abfiltrirt, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und durch Schwefelsäure von dem überschüssigen Bleioxyd befreit worden waren.

Die unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Alkohol eintretende Gährung liess keinen Zweifel über die Gegenwart des Zuckers übrig. Da die Gährung sogleich eintrat, so hielt ich den in dem Ei enthaltenen Zucker für Krümelzucker und nicht für Milchzucker, welche beiden Zuckerarten sich zwar gleich gegen Kupferoxyd, verschieden aber mit Gährungsmitteln verhalten. Um diese Frage vollständig aufzuklären, suchte ich den Zucker isolirt und krystallisirt darzustellen. In diesem Punkte sind meine Resultate mit denen eines anderen Autors nicht im Einklange. Es gelang mir nicht, den Zucker krystallisirt zu erhalten, möglich, dass die von mir angewendeten Quantitäten nicht hinreichend waren. Wohl aber fand ich, dass bei der Concentration die Menge des Zuckers eher ab- als zunahm. Ich schrieb diese Erscheinung der Gegenwart eines Alkali zu, das bei der Concentration auf den Zucker einwirkt und denselben verändert. Der Versuch hat meine Ansicht bestätigt.

Ursache der alkalischen Reaktion des Albumins des Eies.

Es ist viel über die Ursache der alkalischen oder der sauren Reaktion der thierischen und vegetabilischen Flüssigkeiten und namentlich des Eiweisses geschrieben worden, und die verschiedenen Autoren haben sich häufig widersprochen. Da in die Behauptungen dieser Autoren nicht der geringste Zweifel zu setzen ist, so muss in den eigenthümlichen Umständen, unter denen die Untersuchungen vor sich gingen, die Ursache dieser Differenzen gesucht werden. Denn es ist leicht einzusehen, dass die Mutterlauge des coagulirten Eiweisses, welche als frei von kohlensauren Salzen betrachtet wird, dieselben in Folge der durch die Concentration erfolgten Zerstörung eines Natronsalzes enthalten kann. Umgekehrt kann auch dieselbe Flüssigkeit, die vor der Concentration ein kohlensaures Salz enthielt, ein solches

nicht mehr nach der Concentration enthalten, da dasselbe durch die Veränderung einer organischen Substanz an der Luft, oder durch die Bildung und Verdunstung von kohlenisaurem Ammoniak hätte zerstört werden können. Ich verfuhr auf folgende Weise. Ich zerrieb das Weisse eines Eies mit absolutem Alkohol, filtrirte die Flüssigkeit, leitete einen Strom Wasserstoffgas hindurch, und goss sie sodann in ein gut verschlossenes Glas, das damit bis zu $\frac{3}{4}$ angefüllt wurde. Das Glas wurde darauf mit Barytwasser vollends angefüllt, und sich selbst überlassen. Den folgenden Tag war ein Niederschlag entstanden, der nach dem Auswaschen durch Decantiren sich in Säuren unter Aufbrausen löst. Die Gegenwart eines kohlenisauren Salzes war demnach genügend nachgewiesen.

Man könnte sagen, dass dieser Versuch nicht absolut beweisend sei, weil durch den Zusatz des Alkohols die Natur der Verbindung hätte verändert werden können, was häufig vorkommt. Hat man z. B. in einer Flüssigkeit zugleich saures phosphorsaures Natron und kohlenisauren Kalk in Kohlensäure gelöst, so entwickelt sich auf Zusatz von Alkohol Kohlensäure und es bilden sich phosphorsaurer Kalk und kohlenisaures Natron — Verbindungen, die vorher sicher in der Flüssigkeit nicht vorhanden waren.

Es widerstreitet überdiess nichts der Ansicht, dass in dem Albumin der Eier kohlenisaures Natron vorhanden sei, da dasselbe Salz in grossen Mengen in dem Blut und zwar hauptsächlich nach dem Gebrauch alkalischen Wassers, wie des Wassers von Vichy, vorkommt.

Ich habe aber angegeben, dass der Zucker beim Concentriren der Flüssigkeit verschwindet. Es erklärt sich diess leicht, wenn man die Gegenwart des kohlenisauren Natrons in dem Albumin annimmt. Bekanntlich üben die Alkalien einen mächtigen Einfluss unter Mitwirkung der Luft und erhöhten Temperatur auf den Krümelzucker aus; ich bemerke dazu, dass derselbe auch von selbst verschwindet. Will man seine Gegenwart nachweisen, so ist es deshalb unumgänglich nothwendig, ein frisches Ei anzuwenden oder mindestens sogleich mittelst Alkohol die eiweisshaltige Lösung zu fällen.

Umsonst versuchte ich, in dem Eigelb Zucker nachzuweisen. Könnte man daraus vielleicht schliessen, dass das Eigelb

nicht von denselben Organen wie das Eiweiss ausgeschieden werde, oder dass die Zerstörung des Zuckers in dem Eigelb schneller vor sich gehe? Diese Frage soll in einer anderen Arbeit ihre Lösung finden, sie gehört überdiess mehr der Physiologie als der Chemie an. Ich konnte ferner in dem Eigelb kein kohlen-saures Natron nachweisen, was mich in Erstauen versetzte, da ich diesem Salze die emulsive Eigenschaft des Eigelbes zugeschrieben hatte und ich dasselbe in grosser Menge zu finden hoffte. Ich wurde deshalb veranlasst, in dem Eigelb ein analoges, wenn nicht identisches Princip mit dem in dem pancreatischen Saft vorkommenden zu suchen, dessen emulsive Eigenschaft in der neueren Zeit von Bernard nachgewiesen worden ist.

Emulsive Substanz des Eigelbes. Ich behandelte ein Eigelb mit alkoholfreiem Aether und erhielt dadurch eine oben-aufschwimmende ätherische Lösung des Oeles. Die von Oel getrennte dichtere Flüssigkeit zeigt die emulsive Eigenschaft im hohen Grade und näherte sie dem pancreatischen Saft. Obgleich ich die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Substanz studirt habe, kann ich doch bis jetzt keine derselben speciell hervorheben. Mit Amygdalin zusammengebracht, bewirkt es dessen Umwandlung, eben so wie es durch Synaptase der Fall ist. Diese anscheinend sonderbare Eigenschaft hat indess nichts Auffallendes. Vor langer Zeit schon hat Colin nachgewiesen, dass die verschiedenen schwefel-stickstoffhaltigen organischen Substanzen die geistige Gährung erregen können. Pelouze, Gélis und Frémy haben ferner gezeigt, dass alle diese Körper die Schleimgährung einzuleiten im Stande sind. Aus diesen Thatsachen kann man den Schluss ziehen, nicht, dass diese verschiedenen Umwandlungen von eigenthümlichen Fermenten herrühren, dass aber diese Fermente, als noch nicht vollendete Körper, sich durch die Zersetzung eines der schwefel-stickstoffhaltigen Stoffe des Organismus umbilden können. Ich werde diess in meiner Arbeit über die Gährung nachzuweisen suchen.

Säure im Ei. Im Laufe meiner Untersuchung wendete ich stets sehr frische Eier an. Ich versuchte ob das Eigelb sauer reagire, fand aber nur, dass Lackmuspapier dadurch in dem Augenblicke gegrünt werde, in welchem das Ei zerbrochen

worden ist. Stets bemerkte ich aber eine saure Reaktion, wenn das Ei einige Augenblicke mit der Luft in Berührung geblieben war. Eben so fand ich in dem frischen Ei nie Fettsäuren, wohl aber in dem, das an der Luft gestanden hatte.

Dieses leichte Sauerwerden findet sich gleichfalls in dem pancreatischen Saft bei Gegenwart fester Körper. Aber auch in diesem Falle ist es nur dann wahrzunehmen, wenn die Operation ausserhalb des Thieres und an der Luft vor sich geht. Denn das emulsive Fett im Körper, dass von den Gefässen absorbiert wird, ist keineswegs sauer.

Man hat angegeben, dass die in diesem Falle sich bildende Säure Milchsäure sei; ich habe mich mit der Untersuchung dieser Säure nicht beschäftigt, wenn ich aber darauf zurückkomme, so geschieht es, weil das Eigelb mit dem Magensaft die grösste Analogie darbietet. Bernard und ich haben nachgewiesen, dass das Sauerwerden des Magensaftes auf einer Milchsäurebildung beruhe, andere Beobachter schreiben die saure Reaktion der Chlorwasserstoffsäure zu. Ich bemerke hierzu, dass alle Beobachter Recht haben können. In dem Magensaft finden sich *Milchsäure*, *Chlorwasserstoffsäure*, *Natron* und zwar das letztere in einer Quantität, die zur Sättigung beider Säuren unzureichend ist. Es entsteht nun die Frage: 1) welche der beiden Säuren ist frei, welche gebunden; 2) welche bildet sich im Augenblicke des Austretens aus dem Magen; erzeugt sich Milchsäure, die mit Kochsalz, oder Chlorwasserstoffsäure die mit einem milchsaurem Salze sich gemengt befindet?

Meiner Ansicht nach ist es die Milchsäure, die sich gebildet hat. Wird diese Säure mit Kochsalz gemischt, so entsteht ein Gemenge, dass unter gewissen Umständen die Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure zeigen kann. Es ist stets mehr Säure vorhanden, als zur Sättigung der Base erforderlich ist, und immer trifft man eine Säure, welche alle Eigenschaften der Milchsäure zeigt und Silbersalze nicht fällt. Die Milchsäure kommt übrigens im Organismus vor; sie entsteht bei der Gährung des Zuckers und die gemeinschaftlichen Untersuchungen von Bernard und mir zeigen, dass das Blut der Thiere, mindestens das mit warmen Blute, stets Zucker enthält. Man kann deshalb annehmen, dass diese Säure sich im Augenblicke der Secretion

des Magensaftes und zwar auf eben so schnelle Weise bildet, als die Umwandlung des Amygdalins durch die Synaptase vor sich geht.

Ich führe ein aus unseren Versuchen genommenes Beispiel an, das durch Analogie bis zu einem gewissen Grade die Produktion der Säure im Augenblicke der Secretion zeigt. Lässt man ein Thier Harnstoff verschlucken, oder injicirt man eine Lösung desselben in das Blut, so wird dieser Stoff absorbirt und gesellt sich unverändert zu dem, der sich schon normal in der Blase befindet.

Schneidet man einem Thiere die Nieren aus und unterbricht auf diese Weise die Abscheidung des Urins, so bemerkt man, dass der Harnstoff sich im Blute anhäuft. Forscht man, auf welche Weise bei fehlenden Nieren der Harnstoff ausgeschieden worden ist, so entdeckt man, dass diess durch den Magen geschieht, der sich mit Flüssigkeit anfüllt. Der Harnstoff aber, der als solcher in dem Blute vorhanden war, findet sich in dem Magen in Gestalt von Ammoniaksalzen. Die Umwandlung des Harnstoffs geschah demnach im Augenblicke des Abscheidens.

Nimmt man dagegen an, dass der Magensaft sauer reagirt, weil sich darin Milchsäure befindet, so entsteht die Frage, ob die Eigenschaften dieser Flüssigkeit von der Milchsäure oder von der durch dieselbe frei gemachten Chlorwasserstoffsäure herrühren. Ich antworte hierauf, dass nichts darauf ankommt, da durch unsere Versuche nachgewiesen worden ist, dass alle schwächeren Säuren sich auf gleiche Weise verhalten.

Ich glaube aber, dass der nachstehende Versuch einiges Licht hinsichtlich der Frage verbreitet, ob die Milchsäure oder die Chlorwasserstoffsäure sich im freien Zustande in dem Magensaft vordfinden.

Payen hat nachgewiesen, dass die Stärke, welche durch Mineralsäuren so leicht in Zucker übergeführt wird, sich durch organische Säuren nicht verändert. Ich stützte mich auf diesen Versuch, stellte eine sehr verdünnte Lösung von käuflicher Salzsäure in Wasser dar und brachte diese Flüssigkeit in zwei Gläser. Zu der einen brachte ich Kochsalz, zu der anderen *essigsäures Natron*. In ein jedes Glas brachte ich darauf eine gleiche Quantität Stärkekleister und erwärmte die Gläser ungefähr 20 Minuten lang bei einer Temperatur von 38—40°. Nach

Verlauf dieser Zeit fand ich, dass Jod in dem Glase, in welchem sich Kochsalz befand, keine Bläuung hervorbrachte, während das andere Glas sich umgekehrt verhielt. Aus diesem Versuche schloss ich, dass die Chlorwasserstoffsäure sich in dem ersten Glase im freien Zustande befand, während sie in dem zweiten sich mit dem Natron verbunden und die Essigsäure frei gemacht hatte.

Ursache des Verschwindens des Zuckers im Ei. Ich habe stets in dem Ei Zucker gefunden. Versuche, Eier ausschliesslich mit Fleisch gefütterter Hühner zu erhalten, führten zu keinem Resultat; eben so wenig konnte ich mir Eier von Raubvögeln verschaffen. Ich habe diese Versuche aber noch nicht verlassen und gedenke sie später zu erneuern.

Ich erwähne hier nicht die Fälle, bei denen der Zucker im natürlichen Zustande fehlte, wohl aber die, bei welchen der Zucker während des Versuches verschwand.

Oben gab ich an, dass wenn man den Zucker in dem Abdampfungsrückstände der Mutterlauge des coagulirten Eiweisses sucht, nur unbedeutende Mengen desselben aufgefunden werden; ich führte an, dass die Zerstörung des Zuckers durch die gleichzeitige Anwesenheit von kohlenurem Natron und Luft vor sich gehen möchte. Der direkte Versuch hat gezeigt, dass Stärkezucker an der Luft unter der Einwirkung der Alkalien verschwindet. Dieses Faktum ist sehr wichtig, weil es zeigt, dass bei einer Analyse zwei Produkte durch gegenseitige Zerstörung verschwinden und dass Stoffe angetroffen werden können, die während der Operation erst entstanden sind. Es erklärt die Differenzen in den Untersuchungen verschiedener Chemiker über die Gegenwart eines Alkalis im Blute.

Der Zucker kann eine Gährung, eine freiwillige Zersetzung erleiden. Wenn Eiweiss der Luft ausgesetzt wird, so verschwindet es um so schneller, je verdünnter es war. Ich glaube nicht, dass diese Erscheinung der Gegenwart der Luft zuzuschreiben ist. Denn das Ei steht selbst in der Schale unter dem Einflusse der Atmosphäre. Die Verdünnung ist demnach die Ursache der erwähnten Erscheinung. Ich könnte mehrere Beispiele anführen, wo die Gährung durch Verdünnung befördert wird. So wird z. B. gezuckerter, mit Wasser verdünnter Jo-

Johannisbeersaft schon binnen 24 Stunden sauer, während eingekochter und mit Zucker versetzter Johannisbeersaft, der sich von jenem nur durch Concentration unterscheidet, jahrelang aufbewahrt werden kann.

Dieser eingekochte Saft ist aber nicht unter allen Bedingungen ohne Veränderung aufzubewahren, und die Art der Veränderung ist ein Beweis für den Einfluss des Verdünnens.

Wenn man denselben an einem zugleich warmen und feuchten Orte aufbewahrt, so wird seine Oberfläche bald flüssig und allmählich zerläuft die Masse gänzlich. Die Veränderung des Saftes geht darauf ausserordentlich schnell vor sich. Diese Erscheinung erklärt sich auf folgende Weise. In dem Grade als die Veränderung eintritt, wird das Pectin in eine Substanz, welche weniger Verbindungswasser enthält, in die Metapectinsäure umgewandelt; es wird dadurch Wasser in Freiheit gesetzt, das den noch unveränderten Theil des Saftes verändert und die Umwandlung beschleunigt.

Die erwähnte Veränderung geht nur an einem beständig feuchten Orte vor sich; unter den gewöhnlichen Bedingungen sind das Papier und der Zucker, die den Saft bedecken, durch ihre hygroskopische Eigenschaft hinreichend, die Einflüsse der Feuchtigkeit und der Troekniß zu vernichten.

Der Einfluss der Verdünnung ist unbestreitbar; es bleibt daher nur noch zu bestimmen übrig, auf welche Weise sich dieser Einfluss äussert, ob die Veränderung einfach dadurch geschieht, dass die Luft zu der Flüssigkeit leichter zutreten kann, und ob man nicht durch blosse Concentration, weil dadurch das Ferment oder die dasselbe bildende Substanz in der Flüssigkeit unlöslich wird, jede Zersetzung vermeiden können.

Diese Frage ist besonders in Bezug auf das Studium der chemischen Erscheinungen des Lebens von grösster Wichtigkeit. Von zahlreichen Versuchen, die ich in der Absicht anstellte, diese Frage zu lösen, erwähne ich nur folgenden.

Wenn man eine süsse Mandel und gepulverten Zucker in einen Mörser mit einer Quantität Wasser zerreibt, die hinreichend ist, das Gemenge flüssig zu machen, nicht aber den Zucker zu lösen, und zu der Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren etwas Amygdalin setzt, so erhält man keinen Bittermandelgeruch, der sich beim Zusammenbringen von Synaptase und Amygdalin

entwickelt, und doch findet während des Reibens fortwährender Luftzutritt statt. Setzt man aber reines kaltes Wasser hinzu, verdünnt man das Gemenge, so entwickelt sich der Geruch ausserordentlich kräftig.

Ich wählte vorzugsweise den Zucker als Beispiel, weil er von Jedermann angewendet wird. Eben so gut hätte ich andere Reagentien, ein anderes Ferment und eine andere gährungs-fähige Substanz anwenden können. So habe ich nachgewiesen, dass alle Fermente und alle organische Substanzen, aus denen nach Colin Fermente entstehen können, namentlich das Ferment der geistigen Gährung, sich auf dieselbe Weise verhalten.

Das Albumin scheint eine Ausnahme zu machen, denn es wird aus seinen Lösungen selbst durch überschüssiges Kochsalz nicht gefällt. Es könnte diess bis zu einem gewissen Grade ein Argument sein, besonders wenn man die Conservation des Fleisches durch das Salz anführte. Ich fand aber bald, dass diese Anomalie eine nur scheinbare war. Wenn es in der That wahr ist, dass das Albumin im gewöhnlichen Zustande durch Kochsalz nicht gefällt wird, so braucht man es nur wenig zu modificiren, man braucht es nur durch eine Spur Essig- oder Milchsäure zu sättigen, um es fällbar zu machen. Es ist bekannt, dass der erste Grad der Fäulniss bei eiweiss-haltigen Flüssigkeiten wie Bouillon sich durch Sauerwerden äussert. Dieses Fällen des Eiweisses darf jedoch nicht mit der Coagulation durch Wärme oder durch Alkohol verwechselt werden, denn der entstandene Niederschlag ist in Wasser löslich. Dieses anomale Verhalten des Albumins bei Gegenwart von Kochsalz findet bei Gegenwart anderer Fällungsmittel nicht statt. So wird z. B. das Eiweiss durch schwefelsaures Natron gefällt; dasselbe Salz schlägt auch die Fermente, den Leim, die Stärke und das Gummi aus ihren Lösungen nieder.

Bei Wiederholung des Versuches, Albumin aus seiner Lösung durch schwefelsaures Natron zu fällen, ist eine Vorsichts-massregel zu beobachten, um ein in jeder Beziehung genügendes Resultat zu erlangen. Man muss nämlich das Albumin bis auf 33° erwärmen, weil bei dieser Temperatur die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons ihr Maximum erreicht hat. Ueber oder unter dieser Temperatur ist die Fällung nicht mehr vollständig. Eine bei 20° mit Salz übersättigte Albuminlösung trübt

sich, wenn sie bis auf 33° erhitzt wird und wird bei höherer Temperatur wieder hell. Dieser Versuch ist ausserordentlich klar und deutlich und verdient bei Blutanalysen beachtet zu werden. Direkte Versuche haben mir gezeigt, dass die Kügelchen nicht die einzige, ausgeschiedene Substanz sind. Ich werde übrigens auf diesen Gegenstand später zurückkommen, und hoffe zu zeigen, wie man durch Verdünnung oder durch Concentration die Ausscheidung gewisser Bestandtheile des Blutes erlangen kann.

In Vorstehendem glaube ich nachgewiesen zu haben:

- 1) dass in dem Hühnerei Zucker vorhanden ist;
- 2) dass das Eiweiss alkalisch reagirt, und dass diese Reaction von der Gegenwart kohlen-sauren Natrons herrührt;
- 3) dass das Eigelb kein Alkali enthält, und dass seine emulsiven Eigenschaften von einer Substanz herrühren, die dem pancreatischen Saft ähnlich ist;
- 4) dass das Eigelb nicht sauer ist, sondern es erst in Folge einer Veränderung wird;
- 5) dass die saure Reaction und die Eigenschaften des Magensaftes von einer organischen Säure und nicht von Chlorwasserstoffsäure herrühren;
- 6) dass das Alkali und der Zucker im Eiweiss während des Versuches selbst verschwinden können, und dass sich auf diese Weise die Abweichungen durch die verschiedenen Methoden erklären;
- 7) dass endlich die Veränderung des Albumins und aller ähnlichen Körper um so schneller vor sich geht, je verdünnter diese Substanzen sind, und dass die Ursache der langsameren oder schnelleren Veränderung in den Umständen liegt, die im Allgemeinen die Löslichkeit des Ferments mehr oder weniger befördern.

XXV.

Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle.

Von

Mitscherlich.

Der Verf. legte am 18. März d. J. der Berliner Akademie den ersten Theil einer Abhandlung über diesen Gegenstand vor, welcher von zwei Hauptbestandtheilen derselben, der Cellulose und der Korksubstanz, handelt.

Reine Cellulose ist das Papier, welches mit reinem Wasser in Schweden dargestellt wird; in der Bastzelle des Flachses ist oft noch ein Zelleninhalt zurückgeblieben, der mit Jod sich braun färbt, und darauf mit Schwefelsäure benetzt nicht blau wird; er ist nur in sehr geringer Menge vorhanden, und wird fast ganz durch die mechanische Bearbeitung der Leinwand zu Papier, wodurch die einzelnen Zellen zerrissen und zerquetscht werden und durch die chemische beim Bleichen entfernt; eine verdünnte Natronlösung nimmt die letzten Mengen weg, verändert aber schon etwas die Zusammensetzung der Cellulose. Die Bastzelle besteht, wie man es am Papier, und wenn man sie mit Salzsäure kocht, leicht erkennen kann, aus einzelnen, neben einander liegenden Längsfasern, Primitivfasern; diese Struktur und die Eigenschaft der Cellulose mit Wasser sich zu netzen ist die Ursache, dass die Bastfaser leicht Wasser einsaugt und sehr hygroskopisch ist. Beim Trocknen und Abwägen derselben muss man daher sehr sorgfältig sein; nach der Methode, welche der Verf. in seinem Lehrbuch beschrieben hat, erhält man stets ein sicheres Resultat.

Papier, bei 140° in einem trocknen Luftstrom getrocknet, gab in 100 Theilen:

43,99 Kohlenstoff
6,20 Wasserstoff
49,31 Sauerstoff
0,50 Asche.

Papier, mit Natronlösung von 1,060 längere Zeit gekocht, die dabei sich etwas färbte, gab in 100 Theilen:

45,70 Kohlenstoff
6,24 Wasserstoff
48,79 Sauerstoff
0,27 Asche.

Diese Asche bestand grösstentheils aus kohlensaurer Kalkerde.

Aus dem ersten Versuch folgt, dass die Cellulose aus $12C\ 20H\ 10O$ bestehe, und nicht wie Mulder aus seinen Versuchen schliesst aus $24C\ 42H\ 21O$; durch die Natronlösung ist das Papier ein wenig zersetzt, obgleich auch das Resultat der zweiten Analyse für dieselbe Zusammensetzung spricht. Setzt man die Einwirkung der Lösung der Alkalien auf Cellulose länger fort, so färbt sich diese mit Jod violett, und wenn die Lösung so concentrirt ist, dass sich Wasserstoff anfängt zu entwickeln, so bleibt beim Zusatz von Wasser ein Rückstand von der Form der Cellulose, der durch Jod dunkelblau, fast schwarz gefärbt wird und im Wasser löst sich eine Verbindung von Kali mit Cellulose, aus welcher diese durch eine Säure gefällt wird. Braune und schwarze Verbindungen, ulmin- und huminähnliche Substanzen, werden bei dieser Einwirkung nicht gebildet.

Dass die angeführte Zusammensetzung die richtige ist, dafür spricht auch, dass durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure die Substanzen der Gruppe, wohin die Cellulose gehört, entweder in isomere Modificationen übergeführt werden oder Wasser aufnehmen, jedoch nie Wasser daraus ausgeschieden wird. Die vollständige Umänderung der Cellulose vermittelt Schwefelsäure in Stärke und Dextrin ohne bemerkbare Nebenprodukte ist das beste Criterium für die Reinheit derselben. Dass in der That Stärke gebildet wird, kann man am besten erkennen, wenn man einen langen, schmalen Streifen reines Filtrirpapier auf eine Glasplatte legt, es benetzt und dann in die Mitte einen Tropfen Schwefelsäure fallen lässt und so lange wartet, bis man unter dem Mikroskop bemerkt, dass die Bastfaser an einigen Stellen vollständig aufgequollen ist; diese schwillt nämlich dabei eben so stark auf wie Stärke mit heissem Wasser, gewöhnlich beträgt die Anschwellung mehr als das Vierfache nach einer Richtung; sie bildet dann eine gallertartige kleisterähnliche Masse; lässt man dann über das Papier so lange Wasser fliessen, bis die Schwefelsäure weggewaschen ist, und trinkt es nachher mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkaliumlösung, so sieht man deutlich, dass alle gehörig aufgequollenen Stücke die bekannte, schöne, blaue Farbe annehmen, und, ist diese Farbe an der Luft verschwunden, so kann man sie stets durch einen

neuen Zusatz von Jodauflösung wieder herstellen. Lässt man die Schwefelsäure in der Mitte des Streifens so lange einwirken, dass die Cellulose gelöst wird und wäscht dann aus, so hat man von dieser Stelle bis zu der, wo das Papier noch unzersetzt ist, alle Modificationen, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose bis zum Dextrin entstehen.

Salpetersäure von 1,20 wirkt kalt gar nicht, im Wasserbade nur sehr wenig auf Cellulose ein.

Von ganz besonderem Interesse und charakteristisch für die Cellulose ist ihre Verwandlung durch ein eignes Ferment. Man verschafft sich dieses Gährungsmittel, wenn man zerschnittene, halbverfaulte Kartoffeln und zugleich Stücke von frischen in Wasser legt und so lange an einem nicht zu kalten Orte stehen lässt, bis die Zellen der frischen anfangen sich leicht abzulösen; es bildet sich gleichfalls, nur langsamer, wenn man zerschnittene frische Kartoffeln mit Wasser übergossen hinstellt. Die Flüssigkeit filtrirt man und setzt zu derselben frische in Scheiben geschnittene Kartoffeln hinzu; sind diese zerlegt, so kann man einen Theil der Flüssigkeit mit Wasser versetzen und neue Kartoffelscheiben zusetzen, die schnell zersetzt werden und auf diese Weise die wirksame Flüssigkeit vermehren; ganz also wie bei der Gährung eines Malzauszuges das Ferment, der Gährungspilz, sich vermehrt, vermehrt sich auch dieses Ferment. Es wirkt nur auf die Cellulose, welche ohne weitere Beimengung die Wände der mit Stärke gefüllten Kartoffelzellen bildet; zuerst trennen sich dadurch die Zellen von einander, so dass es kein bequemeres und vollständigeres Mittel giebt, die Zellen mit ihrem Inhalt getrennt von einander zu erhalten und beobachten zu können; nachher werden auch die Zellwände gelöst und die Stärkekügelchen fallen heraus; in 24 Stunden wird auf diese Weise eine Kartoffelscheibe bis auf zwei Linien tief so erweicht, dass man diesen Theil mit einem Pinsel wegnehmen kann, unter der erweichten Schicht liegt die harte Kartoffelmasse; so dass successive von Aussen nach Innen dieser Process vor sich geht; nicht so, dass die ganze Kartoffel sogleich bis ins Innerste von dem Ferment durchdrungen wird. In der wirksamen Flüssigkeit ist keine Spur eines Pilzes zu entdecken, dagegen ist sie ganz mit Vibrionen angefüllt, die auch hier das Wirksame sein mögen. Der Verf. hofft, dass es ihm gelingen werde noch auf-

zufinden, in welche Substanz die Cellulose umgeändert wird, bisher hat er sie noch nicht darstellen können. Ganz derselbe Process, den man so willkürlich hervorrufen kann, findet bei der Kartoffelkrankheit statt, die in den letzten Jahren so viel Schaden verursacht hat; auch bei dieser wird die Cellulose und nicht die Stärke zersetzt, und eine Flüssigkeit, die der Verfasser eine Zeit lang mit einer solchen kranken Kartoffel hatte stehen lassen, bewirkte sogleich die Zersetzung einer gesunden. Diese Fäulniss ist demnach nicht die Krankheit selbst, sondern nur eine Folge derselben. Die Ursache derselben ist unstreitig das Absterben oder der vorhergegangene Tod der ganzen Pflanze, und so wie man von andern Pflanzen weiss, dass sie sterben, wenn ihre Wurzelspitzen plötzlich zu stark abgekühlt werden; so kann ein plötzlicher kalter Regen, der auf eine längere warme Witterung folgt, einen solchen Zustand der Kartoffelpflanze herbeiführen.

Eine andere Lösung der Cellulose ist für die Pflanzenphysiologie noch von besonderem Interesse; abgelagerte Cellulose, und wenn die Zellwände nur daraus bestehen, also die ganzen Zellwände lösen sich auf und verschwinden. Am Deutlichsten und am Schönsten kann man dieses beim Keimen und der Entwicklung der Pflanze, wenn diese auf Kosten abgelagerter Substanzen stattfindet, verfolgen. Lässt man den Samen von Getreide mit blossem Wasser in Berührung keimen, indem man die Körner zuerst zwischen nassem Papier keimen und dann in mit Wasser gefüllten Gläsern sich weiter entwickeln lässt; auf der Wasserfläche liegt eine mit kleinen Löchern versehene Glasplatte, durch diese Löcher steckt man die Wurzeln, auf der Platte ruht das Korn. Bei diesem Versuch kann man am Besten auch die Veränderung der Stärkekörner selbst beobachten, nach 3—4 Wochen bemerkt man, dass die Spitze des ersten Blattes anfängt gelb zu werden; dieses ist ein Zeichen, dass alle Stärke verzehrt ist, untersucht man das Korn, so ist der innere Raum ganz leer, nicht allein die Stärke, sondern auch die Cellulose ist daraus verschwunden; dann lebt die Pflanze nur noch eine Zeit lang, indem junge Blätter sich durch Resorption der Bestandtheile der älteren erhalten, bald stirbt aber die Pflanze ab, weil sie die zu ihrer Erhaltung nöthigen Bestandtheile, die sie aus dem Boden entnimmt, nicht auf diese Weise erhalten kann;

auch kann bei der Kartoffelkrankheit die Pflanze absterben, wenn alle feinen Wurzelspitzen getödtet worden, sie also das, was sie zu ihrem Fortbestehen und ihrer Entwicklung bedarf, nicht mehr aus dem Boden entnehmen kann. Bei der Mutterkartoffel findet, während sich eine neue Pflanze daraus entwickelt, eine Resorption der Zellwände nicht statt; gewöhnlich ist auch noch ein bedeutender Theil der Zellen mit Stärke gefüllt, so dass die neue Pflanze, um bis zu ihrer Selbstständigkeit sich zu entwickeln, nur einen Theil der Stärke der Mutterkartoffel gebraucht. Die Resorption der Cellulose findet auch im Marke statt, die Wände der jungen Markzellen des Hollunders bestehen z. B. im Frühjahr ganz aus Cellulose, die des vorigen Jahres enthalten keine mehr.

Der Kork, nach der Cellulose der wichtigste Bestandtheil der Zellwand, ist so schwer rein zu erhalten, dass der Verf. über die Zusammensetzung desselben sich noch nicht zu äussern wagt, rein dargestellt würde die Substanz einen andern Namen erhalten müssen. Sie bildet zuweilen einen dünnen, formlosen, zusammenhängenden Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen besteht daraus die äusserste Zellschicht des Stammes, sehr oft auch mehrere Zellschichten, wie bei der Kartoffel; bei dieser bildet sie eine Reihe von Zellen, die sich leicht sowohl durch ihren Bau als ihr chemisches Verhalten von den darunter liegenden, stärkehaltenden Zellen unterscheiden lassen; nach den Varietäten der Kartoffeln ist die Anzahl der über einander liegenden Schichten verschieden. Von gekochten Kartoffeln lässt sich diese Schicht leicht abziehen und von den aus Cellulose bestehenden Zellen, die mit Stärke gefüllt sind, trennen.

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Salpetersäure ist diese Substanz besonders ausgezeichnet und sehr leicht von der Cellulose zu unterscheiden. Concentrirte Schwefelsäure, welche Cellulose sogleich auflöst, wirkt erst nach sehr langer Zeit auf diese Substanz ein; dickere Zellwände widerstehen länger als dünnere; zuletzt besonders beim Erwärmen werden braun gefärbte Produkte gebildet.

Durch Salpetersäure von 1,2 wird sie noch unter dem Kochpunkt des Wassers oxydirt; zuerst schwellen die Zellen auf und das Produkt ist dann in Kali löslich, bald trennen sich die Zellen von einander und durch längere Einwirkung von Salpeter-

säure bildet sich eine Reihe von Säuren, deren Endglieder Korksäure und Bernsteinsäure sind; die ersten Produkte sind röthlich gefärbt, durch Verbindung mit Alkalien wird diese Farbe intensiver, beim Kochpunkt der Salpetersäure sind sie schmelzbar, in Alkohol sind sie löslich. Man erhält dieselben Produkte, aber in ungleicher Menge, wenn man Kork, die Schalen der Kartoffeln, ja selbst die Cuticula von Aloë Lingua, welche viele Tage lang der Einwirkung von Schwefelsäure widersteht, mit Salpetersäure von 1,2 kocht. Im Wasserbade wird die Korksubstanz so leicht von Salpetersäure oxydirt, dass, wenn mit den Zellen derselben Cellulosezellen vorkommen, diese unverändert zurückbleiben, wenn man den Rückstand, sobald keine salpetrichsauren Dämpfe mehr sichtbar werden, filtrirt und mit Alkohol auszieht; sehr häufig beobachtet man dickwandige Cellulosezellen, welche denen des Steins der Steinfrüchte ganz ähnlich sind, die aber auch häufig in der Rinde vieler Bäume und in der Korksicht der Eiche vorkommen.

Nach Abzug der Cellulose, der Asche und der in Alkohol löslichen Substanzen, wurden in 100 Theilen der Korksicht der Kartoffel gefunden:

62,3	Kohlenstoff
7,15	Wasserstoff
27,57	Sauerstoff
3,03	Stickstoff.

Mit Salpetersäure gaben 100 Theile 6,2 Theile einer in Alkohol löslichen fettigen Säure.

Kork von der Korkeiche, sorgfältig durch Ausschneiden von der ihn quer durchziehenden braunen Substanz getrennt, gab in 100 Theilen:

65,73	Kohlenstoff
8,33	Wasserstoff
24,54	Sauerstoff
1,50	Stickstoff.

Eine andere Menge von demselben Stücke und mit Salpetersäure auf die angeführte Weise behandelt gab 39,67 p. C. einer fettigen Säure und 2,55 p. C. Cellulose. Durch Alkohol wurden aus 100 Theilen desselben Korks 1,15 Theile einer in Alkohol sehr schwer löslichen und 5,4 einer in Alkohol leicht löslichen fettigen Substanz ausgezogen. Zur Analyse wurde der Kork ohne weitere vorhergehende Behandlung und vollkommen ent-

wässert angewendet. Mit dieser Zusammensetzung stimmt die der Cuticula von *Agave americana*, die Mulder untersucht hat, nahe überein, so wie die des Korks von Döpping.

Die Wucherung der Korkzellen ist eine häufige Erscheinung; bei *Cornus alba* und bei den meisten Bäumen beobachtet man sie an jüngeren Zweigen, entweder bemerkt man eine blosser Ausbauchung der Rinde oder die Wucherung nimmt auch so zu, dass ein Zerspringen der obersten Zellschichten stattfindet, wodurch, da die Wucherung nur bei wenigen Pflanzen sich weiter fortsetzt, die Lenticellen gebildet werden. Bei der Korkrüster ist diese Wucherung besonders an den unteren Zweigen, welche von feuchter Luft umgeben sind, stärker, so dass an diesen eine starke Korkbildung stattfindet, die aber nicht wie bei der Korkeiche eine zusammenhängende Schicht bildet. Ganz dieselbe Wucherung kommt bei der Kartoffel vor; die Knolle ist das Ende eines unterirdischen Zweiges, welches sich verdickt hat; der Zweig selbst hat in der Regel nur eine Schicht von Korkzellen, die Knolle selbst fünf und sechs solcher Schichten, oft noch mehrere. Sowohl am Zweig, als besonders an der Knolle bemerkt man schon, wenn beide noch ganz jung sind, kleine Anschwellungen; ein Querschnitt, durch diese geführt, zeigt, dass sie durch eine Vermehrung von Korkzellen entstanden sind, mit Jod gefärbt, werden sie nicht durch Schwefelsäure blau, auch werden sie nicht davon verändert, während die benachbarten Zellen, die aus Cellulose bestehen, sogleich gelöst werden; bei einer weiteren Entwicklung der Knolle nimmt die Anzahl der Zellen an diesen Stellen rasch zu und in viel grösserem Verhältniss als die der übrigen Zellen, so dass die äusseren von einander getrennt werden; bei den angewachsenen Knollen sind auf diese Weise tiefe Höhlungen, die Pocken, entstanden, welche zwar mit Korkzellen ausgekleidet sind, die aber nicht dicht zusammenhängen, so dass die Feuchtigkeit des Bodens zu den tieferliegenden Stärkezellen unverändert dringen kann. Von diesen Stellen geht ein Zersetzungsprocess aus, wodurch der Landwirth, wenn er sie den Winter hindurch aufbewahrt, oft die Hälfte vom Werthe seiner Kartoffelärndte verliert.

Die Korksicht lässt sehr schwer Wasser durch; sie schützt die Pflanze auf diese Weise nicht allein gegen Flüssigkeiten, die in sie von Aussen eindringen könnten, sondern verhindert

sich ihr Austrocknen. Kartoffeln mit unverletzter Oberfläche können Monate lang aufbewahrt werden, ohne dass sie im Mindesten welk werden, sie verlieren nur höchst unbedeutend an Gewicht. Der Verf. hat in einem Trockenofen bei einer Temperatur von etwas über 30° Monate lang Kartoffeln liegen lassen. Unverletzte Kartoffeln verloren ungefähr 3 p. C. an Gewicht, pockige fast das Doppelte; Kartoffeln, in der Mitte durchschnitten, schrumpften in wenig Tagen zusammen, und in Scheiben geschnitten, trockneten sie in derselben Zeit fast ganz aus. Schon unter 100° C. giebt der Kork der Eiche im Trockenapparat alles Wasser ab, und wie wenig er Wasser und Flüssigkeit durchlässt, zeigt am Besten seine Anwendung im gewöhnlichen Leben zum Verschliessen der mit Flüssigkeiten gefüllten Flaschen.

Es verhindert eine Schicht aus Korksubstanz sogar das Benetzen; mit Jod und Schwefelsäure kann man sich leicht überzeugen, dass die zartesten Pflanzenhaare mit einer dünnen Schicht von Korksubstanz (Cuticula) überzogen sind. Frische Baumwolle netzt sich schwer mit Wasser; nimmt man mit etwas Chlor oder einem andern oxydirenden Mittel die Korksicht weg, so trinkt sich die Baumwolle so leicht mit Wasser, wie andere Substanzen, die nur aus Cellulose bestehen. Vor der Behandlung mit Chlor ist die Baumwolle fast gar nicht mit Beitzen zu imprägniren; ungebleichtes Zeug wird nur fleckenweise gefärbt, vielleicht nur zwischen den Fasern (Haaren), während, wie man sich bei Querschnitten unter dem Mikroskop leicht überzeugen kann, die Baumwollfaser bis in ihre Mitte gefärbt ist, wenn sie vorher gebleicht worden.

Der Verfasser hält es nicht für unwahrscheinlich, dass ein und dieselbe Zelle Cellulose und Korksubstanz mit den sie begleitenden fetten Körpern absondere und, wenn die Cellulose resorbirt worden, nur Korksubstanz zurückbleibe, dass ferner die Korksubstanz den äussersten Theil der Zellwand bilde und die Zellen mit einander verbinde (verkitte), so wie die Wandungen der Korkzellen auch schon so dicht und eng an einander liegen und mit einander so innig vereinigt sind, dass man die Wandung, die jeder Zelle zugehört, nicht unterscheiden kann. Hierin mag auch der Grund zu suchen sein, weswegen man durch oxydirende Substanzen die Zellen des Holzes, des Steines der Steinfrüchte u. s. w. so leicht von einander trennen kann,

welches durch Kochen mit Salpetersäure, besonders wenn man dazu nach Schulze's Vorschrift etwas chlorsaures Kali zusetzt, so schön gelingt.

Der Verf. hofft, dass er in diesem Sommer im Stande sein werde, manche Punkte, die er nur angedeutet, gründlicher zu verfolgen, besonders die Bildung und Zusammensetzung des Korks, und bei den Torf- und Braunkohlenbildungen den Zusammenhang zwischen diesen und den Zersetzungsprodukten der Cellulose und der Korksubstanz.

XXVI.

Ueber das Aequivalent des Wolframmetalles.

Von

Dr. **B. Schneider**,

Assistenten am chem. Univers.-Laboratorium zu Halle.

Das Aequivalent des Wolframs ist bis jetzt nur einmal und zwar von Berzelius bestimmt worden. Derselbe reducirte Wolframsäure unter heftigem Glühen im Wasserstoffströme und erhielt dabei aus 899 Theilen Wolframsäure 716 Theile metallischen Wolframs, oder aus 100 Theilen Wolframsäure, 79,644 Theile Wolfram. Hieraus folgt für das Aequivalent des Wolframs die Zahl 1173,7. — 676 Theile Wolfram aber, zu Säure verbrannt, gaben ihm 846 Theile Wolframsäure; hieraus ergab sich in 100 Theilen Wolframsäure ein Gehalt von 79,905 Theilen Wolfram und folglich für das Aequivalent des letzteren die Zahl 1192,9. Die Mittelzahl aus beiden gefundenen Werthen ist 1183,3. Anstatt dieser Zahl findet sich in Berzelius Lehrbuch, (5te Aufl. III, 1209) wohl in Folge eines Druckfehlers, die Zahl 1188,3 angegeben. Es scheint mir um so nöthiger auf diesen Fehler aufmerksam zu machen, als derselbe, ohne bemerkt worden zu sein, bereits in andere chemische Werke*)

*) *Cours de chimie p. Regnault T. III, p. 259.*

übergegangen ist. Es muss, also die Zahl 1183,3 als die für das Aequivalent des Wolframs bisher eigentlich gültige betrachtet werden.

Ich habe mich bei der Bestimmung des Wolframäquivalentes im Wesentlichen derselben Methode bedient, welche schon Berzelius befolgte, d. h. ich bin davon ausgegangen, dass glühende Wolframsäure sich im Wasserstoffstrome vollständig zu Metall reduciren und das reducirte Metall sich durch Glühen unter Luftzutritt wiederum vollständig in Säure verwandeln lasse. — Es kam also zunächst darauf an, eine chemisch reine Wolframsäure zu bereiten. Die Darstellung dieser Säure ist mit nicht unbedeutenden Schwierigkeiten verbunden und von den Chemikern auf die verschiedenste Weise versucht worden. Ich unterlasse es, alle vorgeschlagenen Methoden hier aufzuführen; im Allgemeinen ist zu bemerken, dass dabei von einer Zersetzung des Minerals (worunter als das verbreitetste hier zunächst der natürliche Wolfram zu verstehen ist) entweder durch Salze fixer Alkalien oder durch starke Mineralsäuren ausgegangen wird. Von allen diesen Methoden habe ich für meinen besonderen Zweck diejenigen ausschliessen zu müssen geglaubt, bei denen Salze fixer Alkalien, überhaupt feuerbeständige Substanzen zur Anwendung kommen. Die Gründe, die mich dabei geleitet haben, bedürfen wohl kaum der Erwähnung. Gerade die fixen Alkalien sind es, welche dem Chemiker nur gar zu oft als lästige Begleiter seiner vermeintlich reinen Präparate begegnen. So darf es z. B. als eine Thatsache angesehen werden, dass es, wenn nicht überhaupt unmöglich, so doch mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist, aus Niederschlägen von Silber- Kupfer- und Nickeloxyd die letzten Spuren des Alkalis vollständig auszuwaschen, welches zur Erzeugung jener angewendet wurde. Ganz ähnlich verhält es sich mit der Wolframsäure. Nach den gemeinsamen Erfahrungen verschiedener Chemiker ist es fast unmöglich, eine aus kalischer Lösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagene Wolframsäure durch Waschen von dem Alkali sowohl, in welchem sie zuvor gelöst war, als auch von der Säure, durch welche sie niedergeschlagen wurde, vollständig zu befreien. Was hier von einzelnen Stoffen gesagt wurde, lässt sich vielleicht mit demselben Rechte von vielen anderen behaupten. Nach einer Ansicht meines verehrten Lehrers

des Herrn Professor Marchand, ist es überhaupt so gut wie unmöglich, Niederschläge im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Solch ein Bekenntniss klingt freilich etwas ohnmächtig; aber im Grunde spricht es ja doch nichts Anderes aus, als was wir tagtäglich uns zu bekennen Gelegenheit haben: dass alle unsere Operationen und Beobachtungen mit unvermeidlichen Fehlern behaftet sind. —

Ich schreite zur Beschreibung der Methode, deren ich mich zur Darstellung der Wolframsäure bedient habe. Als rohes Material habe ich einen Wolfram von Zinnwald angewendet, dessen Analyse in einer früheren Arbeit mitgetheilt wurde. Derselbe wurde durch Reiben in ein möglichst feines Pulver verwandelt und mit Chlorwasserstoffsäure, welcher etwas Salpetersäure zugesetzt worden war, im Kolben anhaltend gekocht. Nachdem die concentrirten Lösungen von Eisen- und Manganoxyd mehrere Male unter jedesmaliger Erneuerung der Säure abgossen waren und der Rückstand eine ziemlich reine citronengelbe Farbe angenommen hatte, wurde filtrirt und die Wolframsäure mit warmem Wasser ausgewaschen. Ich muss indess bemerken, dass ich das Auswaschen nicht so lange fortgesetzt habe, bis die ablaufende Flüssigkeit sich frei von den Metalloxyden zeigte; ich setzte dabei voraus, dass dieselben bei der nachherigen Behandlung der Wolframsäure mit Ammoniak ungelöst zurückbleiben und so von dieser vollständig abgeschieden werden würden. Es hat sich diese Voraussetzung als eine falsche ausgewiesen. Als nämlich die Wolframsäure mit verdünntem Aetzammoniak übergossen wurde, löste sich dieselbe nicht vollständig darin auf und zwar wurde ausser dem unzersetzten Theile des Minerals eine beträchtliche Menge eines gelblichgrauen Niederschlages abgeschieden, der selbst beim Erwärmen mit Aetzammoniakflüssigkeit nicht sichtbar verändert wurde. Die von diesem Niederschlage (den ich der Kürze wegen mit A bezeichnen will) abfiltrirte Flüssigkeit war nicht farblos, sondern sie zeigte einen deutlichen Strich ins Gelbliche; wurde ein kleiner Theil derselben zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Aetzkalklösung erwärmt, so blieben braune Flocken ungelöst zurück, in denen sich ein Gehalt an Eisen- und Manganoxyd nachweisen liess. Es zeigte sich also der merkwürdige Fall, dass in eine Lösung, die einen bedeutenden Ueberschuss

von Ammoniak enthielt, Oxyde übergegangen waren, welche für sich in Ammoniak gänzlich unauflöslich sind; da ich aber das Mineral durch Königswasser zersetzt hatte, so konnten nur Eisen- und Manganoxyd gebildet worden sein.

Den Grund dieser augenfälligen Anomalie zu erforschen, untersuchte ich den Niederschlag A. Ein Theil desselben wurde anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen, (wobei dieses stets trübe durchs Filter ging), dann mit heisser Aetzkalklösung behandelt. Er löste sich unter Ammoniakentwicklung zum grössten Theil darin auf; der ungelöste Rückstand bestand aus Eisen- und Manganoxyd, in der kalischen Lösung aber bewirkte Chlorwasserstoffsäure einen reichlichen Niederschlag von Wolframsäurehydrat. Aus diesem Verhalten glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Niederschlag A als eine eigenthümliche Verbindung der Wolframsäure mit Ammoniak und den Oxyden des Eisens und Mangans zu betrachten sei, welche, da sie in verdünntem Ammoniak nicht unlöslich ist, Eisen- und Manganoxyd in die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure überzuführen vermag. Wird aus dieser Lösung vermittelt einer stärkeren Mineralsäure die Wolframsäure niedergeschlagen, so fällt auch diese mit jenen Metalloxyden verunreinigt aus und kann durch Waschen mit saurem Wasser nicht völlig davon befreit werden. Soviel mir bekannt, ist die Eigenschaft der Wolframsäure, derartige Verbindungen einzugehen, bis jetzt noch nicht bemerkt worden. Indess hat Bacholz*) Beobachtungen gemacht, die hier erwähnt zu werden verdienen. Es erhielt derselbe, als er sogenannte „scheelsche Scheelsäure“ (eins mit Kali und Chlorwasserstoffsäure verunreinigte Wolframsäure) mit Ammoniak behandelte, eine beträchtliche Menge einer eigenthümlichen Quadrupelverbindung von Wolframsäure, Kali, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure“, welche in die Lösung des wolframsauren Ammoniaks überging und während der Verdampfung als ein schwerlösliches Salz abgeschieden wurde. — Auch Laurent**) scheint Aehnliches beobachtet zu haben. Beim Abdampfen einer ammoniakalischen Lösung der Wolframsäure erhielt er eine Mutterlange, aus welcher sich eine syrupartige braune Schicht

*) Schweigger's Journal, III, 1 u. f.

**) Dies. Journ. XLII, 126.

absetzte, die zu einer nicht krystallinischen Masse eintrocknete. Von dieser Masse sagt er: „sie scheint aus einem Doppelsalze des Ammoniaks und des Eisens zu bestehen.“

Die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure, bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft, lieferte ein Salz, welches sich durch seine Krystallform als zweifach wolframsaures Ammoniak zu erkennen gab. Der Versuch, dieses Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren von den darin enthaltenen Oxyden des Eisens und Mangans gänzlich zu befreien, ist mir nicht gelungen, obgleich ich die Operation 5—6 mal wiederholt habe und die letzten Krystallanschüsse von rein weisser Farbe erhalten wurden. Ich will hiermit keineswegs behaupten, dass überhaupt auf diese Weise kein chemisch reines wolframsaures Ammoniak erhalten werden könne; es wird diess wahrscheinlich möglich sein, wenn man die Vorsicht gebraucht, die aus dem Mineral anfänglich abgeschiedene Wolframsäure vor der Behandlung mit Ammoniak, so lange mit angesäuertem Wasser auszuwaschen, als dieses noch Eisenoxyd daraus aufnimmt.

Ebenso führte der Versuch, die aus der Lösung des wolframsauren Ammoniaks durch Chlorwasserstoffsäure gefällte Wolframsäure durch Behandeln mit Schwefelammonium vom Eisen- und Manganoxjde zu befreien, nicht zum gewünschten Ziele. Es zeigte sich, dass eine concentrirte Lösung von Schwefelwolfram-Schwefelammonium, vorzüglich beim Erwärmen, Schwefeleisen und Schwefelmangan in kleiner Menge aufzunehmen vermag, — eine Erscheinung, die meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden ist. Dass Schwefelwolfram mit Schwefeleisen und Schwefelmangan Verbindungen eingeht, welche zum Theil in Wasser löslich sind, hat Berzelius in seiner grösseren Arbeit „über Schwefelsalze“) bereits angegeben; dass jene Verbindungen aber durch Schwefelammonium nicht vollständig zersetzt werden, dass vielmehr Eisen in eine Lösung von Schwefelwolfram in überschüssigem Schwefelammonium überzugehen vermag, dürfte als ein neuer Beitrag zur Kenntniss der Wolframverbindungen zu betrachten sein. — Es scheint dieses Verhalten gewissermassen ein Analogon zu bilden zu jenem oben erwähnten, wo wir Eisen- und Manganoxyd in eine Lösung der Wolfram-

*) Poggendorff's Annalen, VIII, 268 u. f.

säure in überschüssigem Ammoniak eintreten sahen, nur dass es sich hier anstatt der Oxyde um Schwefelverbindungen handelt.

Ich versuchte endlich die Darstellung einer reinen Wolframsäure nach einer Methode, die sich zwar durch ihre Umständlichkeit und Langwierigkeit wenig empfahl, aber doch endlich zum gewünschten Ziele führte. Die aus der Lösung des Ammoniumsulfowolframiats abgeschiedene Wolframsäure wurde im Kolben anhaltend mit Königswasser gekocht, der Inhalt des Kolbens darauf mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Wolframsäure so lange mit angesäuertem Wasser ausgewaschen, als dieses noch Eisenoxyd aufnahm; darauf wurde sie vom Filter genommen und unter Erwärmen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit behandelt, wobei ein geringer bläulichgrauer Rückstand blieb, welcher abfiltrirt wurde. Die farblose Lösung wurde mit einem Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure versetzt und die gefällte Wolframsäure auf die eben beschriebene Weise mit Königswasser und Ammoniak behandelt. Nachdem diese Operation noch drei Mal wiederholt worden war, wurde endlich eine Wolframsäure erhalten, in welcher sich kein Eisenoxyd *) mehr entdecken liess: eine Probe derselben, mit chemisch reiner Kalilösung erhitzt, gab eine vollkommen klare farblose Lösung, aus welcher selbst nach tagelangem Stehen nicht eine Spur eines braunen flockigen Niederschlages, (von Eisenoxyd) abgesetzt wurde, der sich bei allen früheren Proben gezeigt hatte. Auch liess sich in dem letzten Waschwasser selbst durch die empfindlichsten Reagentien kein Gehalt an Eisenoxyd mehr nachweisen. — Die so erhaltene Säure wurde getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und im Porcellantiegel heftig geglüht. Beim Erwärmen zeigte sie eine intensiv citronengelbe Farbe, die beim Erkalten ein Wenig erblasste und zugleich einen leisen Stich ins Grünliche bekam. — Etwaige Vermuthungen auf andere metallische Verunreinigungen dieser Säure als die durch Eisen und Mangan, konnten nur auf solche Substanzen gerichtet sein, deren natürliches Vorkommen mit dem des Wolframs verschwi-

*) Auf Mangan habe ich nicht geprüft, weil ich da, wo Eisen nicht mehr nachzuweisen war, von der Abwesenheit des Mangans überzeugt sein konnte.

stert zu sein pflegt und welche zugleich in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit diesem zeigen. Als solche dürften hier vorzüglich in Betracht kommen: Zinn, Molybdän und die Mitglieder der sogenannten Tantalgruppe. Es geht indess aus der Methode, deren ich mich zur Darstellung der Wolframsäure bedient habe, hervor, dass von den genannten Stoffen keiner in diese übergegangen sein kann. — Zinn nicht, weil es in Königswasser auflöslich ist; ebensowenig Tantal und dessen Verwandte, weil die Säuren derselben in Schwefelammonium unlöslich sind; Molybdän endlich nicht, weil die Molybdänsäure in heftiger Glühhitze flüchtig ist. —

Ich darf also annehmen, zu folgenden Versuchen eine Wolframsäure von grosser Reinheit angewendet zu haben.

A. Reduktionsversuche.

Versuch I.

1,7695 Grm. frisch geglühte und im trocknen Luftströme erkaltete Wolframsäure wurde in einer gewöhnlichen Reduktionsröhre, welcher eine mit Magnesia ausgefüllte eiserne Rinne als Unterlage diente, über einer Verbrennungslampe (wie sie bei organischen Analysen angewendet zu werden pflegt) in einem Ströme von Wasserstoffgas heftig geglüht. Der Wasserstoff wurde in diesem wie in allen folgenden Versuchen aus der Entbindungsflasche zuerst durch 2 Flaschen, in welchen eine kalische Lösung von Bleioxyd enthalten war, dann durch eine Schwefelsäureflasche und endlich durch ein Uförmig gebogenes Kalirohr geleitet, bevor er in die Reduktionsröhre eintrat.

Die Reduktion ging nur langsam und schwierig von Statten vorzüglich, wie es schien von dem Punkte an, wo dieselbe bis zur Bildung des braunen Wolframoxydes vorgeschritten war. Als sich (nach 6stündigem anhaltenden Glühen) an der Spitze der Reduktionsröhre kein Wasser mehr zu verdichten schien, verdrängte ich den Wasserstoff durch trockne Luft, und schritt zur Wägung. Der Inhalt der Röhre, der ein schwarzgraues glanzloses Pulver darstellte, wog 1,410 Grm. die Gewichtsabnahme betrug also 0,3595 Grm. Als darauf das Glühen im Wasserstoffströme fortgesetzt wurde, sprang die Röhre. Es kann natürlich das Resultat dieses Versuches nicht als ein gültiges be-

trachtet werden. Derselbe zeigte übrigens, dass die völlige Reduktion der Wolframsäure durch die Hitze, welche eine Weingeistflamme zu geben vermag, nur sehr schwierig zu bewirken sei.

Versuch II.

6,348 Grm. Wolframsäure wurden wie in Versuch I. der Einwirkung des Wasserstoffgases ausgesetzt. Da dieselben indess nach 9stündigem anhaltendem Rothglühen nicht mehr als 0,605 Grm. (also kaum die Hälfte ihres Sauerstoffs) an Gewicht verloren hatten, so unterliess ich es, die Reduktion auf diese Weise weiter fortzusetzen. Der Versuch zeigte, dass es kaum möglich sei, grössere Mengen Wolframsäure bei der Temperatur einer Weingeistflamme vollständig zu reduciren. Berzelius scheint, da er angiebt, die Reduktion über der Spirituslampe ausgeführt zu haben, nur eine verhältnissmässig unbedeutende Menge Wolframsäure zum Versuche angewendet zu haben.

Ich entschloss mich desshalb, die Reduktion über Kohlenfeuer zu versuchen. Um aber dabei die Reduktionsröhre möglichst geschützt zu halten, legte ich dieselbe zwischen zwei eiserne Rinnen, von denen die obere mit ihrem Rande über die untere hinweggriff, wie beigezeichneter Querschnitt es verdeutlicht. Die untere Rinne wurde stark mit Magnesia ausgefüllert, die obere damit ausgerieben, um dem Herabfallen von Eisentheilchen während des Glühens vorzubeugen. Die Anwendung dieser Rinnen hat sich bei allen folgenden Versuchen ausgezeichnet bewährt.



Versuch III.

2,617 Grm. Wolframsäure wurden in einem kleinen (Liebig'schen) Verbrennungsofen bei heller Rothglühhitze der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Die Reduktion ging ziemlich leicht von Statten und war nach 3 Stunden beendigt. Das Gewicht des metallischen Rückstandes betrug 2,072 Grm. = 79,175 p. C. Wolfram. — Es zeigte sich während dieses Versuches am vorderen Ende der Reduktionsröhre ein weissliches Sublimat, welches sich durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe leicht vertreiben liess. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dasselbe ein basisches Chlorwolfram gewesen

sei, welches von der Wolframsäure selbst beim Glühen hartnäckig zurückgehalten wurde; wenigstens liess sich in dem während der Reduktion aufgefangenem Wasser eine Spur von Chlor (jedoch nicht mit Deutlichkeit Wolfram) nachweisen. Obgleich das Gewicht dieses Sublimates nur sehr unbedeutend gewesen sein kann, so dürfte sich doch aus dem Auftreten desselben erklären, weshalb dieser Versuch einen bedeutend niedrigeren Wolframgehalt in der Wolframsäure ergab, als die beiden folgenden, zu denen eine Wolframsäure verwendet wurde, die kurz zuvor vor dem Gebläse stark ausgeglüht worden war.

Versuch IV.

4,4595 Grm. Wolframsäure gaben 3,538 Grm. oder 79,336 p. C. Wolfram. Die Reduktion war nach fünfstündigem Glühen beendigt.

Versuch V.

5,683 Grm. Wolframsäure gaben 4,504 Grm. = 79,254 p. C. Wolfram.

Zwar zeigte sich auch noch bei diesen beiden Versuchen jenes weisse Sublimat, jedoch nur in sehr unbedeutender und bei Weitem geringerer Menge als im Versuche III. — Um den dadurch möglicherweise herbeigeführten Fehler zu vermeiden, wurden ungefähr 15 Grm. Wolframsäure reducirt, das Metall durch Glühen bei Luftzutritt vollständig zu Säure verbrannt und mit dieser folgende Reduktionsversuche angestellt.

Versuch VI.

2,673 Grm. Wolframsäure hinterliessen nach vollendeter Reduktion 2,120 Grm. = 79,312 p. C. Wolfram.

Versuch VII.

5,021 Grm. Wolframsäure gaben 3,983 Grm. = 79,326 p. C. Wolfram.

Versuch VIII.

6,339 Grm. Wolframsäure gaben 5,030 Grm. = 79,350 p. C. Wolfram.

Bei keinem dieser drei letzten Versuche zeigte sich jenes

obenerwähnte Sublimat; dennoch weichen die Resultate derselben im Durchschnitt wenig von denen der Versuche IV und V ab, zum Beweise, dass das Gewicht des bei diesen letzteren beobachteten Sublimates nur höchst unbedeutend gewesen sein kann.

Mit dem bei den einzelnen Reduktionsversuchen gewonnenen Metalle habe ich ausserdem einige Oxydationsversuche in folgender Weise angestellt. Das Metall wurde, nachdem es nochmals im Wasserstoffstrome erhitzt und vollständig erkaltet war, im Porcellantiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge anfangs vorsichtig erwärmt und die Hitze allmählich bis zum schwachen Glühen gesteigert. Das durch Reduktion im Wasserstoffstrome dargestellte Wolframmetall kann durch Glühen an der Luft vollständig zu Säure oxydirt werden; es verglimmt dabei lebhaft und nimmt an Volumen bedeutend zu, ohne, wenn die Hitze vorsichtig gesteigert wird, im Mindesten zu stäuben. Man muss indess, soll die Oxydation vollständig bewirkt werden, das Erhitzen ziemlich lange fortsetzen, weil die anfänglich gebildete Wolframsäure kleine Mengen unveränderten Metalles einschliesst und dieselben der oxydirenden Einwirkung der Luft entzieht. Durch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure kann man die Oxydation zwar beschleunigen, muss sich aber doch durch wiederholtes Erhitzen und Wägen überzeugen, ob alles Metall in Säure verwandelt ist. Keinen der folgenden Oxydationsversuche habe ich für beendet angesehen, bevor nicht drei aufeinander folgende Wägungen dasselbe Resultat ergeben hatten.

Versuch I.

3,830 Grm. Wolfram gaben 4,828 Grm. Wolframsäure, woraus sich für den procentischen Gehalt der Wolframsäure an Metall die Zahl 79,329 ergibt.

Versuch II.

1,8915 Grm. Wolfram gaben 2,3845 Grm. Wolframsäure, also enthält diese 79,324 p. C. Metall.

Versuch III.

3,715 Grm. Wolfram gaben 4,6875 Grm. Wolframsäure = 79,328 p. C. jenes in dieser.

Ich muss zu diesen Oxydationsversuchen bemerken, dass die Resultate derselben wahrscheinlich um ein Geringes zu hoch ausgefallen sind, da es kaum zu vermeiden ist, dass das Metall während der Wägung etwas Feuchtigkeit anzieht, — ein Uebelstand, dem in diesem Falle durch Erwärmen natürlich nicht abgeholfen werden kann.

Ausserdem ist zu erwähnen, dass ich es bei allen, sowohl Reduktions- als Oxydationsversuchen unterlassen habe, die Ergebnisse der direkten Wägung auf den luftleeren Raum zu reduciren. Der hierdurch herbeigeführte Fehler kann indess, da sowohl das Wolfram als auch die Wolframsäure einen so hohen Grad von Dichtigkeit zeigen, nur höchst unbedeutend sein und gegen den Beobachtungsfehler selbst als verschwindend betrachtet werden.

Es bleibt mir nun noch übrig, aus den gefundenen Zahlen das Aequivalent des Wolframs zu berechnen.

Die Reduktionsversuche IV, V, VI, VII und VIII (den Versuch III lasse ich aus oben angeführten Gründen hier unberücksichtigt) haben ergeben:

IV,	in 100 Theilen	Wolframsäure	79,336	Theile	Wolfram
V,	„ „ „	„	79,254	„	„
VI,	„ „ „	„	79,312	„	„
VII,	„ „ „	„	79,326	„	„
VIII,	„ „ „	„	79,350	„	„
		also im Mittel	79,316	„	„

Hieraus ergibt sich nach der Proportion

$$100 : 79,316 = x + 300 : x$$

das Aequivalent des Wolframs = 1150,39.

Die Oxydationsversuche ergaben:

I,	in 100 Theilen	Wolframsäure	79,329	Theile	Wolfram
II,	„ „ „	„	79,324	„	„
III,	„ „ „	„	79,328	„	„
		also im Mittel	79,327	„	„

Hieraus folgt, da

$$100 : 79,327 = x + 300 : x$$

das Aequivalent des Wolframs = 1151,17.

Das Mittel aus beiden gefundenen Werthen ist 1150,78*).

Weit entfernt behaupten zu wollen, dass diese Zahl den absolut richtigen Werth für das Aequivalent des Wolframs ausdrücke, glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass dieselbe, da sie auf eine grössere Anzahl von Versuchen gegründet ist, der Wahrheit näher liege als die bisher gültige. Berzelius hat zur Bestimmung dieser nur zwei Versuche, einen Oxydations- und einen Reduktionsversuch ausgeführt, deren Ergebnisse um 19 Ganze von einander abweichen, — eine jedenfalls zu grosse Differenz, als dass auf die Mittelzahl besonderes Gewicht gelegt werden könnte.

Abgesehen hiervon scheint mir ein anderer Umstand für die von mir gefundene Zahl ziemlich günstig zu sprechen. Es ist bekannt, dass zwischen dem Wolfram und dem Molybdän eine grosse Aehnlichkeit des chemischen und physikalischen Verhaltens stattfindet, wie das z. B. aus der Constitution und Krystallform ihrer Salze deutlich hervorgeht.

Dabei zeigt sich zwischen den specifischen Gewichten Beider ein wesentlicher Unterschied und zwar so, dass das des Wolframs (im Durchschnitt 17,4) fast gerade noch einmal so gross ist, als das des Molybdäns (8,6 nach Buchholz). Diese bedeutende Verschiedenheit schien bei der sonstigen grossen Uebereinstimmung darauf hinzudeuten, dass die Atomvolumen beider Metalle einander gleich seien, was wiederum voraussetzt, dass, wie das specifische Gewicht, so auch das Aequivalent des Wolframs noch einmal so gross sei als das des Molybdäns.

Nun ist vor 3 Jahren von Svanberg und Struve**) das Aequivalent des Molybdäns mit grosser Sorgfalt erforscht und zu 575,829 bestimmt worden; es beträgt aber diese Zahl nahezu

*) In Folge eines kleinen Versehens ist in meiner früheren Arbeit „über die chemische Constitution des Wolframminerals“ für das Aequivalent des Wolframs die Zahl 1150,6 angegeben und bei Berechnung der dort aufgeführten Analysen zu Grunde gelegt worden. Inzwischen hat sich bei wiederholter Berechnung vorstehender Versuche die Zahl 1150,78 ergeben. Der Unterschied zwischen beiden ist jedenfalls viel zu gering, als dass dadurch in den Zahlenangaben meiner früheren Arbeit eine wesentliche Aenderung herbeigeführt werden könnte.

**) Dies. Journ. XLIV, 257.

die Hälfte (575,39) von jener, welche ich für das Aequivalent des Wolframs gefunden habe.

Und so erlaube ich mir denn schliesslich für das Aequivalent des Wolframs die Zahl 1150,78 vorzuschlagen. Danach wird die procentische Zusammensetzung der Wolframsäure:

$$\begin{aligned} \text{W} &= 79,321 \\ \text{O} &= 20,679 \end{aligned}$$

und die des Wolframoxydes (WO_2):

$$\begin{aligned} \text{W} &= 85,193 \\ \text{O} &= 14,807. \end{aligned}$$

XXVII.

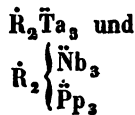
Untersuchungen über die Zusammensetzung der Tantalzerze.

Von

B. Hermann.

- 1) Ueber die Zusammensetzung des Tantalits und Columbits, so wie über eine Methode die verschiedenen Oxyde des Eisens und Cers in ihren in Säuren unlöslichen Verbindungen mit tantalähnlichen Substanzen zu bestimmen.

Bisher nahm man an, dass der Tantalit dieselbe stöchiometrische Constitution besitze, als der Columbit und dass diese Mineralien nach den Formeln:



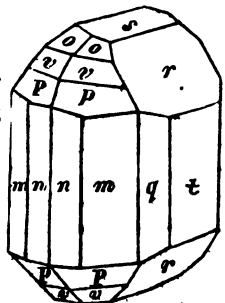
zusammengesetzt wären.

Mit dieser Annahme stimmt aber der Umstand nicht wohl überein, dass Tantalit und Columbit wesentlich verschiedene Krystallformen besitzen.

Nach Herrn v. Nordenskiöld haben die Tantalite von Kimito und Tamela folgende Formen (Tantalit von Kimito):

Krystallsystem ein- und einaxig.

Figur 1.



Oktaëder.

$$P = (a : b : c) = 126^\circ 0', 112^\circ 30', 91^\circ 42',$$

$$v = (a : b : \frac{2}{3}c) = 134^\circ 38', 89^\circ 52', 107^\circ 27',$$

$$o = (a : b : \frac{1}{2}c) = 141^\circ 48', 73^\circ 37', 119^\circ 45'.$$

Vertikale Prismen.

$$q = (a : \frac{1}{2}b : \infty c) = 54^\circ 10',$$

$$m = (a : b : \infty c) = 113^\circ 48',$$

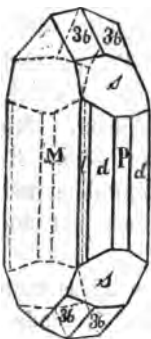
$$n = (a : 6b : \infty c) = 122^\circ 54'.$$

$$\text{Längs-Prisma } r (\infty a : 4b : 9c) = 122^\circ 54'.$$

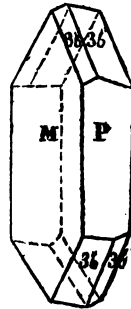
Basis s .Längsfläche t .

Bei den Columbiten dagegen sind folgende Formen beobachtet worden (Columbit vom Ilmengebirge):

Figur 2.



Figur 3.



Krystallsystem ein- und einaxig.

Oktaëder.

$$\frac{1}{2}b = (a : \frac{1}{2}b : c) = 62^\circ 16', 160^\circ 29', 121^\circ 38',$$

$$a = (a : b : c) = 117^\circ 58', 102^\circ 58', 107^\circ 56',$$

$$2b = (a : 2b : c) = 126^\circ 42', 80^\circ 24', 124^\circ 41',$$

$$3b = (a : 3b : c) = 150^\circ 17', 86^\circ 52', 100^\circ 49'.$$

Vertikale Prismen.

$$d = (a : \frac{1}{2}b : \infty c) = 43^\circ 48',$$

$$f = (a : b : \infty c) = 100^\circ 16' - 100^\circ 40',$$

$$g = (a : 1\frac{1}{2}b : \infty c) = 126^\circ 46',$$

$$h = (a : 1\frac{3}{4}b : \infty c) = 130^\circ 32',$$

$$i = (a : 2b : \infty c) = 134^\circ 58',$$

$$k = (a : 3b : \infty c) = 151^\circ 46'.$$

Quer-Prismen.

$$\begin{aligned}
 m &= (a : \infty b : 1\frac{1}{2}c) = 70^\circ 50', \\
 n &= (a : \infty b : \frac{2}{3}c) = 109^\circ 35', \\
 p &= (a : \infty b : \frac{1}{3}c) = 141^\circ 8', \\
 r &= (a : \infty b : \frac{1}{4}c) = 160^\circ.
 \end{aligned}$$

Längs-Prismen.

$$\begin{aligned}
 s &= (\infty a : \frac{1}{2}b : c) = 59^\circ 20', \\
 t &= (\infty a : \frac{3}{4}b : c) = 80^\circ, \\
 u &= (\infty a : b : c) = 97^\circ 27' - 98^\circ 14', \\
 v &= (\infty a : 1\frac{2}{3}b : c) = 139^\circ 6'.
 \end{aligned}$$

Basis $T = (\infty a : \infty b : c)$.
 Querfläche $M = (a : \infty b : \infty c)$.
 Längsfläche $P = (\infty a : b : \infty c)$.

Diese Formen des Tantalits und Columbites lassen sich nicht in Uebereinstimmung bringen. Man müsste daher annehmen, entweder, dass Tantalsäure und Niob-, Pelop- und Ilmen-Säure dimorph wären, oder dass Tantalit und Columbit wesentlich verschiedene chemische Constitution besitzen. Mir schien letztere Ansicht die wahrscheinlichere zu sein. Es war daher zu prüfen, ob im Tantalite oder im Columbite, neben den Oxydulen von Eisen und Mangan, nicht vielleicht auch die Oxyde dieser Basen vorhanden wären.

Bei der Beantwortung dieser Frage stiess man sogleich auf das Hinderniss, dass bisher noch keine Methode bekannt war, um die verschiedenen Oxyde der genannten Metalle in ihren Verbindungen mit tantalähnlichen Substanzen zu bestimmen. Jedoch hatte ich bei meinen Untersuchungen der Turmaline und Epidote bereits Gelegenheit solche Bestimmungen bei in Säuren unlöslichen Silicaten auszuführen. Das Verfahren, welches damals zu ganz brauchbaren Resultaten führte, scheint auch bei den Tantalaten anwendbar zu sein. Es bestand nämlich darin, die feingeriebenen Mineralien mit ihrer 5fachen Menge wasserfreien Boraxes zusammen zu schmelzen, das so erzeugte klare Glas unter Abschluss von Luft in Salzsäure zu lösen, die saure salzsaure Lösung mit Kupfer zu kochen und aus der Menge des dabei gelösten Kupfers die Menge der in der Lösung enthaltenen Oxyde von Eisen, Mangan, Cer oder Uran zu berechnen.

Vor Anwendung dieser Methode waren aber erst folgende Fragen zu beantworten:

1) Können Tantalate mit Borax zusammengeschmolzen werden, ohne dass dabei eine Aenderung des ursprünglichen Oxydations-Zustandes der in ihnen enthaltenen metallischen Basen eintritt?

2) Wie verhalten sich tantalähnliche Säuren und die sie so häufig begleitende Titansäure in Berührung mit Salzsäure und Kupfer?

Was die erste Frage anbelangt, so war nicht einzusehen, weshalb sich die Tantalate der verschiedenen Oxyde des Eisens u. s. w. beim Zusammenschmelzen mit Borax anders verhalten sollten als die Silicate dieser Basen. Bei letzteren habe ich aber schon nachgewiesen, dass ihr Gemenge mit wasserfreiem Borax, wenn man es in doppelt verschlossenen Platin-tiegeln im Muffelofen schmilzt, keine Gewichts-Veränderung erleidet, vorausgesetzt, dass in den Mineralien keine flüchtigen Bestandtheile vorhanden waren. Es konnte dabei also auch keine Oxydation oder Reduktion der in diesen Mineralien enthaltenen metallischen Basen stattgefunden haben, weil in diesen Fällen merkliche Gewichts-Veränderungen eintreten müssten. Uebrigens lässt sich leicht eine Vorrichtung ausdenken, welche einen Luftwechsel in dem Tiegel, in welchem die Schmelzung mit Borax vorgenommen wird, vollständig verhindert.

Zu diesem Versuch nehme ich gewöhnlich 20 Gran Mineral und 100 Gran wasserfreien Borax. Das zusammengeschmolzene Glas muss ganz klar sein und keine Spur ungelösten Minerals mehr enthalten. In letzterem Falle muss es unter Zusatz von noch mehr Borax umgeschmolzen werden.

Das klare Glas wird fein zerrieben. Hierauf füllt man einen kleinen Glaskolben, der 4 Unzen Wasser fassen kann, zur Hälfte mit einem Gemische aus 1 Theil concentrirter Salzsäure und 2 Theilen Wasser, wirft in dieses Gemisch einige Stückchen reinen Kalkspaths und verschliesst die Oeffnung des Kolbens locker mit einem Pfropfen. Die entweichende Kohlensäure treibt alle atmosphärische Luft aus dem Kolben. Noch ehe der Kalkspath ganz gelöst ist, setze man das Glaspulver zur Säure und schütte gut durcheinander. Hierauf fülle man den Kolben bis in seinen engen Hals mit demselben Säure-

Gemisch an, setze zur Flüssigkeit einige Streifen ganz reinen zuvor genau abgewogenen Kupferbleches, verschliesse den Kolben mit einem gebogenen Glasrohr, dessen offene Mündung unter Wasser geleitet wird, erhitze die Flüssigkeit langsam bis zum Kochen und lasse das Kochen 5 Minuten lang anhalten. Jetzt giesse man den Inhalt des Kolbens in eine Schale aus, nehme das Kupferblech sogleich aus der Flüssigkeit, spüle es gut ab, trockne und wiege es.

Hierbei wird angenommen, dass Kupfer von kochender Salzsäure unter Abschluss von Luft nicht angegriffen wird; dass dagegen Auflösung von Kupfer erfolgt, wenn die Flüssigkeit Chloride von Eisen, Mangan, Cer oder Uran enthält. Hierbei werden die Chloride zu Chlorüren und von jedem Atom freiwerdenden Chlors wird 1 Atom Kupfer gelöst. Es entspricht also jedes Atom gelösten Kupfers je einem Atome der in dem untersuchten Minerale enthalten gewesenen Oxyde von Eisen, Mangan, Cer oder Uran.

Ausser den genannten Oxyden befinden sich aber in den hier in Betracht kommenden Mineralien auch noch Tantal-, Pelop-, Niob-, Ilmen- und Titansäure. Da das Verhalten dieser Substanzen in Berührung mit Kupfer und Salzsäure bisher noch nicht untersucht war, so musste zuvor ausgemittelt werden, ob sie sich dabei nicht vielleicht eben so verhielten als in Berührung mit Salzsäure und Zink. Auch war zu untersuchen, ob nicht vielleicht Kupfer beim Kochen blos mit Borax und Salzsäure, doch in geringer Menge gelöst werde. Ich habe daher folgende Versuche angestellt:

1) 100 Gran Boraxglas wurden in 4 Unzen verdünnter Salzsäure gelöst, unter Abschluss der Luft mit 50 Gran Kupferblech erhitzt und 5 Minuten lang gekocht. Das Kupfer verlor dabei am Gewicht nur 0,05 Gran.

2) 20 Gran Tantalsäure wurden mit 100 Gran wasserfreien Baryts zusammengeschmolzen, das klare Glas gepulvert und wie vorstehend angegeben behandelt. Beim Lösen des Glases in Salzsäure schied sich der grösste Theil der Tantalsäure in weissen Flocken ab. Beim Kochen mit Kupfer veränderte die Tantalsäure ihre Farbe nicht. Das Kupfer hatte am Gewicht nicht mehr verloren als bei dem Versuche No. 1. Die Tantalsäure wird also beim Kochen mit Salzsäure und Kupfer nicht verändert.

3) Pelop- und Ilmensäure verhielten sich beim Kochen mit Salzsäure und Kupfer ganz so wie die Tantsäure.

4) Niobsäure aus Aeschynit gab mit Borax ein Glas, welches sich vollständig in Salzsäure löste. Auch beim Kochen dieser Lösung schied sich keine Niobsäure aus. Das Kupfer wurde dabei etwas angegriffen und verlor bei der Anwendung von 20 Gran Niobsäure 0,20 Gran an Gewicht. Ammoniak schlug die gelöste Niobsäure mit rosenrother Farbe nieder. Beim Stehen an der Luft wurde dieses Hydrat wieder weiss. Bei näherer Untersuchung ergab es sich aber, dass die angewandte Niobsäure etwas Titansäure enthielt, wodurch die Einwirkung auf das Kupfer veranlasst worden war. Reine Niob-säure wird bei Einwirkung von Kupfer und Salzsäure nicht verändert.

5) 20 Gran Titansäure wurde mit 100 Gran trockenem Borax zusammengeschmolzen. Es entstand ein klares gelbes Glas, welches sich vollständig in verdünnter Salzsäure auflöste. Durch Einwirkung des Kupfers nahm die Lösung eine rosenrothe Färbung an.

Dabei wurde das Kupfer stark angegriffen. Nach 5 Minuten lang fortgesetztem Kochen, hatte das Kupfer 2,20 Gran an Gewicht verloren. Die salzsaure Lösung gab mit Ammoniak einen purpurrothen Niederschlag eines Gemenges aus Titansäurehydrat und titansaurem Titanoxyd.

Dieses Verhalten der Titansäure gegen Kupfer, darf bei den Versuchen über die Oxydations-Zustände der metallischen Basen der Tantal-erze nicht übersehen werden, da diese Mineralien häufig Titansäure enthalten. In diesen Fällen muss man stets besondere Gegenversuche anstellen, um die Quantität des Kupfers zu bestimmen, welche durch die Einwirkung der Titansäure gelöst wurde.

Als Resultat meiner Versuche über die Quantitäten von Kupfer, welche beim Kochen mit Lösungen verschiedener Tantal-erze in Salzsäure gelöst wurden, erhielt ich folgende Zahlen:

Angewandtes Mineral 20 Gran. Borax, wasserfrei, 100 Gran. Kupfer 50 Gran.

1) *Columbit vom Ilmen-Gebirge.*

Gelöstes Kupfer	0,20 Gran
Für Oxydation	0,05 „
Rest	0,15 „

2) *Columbit von Middletown in Nordamerika.*

Gelöstes Kupfer	0,40 Gran
Für Oxydation	0,05 „
Rest	0,35 „

100 Gran Mineral würden also 1,75 Gran Kupfer gelöst, mithin 4,42 Gran Eisenoxyd enthalten haben.

3) *Tantalit von Kimito in Finnland.*

Gelöstes Kupfer	0,75 Gran
Für Oxydation	0,05 „
Rest	0,70 „

100 Gran Mineral würden also 3,50 Gran Kupfer gelöst, mithin 8,84 Gran Eisenoxyd enthalten haben.

4) *Aschynit vom Ilmengebirge.*

Gelöstes Kupfer	1,83 Gran
Für Oxydation	0,05 „
Für Titansäure	0,57 „
Rest	1,21 „

100 Gran Aeschynit würden also 6,05 Gran Kupfer gelöst, mithin 22,20 Gran Ceroyd enthalten haben.

Ein Blick auf diese Resultate lehrt, dass die metallischen Basen sich im Columbite im Zustande von Oxydul befinden. Denn, obgleich die Quantität des Eisenoxydes im amerikanischen Columbit bis auf 4,42 p. C. steigt, so fällt es doch im ilmenischen Columbit bis auf 1,89 p. C. Der Gehalt des Columbits an Eisenoxyd ist daher nur zufällig.

Dasselbe kann man aber nicht von dem Gehalte des Tantalits an Eisenoxyd sagen. Dieses steigt bis über 8 p. C. und beträgt mehr als die Hälfte aller im Tantalit enthaltenen Basen. Man muss daher den Tantalit als ein Doppelsalz betrachten, in dem sowohl einatomige als dreiatomige Basen enthalten sind. Der Tantalit hätte demnach eine ganz verschiedene chemische Constitution wie der Columbit und dieser Umstand erklärt dann auch ganz einfach die verschiedene Form beider Mineralien.

Der Tantalit von Kimito ist bereits früher von Berzelius untersucht worden. Er bestand aus:

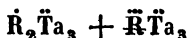
Tantalsäure	83,2
Zinnsäure	0,6
Eisenoxydul	7,2
Manganoxydul	7,4
	<hr/> 98,4

100 Theile Mineral würden also 0,75 Gran Kupfer gelöst, daher 1,89 Gran Eisenoxyd enthalten haben.

Da aber in diesem Mineral das Aequivalent von 8,84 p. C. Eisenoxyd an dreiatomigen Basen enthalten ist, so gestaltet sich diese Analyse wie folgt:

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Tantalsäure	83,20	10,86)	10,98	12,52	12
Zinnsäure	0,60	0,12)			
Eisenoxyd	8,00	2,40)	2,63	3,0	3
Manganoxyd	0,79	0,23)			
Manganoxydul	6,69	1,50)			
	<u>99,28.</u>				

Der Tantalit wäre demnach nach der Formel:



zusammengesetzt.

Dagegen bleibt die Zusammensetzung der Columbite ganz unverändert so, wie ich bereits in diesem Journale Bd. XLIII, S. 208 angegeben habe. Danach enthielten sie folgende Bestandtheile:

1) *Columbit von Middletown in Nordamerika.*

Spec. Gew. 5,80.

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Niobsäure	} 78,22	13,32)	13,40	2,93	3
Pelopsäure		0,08)			
Ilmensäure					
Zinnsäure	0,40	0,08)			
Wolframsäure	0,26				
Eisenoxydul	14,06	3,12)	4,57.	1	1
Manganoxydul	5,63	1,26)			
Magnesia	0,49	0,19)			
	<u>99,06.</u>				

2) *Columbit vom Ilmengebirge.*

Spec. Gew. 5,43—5,73.

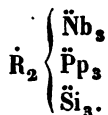
		Sauerstoff.		Angenommene Proportion.
Niobsäure	} 80,47	13,86		3
Ilmensäure				
Pelopsäure(?)				
Eisenoxydul	8,50	1,88)	} 4,62	1
Manganoxydul	6,09	1,36)		
Yttererde	2,00	0,39)		
Uranoxydul	0,50	0,05)		
Magnesia	2,44	0,94)		
	<u>100,00.</u>			

3) *Columbit von Bodenmais in Baiern nach H. Rose.*
Spec. Gew. 6,39.

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Pelopsäure	} 81,07	11,88	} 11,88	2,93	3
Niobsäure					
Zinnsäure	0,45	0,08			
Eisenoxydul	14,30	3,17			
Manganoxydul	3,85	0,86	} 4,06	1	1
Kupferoxyd	0,13	0,02			
	<u>99,80.</u>				

Die Formeln des Columbits bleiben also folgende:

Amerikanischer und ilmenscher Columbit.



Bairischer Columbit.



2) *Ueber die Zusammensetzung des Ytteroilmenits und Samarskits, so wie über Niobium, Pelopium und Ilmenium.*

Die Geschichte des Ytteroilmenits und Samarskits, so wie der in diesen Mineralien enthaltenen tantalähnlichen Substanzen fängt bereits an etwas verwickelt zu werden, weshalb es nicht überflüssig sein dürfte, sie zu rekapituliren.

Im Ilmengebirge finden sich, besonders an zwei Punkten, nämlich auf der Uranotantal-Grube, zusammen mit Aeschynit und auf der Columbit-Grube, zusammen mit Columbit und Monacit, noch andere Mineralien, theils in Körnern, theils in Krystallen von der Form des Columbits und häufig mit letzteren verwachsen. Diese Mineralien sind ausgezeichnet durch ihren glatten, glänzenden, glasartigen Bruch, während die ilmenschen Columbite, mit denen sie nur verwechselt werden könnten, stets matte, unebene, ins Körnige geneigte Bruchflächen zeigen.

Eines dieser Mineralien wurde zuerst von G. Rose be-

schrieben, der darin vorzugsweise Tantalsäure und Uranoxydul zu finden glaubte und es deshalb Uranotantal nannte.

Später erhielt ich unter dem Namen von Uranotantal ein Mineral, welches zwar alle die von Rose vom Uranotantal angegebenen äusseren Charaktere hatte, in dem sich aber, ausser den von Rose angegebenen Bestandtheilen, noch eine grosse Menge Yttererde vorfand. Da ausserdem die in diesem Mineral enthaltene metallische Säure alle Eigenschaften besass, die von Wöhler der Tantalsäure beigelegt worden waren, und die sonstige Zusammensetzung dieses Minerals mit der des schwedischen Ytterotantalits übereinstimmte, so hielt ich dieses Mineral ebenfalls für Ytterotantalit. — In diese Zeit fällt H. Roses Entdeckung des Niobiums. Durch die Arbeit dieses Chemikers wurde es klar, dass der ächten Tantalsäure andere Eigenschaften zukamen, als Wöhler angegeben hatte und als auch ich bereits bei den metallischen Säuren des sibirischen Ytterotantalits und des Aeschynits bemerkt hatte. Diese Säuren konnten also keine Tantalsäure sein. Bei den sogleich angestellten weiteren Versuchen ergab es sich, dass die Eigenschaften der Säure des Aeschynits im Allgemeinen mit denen übereinstimmten, die Rose der Niobsäure beigelegt hatte, dass aber die Säure im sibirischen Ytterotantalite wesentlich verschieden war, sowohl von der Niobsäure, als auch von der Tantalsäure, dass man sie daher als das Oxyd eines neuen Metalles betrachten müsse, welches ich Ilmenium nannte. Da also der sibirische Ytterotantalit keine Tantalsäure, sondern Ilmensäure enthielt, so gab ich diesem Minerale den Namen Ytteroilmenit.

In Folge der Entdeckung des Ilmeniums machte H. Rose bekannt, dass er im bairischen Columbite neben der Niobsäure, noch die Säure eines anderen neuen Metalles, des Pelopiums, entdeckt habe, für welches er die Priorität in Anspruch nehmen müsse. Zugleich beschrieb Rose die Eigenschaften der Pelopsäure, so weit er sie bis dahin ausgemittelt hatte.

Bald darauf erklärte H. Rose, dass die Ilmensäure nichts weiter sei, als ein Gemenge von Niobsäure und Wolframsäure und dass der Ytteroilmenit identisch sei mit Uranotantal, für welches Mineral er aber, weil es keine Tantalsäure, sondern Niobsäure enthalte, den Namen Samarskit vorschlug.

Rose scheint zu dieser Ansicht besonders durch den Umstand bestimmt worden zu sein, dass es, wie ich sogleich weiter nachweisen werde, zwei verschiedene Mineralien giebt, den Samarskit und den Ytteroilmenit, die sich so ähnlich sind, dass sie durch ihre äusseren Charaktere nicht unterschieden werden können. Rose hatte bisher offenbar bloss Samarskit unter Händen, der in der That vorzugsweise Niobsäure enthält. Uebrigens habe ich Rose's Ansicht über die Natur der Ilmensäure bereits an einem anderen Orte: „Bemerkungen zu H. Roses Urtheil über das Ilmenium“, dieses Journ. XLII, 129 beleuchtet. Ich glaube bewiesen zu haben, dass an eine Identität von Ilmenium und Niobium gar nicht gedacht werden könne. Weniger klar dagegen sind die Beziehungen zwischen Ilmenium und Pelopium. Die allgemeinen Eigenschaften beider Stoffe haben grosse Aehnlichkeit, doch sind das spec. Gew. und das Atomgewicht der Pelopsäure viel höher, als die der Ilmensäure.

Das spec. Gew. der Pelopsäure schwankt nach Rose zwischen 5,49 und 6,72, während das spec. Gew. der Ilmensäure 4,1 — 4,2 beträgt.

Das Atomgewicht von Pelopsäure, die ich aus bairischem Columbite abgeschieden hatte und die ich durch wiederholtes Umkrystallisiren der Natronsalze so viel wie möglich von Niobsäure zu befreien suchte, betrug 1237,5. Das Atomgewicht der Ilmensäure dagegen betrug 589,59. Ich habe aber freilich keine Bürgschaft dafür, dass die von mir dargestellte Pelopsäure ganz rein war.

Bei dieser Gelegenheit muss ich auch bemerken, dass die tantalähnliche Säure des Aeschnynits und die aus dem bairischen Columbite abgeschiedene Niobsäure nur in ihren allgemeinen Eigenschaften übereinstimmen, ausserdem aber manche Verschiedenheiten zeigen.

So beträgt das spec. Gew. der Niobsäure aus Columbit nach H. Rose 4,56—5,26.

Die Säure des Aeschnynits hat ein spec. Gew. von 3,95—4,05.

Das Natronsalz der Niobsäure aus Columbit krystallisirt in seidenglänzenden Blättern und hat grosse Aehnlichkeit mit den Krystallen des tantalsäuren Natrons.

Das Natronsalz der Säure des Aeschynits bildet kleine glasglänzende Blättchen.

Das wasserfreie Natronsalz der Niobsäure des Columbits bestand aus:

Niobsäure	80,16
Natron	19,84
	<hr/>
	100,00.

Das Atomgew. der Niobsäure aus Columbit würde hiernach 1579,0 betragen.

Das wasserfreie Natronsalz der Säure aus Aeschynit bestand aus:

Säure	78,96
Natron	21,04
	<hr/>
	100,00.

Das Atomgewicht der Säure betrug 1451,53.

Das Hydrat der Säure des Aeschynits und ihre Verbindung mit Schwefelsäure lösen sich vollständig und klar in heisser concentrirter Salzsäure.

Dieselben Verbindungen der Säure aus Columbit lösen sich zwar sehr reichlich, aber gewöhnlich nicht vollständig und auch nicht klar in Salzsäure.

Beruhet diese Verschiedenheiten beider Säuren auf einer Verschiedenheit ihrer Natur oder auf fremdartigen Beimengungen? Diese Frage lässt sich noch nicht mit Sicherheit beantworten; wir müssen erst Methoden kennen lernen, um Gemenge verschiedener tantalähnlicher Säuren mit Schärfe trennen zu können. Wenn man aber berücksichtigt, dass das spec. Gew. der Säure aus Columbit viel höher ist, als das der Säure aus Aeschynit; dass ihr Natronsalz grosse Aehnlichkeit hat mit dem Natronsalze der Tantalsäure; dass ihr Atomgewicht höher ist als das der Säure aus Aeschynit und dem der Tantalsäure sehr nahe kommt; dass sie sich nicht klar in Salzsäure löst: so kann man sich der Vermuthung nicht erwehren, dass diese abweichenden Eigenschaften der Niobsäure aus Columbit durch eine Beimengung von Tantalsäure bewirkt werden. Wenn aber schon die Niobsäure aus dem bairischen Columbite Tantalsäure enthalten sollte, so müsste diess um so mehr der Fall sein mit der aus diesem Minerale durch Sublimation des Chlorids abgeschiedenen Pelopsäure, da das Tantalchlorid ebenfalls sehr flüchtig ist.

Ich kehre jetzt zum Ytteroilménit und Samarskit zurück. Gegen Rose's Angabe, dass diese Mineralien identisch seien, habe ich schon angeführt, dass man unter den Mineralien mit glasigem Bruche von oben angegebenen Fundorten, Krystalle antreffe, deren metallische Säure in Salzsäure unlöslich sei; diese Krystalle wären Ytteroilménit und enthielten Ilmensäure. Andere Krystalle dagegen enthielten in Salzsäure lösliche Niob-säure; diese Krystalle wären Samarskit.

Die Beschaffenheit und Zusammensetzung des Ytteroilménits habe ich bereits an andern Orten wiederholt beschrieben. Doch werde ich der Vollständigkeit wegen seine Zusammensetzung hier nochmals angeben. Der Ytteroilménit bestand in 2 Versuchen aus:

	Spec. Gew. 5,398.	Spec. Gew. 5,45.	Sauerstoff.	Gefund. Proport.	Angen. Proport.
Ilmensäure } Titansäure }	61,33	57,813 5,901	11,72 2,34	14,06	2,01
Yttererde *)	19,74	18,302	3,24		
Eisenoxydul	7,23	13,613	3,02	6,99	1,00
Manganoxydul	1,00	0,310	0,06		
Kalkerde	2,08	0,500	0,14		
Uranoxydul	5,64	1,869	0,20		
(Zr, Ce, La)	1,50	2,273	0,33		
Glühverlust	1,66	—	—		
	<u>100,18</u>	<u>100,581</u>			

Die Formel des Ytteroilménits ist also $\equiv R \left\{ \begin{array}{l} \text{Il} \\ \text{Ti} \end{array} \right.$

Kürzlich habe ich auch den Samarskit untersucht. Das Resultat meiner Analyse stimmt im Wesentlichen mit den unter Rose's Leitung angestellten Untersuchungen dieses Minerals überein.

Der Krystall von Samarskit, der zu dieser Analyse diente, war 150 Gran schwer. Von Columbit war an diesem Stücke nichts zu sehen.

Von Krystallflächen waren vorhanden: Die vorwaltende Querfläche *M*, die Längsfläche *P* und in der Endigung ein Oktaëder, das sich nicht näher bestimmen liess, wahrscheinlich 3 b. Fig. 3, s. Seite 165.

*) Atomgew. der Yttererde = 564,1.

Farbe schwarz; äusserlich mit einer graubraunen Kruste überzogen. Bruch muschlich, glatt, glänzend, glasartig. Undurchsichtig. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Spec. Gew. 5,64.

Löthrohr-Verhalten: das bekannte des Uranotantals.

Die Zerlegung des Minerals wurde durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ausgeführt.

Der ausgewaschenen schwefelsauren Niobsäure liess sich weder durch Ammoniak noch durch hydrothionsaures Ammoniak Wolframsäure oder Zinnoxid entziehen.

Ammoniak schlug die von der Schwefelsäure gelösten Stoffe fast vollständig nieder.

In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit zeigte hydrothionsaures Ammoniak Spuren von Kupfer an. Kleesäures Ammoniak gab keine Spur eines Niederschlags. Phosphorsaures Ammoniak fällte eine sehr geringe Menge Magnesia.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit kohlen-saurem Baryt in Ueberschuss digerirt.

Hierdurch wurde ein Gemenge von Uranoxyd und Eisenoxyd, verunreinigt durch Ceroyd und Yttererde niedergeschlagen. In der Lösung fand sich manganhaltige Yttererde mit geringen Mengen Lanthanerde. Man schlug sie durch Ammoniak nieder.

Das Gemenge aus kohlen-saurem Baryt, Uranoxyd und Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und das Uranoxyd vom Eisenoxyd durch kohlen-saures Ammoniak geschieden. Das in dem kohlen-sauren Ammoniak ungelöste unreine Eisenoxyd, Ceroyd u. s. w. wurde mit der vom kohlen-sauren Baryt nicht abgeschiedenen Yttererde und Lanthanerde vereinigt und auf bekannte Weise getrennt.

Zur Ausmittelung der Natur der in dem Samarskite enthaltenen tantalähnlichen Säure wurden noch folgende Versuche angestellt.

Die noch feuchte schwefelsaure Säure, wie sie durch Zusammenschmelzen von Samarskit mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten wird, löste sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure sehr reichlich, wiewohl nicht vollständig auf.

Diese salzsaure Lösung gab mit Zink anfänglich eine schmutzig blaue, später braune Färbung.

Die Säure wurde beim Glühen stark gelb.

Das Natronsalz krystallisirte in kleinen Tafeln und Schuppen.

Das wasserfreie Salz bestand aus:

Säure	78,26
Natron	21,74
	100,00.

Das Atomgewicht der Säure betrug also 1402,5.

Das spec. Gew. der im Kohlenfeuer geglühten pulverförmigen Säure betrug 4,43.

Das Natronsalz gab mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure und mit Galläpfeltinktur und Salzsäure ziegelrothe Niederschläge.

Aus diesen Versuchen folgere ich, dass die Säure des Samarskits grösstentheils aus Niobsäure besteht, der aber eine geringe Menge einer andern tantalähnlichen Säure, wahrscheinlich von Ilmensäure beigemischt sein musste, weil sich die Säure nicht ganz klar in Salzsäure löste, und weil ihr Atomgewicht etwas niedriger war, als bei der Säure des Aeschynits.

Als Resultate meiner Analyse des Samarskits erhielt ich:

	Sauerstoff.	Gefundene Proportion.
Glühverlust	0,33	
Niobsäure mit ge- ringen Mengen von Ilmensäure	56,36	2
Magnesia	0,50	
Manganoxydul	1,20	
Eisenoxydul	8,87	
Uranoxydul	16,63	
Yttererde	13,29	
Ceroxydul	2,85	
Lanthanerde	2,85	
	100,03.	

Hieraus ergibt sich, dass der von mir untersuchte Samarskit im Wesentlichen aus einer Verbindung = R_2Nb bestand.

Auch die unter Rose's Leitung von Herrn v. Peretz untersuchten Samarskite führen ganz genau zu dieser Formel, wenn man der Berechnung das von mir schon früher angegebene Atomgewicht der Niobsäure aus Aeschynit zu Grunde legt.

Diese Samarskite waren mit Columbit verwachsen und stammten daher aus der Columbit-Grube. Spec. Gew. 5,61—5,62.

Sie bestanden aus:

	1.	2.	3.	Mittel.	Sauerstoff.	Gefund. Proport.
Niobsäure	56,38	56,00	55,91	56,09	7,72	2,0
Magnesia	0,80	0,75	0,75	0,77	0,30	
Kalkerde	0,92	1,02	1,88	1,27	0,36	7,72
Eisenoxydul	15,43	15,90	15,94	15,76	3,50	
Uranoxyd	14,16	16,70	16,77	15,88	1,67	
Yttererde	9,15	11,04	8,36	9,51	1,89	2,0
	96,84	101,41	99,61	99,28		

Die Formel dieser Samarskite ist also ebenfalls = $R_2\text{Nb}$.

Aus diesen Untersuchungen geht also ganz entschieden hervor, dass der Ytteroilmenit und der Samarskit ganz verschiedene Mineralien sind.

Sie enthalten ganz verschiedene metallische Säuren; ihr Gehalt an Uranoxydul und Yttererde ist beträchtlich abweichend; und ihre stöchiometrische Constitution führt zu ganz verschiedenen Formeln. Der Ytteroilmenit ist ein neutrales Salz mit gleichen Atomen Säure und Basis, der Samarskit dagegen ein basisches Salz mit 2 Atomen Basis und 1 Atom Säure.

3) Ueber die Homöomorphie von Columbit, Ytteroilmenit, Samarskit, Mengit, Polykras, Polymignit und Wolfram.

Die Uebereinstimmung der Formen von Wolfram, Columbit, Ytteroilmenit und Samarskit ist bereits anerkannt, weshalb ich mich auch nicht weiter bei diesen Mineralien aufzuhalten brauche. Ich werde mich daher hier nur mit den Formen von Mengit, Polykras und Polymignit beschäftigen.

M e n g i t.

Der Mengit findet sich, wiewohl sehr sparsam und immer nur in einzelnen kleinen Krystallen, auf mehreren Gruben in der Nähe des Ilmensees bei Miask.

Ich besitze zwei Exemplare dieses seltenen Minerals. Der eine Krystall ist aufgewachsen auf fleischrothem Feldspath. Er fand sich zusammen mit Aeschnit in der Entfernung einiger Schritte von der Topas-Grube No. 5.

Der zweite Krystall ist aufgewachsen auf Amazonenstein. Er fand sich auf einem Gange von Schriftgranit 1 Werst östlich von der Topas-Grube No. 5.

Die Form dieser Krystalle zeigt Fig. 4.

Sie stimmt ganz mit der Beschreibung überein, die Brooke von dem Mengit gegeben hat. Brooke beschreibt sie nämlich wie folgt:

Krystall-System ein- und einaxig.

Vertikale rhombische Prismen von $136^{\circ} 20'$ mit der Längsfläche und einem anderen rhombischen Prisma, welches zu jenem unter $140^{\circ} 14'$ geneigt ist. In der Endigung erscheint ein Rhomben-Oktaëder, dessen Flächen auf denen des rhombischen Prismas von $136^{\circ} 20'$ gerade aufgesetzt sind, in seinen Endkanten aber unter $150^{\circ} 32'$ und $101^{\circ} 10'$ geneigt ist.

Breithaupt hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass diese Winkel mit denen des Columbits übereinstimmen. Denn nimmt man die von Brooke als Längsfläche bezeichnete Fläche als Querfläche, so beträgt der Winkel der beiden vertikalen Prismen $43^{\circ} 20'$ und $100^{\circ} 28'$. Das Oktaëder dagegen erhält die Winkel $150^{\circ} 32'$, $101^{\circ} 10'$, $86^{\circ} 21'$.

Diese Abmessungen stimmen sehr genau mit denen des Columbits überein, bei dem betragen:

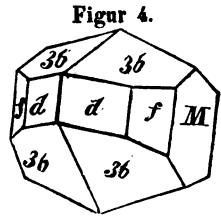
$$\text{Vertikales Prisma } d \ (a : \frac{1}{3} b : \infty c) = 43^{\circ} 48',$$

$$\text{Vertikales Prisma } f \ (a : b : \infty c) = 100^{\circ} 40' - 100^{\circ} 16',$$

$$\text{Rhomben-Oktaëder } 3b \ (a : 3b : c) = 150^{\circ} 17', 100^{\circ} 49', 86^{\circ} 25'.$$

Rose hat als wesentliche Bestandtheile des Mengits angegeben: Titansäure, Zirkonerde und Eisenoxydul.

Das Auftreten von Zirkonerde in einem Minerale, welches die Form des Columbits hat, in welchem letzteren keine dreiatomigen Basen vorkommen, ist allerdings sehr auffallend. Wir werden aber sogleich nachweisen, dass noch zwei andere Mineralien, in denen Zirkonerde vorkommt, die Form von Columbit haben. Es sieht demnach so aus, als wenn die Zirkonerde einatomige Basen vertreten könne, mithin wahrscheinlich selbst nur ein Atom Sauerstoff enthalten dürfte.



Polykras.

Scheerer hat folgende Abmessungen des Polykrases gegeben:

Krystallsystem ein- und einaxig.

$$a : b = 90^\circ$$

$$p : p = 140^\circ$$

$$P : b = 104^\circ$$

$$P : P = 152^\circ.$$

Hausmann hat aus diesen Abmessungen folgende Formen berechnet:

Rhombenoktaëder $P = 152^\circ 0'$, $90^\circ 2'$, $96^\circ 41'$,

Vertikales Prisma $p = 140^\circ$,

Querprisma $h = 56^\circ 0'$.

Giebt man aber dem Polykras eine andere Stellung; betrachtet man nämlich das Prisma p als Längsprisma und die Querfläche a als Basis, so erhält man Winkel, die, mit Ausnahme des Oktaëders, sehr nahe mit denen des Columbits übereinstimmen. Es betragen dann nämlich:

Oktaëder $P = 152^\circ 0'$, $96^\circ 41'$, $90^\circ 2'$,

Querprisma $h = 124^\circ$,

Längsprisma $p = 140^\circ$.

Beim Columbit betragen aber die Winkel:

des Oktaëders $3b (P) = (a : 3b : c) = 150^\circ 17'$, $100^\circ 49'$, $86^\circ 52'$,

des Querprismas $o(h) = (a : \infty b : \frac{1}{2}c) = 123^\circ 50'$ bis $125^\circ 20'$,

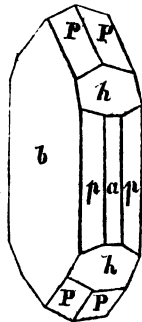
des Längsprismas $v(p) = (\infty a : \frac{1}{2}b : c) = 139^\circ 6'$.

Als wesentliche Bestandtheile des Polykrases hat Scheerer gefunden: Tantalsäure(?), Titansäure, Zirkonerde, Yttererde, Eisenoxydul, Uranoxydul und Ceroydul.

Polymignit.

Auch die Form des Polymignits stimmt wahrscheinlich mit der des Columbits überein, da nach den Messungen von G. Rose an diesem Minerale 3 Prismen vorkommen, von $70^\circ 50'$, $109^\circ 10'$ und $140^\circ 51'$, deren Winkel fast vollkommen mit den Quarzprismen des Columbits übereinstimmen. Diese betragen nämlich:

Figur 5.



$$m = (a : \infty b : 1\frac{1}{2} c) = 70^\circ 50'$$

$$n = (a : \infty b : \frac{2}{3} c) = 109^\circ 35'$$

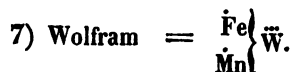
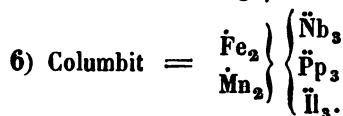
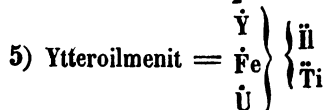
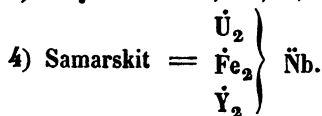
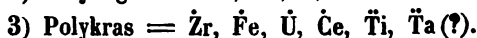
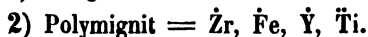
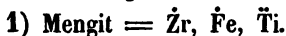
$$p = (a : \infty b : \frac{1}{3} c) = 141^\circ 8'.$$

Aber die Abmessungen des Oktaëders des Polymignits = $136^\circ 28'$, $116^\circ 22'$, $80^\circ 26'$, lassen sich nicht ungezwungen auf die Axen-Verhältnisse des Columbits übertragen. Dieses Oktaëder würde dann die Formel = $(a : 1\frac{1}{2} b : 1\frac{2}{3} c)$ erhalten, welche Verhältnisse wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben. Es muss daher weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, um zu entscheiden, wie es sich mit diesem Oktaëder verhält.

Auch die stöchiometrische Constitution des Polymignits lässt sich aus der Analyse dieses Minerals von Berzelius nicht erkennen, besonders wegen des nicht unbeträchtlichen Verlustes, der wahrscheinlich aus alkalischen Substanzen bestand.

Wir wissen daher nur, dass sich im Polymignit als Hauptbestandtheile vorfinden: Titansäure, Zirkonerde, Eisenoxydul und Yttererde, dass also die Zusammensetzung des Polymignits grosse Aehnlichkeit hat mit der des Mengits.

In der Form des Columbits krystallisiren also sehr verschiedene Verbindungen. Dieselben sind:



Auch die Winkel des Brookits stimmen sehr nahe mit de-

nen des Columbites überein. Die Unterschiede sind nicht grösser als sie häufig bei anerkannt isomorphen oder heteromeren Körpern gefunden werden.

Ehe wir die in der Form des Columbites krystallisirenden Mineralien verlassen, müssen wir noch einen Blick auf die so auffallende Erscheinung werfen, dass so verschiedenartig zusammengesetzte Verbindungen dieselbe Form haben. Wir haben dabei besonders die Frage zu beantworten: welchen Antheil hat an dieser Erscheinung die Isomorphie und welchen die Heteromerie?

Als eine Folge von Isomorphie betrachte ich die gegenseitige Vertretung von Niob- Pelop- Ilmen- und Titansäure.

Mengit ist ein Mineral, welches als elektronegativen Bestandtheil vorzugsweise Titansäure enthält und doch stimmt seine Form vollkommen mit der des Columbites überein, in welchem vorzugsweise Niob- Pelop- und Ilmensäure vorkommen. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim Perowskit und Pyrochlor.

Ausserdem geht aus der Zusammensetzung der Natronsalze der tantalähnlichen Säuren hervor, dass in diesen Säuren 2 Atome Sauerstoff enthalten sind, dass sie also dieselbe stöchiometrische Constitution wie die Titansäure haben.

Es kann daher gar keinem Zweifel unterliegen, dass die Titansäure und die tantalähnlichen Säuren isomorph seien. Als eine Folge von Isomorphie betrachte ich ferner das Auftreten von Zirkonerde in Mineralien von der Form des Columbites und Pyrochlors. Da in diesen Mineralien keine dreiatomigen Basen vorkommen, so muss die Zirkonerde in den erwähnten Fällen einatomige Basen ersetzen; sie kann daher nur ein Atom Sauerstoff enthalten. In der That lässt sich, seitdem man auch in der Beryllerde nur ein Atom Sauerstoff annimmt, die Zusammensetzung der Zirkonerde nach der Formel \bar{Zr} gar nicht mehr rechtfertigen. Denn welche Analogien existiren wohl zwischen Zirkonerde und Thonerde? Und in welchen Mineralien würden wohl Thonerde oder andere dreiatomige Basen durch Zirkonerde oder umgekehrt vertreten? Dagegen bildet Zirkonerde eine natürliche Reihe mit Beryllerde, Yttererde, Lanthanerde und Thorerde und

vertritt auch, wie wir eben sahen, die eine oder die andere dieser Basen in den Mineralien von der Form des Columbites, zuweilen auch, wie wir später sehen werden, im Pyrochlor.

In das Gebiet der Heteromerie gehört dagegen die Erscheinung, dass drei salzähnliche Verbindungen von verschiedener Sättigung wie Samarskit $= \dot{R}_2 \ddot{N}b$, Ytteroilmenit $= \dot{R} \ddot{U}$ und Columbit $= \dot{R}_2 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{N}b_3 \\ \ddot{P}p_3 \\ \ddot{U}_3 \end{array} \right.$, in derselben Form krystallisiren.

Ferner der Umstand, dass Wolfram $= \dot{R} \ddot{W}$ dieselbe Form hat wie Columbit.

Letztere Erscheinung hat bereits zu den verschiedensten Deutungen Veranlassung gegeben. Man glaubte darin den Beweis zu finden; entweder:

dass die tantalähnlichen Säuren wie die Wolframsäure zusammengesetzt wären, mithin 3 Atome Sauerstoff enthalten müssten, wodurch man aber in Widerspruch mit der Isomorphie dieser Säuren mit der Titansäure gerieth; oder dass der Wolfram keine Wolframsäure sondern Wolframoxyd $= \ddot{W}$ enthalte.

Letztere Ansicht ist aber bereits durch die neuesten sorgfältigsten Untersuchungen von Ebelmen, Rammelsberg etc. widerlegt.

Hierzu muss ich namentlich noch bemerken, dass sich auch die zweite Form der natürlichen neutralen Verbindungen der Wolframsäure, nämlich die Form des Scheelspaths und Scheelbleierz, bei den Tantalaten wiederfindet. Der Fergusonit hat nämlich, wie Breithaupt nachgewiesen hat, die Form des Scheelspaths. Der Vertheidiger der Ansicht, dass der Wolfram Wolframoxyd enthalte, müsste dann auch annehmen, dass der Scheelspath und das Scheelbleierz Wolframoxyd und das Gelbbleierz Molybdänoxyd enthalten; Ansichten die wohl keine Anhänger finden werden.

Die gleiche Form von Wolfram und Columbit und von Scheelspath und Fergusonit beruht demnach nicht auf Isomorphie sondern auf Heteromerie. Aehnliche Erscheinungen kommen auch bei der Verbindung anderer Säuren von ganz verschiedener stöchiometrischer Constitution vor. Ich erinnere nur an

die Gleichheit der Form von Kalisalpeter und Arragonit; von Natriumsalpeter und Kalkspath; von Vanadinbleierz, Grünbleierz und Apatit; von Chrysolith und Chrysoberyll. Wenn aber heteromere Moleküle Verwandtschaft zu einander haben, so können sie auch zusammen krystallisiren, ihre stöchiometrische Constitution mag sein, welche sie wolle. An Beispielen, welche diess beweisen, fehlt es nicht. Ich erwähne hier nur das Zusammenkrystallisiren von:

Rubellit und Schörl;
 Titaneisen und Eisenglanz;
 Monazit und Monazitoid;
 Aspasiolith und Cordierit;
 Vanadinbleierz und Grünbleierz;
 Bucklandit und Zoisit;
 Ytteroilmenit, Samarskit und Columbit;
 Magneteisen und Granat;
 Orthit und Epidot;
 Skolezit und Natrolith;
 die Feldspathe, Glimmer, Skapolithe u. s. w.

4. Ueber die Zusammensetzung der Pyrochlore.

Mit dem Namen Pyrochlor bezeichnet man Mineralien von verschiedener Mischung. Sie krystallisiren aber alle in regulären Oktaedern und enthalten alle tantalähnliche Substanzen als wesentliche Bestandtheile. Die Pyrochlore bilden also eine scharf charakterisirte Gruppe in der Familie der Tantalzerze.

Die wesentlichen Unterschiede der verschiedenen Arten von Pyrochlor bestehen aber darin, dass die einen weder Wasser noch Fluor, andere Wasser und kein Fluor und noch andere Fluor und kein Wasser enthalten.

Ich werde die ersteren Mikrolith, die zweiten Hydrochlor und die dritten Fluochlor nennen.

Mikrolith.

Der Mikrolith findet sich zu Chesterfield in Massachusetts in Nordamerika, auf einem Albit-Gänge zusammen mit Rubellit und grünem Turmalin.

Er bildet kleine Oktaëder von gelblicher Farbe. Spec. Gew. 4,75—5,56. Nach Shepard besteht dieses Mineral aus:

Tantalähnlicher Säure	75,40
Kalk	14,84
Yttererde	}
Uranoxydul	
Wolframsäure	Spur
Wasser	2,04
	<hr/> 99,70.

Zum Mikrolith gehört offenbar auch der von Hayes untersuchte Pyrochlor von Fredrikswärn. Derselbe bestand aus:

Tantalähnlicher Säure	59,00	
Titansäure	18,33	
Kalkerde	16,73	
Uranoxydul	}	
Eisenoxydul		0,70
Manganoxydul		
Natron	5,63	
Glühverlust	0,80	
	<hr/> 101,13.	

Zu dieser Analyse ist zu bemerken, dass der Gehalt an Titansäure offenbar zu hoch angegeben ist. In diesen 18,33 p. C. Titansäure mögen noch die 9,0 p. C. Yttererde und Ceroydul enthalten gewesen sein, die Wöhler im Pyrochlor von Fredrikswärn angegeben hat.

Die stöchiometrische Constitution des Mikroliths lässt sich aus diesen Analysen nicht berechnen, weil die Natur der in diesem Minerale vorkommenden tantalähnlichen Säure noch nicht ausgemittelt ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass der Mikrolith dieselbe stöchiometrische Constitution hat, wie der Perowskit, weil beide Mineralien gleiche Form haben, und ihre Bestandtheile isomorph sind. Hiernach würde der Mikrolith nach der Formel $\dot{R}\ddot{T}a(?)$ zusammengesetzt sein.

Hydrochlor.

Zum Hydrochlor gehören die von Wöhler untersuchten Pyrochlore von Brevig und Fredrikswärn in Norwegen.

Dieselben bestanden aus:

Brewig.
(Mit Thorit. Spec. Gew. 3,802.) Fredrikswärn.
(Spec. Gew. 4,20.)

Metallische Säuren	Ta(?) Ti }	67,021	62,75
Zinnoxid		—	0,61
Thorerde }			
Ceroxyd }		5,159	Ce 6,80
Uranoxydul		4,601	5,18
Eisenoxydul		1,329	2,16
Manganoxydul		1,688	2,70
Kalkerde		9,877	12,85
Alkalien		geringe Menge	geringe Menge
Wasser		7,059	4,20
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 96,734	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 97,25.

Ueber die stöchiometrische Constitution des Hydrochlor lässt sich ebenfalls bis jetzt nichts Sicheres sagen, da weder die Natur der in diesem Minerale vorkommenden tantalähnlichen Säuren, noch die Quantität der Titansäure und der Alkalien bestimmt wurde. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass der Hydrochlor Mikrolith mit 1 Atom Wasser sei. Hier hätten wir dann wieder dieselbe Erscheinung, auf die ich schon bei verschiedenen Gelegenheiten aufmerksam gemacht habe, nämlich, dass Hydrate häufig dieselbe Form haben wie wasserfreie Verbindungen. Ich erinnere an: Lepolith und Lindsayit; Allanit und Orthit; Chrysolith, Villarsit und Serpentin; Oerstedtit, Malakon und Zirkon; u. s. w.

Fluochlor.

Dieses Mineral findet sich an mehreren Stellen des Ilmen-Gebirges bei Miask. Es wurde zuerst von Wöhler und später von mir untersucht.

Nach Wöhler bestand ein Pyrochlor von Miask, mit einem spec. Gewicht = 4,32 aus:

Tantalähnliche Säure }		67,376
Titansäure		
Thorerde }		
Ceroxyd }		13,152
Kalkerde		10,984
Yttererde		0,808
Eisenoxydul		1,285
Manganoxydul		0,146
Natrium		3,930
Fluor		3,233
Wasser		1,160
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 102,074.

Nach meinen Versuchen dagegen bestand ein Pyrochlor von Miask mit einem spec. Gew. = 4,203 aus:

		Sauerstoff.	
Niobsäure	}	62,25	11,43
Ilmensäure			
Titansäure	}	2,23	0,87
Zirkonerde			
Ceroxydul	}	3,09	0,46
Lanthanerde			
Yttererde	}	2,00	0,28
Eisenoxydul			
Manganoxydul	}	5,11	1,13
Kalkerde			
Kalium	}	13,54	3,87
Natrium			
Lithium			
Fluor		3,00	
Wasser		0,50	
		<u>101,71.</u>	

Dass die in diesem Pyrochlore enthaltenen tantalähnlichen Säuren aus einem Gemenge von Niobsäure und Ilmensäure bestanden, schliesse ich aus dem Umstande, dass die Verbindung dieser Säure mit Schwefelsäure sich nur wenig in concentrirter Salzsäure löste; aus ihrem niedrigen spec. Gew. von 4,0; und aus ihrem geringen Atomgewicht von 1089,3. Ihr Chlorid enthielt nämlich 50,3 p. C. Chlor.

Der Unterschied dieser Analysen von Wöhler und mir besteht besonders darin, dass Wöhler im Fluochlore von Miask Thorerde fand, ich dagegen nicht. Dagegen war in der von mir untersuchten Probe Zirkonerde enthalten, die in dem von Wöhler untersuchten Pyrochloren fehlte. Dieser letztere Umstand kann übrigens weiter nicht auffallen, da wir bei den Mineralien von der Form des Columbits sahen, dass Zirkonerde einatomige Basen vertreten könne. Uebrigens habe ich in einer anderen Probe von Fluochlor keine Zirkonerde wiederfinden können; dieser Bestandtheil ist daher nicht constant.

Was die Thorerde anbelangt, so hat auf Wöhler's Veranlassung auch Herr Dr. Städler aus dem Pyrochlore eine Substanz abgeschieden, die auch Berzelius als Thorerde erkannt hat. War aber dieser Pyrochlor wirklich der Fluochlor aus der Gegend von Miask? War ihm nicht vielleicht zufällig Hydrochlor von Brevig, nämlich die Art von Pyrochlor, die mit Thorit zusammen vorkommt und deren Gehalt an Thorerde ich gar nicht bezweifelt habe, indem er mir sogar sehr wahrschein-

lich ist, beigemischt? Dem mag übrigens sein wie ihm wolle, soviel geht aus Wöhler's eigenen Versuchen und aus den Analysen von Shepard, Hayes und mir hervor, dass die Thorerde keinen constanten Bestandtheil der Pyrochlore bilde.

Uebrigens habe ich den Fluochlor von Miask einer neuen Untersuchung unterworfen und werde auch den Gang der Analyse näher beschreiben. Die äussere Beschaffenheit der untersuchten Probe war die bekannte. Spec. Gew. 4,28.

a. *Bestimmung des Fluors.*

Zum feinsten Pulver zerriebener Fluochlor wurde in einer kleinen Retorte mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft und der Hals der Retorte während dieser Operation mit Ammoniak gesperrt. Es entwickelte sich dabei eine nicht unbeträchtliche Menge Kieselflussssäure, die von dem Ammoniak unter Abscheidung von Kieselerde absorbiert wurde. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit gab mit salzsaurem Kali einen Niederschlag von Fluorcalcium der 2,21% vom Gewichte des angewandten Minerals Fluor enthielt.

b. *Bestimmung der Alkalien und der Magnesia.*

Eine andere Portion Mineral wurde durch Schwefelsäure zerlegt. Die saure Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem Ammoniak und kleeurem Ammoniak versetzt, filtrirt, die Lösung verdunstet und die Salze ausgeglüht. Es blieben hierbei schwefelsaure Salze von Kali, Natron und Magnesia zurück. Aus diesen Salzen erhielt man auf bekannte Weise 1,46% Magnesia, 0,64% Kali und 3,61% Natron. Lithion war in diesen Salzen nicht enthalten.

c. *Bestimmung der anderen Bestandtheile des Fluochlors.*

Eine dritte Portion Mineral wurde mit ihrer sechsfachen Menge sauren schwefelsauren Kalis in glühenden Fluss gebracht und so lange darin erhalten, bis alles Mineral gelöst war. Die erkaltete Salzmasse wurde fein zerrieben, und mit warmen Wasser behandelt und gut ausgewaschen.

Es blieb hier eine tantalähnliche Säure in Verbindung mit Schwefelsäure ungelöst, die nach starkem Glühen 60,83% reiner Säure zurückliess.

Das Hydrat und die Verbindung dieser Säure mit Schwefelsäure lösten sich in concentrirter Salzsäure fast vollständig auf. Das Natronsalz hatte die äussere Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Salzes der Niobsäure aus Aeschyinit.

Auch die anderen Reaktionen stimmten mit denen der Niobsäure überein. Die tantalähnliche Säure dieser Probe kann also als fast reine Niobsäure betrachtet werden.

Die von der schwefelsauren Niobsäure abgelaufene Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen reichlichen Niederschlag.

Die von dem Ammoniakniederschlag abgelaufene Flüssigkeit gab mit kleeausem Ammoniak einen Niederschlag von kleeausem Kalk, der 9,80% Kalk enthielt.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde mit saurem schwefelsaurem Natron geschmolzen, die Salzmasse in warmem Wasser gelöst, die klare Lösung mit kohlenausem Ammoniak möglichst neutralisirt und hierauf mit kleeausem Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein reichlicher Niederschlag. Derselbe enthielt Ceroydul, Lanthanerde und Yttererde in Verbindung mit Kleesäure. In diesem Niederschlag hätte auch die Thorerde enthalten sein müssen, wenn sich solche im Fluochlore vorfände.

Dieser Niederschlag wurde ausgeglüht und hierauf mit Schwefelsäure eingedampft. Das Salz wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt. Dadurch fiel das bekannte weisse Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroydul, Lanthanerde und schwefelsaurem Kali nieder; dieses Doppelsalz hätte auch die Thorerde enthalten müssen. Man wusch es mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali aus. In der von diesem Doppelsalz abgelaufenen Flüssigkeit gab Ammoniak nur einen sehr geringen Niederschlag von 0,94% Yttererde.

Das Doppelsalz wurde in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt. Es entstand dadurch ein reichlicher Niederschlag, der nach dem Glühen 15,23% eines braunen Oxydes zurückliess. Dieses Oxyd wurde von Salzsäure und Salpetersäure nur wenig angegriffen. In Schwefelsäure löste es sich vollständig mit gelber Farbe auf. Wenn man das schwefelsaure Salz in 10 Theilen kaltem Wasser löste und die Lösung erwärmte, so schied sich so viel eines dicken Niederschlags ab, dass die Flüssigkeit breiartig wurde. Sollte diese Erscheinung nicht zu den verschiedenen Gerüchten eines Thorerde-Gehaltes cerhalti-

ger Mineralien Veranlassung gegeben haben? Dieser Niederschlag ist aber nichts anderes, als das schon früher von mir beschriebene basische schwefelsaure Ceroxyd. Denn, wenn man jenes schwefelsaure Salz zur Trockne verdampft und den Rückstand gelind glüht, so verliert er seine gelbe Farbe und wird weiss. Das schwefelsaure Ceroxyd wird dabei zu schwefelsaurem Ceroxydul. Wenn man jetzt das Salz in 10 Theilen kalten Wasser löst und die Lösung erwärmt, so bleibt sie ganz klar und es setzt sich keine Spur von schwefelsaurer Thorerde ab. Wenn man aber die schwefelsaure Lösung lange kochte, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so bilden sich weisse Krusten von basisch schwefelsaurem Ceroxydul.

Das reducirte weisse schwefelsaure Salz, welches aus jenem 15,23g braunen Oxyd dargestellt wurde, enthielt auf 500 Theile Schwefelsäure 661 Basis.

Es liess sich also weder durch Erhitzen einer concentrirten Lösung des reducirten schwefelsauren Salzes der Masse des Fluochlors, in der die Thorerde enthalten sein musste, diese Erde abscheiden; noch war die quantitative Zusammensetzung dieses schwefelsauren Salzes der Art, dass sie einen Gehalt an Thorerde andeutete.

Die von dem Niederschlage, den kleesaures Ammoniak bewirkt hatte, und der das Ceroxydul und die Yttererde enthielt, abgelaufene Flüssigkeit wurde mit Weinsteinssäure versetzt, hierauf mit Ammoniak übersättigt und mit hydrothionsaurem Ammoniak versetzt. Hierbei fiel Schwefeleisen, welches ein Aequivalent von 2,23g Eisenoxydul enthielt.

Die von dem Schwefeleisen befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet, das Salz geglüht und nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure geschmolzen. Die saure Salzmasse wurde in Wasser gelöst und durch Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag löste sich im feuchten Zustande leicht in Salzsäure. Die salzsaure Lösung hinterliess nach dem Verdunsten in der Wärme einen braunen Firniss, der keine Spur von Kristallen zeigte. Dieser Niederschlag enthielt also keine Zirkonerde. Er bestand aus Titansäure.

Als Resultat dieser Analyse des Fluochlors von Miask erhielt man also:

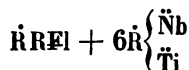
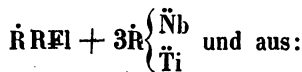
		Sauerstoff.	
Niobsäure	60,83	8,37	10,31
Titansäure	4,90	1,94	
Ceroxydul	15,23	2,03	6,05
Lanthanerde			
Yttererde	0,94	0,18	
Eisenoxydul	2,23	0,49	
Kalkerde	9,80	2,80	
Magnesia	1,46	0,55	
Kalium	0,54		
Natrium	2,69		
Fluor	2,21		
	<u>100,83.</u>		

Bei der Berechnung der Formel des Fluochlors bin ich von folgenden Ansichten ausgegangen.

Der Fluochlor wurde betrachtet als eine Verbindung der Grundmischung der Pyrochlore $R\ddot{T}a(?)$ mit einer Fluor-Verbindung. Aus den gefundenen Proportionen ergab sich aber, dass diese Fluor-Verbindung kein einfaches Fluorid, sondern ein Oxyfluorid sein müsse.

Denn zieht man das einfache Aequivalent des Fluors an Sauerstoff von dem Sauerstoffgehalte der gefundenen Basen ab, so bleibt in meiner früheren Analyse das Sauerstoff-Verhältniss von 7,35 : 12,30; in meiner späteren Analyse aber das Verhältniss von 5,90 : 10,31; Verhältnisse welche nicht mit dem von 1 : 2 übereinstimmen. Zieht man aber das doppelte Aequivalent des Fluors an Sauerstoff ab, so erhält man die Proportionen von 6,07 : 12,30 und von 4,96 : 10,31; Verhältnisse die dem von 1 : 2 sehr nahe kommen.

Die Verhältnisse der Aequivalente des Fluors zu denen der Basen sind aber 1 : 4,66 und 1 : 5,27. Hieraus ergibt sich, dass die Fluor-Verbindung zu der Verbindung der tantalähnlichen Säuren in wechselnden Verhältnissen stehe. Die Fluochlore werden daher offenbar aus zwei verschiedenen Verbindungen gebildet, die zusammen krystallisiren können; nämlich aus:



5. Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Aeschynits.

Ich habe bereits folgende Zusammensetzung des Aeschynits angegeben:

Niobsäure	35,05
Titansäure	10,56
Zirkonerde (?)	17,58
Ceroxydul	15,59
Lanthanerde	11,13
Yttererde	4,62
Eisenoxydul	4,32
Wasser	1,66
Fluor	Spur
	<hr/> 100,51.

Von der mit Zirkonerde (?) bezeichneten Substanz habe ich bereits bemerkt, dass ich daran zweifeln müsse, dass sie ächte Zirkonerde enthalte; indem sie zwar die allgemeinen Eigenschaften der Zirkonerde besitze, sich aber von der ächten Zirkonerde doch wesentlich durch den Umstand unterscheide, dass ihre Verbindung mit Salzsäure nicht zum Krystallisiren gebracht werden könne, sondern zu einem gelben Firniss eintrockne, während die salzsaure Zirkonerde doch so leicht krystallisire, dass sie darin nicht einmal durch einen Gehalt von 50% Titansäure gehindert werde. Auch hatte ich mich bereits davon überzeugt, dass diese Substanz noch viel Titansäure enthielt; doch war mir damals kein Mittel bekannt, sie davon zu befreien.

Dieses Mittel habe ich gegenwärtig in der Destillation ihres Chlorids gefunden. Dabei ergab es sich, dass diese Substanz in der That gar keine Zirkonerde enthielt, sondern aus einem Gemenge von Titansäure und Ceroxyd bestand. Der Aeschynit enthält also, als wesentlichen Bestandtheil, gar keine Zirkonerde; doch mögen Fälle vorkommen, wo auch im Aeschynite andere Basen durch Zirkonerde vertreten werden, wie wir diess beim Pyrochlor gesehen haben.

Der Gang der Analyse, den ich bei dieser neuen Untersuchung befolgte, war folgender.

Das feine Pulver des Aeschynits wurde geglüht und dadurch sein Wassergehalt bestimmt. Der Gewichts-Verlust betrug 1,20%.

Das geglühte Mineral-Pulver wurde mit seiner sechsfachen Menge sauren schwefelsauren Kalis zum glühenden klaren Fluss gebracht. Die erkaltete Salzmasse wurde fein zerrieben und

mit warmem, aber nicht kochendem Wasser behandelt. Hierbei blieb schwefelsaure Niobsäure ungelöst, die aber noch nicht rein war. Sie wurde abermals mit saurem schwefelsaurem Kali umgeschmolzen und mit warmem Wasser ausgewaschen. Die schwefelsaure Niobsäure wurde ausgeglüht, wobei 33,20% reine Säure zurückblieben. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein dicker Niederschlag, der alle anderen Bestandtheile des Aeschynits enthielt; denn weder hydrothionsaures Ammoniak, noch kleesaures noch phosphorsaures Ammoniak brachten in der von diesem Niederschlage abgelaufenen Flüssigkeit die geringsten Trübungen hervor.

Der Ammoniak-Niederschlag wurde mit saurem schwefelsaurem Natron geschmolzen und das saure Salz in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wurde so viel wie möglich mit kohlen-saurem Ammoniak neutralisirt und hierauf mit einer reichlichen und überschüssigen Menge von kleesaurem Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein Niederschlag, der die grösste Menge des Cers, alles Lanthan und alle Yttererde enthielt, dem aber auch eine nicht unbeträchtliche Menge Titansäure beigemischt war.

Man glühte diesen Niederschlag aus, behandelte die dadurch entstandenen Oxyde mit Schwefelsäure, verjagte die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen und löste das Salz in kaltem Wasser. Dabei blieb viel schwefelsaure Titansäure ungelöst. Man schied sie nicht erst ab, da auch die Lösung noch etwas Titansäure enthielt, sondern sättigte die Flüssigkeit kochend mit schwefelsaurem Kali. Dadurch wurde der Rest der Titansäure und alles Cer und Lanthan als Doppelsalz niedergeschlagen. Aus der, von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, wurden 1,28% Yttererde gefällt.

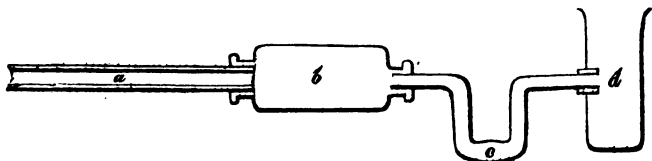
Das Doppelsalz mit der ihm beigemischten schwefelsauren Titansäure wurde mit kochendem Wasser behandelt. Dadurch lösten sich die Doppelsalze von Cer und Lanthan auf; die schwefelsaure Titansäure blieb ungelöst. Letztere wurde mit der später erhaltenen Titansäure vereinigt und in Chlorid verwandelt. das Ceroyd und die Lanthanerde aber durch verdünnte Salpetersäure getrennt. Die von dem Niederschlage durch kleesaures Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit musste jetzt noch den Rest der

Titansäure, alles Eisenoxyd, etwas Ceroxyd und im Fall der Aeschynit Zirkonerde enthielt, auch die ganze Menge dieser Erde enthalten, da schwefelsaure Zirkonerde durch klee-saures Ammoniak nicht gefällt wird.

Man versetzte diese Flüssigkeit mit Weinstein-säure und überschüssigem Ammoniak. Hierauf wurde durch hydrothionsaures Ammoniak, das Eisen als Schwefeleisen niedergeschlagen. Dieses gab nach der Umwandlung in Eisenoxyd ein Aequivalent von 5,45% Eisenoxydul. Die vom Schwefeleisen befreite Flüssigkeit wurde eingedampft, die Salzmasse in glühenden Fluss gebracht und nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure abermals geschmolzen. Das saure Salz wurde in Wasser gelöst und die Lösung durch Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag wurde mit der früher erhaltenen schwefelsauren Titansäure vereinigt und stark geglüht. Das hierbei entstandene Oxyd wurde gewogen.

Das abgewogene Oxyd wurde mit der Hälfte seines Gewichts Kohlenpulver und mit einer doppelten Menge Zucker innig gemengt und dieses Gemenge in einem bedeckten Platintiegel ausgeglüht. Man erhielt dadurch eine poröse kohlige Masse, die in Stücke von der Grösse der Erbsen geschnitten wurde. Diese brachte man in einem Porcellanrohre zum Glühen und leitete trocknes Chlorgas darüber. Hierbei entstanden Chloride von sehr verschiedener Flüchtigkeit. Cerchlorür ist nicht flüchtig und bleibt in der Kohle. Zirkonchlorid ist nur wenig flüchtig und setzt sich gleich hinter der Kohle im Porcellanrohr ab. Titanchlorid ist sehr flüchtig und kann nur durch Abkühlung der Vorlagen, die mit dem Porcellanrohre verbunden werden müssen, als eine klare Flüssigkeit dargestellt werden.

Der Apparat, den ich zu diesen Versuchen anwandte, hatte folgende Einrichtung.



a Porcellanrohr;
b erster Vorstoss aus Glas;

c zweiter Vorstoss aus Glas;

d Gefäss mit Kalkhydrat.

Zu Anfang der Operation verdichtete sich etwas Titanchlorid in *b*. Da aber dieser erste Vorstoss nicht abgekühlt wurde, so ging es bald, ausgetrieben durch die heissen Chlordämpfe in den kalt gehaltenen zweiten Vorstoss *c* über und verdichtete sich daselbst als eine klare Flüssigkeit.

Das überschüssige Chlor wurde von dem Kalkhydrate des Gefässes *d* verschluckt.

Man leitete so lange Chlorgas durch den Apparat, als sich weisse Nebel bildeten, dann liess man ihn erkalten und nahm ihn auseinander.

Der Inhalt des Porcellanrohres wurde jetzt näher untersucht. Von einem Sublimate von Zirkonchlorid war in diesem Rohre nichts zu bemerken. Dagegen waren die Wände des Porcellanrohres sowohl, als auch die Wände des Vorstosses *b* mit einer dünnen Schicht eines weissen in Wasser unlöslichen Sublimats überzogen, welches sich bei näherer Untersuchung als Titanchlorid erwies.

Das Porcellanrohr wurde nun mit seinem kohligem Inhalte mit Wasser ausgespült; ebenso der Vorstoss *b*. Die Lösung wurde von der Kohle abfiltrirt und letztere ausgewaschen. Man verbrannte nun die Kohle und untersuchte, ob sich nicht in der Asche etwas der ursprünglich mit Kohle gemengten Oxyde, die sich vielleicht der Einwirkung des Chlors entzogen haben konnten, vorfände, was aber nicht der Fall war.

Die wässrige Lösung wurde mit Ammoniak versetzt. Es entstand dadurch ein Niederschlag, der in Schwefelsäure gelöst wurde. Die neutralisirte Lösung gab mit kleeausem Ammoniak einen Niederschlag von kleeausem Ceroydul. In der von diesem Niederschlag abgelaufenen Flüssigkeit brachte Ammoniak keine Spur eines Niederschlags hervor. Der untersuchte Aeschnit enthielt also keine Spur Zirkonerde.

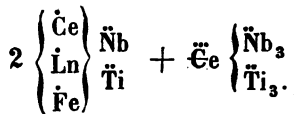
Das kleeause Ceroydul wurde durch Glühen an der Luft in Ceroyd verwandelt und gewogen. Sein Gewicht, abgezogen von dem Gewichte der Oxyde, die ursprünglich der Behandlung mit Chlor unterworfen worden waren, gab das Gewicht der im Aeschnit enthaltenen Titansäure, nämlich 25,90g. Es bliebe jetzt noch übrig zu untersuchen: in welchem Oxydations-

zustande befinden sich die im Aeschynit enthaltenen Basen? Ich habe aber diese Frage schon oben, beim Tantalit beantwortet. Danach war im Aeschynit ein Aequivalent von 22,20 $\frac{0}{0}$ Ceroxyd enthalten.

Als Resultat dieser Analyse des Aeschynits erhielt man:

		Sauerstoff.		Gefundene Proportion.	Angenommene Proportion.
Niobsäure	33,20	4,57	14,85	9,70	10
Titansäure	25,90	10,28			
Ceroxyd	22,20	4,59	3,10	2,02	2
Ceroxydul	5,12	0,75			
Lanthanerde	6,22	0,89			
Yttererde	1,28	0,25			
Eisenoxydul	5,45	1,21			
Wasser	1,20				
	100,57.				

Hiernach entspricht die Zusammensetzung des Aeschynits der Formel:



6) Systematische Eintheilung der Tantalzerze.

Geht man bei der systematischen Eintheilung der Mineralien von dem chemischen Standpunkte aus und legt man dabei die Eintheilung nach den elektro-negativen Bestandtheilen zu Grunde; so dürften streng genommen in die Familie der Tantalzerze nur die eigentlichen Tantalate, also nur Tantalit und Ytterotantalit aufgenommen werden. Da wir aber die wahre Natur der tantalähnlichen Substanzen vieler Mineralien, namentlich des Mikroliths, Fergusonits, Polykrases, Euxenits und Wöhlerits noch nicht kennen; da es ferner die grosse Schwere der tantalähnlichen Substanzen des bayrischen Columbits wahrscheinlich macht, dass denselben Tantalsäure beigemengt sei, so lässt sich bis jetzt noch keine strenge Grenzlinie zwischen den Tantalaten, Niobiaten und Ilmeniaten ziehen. Es bleibt daher nichts übrig, als alle diese Körper zu einer Familie der Tantalzerze zu vereinigen. Dagegen müssen Mengit und Polymignit, obgleich sie dieselbe Form wie Columbit haben, aus dieser Familie ausgeschlossen bleiben, weil in diesen Mineralien ein Gehalt von tantalähnlichen

Säuren noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen worden ist. Bis jetzt gehören diese Mineralien in die Familie der Titanerze. Desgleichen bilden die in der Form des Columbites und Fergusonits krystallisirenden Wolframate und Molybdänate besondere Familien.

Die Tantalzerze zerfallen in drei Unterabtheilungen; nämlich:

- a) in Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit \dot{R} ;
- b) in Verbindungen derselben mit \dot{R} und \ddot{R} ;
- c) in Verbindungen von Tantalaten mit Silicaten.

Jede dieser Unterabtheilungen enthält Gruppen von Mineralien, die durch gleiche Form charakterisirt werden.

Jede Species besitzt eine besondere stöchiometrische Constitution.

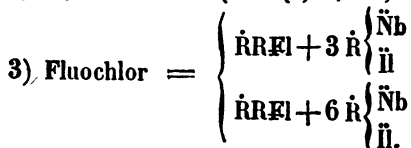
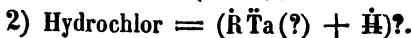
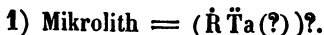
Varietäten werden besonders durch isomorphen Austausch und durch heteromeres Zusammenkrystallisiren, also besonders durch hierdurch bewirkte Abweichungen in den physischen Eigenschaften bedingt. Sie entstehen auch durch Beimengung fremdartiger Körper und durch Pseudomorphose.

Auf diese Principien gründet sich folgende Eintheilung der Tantalzerze.

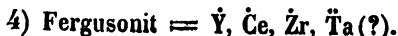
Familie: Tantalzerze.

A. Verbindungen tantalähnlicher Säuren mit \dot{R} .

a) *Pyrochlor-Gruppe.*



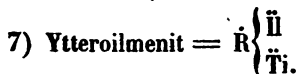
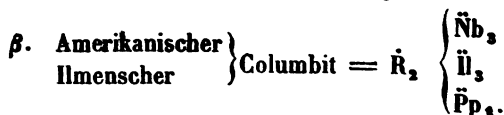
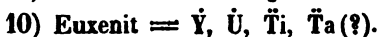
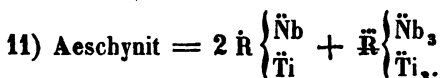
b) *Fergusonit-Gruppe.*



c) *Columbit-Gruppe.*

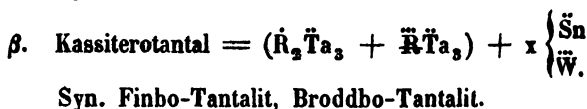
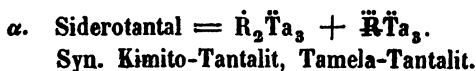
5) Columbit.

Varietäten:

d) *Ytterotantalit-Gruppe.*B. Verbindungen tantalähnlicher Säuren mit \dot{R} und \ddot{R} .e) *Aeschynit-Gruppe.*f) *Tantalit-Gruppe.*

12) Tantalit.

Varietäten:



C. Verbindungen von Tantalaten mit Silicaten.

13) Wöhlerit = Zr, Ca, Na, Si, Ta(?).

XXVIII.

Ueber die Identität von Arkansit und Brookit.

Von

B. Hermann *).

Kürzlich erhielt ich einige neue Mineralien von Hot-Spring-County in Arkansas in Nordamerika, die von Shepard: Arkansit, Ozarkit und Shorlamit benannt worden sind. — Was den Arkansit anbelangt, so muss ich bemerken, dass er identisch ist mit Brookit, obgleich die Form beider Mineralien auf den ersten Blick ganz verschieden zu sein scheint.

Das Exemplar von Arkansit, welches ich besitze, besteht aus einer Druse von Krystallen lichtgrauen Quarzes, die übersät ist mit erbsengrossen Krystallen eines schwarzen Minerals. Dieses ist der Arkansit.

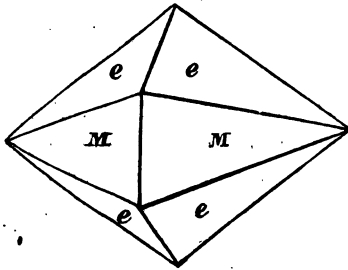
Die Krystalle finden sich meist einzeln, mitunter auch verwachsen. Ihre Farbe ist schwarz; undurchsichtig, Metallglanz, Härte des Feldspaths, Spec. Gew. 3,79.

Die Krystalle scheinen auf den ersten Blick aus Hexagonal-Dodecaëdern zu bestehen. In der That schwanken die Winkel der Seitenkanten dieses scheinbaren Dodecaëders nur um $\frac{1}{2}$ Grad. Sie betragen nämlich $100^{\circ} 30' - 101^{\circ}$. Bei genauerer Untersuchung zeigen aber zwei gegenüberliegende Flächen-Paare Spuren von Spaltbarkeit, die an den Andern nicht zu bemerken ist; auch sind diese der Spaltungs-Richtung parallelen Flächen stets glänzender als die andern. Ferner zeigen mehrere Krystalle Spuren von Zuschärfung der Endecken durch zwei auf gegenüberliegende Endkanten aufgesetzte Flächen. Diese Krystalle können daher nicht in das 3- und 1axige System ge-

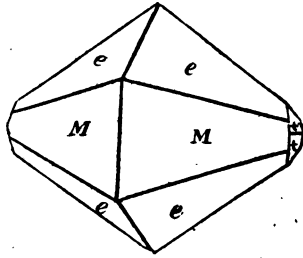
*) Vergl. Rammelsberg in Pogg. Annal. LXXVII, 586, im Auszuge dessen 4. Supplement zum Handwörterbuche S. 271. D. Red.

hören, sondern müssen dem 1- und 1axigen zugezählt werden. Sie bestehen aus Kombinationen eines Rhomben-Oktaëders e mit einem vertikalen Prisma M und dem sehr untergeordnet auftretenden Längsprisma t .

Figur 6.



Figur 7.



Die Abmessungen ergaben:

Oktaëder $e = (2a : b : c) = 101^\circ, 135^\circ 30', 94^\circ$.

$M = (a : b : \infty c) = 100^\circ 30'$.

Diese Winkel stimmen sehr genau mit denen des Brookits überein.

Als Resultat der Analyse des Arkansits erhielt ich:

Titansäure	96,50
Eisenoxyd	1,00
Uranoxydul	Spuren
Kieselsäure	} 2,50
Gangart	
	<hr/> 100,00.

XXIX.

Ueber den Nilschlamm.

Von

Lajonchère, Payen und **Poinso**.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* XVII, 46.)

Erste Analyse ausgeführt von Lajonchère. Die überschickte Probe bestand aus unregelmässigen Stücken, die sich leicht in Pulver verwandeln lassen, sich seifenartig anfühlen und

in ihrer Masse glänzende Pünktchen enthalten. Sie klebt ein wenig an der Zunge und besitzt einen scharfen, salzigen Geschmack. Ihr spezifisches Gewicht = 2,5, mithin den verschiedenen Ackerbodensorten ähnlich.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, nimmt sie eine rothe Farbe an und verliert Wasser und organische Substanz.

In einem verschlossenen Gefäße erhitzt, entwickelt sie deutlich alkalisch reagirende Dämpfe.

1,638 Grm. Nilschlamm, 1,541 Grm. getrockneter Substanz entsprechend, gaben 3 Kubikcentimeter Gas bei 19° Temperatur und 756,5 Millimeter Barometerstand, was 3,43 Milligramm auf 1,638 Grm. Normalsubstanz oder 2,22 Th. auf 1000 Th. getrockneter Substanz entspricht. Der ursprüngliche Nilschlamm enthält demnach in 1000 Theilen 2,10 Th. Stickstoff.

Diese Zahlen zeigen, dass der Nilschlamm der Ackererde ziemlich gleichkommt.

Durch vorsichtiges Einäschern der bei 105° getrockneten Substanz verlor dieselbe 4,75 p. C. organische Substanz. Die stickstoffhaltige organische Substanz enthält demnach 4,67 p. C. Stickstoff.

Die in Wasser lösliche Substanz wurde ausgezogen, um die Menge des darin enthaltenen Stickstoffs bestimmen zu können.

100 Grm. Nilschlamm gaben beim Behandeln mit einem Liter Wasser bei 100° eine Lösung, die beim Abdampfen im Wasserbade 0,866 Grm. Rückstand hinterliess, der 23 p. C. organische Substanz enthielt.

0,237 Grm. trockne Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 5 Kubikcentimeter Gas bei 19° Temperatur und 760,8 Millimeter Barometerstand, was 0,00573 Grm. Stickstoff, oder 0,019 Grm. auf 0,866 Grm. lösliche Substanz, die in 100 Th. des getrockneten Schlammes enthalten ist, entspricht.

Die Substanz dieser zweiten Analyse enthält 2,19 p. C. Stickstoff.

Daraus folgt, dass in der organischen Substanz des Nilschlammes die Gesamtmenge des in dem Schlamm enthaltenen Stickstoffes befindlich ist.

Die Analyse der mineralischen Bestandtheile gab folgende Resultate:

In Wasser löslicher Theil	{	Kieselerde	0,05
		Wasser	4,75
		Organ. Substanz	4,85
		Chloralkalien	0,65
In Salzsäure löslicher Theil	{	Eisenoxyd	11,90
		Thonerde	21,65
		Kohlens. Kalk	3,85
		Kohlens. Talkerde	2,05
In Wasser und in Säure unlöslicher Theil	{	Kieselerde	46,55
		Thonerde	3,70

Zweite Analyse, ausgeführt von Payen und Poinso.

Die zur Analyse verwendete Probe war von Brongniart und Decaisne übergeben worden.

Sie erschien als feines Pulver, in welchem gelbe Blättchen von Glimmer zu bemerken waren. Mit Wasser gemischt, wurde viel davon aufgenommen und eine etwas plastische Masse gebildet.

Beim Glühen in einem verschlossenen Gefässe bildeten sich alkalisch reagirende Dämpfe; an der Luft geglüht, blieb ein röthlicher Rückstand.

100 Th. dieser Substanz enthielten:

Wasser	3,25
In Wasser lösliche organ. Substanzen	0,35
In Wasser unlösliche organ. Substanzen	4,46
Chlormetalle der Alkalien	0,07
Schwefelsaurer Kalk	0,37
Kohlensaurer Kalk	16,33
Talkerde und kohlensaure Talkerde	4,09
Kieselerde	54,27
Thonerde	10,77
Eisenoxyd	13,18
Kalk	2,86
	<u>100,00.</u>

Es ist bemerkenswerth, dass der Nilschlamm keine Spur eines phosphorsauren Salzes enthält.

XXX.

Analyse des als Viehfutter angewendeten
Runkelrübenzuckersyrups.

Von

Payen, Poinsoot und Brunet.*(Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 48.)*

100 Th. des gewöhnlichen Runkelrübenzuckersyrups enthalten:

Wasser	21,74
Asche	12,58
Stickstoff	1,47

100 Th. trocknen Syrups enthalten demnach:

Asche	16,07
Stickstoff	1,89

Zusammensetzung der Asche.

Kohlensaures Kali	}	77,10
Kohlensaures Natron		
Chlorkalium und Chlornatrium		12,54
Schwefelsaures Kali		2,23
Kohlensaurer Kalk		6,95
Kohlensaure Talkerde		0,94
Thonerde und Spuren von Eisenoxyd		0,17
Kieselerde		0,07
		<u>100,00.</u>

Die getrocknete organische Substanz enthält folglich nach
Abzug der Asche 2,25 p. C. Stickstoff.

XXXI.

Ueber die Zusammensetzung und die Anwendung der Erdäpfel (*Helianthus tuberosus*).

Von

Payen, Poinsof und Fery,

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* XVI, 434.)

Da die älteren Analysen der Erdäpfel (*Topinambour*) einigen Zweifel in uns rege machten, so glaubten wir, dieselben von Neuem vornehmen zu müssen, um besonders ihren Werth als Nahrungsmittel für den Menschen und für das Vieh festzustellen.

Ausserdem wollten wir den Einfluss prüfen, den ein gewisser Dünger — die phosphorsaure Talkerde — auf ihre Zusammensetzung ausüben könnte, da derselbe auf ihre Entwicklung ausserordentlich günstig eingewirkt hatte.

Die Erdäpfel, die wir zu unseren Versuchen anwendeten, waren aus der Gegend von Grenelle, aus einem sandigen und mittelmässigen Boden.

Bei der Bestimmung des Wassers und der trocknen Substanz erhielten wir folgende Resultate:

Fixe, organische und minera-	26,96
lische Bestandtheile	76,04
Wasser	103,00.

Die getrocknete Substanz hinterliess nach vorsichtigem Verbrennen 4,24 p. C. Asche. 100 Th. dieser Substanz gaben bei der Verbrennung 2,16 Th. Stickstoff. Die Details der Analyse sind folgende:

1,88 Grn. Substanz gaben 35 Kubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 75,47 Millimeter Barometerstand.

Diese Menge ist mehr als das Doppelte von der, die man von getrockneten Kartoffeln, und etwas mehr als diejenigen, welche man von den Cerealien, den Waizen nicht ausgeschlossen, erhält.

Aus 100 Th. getrockneter Erdäpfel wurden 0,87 Gr. fette Substanzen ausgezogen; die eine derselben war flüssig, die andere bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest. Dieses Ver-

hältniss ist das doppelte von dem, das man in den getrockneten Kartoffeln antrifft.

Als wir vorher geschnittene und gewaschene Erdäpfel acht Tage lang mit Salzsäure digerirten, die mit der zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt worden war, und die Masse unter Zusatz von Wasser fünfmal auspressten, so erhielten wir eine Flüssigkeit, aus welcher Alkohol 1,56 p. C. getrocknetes Pektin fällte.

Der unlösliche Rückstand wurde acht Tage lang mit einer verdünnten Ammoniaklösung in Berührung gelassen, dann ausgepresst, mit Wasser ausgewaschen, das Ablaufende mit der ersten Flüssigkeit vereinigt, das Liquidum nach dem Abdampfen mit Essigsäure ein wenig übersättigt und darauf abfiltrirt. Auf dem Filter blieb gallertartige Pektinsäure, deren Quantität nach dem Waschen und Austrocknen 3,76 p. C. betrug.

Trockne, mit Aether vollständig erschöpfte Substanz wurde mit Alkohol von 85 und von 60 p. C. gewaschen. Wir erhielten auf diese Weise die rohe zuckerhaltige Substanz, gemengt mit Chlorkalium und einer kleinen Menge eines stickstoffhaltigen Körpers. Die zuckerhaltige Substanz macht 68 p. C. vom Gewicht der trocknen Substanz aus, diess entspricht 16 p. C. Krümelzucker in 100 Theilen der normalen Erdäpfel.

Durch diese beträchtliche Quantität an Zucker wurden wir veranlasst, die Genauigkeit der erhaltenen Zahl durch andere Bestimmungsmittel zu controliren. Wir wendeten ein Kilogramm Erdäpfel an und verwandelten durch Gährung den Zucker in Alkohol. Zu diesem Zwecke wurden die Erdäpfel zerrieben und der Brei ausgepresst; der Saft hatte eine Dichtigkeit von 11° Baumé. Das zurückbleibende Mark wurde durch wiederholtes Waschen und Auspressen vollständig erschöpft. Die zusammengegossenen Flüssigkeiten wurden mit Bierhefe gemischt, und an einem Orte, an welchem die Temperatur 20° betrug, zum Gähren hingestellt. Nach beendigter Gährung wurde der Alkohol abdestillirt. Wir erhielten auf diese Weise von einem Kilogramm Erdäpfel 67,92 Grm. absoluten Alkohol, entsprechend 147 Grm. oder 14,7 p. C. Krümelzucker.

Während der Gährung des Erdäpfelsaftes beobachteten wir eine Erscheinung, die in gewisser Beziehung die Wichtigkeit dieser Anwendung der Erdäpfel erhöhen könnte. Während dieser Gährung entwickelte sich nämlich eine beträchtliche Menge von Hefe.

Das Verhältniss der erzeugten Hefe betrug 50 Grm. auf jedes Kilogramm. Die erwähnte Eigenschaft des Erdäpfelsaftes könnte die Gährung der Erdäpfel weit ökonomischer, als die derjenigen zuckerhaltigen Substanzen machen, die man zur Alkoholdarstellung anwendet, da sich bei letzteren die Hefe nicht vermehrt und man bei jeder neuen Operation neue Mengen von Hefe zusetzen muss.

Nachdem das Verhältniss der zuckerhaltigen Substanz in den Erdäpfeln bestimmt worden war, fanden wir darin eine gummiähnliche Substanz, Albumin und zwei andere stickstoffhaltige Körper. Zuletzt bestimmten wir auf die gewöhnliche Weise die Quantitäten des Inulins und der Holzfaser.

Die von uns analysirten Erdäpfel waren mit dem oben erwähnten Dünger gedüngt worden. Es war von Wichtigkeit, die Natur und die Verhältnisse der in diesen Knollen enthaltenen mineralischen Bestandtheile zu bestimmen. Die Analyse der Asche wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

Unsere Analysen gaben folgende vergleichende Resultate:

	Analyse von Erdäpfeln, die mit phosphors. Ammoniak-Talkerde gedüngt worden waren.	Analyse von Erdäpfeln, die auf dem Markte gekauft worden waren.
	Kieselerde 2,0	6,95
Unlös. Substanzen 43,15	Kohlensaurer Kalk 4,12	33,80
	Kohlensaure Talkerde 1,94	
	Phosphors. Kalk- u. Talkerde 33,59	
	Thonerde 1,44	
Lösliche Salze 56,85	Chlorkalium 8,36	10,75
	Schwefelsaures Kali 11,16	10,66
	Phosphorsaures Kali 28,40	8,45
	Kohlens. Kali u. Spuren v. Natron 8,93	36,34
		66,20

Bei Vergleichung der Resultate beider Analysen findet man, dass die Zusammensetzung der Asche in beiden Fällen nur bei den phosphorsauren Salzen differirt. Bei der zweiten Analyse jedoch bilden die phosphorsauren Salze immer noch das Viertel vom Gesamtgewichte der Asche, woraus hervorgeht, dass die Erdäpfel die Eigenschaft haben, die phosphorsauren Salze energisch dem Boden zu entziehen, und dass sie unter bestimmten Verhältnissen selbst eine sehr grosse Menge dieser Salze aufnehmen können.

Die Erdäpfel enthalten demnach im normalen Zustande:

Wasser	76,04
Krümelmelzucker	14,70
Albumin und zwei andere stickstoffhaltige Substanzen	3,12
Cellulose	1,50
Inulin	1,86
Pektinsäure	0,92
Pektin	0,37
Fette Substanz und ätherisches Oel	0,20
Salze	1,29
	<u>100,00.</u>

Die Erdäpfel enthalten ausserdem eine kleine Menge einer violett gefärbten Substanz, die in dem Gewebe unter der Epidermis ihren Sitz hat. Diese Substanz wird durch Mineralsäuren roth gefärbt und aufgelöst. Essigsäure hat wenig Wirkung auf dieselbe. Durch Ammoniak wird sie braungrün gefärbt.

Die Knollen der analysirten Erdäpfel enthalten in 100 Gewichtstheilen 23,96 Theile Nahrungssubstanz, die an stickstoffhaltigen, fetten und zuckerhaltigen Körpern und an phosphorsauren Salzen reicher ist, als die der Kartoffeln.

Die Erdäpfel enthalten kein Stärkemehl; da die damit verwandten Substanzen (Krümelmelzucker, Inulin und Gummi u. s. w.) sehr leicht löslich und verdaulich sind, so sieht man die Nothwendigkeit ein, die Erdäpfel mit derberen und weniger nassen Nahrungsmitteln, wie z. B. mit trockenem Futter, Kleie, Schrot u. s. w. zu mengen.

Die so leicht auszuführende Gährung des Erdäpfelsaftes könnte in gewissen Gegenden zur Darstellung von Alkohol benutzt werden. Die Vermehrung der Hefe bei dieser Gährung die bis zu 50 Grm. auf jedes Liter des Saftes gehen kann, wäre ein günstiger Nebenumstand dieser Alkoholgewinnung.

Die allgemeinste Anwendung, die von den trocknen Erdäpfeln zu machen wäre, würde aber die sein, sie mit dem Futter der Schweine, der Melkkühe, der zur Mästung bestimmten Thiere u. s. w. zu vermischen. Ihre merkwürdige Eigenschaft aus der atmosphärischen Luft einen grossen Theil ihrer stickstoffhaltigen organischen Nahrung aufzunehmen, und dem Boden Alkalisalze und phosphorsaure Erden zu entziehen, machen sie besonders zum Futter für die Pflanzenfresser geeignet, welche durch ihre Excremente dem Boden das durch die Vegetation der Erdäpfel entzogene, wiedererstaten.

XXXII.

Ueber die Natur des Ozons.

Von

Dr. *Osann*.

Die Untersuchung über die Natur des *Ozons* gehört gegenwärtig zu denen, welche für den allgemeinen Theil der Chemie wichtige Ergebnisse zu liefern in Aussicht stellt. Wenn der grössere Theil der Chemiker sich dadurch ein Verdienst erwirbt, dass er zusammengesetzte Körper analysirt und neue Verbindungen hervorzubringen sucht und hierdurch den Umfang der Wissenschaft erweitert, so muss es noch in einem höheren Grade dankenswerth erscheinen, wenn ein anderer Theil Arbeiten unternimmt, welche mehr im Mittelpunkte der Wissenschaft liegen und uns über die innere Beschaffenheit der Körper belehren. Gerade in dieser Beziehung ist nun das Ozon ein ganz besonders bemerkenswerther Gegenstand. Längst war der eigenthümliche Geruch bekannt, welchen aus Metallspitzen ausströmende Maschinenelektricität entwickelt. Man hatte ihn als eine Eigenthümlichkeit der Elektricität aufgeführt. So wie der Funke für's Auge, so sollte dieser Geruch eine charakterisirende Eigenschaft der Elektricität für das Geruchsorgan sein. Aus dieser Reihe spezifischer Eigenschaften trat er hervor, als Schönbein fand, dass er auch entsteht, wenn Wasser durch den elektrischen Strom mittelst Drähten von Platin oder Gold zersetzt wird, und dass er mit dem an der positiven Elektrode sich entwickelnden Sauerstoffgas auftritt. Jetzt konnte nicht mehr die Rede davon sein, dass dieser Geruch in einer Reizung der Geruchsorgane durch die Elektricität seinen Grund habe, sondern er musste in etwas Materiellem nachgesucht werden. Dieser Gegenstand wurde noch zu einem allgemeineren Gesichtspunkte erhoben, als es demselben Chemiker gelang, Ozon auch auf rein chemischem

Wege darzustellen. Er fand nämlich, dass atmosphärische Luft, wenn sie über Phosphorstücke von reiner Oberfläche geleitet wird, ebenfalls Ozon erzeugt. Diese Erzeugung von Ozon ist zugleich mit einer starken Bildung von phosphoriger Säure verbunden und im Dunkeln beobachtet man ein starkes Leuchten des Phosphors. Auch kann Ozon erzeugt werden, wenn Gemenge von Sauerstoffgas mit Wasserstoffgas oder von Sauerstoffgas mit kohlensaurem Gas über reine Phosphorstücke geleitet werden.

Fasst man die Erscheinungen des Ozons in ihrer Allgemeinheit auf, so bieten sich drei Möglichkeiten über die Natur dieses Stoffes dar. Das Ozon ist entweder ein den Salzbildern ähnlicher Stoff, wie Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w., oder es ist ein zusammengesetzter Körper, oder es ist eine allotropische Modification eines bestimmten Körpers. — Was zuvörderst die Annahme betrifft, dass das Ozon ein einfacher Stoff sei, so lässt sich zu Gunsten dieser Annahme sein energisches Auftreten anführen. Ich führe hier ausser den bekannten Reaktionen des Ozons, welche denen der Salzbilder entsprechen, noch folgende an. Bringt man in eine Flasche, welche Ozon enthält, Kartoffelstärke, so verschwindet der Ozongeruch und die Stärke nimmt einen Geruch nach Aepfeln an; bringt man Holzessig in einen Ballon mit stark ozonisirter Luft, so verschwindet der Geruch und es verliert die Atmosphäre die Eigenschaft, Jodkaliumkleister zu schwärzen. Gegen dieselbe sprechen hingegen folgende Umstände. Aus erwärmten Flüssigkeiten erhält man kein Ozon, auch verliert sich der Ozongeruch, wenn die Metallspitzen erwärmt werden, aus welchen die Electricität der Maschine auströmt. Nun besitzen wir aber kein diesem Verhalten analoges Beispiel unter den einfachen Körpern. Wir wissen wohl, dass die einfachen Körper durch Wärme ausgedehnt, und dass hierdurch ihre Elasticität vermehrt wird, aber es findet keine Veränderung ihrer qualitativen Eigenschaften statt, zu welchen der Geruch zu rechnen ist. Es wird diese Ansicht ferner durch folgende Umstände unwahrscheinlich. Das Ozon tritt bei der Zersetzung des Wassers durch den Strom an der positiven Seite auf. Dem Gesetze der Elektrolyse gemäss muss es in der Flüssigkeit, aus welcher es ausgeschieden wird, mit einem andern Körper verbunden sein, welcher bei der Zersetzung an der

negativen Seite auftreten müsste. Fängt man nun aber die Bestandtheile des Wassers getrennt auf, so erhält man an der positiven Seite Sauerstoffgas von Ozongeruch, an der negativen aber nur Wasserstoffgas. Es scheidet sich also an der negativen Elektrode kein besonderer Körper aus, mit welchem das Ozon als verbunden angenommen werden könnte. — Es wäre jedoch möglich, dass das Ozon mit dem Wasserstoff verbunden sich im Wasser befände. In diesem Falle müsste sich bei der Zersetzung einer ozongebenden Flüssigkeit im Verhältniss zum Sauerstoff mehr Wasserstoff entwickeln, als in dem Falle, in welchem ozonfreies Sauerstoffgas entwickelt wird. Hierüber fehlen uns noch aufklärende Versuche.

Ich komme jetzt zu der Ansicht, nach welcher das Ozon ein zusammengesetzter Körper ist. Da wir zusammengesetzte Körper besitzen, welche in ihren Reaktionen denen des Ozons entsprechen, wie z. B. die Untersalpetersäure, so liesse sich gegen die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht keine Einwendung machen. Es wäre nur die Frage, von welcher Art die Zusammensetzung sein dürfte. Nachdem man gefunden hat, dass Stickstoff zur Bildung des Ozons nicht nothwendig ist, und Schönhein gezeigt hat, dass zur Bildung des Ozons Sauerstoff und Wasser unerlässlich verlangt werden, so hat sich derselbe Gelehrte für die Ansicht erklärt, dass es ein Wasserstoffhyperoxyd sei, jedoch ein anderes als das von Thenard entdeckte, also ein drittes Oxyd des Wasserstoffs. — Bei Erwägung dieser Ansicht würde zuvörderst die Frage in Betracht kommen: giebt es Verbindungen des Sauerstoffs, in welchen derselbe dem Ozon entsprechende Reaktionen zeigt? Sehen wir uns in dieser Beziehung etwas um, so finden wir bald, dass das Wasserstoffhyperoxyd Thenard's folgende Eigenschaften mit dem Ozon gemein hat. Beide Substanzen bleichen organische Körper, beide werden durch eine Anzahl organischer Körper zerstört, beide wandeln manche Oxyde in Superoxyde und niedere Säuren in höhere um, wie z. B. schwefelichte Säure in Schwefelsäure. Der Sauerstoff, so wie er in den Hyperoxyden mancher Körper vorkommt, hat überdiess ein dem Ozon entsprechendes Verhalten. Jodkaliumstärke mit ihm zusammengebracht schwärzt sich, Guajaklösung wird gebläut, gelbes Blutlaugensalz wird in rothes verwandelt und Schwefel- und Jodwasserstoff wird zersetzt. Eben

so wirkt Platinschwamm gesättigt mit Sauerstoff und noch mehr Platinmohr, besonders solcher, welcher durch Zersetzung von schwefelsaurem Platinoxid mit Weingeist erhalten worden ist. Auch die Wirkung dieser Substanzen auf Oxal-, Ameisensäure, Weingeist und Aether ist der des Ozons entsprechend. — Endlich hat das Auftreten des Ozons als zusammengesetzter Körper an der positiven Elektrode an sich nichts Widersprechendes. Es werden die Oxyde durch den elektrischen Strom nicht immer bloß in Sauerstoff und Metall zerlegt, sondern manche auch in Hyperoxyde und Metalle.

Es ist nun noch die dritte Ansicht zu erwähnen, dass Ozon nichts Anderes als eine allotropische Modifikation des Sauerstoffs sei. Nachdem es ausser Zweifel gesetzt ist, dass ein und derselbe Körper bei unveränderter Zusammensetzung doch verschiedene Zustände annehmen kann, in welchen er in seinen Eigenschaften wesentlich modificirt erscheint, so musste die Frage entstehen, ob nicht auch das Ozon nur als eine Modifikation des Sauerstoffs zu betrachten sei. Diese Ansicht hat an sich nichts, was im Widerspruche mit den Erfahrungen steht, und gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man erwägt, dass die Lehre von den allotropischen Modifikationen sich noch mehr ausdehnen lässt, als man es bisher that. Ich will in dieser Beziehung nur auf einen Punkt aufmerksam machen. Schon längst hatten die Chemiker bei den Körpern, welche Gasform annehmen können, einen Unterschied in ihrer Wirkung gemacht. Man weiss, dass sie im Momente, in welchem sie sich aus ihren Verbindungen ausscheiden, sehr kräftig einwirken können, während ihre chemische Wirksamkeit oft null wird, wenn sie einmal den gasförmigen Zustand angenommen haben. Wie wirkt z. B. der Wasserstoff im Moment seiner Ausscheidung desoxydirend und welche geringe desoxydirende Kraft besitzt er im gasförmigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur. Um den ersten Zustand von letzterem zu unterscheiden, bedient man sich des Ausdruckes: der Körper wirke in *statu nascenti*. So wie man bei dem Eisen einen aktiven und passiven Zustand unterscheidet, so könnte man passender vielleicht auch die zwei eben bezeichneten Zustände mit aktiv und passiv benennen und sie als allotropische Zustände ansehen. Als Versuche, welche zu Gunsten dieser Ansicht sprechen, lassen sich folgende anführen. De la Rive fand,

dass durch die bekannten Mittel trocken gemachtes Sauerstoffgas, durch welches fortwährend elektrische Funken geschlagen werden, Ozon giebt. Dieser Versuch ist mit gleichem Erfolge von Berzelius, Erdmann und Marchand wiederholt worden. Dass durch Einwirkung von Imponderabilien dergleichen Modifikationen hervorgebracht werden können, ist nicht allein sehr wahrscheinlich, sondern auch bereits in Beziehung auf das Licht durch That-sachen ausser Zweifel gesetzt. Es ist nämlich ermittelt worden, dass Chlorgas, welches eine Zeit lang der Einwirkung des Lichts ausgesetzt worden war, nunmehr die Eigenschaft erlangt hat, sich auch im Dunkeln mit Wasserstoffgas zu verbinden, eine Vereinigung, welche bekanntlich ohne diese vorhergegangene Einwirkung nur durch unmittelbaren Einfluss des Lichts erfolgt. Man hat auch die leicht oxydirende Wirkung des Ozons auf Silber, Jod, Bleioxyd u. s. w. hierher gerechnet. Diese Fälle können jedoch eben so sehr zu Gunsten dieser Ansicht angeführt werden, als zu Gunsten der, dass das Ozon nichts Anderes als ein Oxyd des Wasserstoffs sei. Schönbein hat gegen diese Ansicht eingewendet, dass bis jetzt noch kein Beweis geliefert sei, dass die Mittel, welche wir zur Entfernung der Feuchtigkeit in Gasen anwenden, auch wirklich sie vollkommen entfernen, es sei daher wohl möglich, dass das von uns für völlig trocken gehaltene Sauerstoffgas doch noch Feuchtigkeit enthalte. Es ist deswegen die Möglichkeit gegeben, dass in dem für absolut trocken gehaltenen Sauerstoffgas sich durch Elektrisiren ein Oxyd des Wasserstoffs bilden könne.

Ich kann hierbei nicht unerwähnt lassen, dass die Bildung des Ozons bei Leitung eines Gemenges von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas und eben so von Sauerstoffgas und kohlen-saurem Gas über Phosphor ein sehr wichtiges Moment zur Beurtheilung der Entstehung desselben abgiebt. Es leuchtet ein, dass eine genaue Analyse der hierbei stattfindenden Erscheinungen uns Aufschluss über die Natur des Ozons geben wird. Zeigen sich die Gasarten unverändert, nachdem sie über den Phosphor hinweggegangen sind, so tritt hervor, dass das Ozon nur eine unter den gegebenen Umständen erzeugte Modifikation des Sauerstoffs sein kann.

Ich komme jetzt zur Beschreibung einiger Versuche, welche ich selbst über das Ozon angestellt habe. Zuvor will

ich jedoch den Apparat beschreiben, dessen ich mich zur Darstellung des Ozons bediene. Er besteht in einer Woolfischen Flasche, welche mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erfüllt ist und in welche noch Stücke dieses Salzes eingelegt worden sind. Von oben herab sind in die Flüssigkeit zwei Platinstreifen eingelassen, deren obere Enden über die Flaschen hinausgehen und mit einer Säule verbunden werden können. So wie die Verbindung hiermit erfolgt ist, wird die Flüssigkeit zersetzt. Es entwickelt sich an der positiven Elektrode Sauerstoffgas, hingegen setzt sich an der negativen metallisches Zink ab. Das sich entwickelnde Sauerstoffgas ist ozonhaltig, da das schwefelsaure Zinkoxyd zu den Salzen gehört, deren Auflösungen in Wasser, hydroelektrisch zersetzt, Ozon entwickeln. Das sich entwickelnde ozonhaltige Sauerstoffgas kann nun mit einer sförmig gebogenen Glasröhre beliebig in Gefässe eingeleitet und aufgefangen werden. Diess Verfahren ist der Darstellung mit Phosphor vorzuziehen, indem es nur Sauerstoffgas mit Ozon giebt.

Ozonisirte Luft bereitet durch Hindurchleiten von atmosphärischer Luft über Phosphorstücke wurde in eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge geleitet. Es bildete sich ein gelber Niederschlag. Derselbe wurde auf's Filter gebracht und gehörig ausgewaschen. Beim Trocknen nahm er eine etwas röthliche Farbe an. Er wurde mit Essigsäure übergossen. Ueber Nacht hatte er sich bis auf eine Spur (braunes Bleioxyd) aufgelöst. Ich bemerke, dass dieser Körper auch durch den eben angegebenen hydroelektrischen Apparat aus einer Auflösung von Bleioxyd in Kali erhalten wurde. Nachdem dieser Körper getrocknet worden war, wurden 0,0661 Grm. davon abgewogen und in einer Glasröhre mit gereinigtem Wasserstoffgas unter Anwendung von Wärme reducirt. Es blieben zusammengeschmolzene Kügelchen von metallischem Blei zurück. Das Gewicht derselben war 0,0627 Grm. entsprechend 94,85 p. C. Blei. — Ueber die Bildung dieses Körpers lassen sich zwei Ansichten aufstellen. Der Körper ist entweder Ozonblei, d. h. eine Verbindung von Blei mit Ozon, als selbständigen Körper, gleichviel ob man ihn als einfach oder zusammengesetzt betrachtet, oder das Ozon verbindet sich mit dem Kali, schwächt hierdurch die Verwandtschaft zum Bleioxyd und dieses scheidet sich jetzt aus. Es ist also

die Frage: ist der ausgeschiedene Körper Bleioxyd oder Ozonblei? Hierüber kann nur die Analyse Auskunft geben. Vergleicht man das Ergebniss der Analyse mit der Zusammensetzung des Bleioxyds, so weicht es davon ab, indem das Bleioxyd (PbO) nur 92,86 p. C. Blei enthält. Es leuchtet jedoch ein, dass ein einzeln dastehender Versuch hierüber nicht entscheiden kann. Ich sah mich daher nach einem andern Körper um, mit dem ein entsprechender Versuch angestellt werden konnte. Hierzu wählte ich die ammoniakalische Auflösung, welche man erhält, wenn man salpetersaures Silber-Oxyd mit Ammoniak versetzt. Durch diese Auflösung wurde ozonisirte Luft geleitet, erhalten durch atmosphärische Luft, welche über Stücke Phosphor geführt worden war. Es entstand ein schwarzer Niederschlag. Dieser wurde abfiltrirt und getrocknet. Er stellte in diesem getrockneten Zustande ein schwarzes Pulver dar. Hiervon wurden nun nach vorhergegangener scharfer Trocknung 0,1888 Grm. abgewogen. Hierauf wurden diese unter Mitwirkung von Wärme in einer Glasröhre mit Wasserstoffgas reducirt. Es reducirte sich ungemein leicht. Ich erhielt 0,1842 Grm. reducirtes Silber, welches, unter der Voraussetzung, dass der vorliegende Körper Silberoxyd sei, 97,56 p. C. Silber und 2,44 p. C. Sauerstoff giebt. Diese Zusammensetzung entspricht keinem der bekannten Silber-Oxyde, indem Silberoxydul aus 96,43 Silber und 3,57 Sauerstoff besteht, Silberoxyd aus 87,1 Sr. und 6,9 S., und Silberhyperoxyd aus 87,1 Sr. und 12,9 S. Ich fand mich hierdurch veranlasst, eine grössere Menge dieses Körpers darzustellen und die Analyse mehrmals zu wiederholen. Es wurde dieser Körper auf dieselbe Weise wie vorher dargestellt und zwar diessmal in solcher Menge, dass drei Analysen damit vorgenommen werden konnten. Die Ergebnisse derselben habe ich hier zusammengestellt, wobei ich bemerke, dass ich wegen der Ungewissheit über die Natur des Ozons das am Silber Fehlende mit Ozon-Sauerstoff benannt habe.

	Angew. Menge der Substanz.	Gewicht n. d. Reduktion.	Silber in Proc.	Ozon-Sauerstoff in Proc.
1)	0,4142 Grm.	0,4010	97,29	2,71
2)	0,5777 „	0,5624	97,35	2,65
3)	0,5180 „	0,5035	97,20	2,80

Im Mittel ist daher die Zusammensetzung 97,28 Silber und 2,72 Ozon-Sauerstoff, ein Zahlenverhältniss, welches dem zuerst

enthaltenen, 97,56 Sr. und 2,44 S: insoweit entspricht, dass an der Richtigkeit dieser Analyse nicht mehr gezweifelt werden kann.

Fassen wir diese Zahlenverhältnisse ins Auge und fragen wir: was lässt sich aus ihnen für ein Ergebniss in Betreff der über die Natur des Ozons ausgesprochenen Möglichkeiten ziehen, so tritt Folgendes hervor. Ist das Ozon eine allotropische Modifikation des Sauerstoffs, so muss das Atomgewicht desselben mit dem des Sauerstoffs gleichwerthig sein, ist es hingegen ein Oxyd des Wasserstoffs, so muss sein Atomgewicht mehr als das des Sauerstoffs betragen. Das Atomgewicht des Wassers ist, wenn das Gewicht des Wasserstoffs als Einheit angenommen wird, 9, und das des Wasserstoff-Hyperoxyds 17. Ist hingegen das Ozon ein eigenthümlicher Stoff, so kann das Atomgewicht eine von den angegebenen Zahlen abweichende Zahl sein. Nehmen wir an, dass die mit Silber erhaltene Verbindung aus 2 Atomen Silber und 1 Atom Ozon besteht, so erhalten wir für das Atomgewicht des Ozons die Zahl: $\frac{2,72 \cdot 2 \cdot 108,15}{97,28} = 6,0$.

Dieser Berechnung liegt das Atomgewicht des Silbers nach der Wasserstoffreihe und den neuesten Bestimmungen zu 108,15 zu Grunde. Diese Bestimmung giebt uns das Atomgewicht des Ozons abweichend von dem des Sauerstoffs und zugleich geringer als die Atomgewichte für Oxyde des Wasserstoffs sein können. Denn wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs 8 ist, so müssen nothwendig die Atomgewichte der Oxyde des Wasserstoffs höher als 8 sein.

Eine solche einzelne Bestimmung ist jedoch noch nicht entscheidend. Es war mir daher bemerkenswerth, zu untersuchen, wie die Zahlenverhältnisse der zuerst analysirten Verbindung, welche durch Zusammenbringen von Ozon mit Blei erhalten wurde, hiermit übereinstimmen würden. Das Zahlenergebniss war 94,85 p. C. Blei. Nehmen wir die fehlenden 5,15 p. C. für Ozon an, so erhalten wir, unter der Voraussetzung, dass die Verbindung aus gleichen Atomen besteht, $\frac{103,74 \cdot 5,15}{94,85} = 5,63$,

bei welcher Berechnung das Atomgewicht des Bleis zu 103,74 angenommen ist. Diese Zahl weicht von der eben erhaltenen allerdings etwas ab, jedoch nicht so viel, dass sie nicht bewiese,

dass dem Ozon ein bestimmtes Atomgewicht zukomme. Es ist wohl ins Auge zu fassen, dass diese Bestimmungen nicht gemacht worden sind in der Absicht, das Atomgewicht dieses Körpers zu bestimmen. Die beiden hier erhaltenen Zahlen geben uns das Atomgewicht des Ozons roh. Es muss nun späteren Versuchen vorbehalten bleiben, dasselbe in genaueren Zahlen zu erhalten. Zu den Versuchen, das Atomgewicht des Ozons in reinerer Gestalt zu erhalten, sind bereits die Einleitungen getroffen.

Diese Zusammenstellung von neuen Thatsachen will ich mit einer Bemerkung allgemeinen Inhalts schliessen. Es ist bereits eine Reihe von Jahren her, dass ich eine Untersuchung über die in der Wärme gerinnenden und in der Kälte wieder flüssig werdenden Substanzen anstellte. Wären die Körper, welche diese Erscheinungen zeigen, sämmtlich einfache, so würde man sagen können, sie träten bei dem Gerinnen in eine durch die Wärme bewirkte allotropische Modifikation über. Sie sind jedoch bis auf einen Körper, den Schwefel, zusammengesetzte Stoffe. Durch Versuche, welche längst der Wissenschaft übergeben worden sind, habe ich bewiesen, dass das Gerinnen dieser zusammengesetzten Körper in der Wärme durch eine Zersetzung bewirkt werde, hervorgerufen durch eine Veränderung der Verwandtschaftskräfte bei erhöhter Temperatur. Nur bei dem Schwefel liesse sich diese Erklärung nicht anwenden. Gleichwohl hatte ich durch Versuche gezeigt, dass das Dickwerden des geschmolzenen Schwefels bei erhöhter Temperatur nicht mit einer Zunahme des Eigengewichts desselben verknüpft sei. Ich hatte ermittelt, dass sich der geschmolzene Schwefel mit der Temperatur beständig ausdehnt und am Eigengewicht abnimmt, so dass das Verhältniss des Eigengewichts in den Zuständen der Düninflüssigkeit und dem der Dickflüssigkeit 11 : 10 ist.

Diese Versuche wurden zu einer Zeit angestellt, in welcher Berzelius seine Lehre von den allotropischen Zuständen der Körper noch nicht begründet hatte. Seitdem nun aber diese ins Leben getreten ist, hat man sie auch auf die Erscheinungen des Schwefels angewendet. Eine nähere Auffassung derselben hat gezeigt, dass die Veränderung, welche der geschmolzene Schwefel erleidet, indem er beim Erkalten zuerst braun und dann gelb wird, in dem Uebergang aus einem allotropischen Zustande

in den andern besteht, welcher Uebergang zugleich mit einer Veränderung in Krystallform, specifischem Gewicht und specifischer Wärme begleitet ist. Bei dem Gelbwerden erleiden die Schwefelkrystalle eine Verdichtung von 1,38 p. C. ihres Volumens und sie bestehen dann aus einem Aggregat krystallinischer Theile, welche ein Eigengewicht von 2,0454 besitzen, während die Krystalle des erstarrten Schwefels ein solches von 1,982 haben. Wenden wir diese neueren Thatsachen auf das Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels an, so können wir eine sehr einfache Hypothese für diese anomale Erscheinung aufstellen. Wir brauchen nur anzunehmen, dass ein Theil des geschmolzenen Schwefels bereits in die zweite Modifikation übergegangen sei, welche vermöge ihrer grösseren Dichtigkeit leicht ein Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels zur Folge haben könnte. Hierdurch würde diese Erscheinung am Schwefel zugleich mit dem Gerinnen der anderen Substanzen in Einklang gebracht, da in der That bei diesen das Gerinnen auch nur Folge einer ausgeschiedenen Substanz ist. Diese Erklärung steht auch nicht im Widerspruch mit der angeführten Thatsache, dass der dickflüssige Schwefel specifisch leichter sei als der dünnflüssige. Denn so wie bei dem Gerinnen dieser Flüssigkeiten, nämlich einer Auflösung des weinsteinsauren Kalks in Kalilauge, des Kalkzuckers, der essigsäuren Thonerde u. s. w., das Mittel, worin diese Körper aufgelöst sind, sich fortwährend durch die Wärme ausdehnt, dabei aber ein specifisch schwererer Körper, der basische weinsteinsaure Kalk, die Kalkerde oder die Thonerde sich ausscheidet, ebenso liesse sich annehmen, dass bei dem Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels, die dichtere Modifikation desselben von der weniger dichten sich trennt und die in Rede stehende Anomalie hervorbringt. Merkwürdiger Weise stehen diese Erscheinungen mit denen des Ozons in einem gewissen Zusammenhange. Zu den Körpern, welche ebenfalls ein abweichendes Verhalten hinsichtlich ihrer Ausdehnung durch die Wärme zeigen, gehört auch das Wasser. Es ist hinlänglich bekannt, dass das Maximum der Dichtigkeit desselben nicht mit seinem Nullpunkt zusammenfällt, sondern bei $4,1^{\circ}$ C. Wärme eintritt. So wie nun der Schwefel aus einer leichteren in eine dichtere Modifikation überzugehen vermag, so ist auch

die Möglichkeit gegeben, dass ein ähnliches Verhalten mit dem Sauerstoff stattfinden könne.

Dass diese Modifikation bei einer gewissen Temperatur eintritt, ist eine vollkommen dieser Klasse von Erscheinungen entsprechende Thatsache.

Ich würde mich zu sehr in das Hypothetische verlieren, wenn ich hier weiter ins Einzelne gehen wollte; gleichwohl leuchtet ein, dass die bekannte Anomalie, welche das Wasser hinsichtlich seiner Ausdehnung durch die Wärme zeigt, sich aus einer allotropischen Modifikation des Sauerstoffs, welche zugleich eine Verschiedenheit in der Dichtigkeit mit sich führen würde, erklären liesse. Wenn wir aber physische Gründe zur Annahme einer allotropischen Modifikation des Sauerstoffs haben, so haben wir nur noch einen Schritt zu thun, um die chemischen damit zu vereinigen, d. h. obige Erscheinung mit denen des Ozons in Zusammenhang zu bringen. Wie dem auch sein möge, Jedermann sieht ein, dass hier ein Anknüpfungspunkt mit den Erscheinungen des Ozons gegeben ist, welche ohne die Elemente des Wassers nicht zu Stande gebracht werden können. Es gehört zu den bedeutendsten Fortschritten der Naturlehre neuester Zeit, dass ihre verschiedenen Theile so zusammen hängen, dass jede neue aufgefundene Thatsache nicht bloss in dem engeren Kreise der Erscheinungen, wozu sie gehört, ihre Bedeutung hat, sondern zugleich übergreifend ist in verschiedene andere Theile derselben. In dieser Beziehung muss der Forscher auf Alles sein Auge richten, was einigermaßen mit ihr in Zusammenhang stehen könnte. So dürfen die Verbindungen höherer Oxyde mit niederen nicht übersehen werden, denn vorausgesetzt eine solche Verschiedenheit des Sauerstoffs, liesse es sich wohl denken, dass in den beiden verbundenen Oxyden der Sauerstoff in zwei verschiedenen Zuständen sich befände. — Die Zukunft wird lehren, wie und auf welche Weise diese Ideen sich werden wirklichen lassen. Es könnte uns hierbei leicht so gehen, wie es uns schon mehrmals gegangen ist, dass der durch die Erfahrung aufgefundene Zusammenhang unserer Ansichten gespottet hat. Wir wollen uns diess recht gern gefallen lassen, wenn es uns nur gelingt, ihn aufzufinden. Soviel ist gewiss, dass, je weniger er jetzt mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden kann, um desto mehr können wir uns von den wissenschaft-

lichen Erfolgen versprechen, welche das Ergebniss der Untersuchungen sein werden.

XXXIII.

Ueber das Titan.

Von

Wöhler.

(Aus d. Abhandl. d. K. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen.)

Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bildung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht das, wofür man sie bis jetzt gehalten hat, sie sind nicht ein einfacher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, zusammengesetzt nach der Formel $TiC_2N + Ti_3N$. Diese Zusammensetzung wird durch die folgenden Thatsachen bewiesen:

Erhitzt man die Würfel in trockenem Chlorgas, so bilden sie bekanntlich liquides Titanchlorid, zugleich aber sublimirt sich in reichlicher Menge ein sehr flüchtiger Körper in kleinen, citronengelben Krystallen. Diese Krystalle sind eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid. Von Wasser werden sie unter Erhitzung aufgelöst, und diese Lösung besitzt, nachdem man durch Quecksilber das freie Chlor daraus weggenommen hat, den eigenthümlichen, so heftigen Geruch des Cyanchlorids, welches davon abdestillirt werden kann*).

Schmilzt man Titanwürfel als feines Pulver mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali.

Glüht man die zerriebenen Würfel in einem Porcellanrohr in einem Strom von Wasserdampf, so findet, wie schon Regnault beobachtete, eine reichliche Wasserstoffgas-Entbindung statt, aber leitet man dabei das Gas durch abgekühltes Wasser,

*) Das George, der Entdecker des Titanchlorids, dieser Krystalle nicht erwähnt, ist kein Beweis, dass er sie nicht erhielt, sondern ein Beweis, dass er sie nicht beachtete.

so nimmt dieses den Geruch nach Ammoniak und nach Blausäure an, beide ausserdem leicht nachweisbar durch alle ihnen eigenthümlichen Reaktionen.

Wendet man zu diesem Versuche die Würfel unzerrieben an, so behält die entstehende Titansäure die Form abgerundeter Würfel. Aber betrachtet man sie bei ungefähr 300facher Vergrößerung, so erkennt man, dass sie aus einer Aggregation von zum Theil sehr wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen bestehen, und diese Krystalle haben merkwürdiger Weise die Form des Anatas. Es sind spitze Quadratoktaeder meist mit starker Querstreifung der Flächen, von starkem diamantähnlichem Glanz, theils farblos, meist aber von nelkenbrauner Farbe; kurz es ist künstlicher Anatas mit allen Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Feststellung der quantitativen Zusammensetzung der Würfel bot mancherlei Schwierigkeiten dar und veranlasste anfangs manchen fruchtlosen Versuch. Sie wurden zunächst aus den Eisen- und Gestellsteins-Massen, worin sie in den Hohöfen vorzukommen pflegen, durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und Schlämmen ausgeschieden und zuletzt durch concentrirte Flusssäure sorgfältig von fremder Beimengung gereinigt. Aber in diesem anscheinend reinen Zustande enthalten sie noch Graphitblättchen mechanisch eingemengt, und selbst auf den scheinbar reinsten bemerkt man unter starker Vergrößerung hier und da noch eisenschwarze Parthien von glänzenden Graphitblättchen aufsitzend, die nicht zu entfernen sind.

Bei einem Versuche, wobei 1,4105 Grm. ausgelesener Würfel in luftfreiem trockenem Chlorgas verbrannt und bis zur völligen Erschöpfung gegläht wurden, blieb 0,025 oder 1,772 p. C. eines lockeren, schwarzen Rückstandes, indem ausser dem liquiden Chlorid zugleich ein starkes Sublimat von krystallisirtem Titanchlorid-Cyanid erhalten wurde. Wasser zog aus dem schwarzen Rückstand 0,012 oder 0,85 p. C. eines zerfliesslichen Salzes aus, welches aus Chlorcalcium mit einer Spur Chlorkalium bestand. Der unlösliche schwarze Rückstand wog 0,013 oder 0,921 p. C. und bestand aus mikroskopischen glänzenden Graphitblättchen.

Ich war anfangs geneigt, die Chlor-Cyan-Bildung überhaupt

solchem bloss eingemengten Kohlenstoff zuzuschreiben und die eigentliche Substanz der Würfel für bloßes Stickstoffitan zu halten. Allein mehrfache Versuche, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von dem gleich zu beschreibenden Stickstoffitan mit fein zerriebnem Roheisen-Graphit oder mit Zuckerkohle in trockenem Chlorgas das so charakteristische Titan-Cyanchlorid hervorzubringen, gaben keine Spur von diesem Körper. Hieraus ging also hervor, dass die Würfel zwar ungefähr 1 p. C. Graphit als unwesentliche Einmischung, zugleich aber noch Kohlenstoff in Form von Cyan enthalten müssen.

Zur Bestimmung des Titangehaltes wurden drei analytische Versuche gemacht:

a. 1,6745 Grm. zerriebener, durch Schlämmen des Pulvers möglichst von Graphit befreiter Würfel wurden in einem Platinschiff in einem langsamen Strom von Sauerstoffgas verbrannt. Die Masse verglimmte mit weissem Feuer. Die gebildete Titansäure war in Folge dieser starken Verbrennungshitze sehr zusammengesintert und liess daher eine unvollständige Verbrennung vermuthen. Sie wurde daher zum zweiten Mal in einem Sauerstoffstrom geglüht, und da sie dadurch an Gewicht noch zugenommen hatte, so wurde sie hierauf fein zerrieben und in einem Platintiegel über der Spirituslampe unter Luftzutritt einer sehr lange dauernden Glühhitze ausgesetzt, so lange bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm. Sie war hell zimmtbraun und wog nun 2,133 Grm., entsprechend 76,58 p. C. Titan in den Würfeln*).

b. 2,948 Grm. ausgesuchter, sehr fein zerriebener Würfel wurden bei starker Glühhitze in einem Porcellanrohr auf einem Porcellanschiff in einem lange anhaltenden Strom von Wasserdampf oxydirt. Die gebildete Titansäure wog 3,764 Grm. entsprechend 76,76 p. C. Titan in den Würfeln.

c. 1,00 Grm. ausgesuchter ganzer Würfel wurden in einem Platintiegel in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali aufgelöst. Die Oxydation geht auf diese Weise sehr rasch unter reichlicher Entbindung von schwefliger Säure vor sich, anfänglich unter Abscheidung eines leichten Schaumes von Graphit, der aber nach und nach ebenfalls verschwindet. Die

*) Das Atomgewicht des Titans zu 301,55 genommen.

vollkommen weisse Masse wurde in vielem lauen Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Er wog 1,355 Grm. entsprechend 81,47 p. C. Titan. Da hier mit Wahrscheinlichkeit ein Rückhalt von Schwefelsäure und Kali zu vermuthen war, so wurde diese Titansäure mit grösster Sorgfalt durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wieder aufgeschlossen, die Masse in Wasser gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt und gewaschen. Sie wog nun nach dem Glühen, wobei sie unter Ammoniakgeruch verglimmte und bräunlich wurde, 1,305 Grm. entsprechend 78,46 p. C. Titan in den Würfeln.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 77,26 p. C. Titan.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde der Versuch gemacht, sehr fein geriebenes Würfelpulver wie bei einer organischen Analyse mit Natronkalk zu glühen und den Stickstoff als Platinsalmiak zu bestimmen. Allein die Zersetzung ging auf diese Weise nur sehr unvollständig vor sich. Eben so wenig gelang es, das bei der Oxydation der Würfel in Wasserdampf entstehende Ammoniak auf diese Weise vollständig zu bestimmen, offenbar weil in der starken Glühhitze im Porcellanrohr zu viel Ammoniak wieder zersetzt wurde. Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak durch Schmelzen mit Kalihydrat misslang ebenfalls, weil das Glasgefäss noch vor der vollständigen Oxydation des Würfelpulvers durch das Kalihydrat durchfressen wurde.

Es wurde daher der Versuch gemacht, den Stickstoff durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali frei zu machen und als Gas aufzusammeln, was vollkommen gelang. Ausgesuchte, sehr fein zerriebene Würfel wurden in einer kleinen Retorte durch Zusammenschmelzen mit dem zuvor glühend geschmolzenen Salz aufgelöst. Der Hals der Retorte war mit Asbest, der mit concentrirter Kalilauge benetzt war, locker ausgefüllt. Zur vollständigen Wegnahme aller Kohlensäure und schwefligen Säure wurde er mit einer Röhre verbunden, die mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt war. An dieser Röhre befand sich, nach Art der früheren Stickstoff-Bestimmungsmethode bei der organischen Analyse, eine Gay-Lussac'sche Ableitungsröhre, durch die

das Gas in einem graduirten Robr über Quecksilber aufgesammelt wurde.

0,376 Grm. Würfel gaben 58,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 17° C. und 753mm. Druck, = 54,57 C. C. bei 0° und 760mm. Druck, = 0,0688 Grm. oder 18,30 p. C. Stickstoff.

Es blieb nur noch die direkte Bestimmung des als Cyan in den Würfeln enthaltenen Kohlenstoffs übrig. Bei der einen Titan-Bestimmung, durch Verbrennung der Würfel in Sauerstoffgas wurde die gebildete Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgesammelt. Von 1,6745 Grm. Würfel wurden 0,200 Kohlensäure erhalten, entsprechend 3,26 p. C. Kohlenstoff. Allein da es sich zeigte, dass bei diesem Versuch die Verbrennung nur unvollständig statt gefunden hatte, so hatte diese Zahl nur in sofern Werth, als sie eine weitere Bestätigung war, dass die Würfel ausser dem Graphit noch chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten.

Die Würfel haben die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, funkensprühender Feuererscheinung und unter Reduktion jener Metalle zu verbrennen. Die Wärme-Entwicklung hierbei steigert sich zur Weissglühhitze und ist so gross und so momentan, dass selbst das Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln zusammenschmilzt. Eben so heftig verbrennen sie als Pulver mit chloresurem Kali.

Diese leichte Oxydation konnte zu einer sicheren Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt werden. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dass das Bleioxyd, wegen seiner leichten Schmelzbarkeit, das geeignetste Mittel zur vollständigen Verbrennung war. Es wurde in Gestalt von schwach geglühter, halb zersetzter, vollkommen kohlensäurefreier Mennige angewendet und, zur Mässigung der Verbrennung, in sehr grossem Ueberschuss mit dem sehr feinen Würfelpulver gemengt. Die Verbrennung geschah, wie bei einer organischen Analyse, in einem Glasrohr und mit Anwendung zweier Kaliapparate.

0,802 Grm. ausgesuchter Würfel gaben 0,134 Grm. Kohlensäure = 4,56 p. C. Kohlenstoff, den als Graphit darin enthaltenen Kohlenstoff mit eingerechnet.

Nach diesen Analysen enthalten die Würfel in 100 Theilen,

mit Vernachlässigung der kleinen, unwesentlichen, wahrscheinlich variirenden Menge von Calcium- und Kalium-Verbindung.

Titan	77,26
Stickstoff	18,30
Kohlenstoff	3,64
Graphit	0,92
	<hr/>
	100,12.

Geht man von dem Titangehalt aus und nimmt das Fehlende als Kohlenstoff und Stickstoff, so machen diese zusammen 22,74 aus, was mit der direkt gefundenen gemeinschaftlichen Menge = 22,86 nahe genug übereinstimmt. Und bestimmt man, nach der gefundenen Titan- und Kohlenstoff-Menge, den Stickstoffgehalt indirekt aus dem Verlust, so beträgt er 18,18 was ebenfalls mit der direkten Bestimmung = 18,30 hinreichend nahe stimmt.

Aus diesen Zahlen geht für die Zusammensetzung der Titanwürfel, nach Abzug des unwesentlichen, eingemengten Graphitgehaltes, die Formel $TiC_2N + 3Ti_3N$ hervor, nach welcher sie in 100 Theilen enthalten müssen:

Titan	78,00
Stickstoff	18,11
Kohlenstoff	3,89

Das heisst sie bestehen in 100 Theilen aus:

Titancyanür	16,21
Stickstofftitan	83,79.

Ich hoffe, dass es mir gelingt, diese beiden Verbindungen auch für sich darzustellen.

Man könnte vermuthen, dass die Würfel das C_2N in Form von sogenanntem Paracyan enthalten; allein da dieser Körper noch zu wenig genau untersucht ist, als dass man mit Ueberzeugung an sein Dasein glauben könnte, so würde diese Vorstellungsweise keinen grösseren Werth haben, als die andere, die dadurch, dass aus den Würfeln wirklich eine Cyanverbindung hervorgebracht werden kann, viel grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Was die Bildungsweise dieser Würfel betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, dass sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen.

Ein Gemenge von wasserfreiem Kaliumeisencyanür und Titansäure wurde in einem verschlossenen Tiegel über eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Es wurde eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse erhalten, aus der Wasser nur noch Spuren von Cyankalium auszog. Bei 300facher Vergrösserung betrachtet, erkannte man darin überall, untermengt mit metallischem Eisen, ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark glänzenden, feinen, kurzen Prismen, die unzweifelhaft aus der Substanz der Würfel bestanden. Bei Behandlung der Masse mit concentrirter Salzsäure wurde das Eisen unter heftiger Wasserstoff-Entwicklung aufgelöst, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, sehr ähnlich dem Pulver von zerriebenen Würfeln. Unter dem Mikroskop zeigte es sich als ein Gemenge von kupferfarbenen Nadeln mit einer schwarzen Substanz nämlich Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verglimmte es zu gelblicher Titansäure; beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbrannte es mit Entwicklung von Weissglühhitze, indem das dabei reducirte Kupfer zu Kugeln schmolz. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelte es reichlich Ammoniakgas. Beim Erhitzen in Chlorgas gab es Titanchlorid und die Krystalle von Titan-Cyanchlorid in Menge, unter Zurücklassung von pulvriger Kohle.

Bei einem zweiten Versuch wurde dem obigen Gemenge, um vielleicht zur besseren Ausbildung von Krystallen eine schmelzende Masse zu erhalten, noch eine kleine Menge kohlen-saures Kali zugesetzt. Es wurde eine schwarze blasige Schlacke erhalten mit einem grossen Eisenregulus, dessen Oberfläche gestriekt krystallinisch und theilweise mit kupferfarbener Titan umgeben war, von dem sich aber weder im Innern noch in der Schlacke eine weitere Menge fand.

Die bis jetzt bezweifelte Angabe von Zincken*), dass die Titanwürfel in sehr hoher Temperatur flüchtig seien, habe ich bestätigt gefunden. Einige Gramm reiner Titanwürfel wurden in einem kleinen lutirten Porcellantiegel, der, umgeben und bedeckt von einer dicken Lage Kohlenpulver, in einem grösseren hessischen Tiegel stand, ungefähr eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Die Würfel waren scheinbar unverändert geblieben, sie waren durchäus nicht zusammengesintert, aber etwas

*) Poggendorff's Annal. XXVIII, 160.

heller von Farbe und matter geworden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die meisten Flächen matt und krystallinisch geworden, wie ein von Säure oberflächlich angegriffenes krystallinisches Metall; auch waren die Kanten nicht mehr so scharf wie zuvor. Dabei war die innere Seite des hessischen Tiegeldeckels kupferroth, wie verkupfert, geworden, zum Beweis, dass sich von den Würfeln ein Theil zu verflüchtigen aufgefangen hatte und gasförmig durch die Kohlenlage hindurchgegangen war. Der unglasirte Porcellantiegel war inwendig und auswendig schwarz geworden. Wahrscheinlich würde bei länger andauernder Hitze eine vollständige Verflüchtigung statt gefunden haben. Auch an den Würfeln, wie sie aus den Hohöfen kommen, sind zuweilen solche matte Flächen zu sehen, wie wenn nach ihrer Entstehung durch weitere Einwirkung der Hitze eine Verflüchtigung begonnen hätte.

Die Würfel, die mir zu dieser Untersuchung dienten, stammten alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt*), eine Titanmasse von wenigstens 80 Pfund gefunden worden ist. Sie füllten theils gangartige Spalten in der Quarzmasse des Bodensteins aus, theils waren sie in Massen von metallischem Eisen enthalten. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus anderen Hohöfen, namentlich nicht solche, die in Schlacken vorkommen, zu untersuchen; allein es ist wohl nicht zu zweifeln, dass sie in der Zusammensetzung immer identisch sind.

Stickstoff - Titan.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es, bei der Aehnlichkeit der Farbe, ein verzeiblicher Irrthum, auch die zuerst von H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten, wiewohl ein einziger quantitativer Verbrennungsversuch gezeigt hätte, dass man von 100 Theilen davon nicht 166 Titansäure erhält, wie man erhalten müsste, wäre dieser Körper reines Titan, sondern nicht ganz 120 Titansäure, dass also fast 28 p. C. darin etwas Anderes sind, als Titan. Dieser andere Körper ist Stick-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie XLVII. 122.

stoff. In der That, das nach Liebig's Methode*) aus dem Ammoniak-Titanchlorid durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas dargestellte Titan ist Stickstoff-Titan, zusammengesetzt nach der Formel Ti_3N_2 . Es ist also in der Zusammensetzung verschieden von dem in den Würfeln enthaltenen. Auch erkennt man bei näherer Vergleichung, dass sie beide in der Farbe wesentlich verschieden sind; bei dem Stickstofftitan ist sie mehr kupferroth, bei den Würfeln hat sie einen starken Stich ins Gelbe. Namentlich ist diese viel gelbere Farbe bei manchen sehr glänzenden Würfeln deutlich, die vielleicht völlig ohne Luftzutritt erkalteten und darum nicht anlaufen konnten.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt das Stickstofftitan reichlich Ammoniak, eben so beim Glühen in Wasserdampf. In Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Titanchlorid, aber selbst in inniger Vermengung mit Kohle bildet es dabei keine Krystalle von Titan-Cyanchlorid, wie schon oben erwähnt wurde.

Zur Bestimmung seiner quantitativen Zusammensetzung war es hinreichend, den Titangehalt darin durch Oxydation zu Titansäure zu ermitteln und aus dem Verlust den Stickstoff zu berechnen.

Die Verbrennung geschah in einem Platintiegel über der Spirituslampe und erforderte zur Vollendung jedes Mal über eine Stunde. Zuerst liefen die Blättchen stahlfarben an und dann verglimmten sie. Dabei zeigte sich die Erscheinung, dass in einer gewissen Periode der Oxydation die Stückchen mit Geräusch zu zerspringen anfangen, und zwar immer erst, als die Verbindung schon fast vollständig zu Titansäure oxydirt war und die Hitze verstärkt wurde, so dass es aussieht, als ob die Erscheinung mit den von meinem ausgezeichneten Freunde so schön dargelegten Uebergängen der einen Titansäure-Modifikation in die andere im Zusammenhang stehe. Die gebildete Titansäure war heiss citrongelb, nach dem Erkalten gelblichweiss, während die auf diese Weise aus den Würfeln gebildete stets heller oder dunkler zimmbraun war. Bei 500facher Vergrößerung zeigte sich die erstere deutlich krystallinisch, durchscheinend.

0,276 Grm. in dichten, glänzenden, von der Glasfläche, worauf

*) Poggend. Annalen XXI, 159.

sie sich gebildet hatten, abgelösten Blättchen gaben 0,334 Grm. Titansäure, entsprechend 72,76 p. C. Titan.

0,2345 Grm. in glänzenden Blättchen von anderer Darstellung gaben 0,2810 Titansäure = 72,02 Titan.

0,646 Grm. als dunkel kupferfarbenedes Pulver gaben 0,773 Titansäure = 71,94 Titan.

Das Mittel aus diesen drei Zahlen ist 72,24 p. C. Titan, also 27,76 p. C. Stickstoff.

Diess entspricht der Formel Ti_3N_2 , nach welcher dieses Stickstofftitan in 100 Th. enthalten muss:

Titan	72,1
Stickstoff	27,9.

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Stickstoff und Titan; ich habe gefunden, dass es deren noch zwei andere giebt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducirbaren Metalloxyden vermischt und zum Glühen erhitzt, sich unter heftiger, sprühender Feuer-Entwicklung zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Kupferschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das Stickstoff-Titan TiN^*) entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strom von trockenem Ammoniakgas aussetzt und darin erkalten lässt. Die Verbindung ist ein dunkelviolettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. Wendet man ganze Stücke von Titansäure an, so erhält man die Verbindung in dunkelviolett kupferfarbenen, metallisch glänzenden Stücken. Allein die Verwandlung bleibt dann gewöhnlich nur oberflächlich. Selbst Krystalle von Rutil werden auf diese Weise an der Oberfläche dunkel kupferroth, im Innern schwarz.

0,549 Grm. durch Glühen an der Luft oxydirt, gaben 0,591 Titansäure. Diess giebt:

	Gefunden.	Berechnet nach TiN .
Titan	64,66	63,269
Stickstoff	35,34	36,731.

*) Um das schlecht lautende Wort Stickstoff in Zusammensetzungen zu vermeiden, möchte es wohl am besten sein, die Stickstoffmetalle in Zukunft *Nitrete* (von Nitretum) zu nennen, also zu sagen *Titannitret* etc.

Der Mangel an besserer Uebereinstimmung hat darin seinen Grund, dass diese Verbindung beim längeren Glühen in Ammoniakgas oder in Wasserstoffgas, welches letztere bei ihrer Bildung durch partielle in der Hitze für sich erfolgende Zersetzung von Ammoniak frei wird, anfängt, Stickstoff zu verlieren und sich in die folgende Verbindung zu verwandeln. Nach dem Glühen in Wasserstoffgas gab eine Portion 65,95 Titan, und nach nochmaligem Glühen in Ammoniakgas eine andere 66,6.

Das Stickstoff-Titan Ti_3N_3 entsteht, wenn man die Verbindung Ti_3N_2 in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas einer heftigen Glühbitze aussetzt und in dem Gasstrom erkalten lässt. Noch unter der Glühbitze beginnt der Theil vom Stickstoff, den die Verbindung verliert, in Form von Ammoniak wegzugehen, was also ein neuer Fall von Ammoniak-Bildung ist. Hat man das kupferrothe Stickstofftitan in glänzenden Blättern angewendet, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen. Pulverförmig ist sie bronzefarben, metallisch schimmernd.

0,3665 Grm. gaben beim Verbrennen 0,452 Titansäure.

0,213 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,262 Titansäure.

Diess giebt:

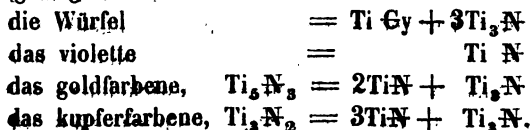
	I.	II.	Berechnet nach Ti_3N_3
Titan	74,13	73,94	74,16
Stickstoff	25,87	26,06	25,84

Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenigstens der Farbe nach zu urtheilen, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. In beiden Fällen erhält man einen metallglänzenden Körper, ungefähr von der Farbe von Glockenmetall, aber innig gemengt mit Kohle, welche wohl auch die Abweichung in der Farbe bedingt. Bei der Darstellung mit Blausäuredampf bildete sich Cyanammonium und die Stückchen waren meist mit russartiger Kohle belegt. Bei der mit Cyangas dargestellten dagegen war keine Kohle sichtbar. Sie kam aber zum Vorschein und blieb zurück, als die Verbindung in Chlorgas verbrannt wurde. Hierbei bildete sich nur Titanchlorid und keine Spur der krystallisirten Cyanid-Verbindung, zum Beweise, dass dieses Stickstofftitan das in den Wär-

selb enthaltenen Cyanitan nicht enthält. Auffallend ist es indes-
sen, dass es auf diesem Wege nicht entsteht.

Dieselbe Verbindung scheint ferner zu entstehen, wenn man das dunkel violette Stickstoffitan in einem mit Kohlenpulver umgebenen Porcellantiegel einer einstündigen Nickelschmelzhitze aussetzt. Allein die Verwandlung bleibt nur unvollständig, wie bei einem Versuch der Gewichtsverlust von nur 3,6 p. C. und unter dem Mikroskop die nicht gleichförmige Beschaffenheit des schwach zusammengesinterten, aber völlig metallisch glänzenden, besonders an den Berührungsflächen mit dem Tiegel fast goldgelb gewordenen Produkts zeigte.

Aus dem nun Angeführten geht hervor, dass es vier, in Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene Verbindungen zwischen Stickstoff und Titan giebt; ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, dass hier ein ähnliches Verhältniss stattfindet, wie bei den Oxydationsstufen mancher Metalle, dass nämlich nur zwei davon selbständige Verbindungsstufen sind, die beiden Andern aber Verbindungen zwischen diesen. Als die einfachen Stickstoff-Verbindungen des Titans könnten betrachtet werden das in den Würfeln enthaltene, freilich für sich noch nicht dargestellte Stickstoffitan Ti_3N , und zweitens das violett kupferfarbene, welches durch Glühen der Titansäure in Ammoniakgas gebildet wird, $= TiN$. Die beiden anderen könnten Verbindungen zwischen jenen beiden erstereu sein, wie die folgende Aufstellung zeigt:



Es bleibt mir nun noch die Frage zu beantworten übrig, wie eigentlich das reine metallische Titan beschaffen ist. Dieses ist zuerst von Berzelius dargestellt, wiewohl nicht näher untersucht worden. Es ist der schwarze Körper, den er durch Erhitzen von Kaliumtitan-Fluorür mit Kalium erhielt*). Ich habe es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuer-Erscheinung statt findende Reduktion in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe vornahm. Die er-

*) Poggendorff's Annalen, IV, 3.

kaltete Masse wurde mit vielem Wasser übergossen, die leichteren, titansäurehaltigen, grauen Antheile sorgfältig abgeschlämmt und das schwere Pulver zuletzt, zur Entfernung von allem unzersetzt gebliebenen Salz, mit vielem lauen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das metallische Titan ist ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Bei 100facher Vergrößerung sieht man, dass es aus zusammengesinterten Klumpen besteht und vollkommen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Auch durch Druck nimmt er keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer ausserordentlich glänzenden Feuererscheinung. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über derselben, mit demselben blendenden Glanz und demselben Funkensprühen, wie das Uran. Das kleinste kaum sichtbare Stäubchen bildet einen äusserst glänzenden, sternförmigen Funken. Mit Mennige oder Kupferoxyd vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuerentwicklung, dass die Masse wie ein Schuss sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem, blitzähnlichem Feuer. Die entstehende Titansäure ist pulverig, aber bei starker Vergrößerung sieht man, dass sie zusammengesintert, glänzend und krystallinisch ist und hier und da metallisch glänzende, eisengraue Kugeln eingeschmolzen enthält, die ohne Zweifel Titan sind, welches, bei der so momentan stattfindenden Verbrennung der Oxydation entgehend, geschmolzen ist. Ich glaube nicht, dass es noch einen anderen Körper giebt, der mit so ausserordentlicher Entwicklung von Licht und Wärme verbrennt, wie das Titan. Aehnlich glänzend ist seine Verbrennung in Chlorgas, welches übrigens bei gewöhnlicher Temperatur darauf nicht wirkt.

Das Titan ist ein Wasser zersetzendes Metall, womit auch die von H. Rose und Regnault beobachtete wasserzersetzende Eigenschaft des Schwefeltitans im Einklang steht. Schon bei 100° fängt es für sich an das Wasser zu zersetzen und schwach Wasserstoffgas zu entwickeln. Von Salzsäure, jedoch erst beim Erwärmen, wird es unter lebhafter Wasserstoff-Entbindung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür $TiCl$. Ammoniak bildet darin einen schwarzen Nieder-

schlag, wahrscheinlich von Oxydhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoffgas zu entwickeln und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weisse Titansäure übergeht.

Was endlich das von Laugier, Berthier u. A. beschriebene angeblich metallische Titan ist, welches sie durch Reduktion von Titansäure in Kohlentiegeln bei heftigem Essenfeuer erhielten und theils als messinggelb, theils als kupferroth beschreiben*), lasse ich unausgemacht, glaube aber nicht, dass es metallisches Titan war, man müsste denn bei diesem Körper zweierlei allotropische Zustände annehmen wollen.

Im Zusammenhang mit diesem Gegenstande will ich anhangsweise noch das oben S. 197 erwähnte Cyan-Titanchlorid, ferner eine analoge Cyanwasserstoff-Verbindung und drittens eine neue Darstellungsmethode der Titansäure beschreiben.

1. *Cyan-Titanchlorid*. Ohne die Fähigkeit des Titanchlorids sich mit Cyanchlorid zu verbinden und ohne die Eigenschaft dieser Verbindung flüchtig und leicht krystallisirbar zu sein, würde man die Titanwürfel wahrscheinlich noch lange für das reine Titan gehalten haben. Es war daher von Interesse, sie näher zu untersuchen und auch ihre quantitative Zusammensetzung auszumitteln.

Sie entsteht unmittelbar und augenblicklich, unter starker Wärme-Entwicklung, wenn man gasförmiges Chlorcyan zu Titanchlorid leitet. Nach kurzer Zeit ist letzteres in eine voluminöse, gelbe, krystallinische Masse verwandelt, die man zuletzt durch Bewegen und gelinde Erwärmung vollständig mit Cyanchlorid zu sättigen sucht.

Das Cyan-Titanchlorid ist citronengelb und sehr flüchtig. Noch weit unter 100° fängt es an sich zu verflüchtigen und sich in klaren, citrongelben Krystallen zu sublimiren. Ihre Form scheint ein Rhombenocäeder zu sein. An feuchter Luft raucht es sehr stark und wird milchweiss, indem es den reizenden Geruch des Cyanchlorids ausstösst. Von Wasser wird es unter

*) Gmelin's Handbuch 1844, II, 431.

heftiger Erhitzung und Entwicklung von Chlorcyanogas vollkommen klar aufgelöst. In erwärmtem Titanchlorid ist es löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus. Es absorbiert, unter starker Erhitzung trocknes Ammoniakgas und bildet damit eine tief orangerothe Verbindung, die an feuchter Luft ebenfalls weiss und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure gelöst wird.

Das Cyan-Titanchlorid ist nach der Formel $CyCl + 2TiCl_2$ zusammengesetzt, wonach es in 100 Theilen enthalten muss:

Cyanchlorid	24,44
Titanchlorid	75,56

Zur Analyse wurden 3,008 Grm. angewendet, auf die Weise gewogen, dass in einem gewogenen Apparat eine unbestimmte Menge dünn ausgebreiteten Titanchlorids mit Cyanchlorid vollständig gesättigt und das Produkt gewogen wurde, nachdem durch getrocknete Luft alles überschüssige Cyanchlorid ausgetrieben worden war. Die Verbindung wurde dann vorsichtig in Wasser gelöst und die Titansäure im Sieden durch kaustisches Ammoniak gefällt.

Es wurden 0,964 Grm. gegläuter Titansäure erhalten, entsprechend 2,283 Grm. oder 75,89 p. C. Titanchlorid.

2. *Cyanwasserstoff-Titanchlorid.* Gleichwie das Titanchlorid die Fähigkeit hat, sich mit Cyanchlorid zu verbinden, so vereinigt es sich auch mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure. Giesst man letztere zu dem Chlorid, so geht die Vereinigung augenblicklich unter Erhitzung und Aufkochen vor sich und beide Flüssigkeiten verwandeln sich in eine pulverige, gelbe Masse. Wegen der Heftigkeit der Einwirkung ist es gut, sie zuvor wenigstens bis zu 0° abzukühlen oder die Blausäure gasförmig zu dem in einer tubulirten Retorte befindlichen Chlorid zu leiten. Nach beendigter Sättigung destillirt man die überschüssige Blausäure bei gelinder Wärme ab und sublimirt dann die Verbindung durch vorsichtiges Erhitzen in den Retortenhals.

Diese Verbindung ist sehr flüchtig und fängt schon unter 100° an sich zu sublimiren.

Das Gas condensirt sich zu klaren, citrongelben Krystallen höchst ähnlich denen des Cyanchlorid-Titanchlorids. Ihre Form ist wie die der letzteren, ein Rhombenocäeder, theils einfach, theils mit Combinationen. Obgleich die Verbindung vor der

Verflüchtigung nicht schmilzt, so vereinigen sich doch die Krystalle bei rascher Sublimation gewöhnlich zu einer zusammenhängenden beim Erkalten vom Glase abspringenden Masse. An der Luft raucht sie schwach, wird schnell weiss, riecht stark nach Blausäure und zerfliesst zu einer klaren, zähen Masse. Dampfförmig durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, wird sie zersetzt und belegt das Glas mit kupferfarbenem Stickstofftitan, dunkler wie gewöhnlich durch zugleich abgeschiedene Kohle. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung und Entwicklung von gasförmiger Blausäure klar aufgelöst.

Diese Verbindung besteht, wie die Analyse zeigte, aus 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 1 Aeq. Titanchlorid $= \text{CyH} + \text{TiCl}_3$, sie enthält also 1 Aeq. Titanchlorid weniger als die vorhergehende. Nach dieser Formel enthält sie in 100 Theilen:

Cyanwasserstoff	22,14
Titanchlorid	77,86

3,962 Grm. der Verbindung, in dem Retortenhals, in dem sie sich sublimirt hatte, nach Abschmelzung desselben, gewogen und allmählig in Wasser gelöst, gaben durch Fällung mit Ammoniak bei Siedhitze 1,316 Grm. gegähuter Titansäure, entsprechend 3,117 Grm. oder 78,67 p. C. Titanchlorid. Eine Verbindung mit 2 Aeq. Titanchlorid würde 87,55 p. C. enthalten.

3. Darstellung reiner Titansäure. Man schmilzt sehr fein geriebenen Rutil in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der doppelten Gewichtsmenge kohlen-sauren Kalis zusammen, pulverisirt die Masse, und löst sie in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter Flusssäure auf. Hierdurch bildet sich das von Berzelius beschriebene, sehr schwer lösliche, leicht krystallisirende Fluortitankalium, welches bald sich abzuscheiden beginnt. Man erhitzt dann die Masse, erforderlichen Falles unter Hinzufügung von noch mehr Wasser, zum Sieden, bis sich das Salz wieder aufgelöst hat, und filtrirt dann siedendheiss, wozu man sich gläserner Gefässe bedienen kann, wenn man einen Ueberschuss von Flusssäure vermieden hat. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Salzes in glänzenden Krystallschuppen ab, so dass die Flüssigkeit zu einem Magma geseht. Man filtrirt das Salz ab, wäscht es einige Mal mit kaltem Wasser, drückt es zusammen, presst es zwischen Löschpapier und reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem

Wasser. Nach dem Trocknen bildet es eine dem Cholesterin ähnliche, perlmutterglänzende, blättrige Masse. Aus seiner heiss bereiteten Lösung in Wasser wird durch kaustisches Ammoniak schneeweisses, mit Schwefelammonium vollkommen weiss bleibendes titansaures Ammoniak gefällt, welches in Salzsäure leicht löslich ist und durch Glühen, unter Ammoniak-Entwickelung und unter Verglimmen, reine Titansäure giebt.

Das Fluortitankalium hat die sonderbare Eigenthümlichkeit, aus einer kalten Lösung in Wasser durch Ammoniak nicht sogleich gefällt zu werden. Erhitzt man sie aber, so wird der Titangehalt vollständig daraus gefällt. Diesen Umstand kann man mit Vortheil benutzen, um aus der von seiner Bereitung bleibenden Mutterlauge das Eisen auszufällen und so auch aus dieser vollkommen reine Titansäure zu erhalten. Man vermischt diese Mutterlauge mit verdünntem Ammoniak, indem man einen Ueberschuss davon vermeidet. Hierdurch wird alles Eisenoxyd mit nur sehr wenig Titansäure ausgefällt. Die Flüssigkeit muss dann sogleich vom Eisen-Niederschlag abfiltrirt werden, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur auch die Titansäure nach einiger Zeit niederzufallen anfängt. Die Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und dadurch alle Titansäure als reines Ammoniaksalz gefällt.

Eben so anwendbar ist diese Methode zur Darstellung reiner Titansäure aus Titaneisen. Nachdem man es mit kohlen-saurem Kali geschmolzen hat, wird die Masse in verdünnter Flusssäure gelöst, wobei der grösste Theil des Eisens als Oxyd zurückbleibt. Wenn das meiste Fluortitankalium auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die eisenhaltigen Mutterlaugen, zur höheren Oxydation des Eisens, mit Chlorwasser oder einem unterchlorigsauern Salz versetzt und dann wie oben verfahren.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Methode, bei näherer Prüfung und unter Beachtung gewisser Vorsichts-mass-regeln, sich auch zur quantitativen Analyse der Titaneisen-Arten anwendbar zeigen werde*).

*) Dem Hrn. Dr. Städel er sage ich hier meinen Dank für die grosse Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit zu leisten die Gefälligkeit hatte.

XXXIV.

Nachträgliche Bemerkung über das Aequivalent des Calciums.

Von

O. L. Erdmann und *R. F. Marchand*.

Das Aequivalent des Calciums haben wir dadurch zu bestimmen gesucht, dass wir durch Glühen des reinsten isländischen Kalkspaths den Kohlensäuregehalt desselben ermittelten. (Dies. Journ. XXVI, 472; XXXI, 257; XXXVII, 75). Wir erhielten hierbei stets Zahlen, welche etwas höher als 250 lagen, jedoch mit so grosser Annäherung an das zwanzigfache Multiplum des Wasserstoffäquivalents, dass wir nicht anstehen konnten, diess für die wahre Zahl des Calciums anzunehmen. Durch die Untersuchung von Th. Scheerer und R. F. Marchand über das Aequivalent des Magnesiums sind wir auf die Ursache hingeleitet worden, welche durch unsere Versuche uns stets ein etwas zu hohes Aequivalent finden liess; der kohlen saure Kalk verhält sich nämlich ganz ähnlich wie der Magnesit, indem er bereits bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur etwas Kohlensäure abgibt, dagegen selbst nach dem heftigsten Glühen etwas davon zurückhält. Wir hatten also einen doppelten Fehler begangen, der nicht compensirt wurde; er musste uns die in der Verbindung enthaltene Kohlensäure zu gering, daher das Aequivalent zu hoch erscheinen lassen. In demselben Apparate, den Scheerer und Marchand anwendeten, haben wir das Verhalten des Kalkspaths geprüft, und gefunden, dass derselbe bereits bei 200° Kohlensäure verliert, hat man ihn kaustisch gebrannt, und dabei Weissgluth angewendet, so kann man nach dem Löschen und Auflösen in Chlorwasserstoffsäure kein Entweichen von Kohlensäure bemerken; leitet man jedoch die Wasserdämpfe aus der bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit in Barytwasser, so fallen wägbare Mengen von kohlen saurem Baryt zu Boden.

Bei einem Versuche den wir ausführten, wurden nahe 14 Grm. Kalkspath im trocknen Luftstrom bis gegen 400° erhitzt. Der in Barytlösung geleitete Luftstrom schlug kohlen sauren Ba-

ryt nieder, welcher in schwefelsauren Baryt umgewandelt 0,0495 Grm. wog; entsprechend 0,0093 Grm. Kohlensäure.

Von dem erhitzten Kakspath wurden 13,602 Grm. in einen Tiegel geschüttet und über dem Plattner'schen Gefläse eine Stunde lang geglüht. In der Röhre waren zurückgeblieben 0,520 Grm. kohlensaurer Kalk; zu jenen 13,602 Grm. Kalk waren also nach 0,009 Grm. Kohlensäure hinzuzurechnen, welche beim Trocknen bereits entwichen waren. Nach dem Glühen blieben 7,6307 Grm. Kalk zurück, aus denen noch soviel Kohlensäure entwickelt wurde, dass der in schwefelsauren Baryt umgewandelte kohlensaure 0,0435 Grm. BaS gab, entsprechend 0,0082 Grm. Kohlensäure; also nahezu 1 Milligramm für jedes Gramm. Da wir früher meistens heftiges Kohlenfeuer benutzten, so kann dieser Rückhalt an Kohlensäure damals kaum erreicht worden sein; beim Trocknen, das meist ungefähr bei 200° geschah, konnte auch nicht eine so grosse Menge Kohlensäure entweichen sein. Nach den früheren Versuchen waren die Verunreinigungen im ungebrannten Kalk auf 100 Th., 0,058 Th. die beim Brennen in 0,040 sich umwandeln.

Demnach gaben also 13,6031 reine kohlensaure Kalkerde, 7,6175 reine kaustische Kalkerde; daraus folgt, $CO_2 = 275$, das Aequivalent der Kalkerde zu 349,98; so dass wir mit Recht die Zahl 350 glauben beibehalten zu dürfen.

Berzelius hat das Aequivalent der Kalkerde dadurch zu bestimmen gesucht, dass er gebrannte Kalkerde mit Schwefelsäure sättigte. Die Kalkerde war durch Glühen von kohlensaurer Kalkerde, durch Fällung von salpetersaurer durch kohlensaures Ammoniak bereitet, dargestellt. Berzelius giebt nicht an, dass er sich besonders überzeugt habe, dass die Kalkerde ganz frei von Kohlensäure gewesen sei; es ist sehr unwahrscheinlich, dass diess der Fall gewesen, und man kann annäherungsweise annehmen, auch hier sei für jedes Gramm Kalkerde noch ein Milligramm Kohlensäure zurückgehalten gewesen; dann würde aus dem Versuche 3 (Dies. Journ. XXXI, 269) der nahe das Mittel aller Versuche ist, statt 352,08 für das Aequivalent der Kalkerde ($SO_3 = 500$ gesetzt) die Zahl 350,6 folgen, wonach dann Berzelius's Versuche mit den unsrigen sehr nahe übereinstimmen würden.

XXXV.

Verhalten des Kohlenoxydgases zu Kupferoxydullösungen.

Von

*Félix Leblanc.**(Compt. rend. XXX, 483.)*

Um die Menge des freien Sauerstoffs in einem Beleuchtungsgase zu bestimmen, wollten wir, Stas, Doyère und ich, die Lösung des ammoniakalischen Kupferchlorürs anwenden, und fanden dabei eine bisher unbekannte Thatsache. Das Reagens absorbirt nämlich in sehr grosser Menge Kohlenoxydgas und selbst ölbildendes Gas. Ich habe folgende Versuche hierüber angestellt:

Lässt man einen Strom Kohlenoxydgas in eine Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure gehen, so wird das Gas in Menge absorbirt, mit einer ähnlichen Geschwindigkeit, wie Kohlensäure durch Kali aufgenommen wird; die Temperatur steigt dabei nur wenig. Eine ammoniakalische Lösung verhält sich bei Ausschluss der Luft ebenso; die Menge des absorbirten Gases ist dieselbe auf jeine gleiche Menge Kupfer in der Lösung. Die Lösung bläut sich bei Berührung mit der Luft, und kann noch angewendet werden, um den Sauerstoff zu absorbiren.

Das saure Kupferchlorür, gesättigt mit Kohlenoxydgas, kann mit Wasser verdünnt werden, selbst in grosser Menge, ohne dass Kupferchlorür gefällt würde, wie vor der Absorption, und ohne dass sich Gas entwickelte. Durch Zusatz von Alkohol entsteht keine Trübung; Aether scheint wenigstens theilweise die Verbindung zu zerstören. — Durch Kochen, oder im Vacuum entweicht das Gas; doch hoffe ich die Verbindung noch isoliren zu können.

Die Absorption des Kohlenoxydgases durch das Kupferchlorür scheint in dieselbe Klasse von Erscheinungen zu gehören, wie die des Stickstoffoxydes durch Eisenoxydulsalze, insofern sie nämlich auch in bestimmten Proportionen vor sich geht. Nach Versuchen, die ich dem Maasse und dem Gewicht nach an-

gestellt habe, so wird etwa auf ein Aequivalent Kupfer ein Aequivalent Kohlenoxydgas aufgenommen.

Die Salze des Eisenoxyduls und Zinnoxiduls reagiren nicht auf das Kohlenoxydgas; dagegen alle Kupferoxydulsalze in ihren ammoniakalischen Lösungen.

Abgesehen davon, dass hierdurch ein neues analytisches Mittel gegeben worden ist, um das Kohlenoxydgas aus Gasgemengen abzuscheiden, so findet man hier eine Unterstützung der bereits vor Jahren von Dumas ausgesprochenen Hypothese über die Constitution und die Eigenschaften der Chlorkohlenoxydsäure und über das wahrscheinliche Verhältniss des Kohlenoxyds in dem Oxamid. Es würde darnach das Kohlenoxyd als ein zusammengesetztes Radikal, ähnlich dem Cyan, sich verhalten. Die Absorption des Kohlenoxyds durch Kalium erhöht diese Analogie. Das Cyan wirkt übrigens auf die Kupferoxydulsalze ein, und bringt einen Niederschlag von chromgelber Farbe hervor, der sich an der Luft sehr schnell verändert.

XXXVI.

Ueber das wässrige Secret der Blätter und der Stengel des Eiskrautes (*Mesembryanthemum crystallinum* L.)

Von

Dr. *August Voelcker*.

(*Phil. Mag.* XXXVI, 377.)

Vor einigen Monaten theilte ich die Resultate einer Untersuchung der wässrigen Flüssigkeit der Schläuche der *Nepenthes destillatoria**) mit. Den Ansichten vieler Botaniker zuwider, die sich mit dem wässrigen Secret der Blätter dieser Pflanze beschäftigt haben, fand ich, dass die Flüssigkeit der Schläuche der *Nepenthes* nicht aus reinem Wasser besteht, sondern ungefähr 0,30 p. C. theils organischer, theils unorganischer fester Substanzen enthalte. Zu gleicher Zeit sprach ich meine Zweifel aus darüber, dass das wässrige Secret der Pflanzen reines Was-

*) Dies: Journ: XLVIII, 245.

ser sein könne, und unterstützte meine Ansicht durch mehrere Gründe. Herr Prof. Balfour, mit welchem ich über diesen Gegenstand sprach, übergab mir gütigst frische Exemplare des merkwürdigen Eiskrautes (*Mesembryanthemum crystallinum*), um meine Untersuchungen über diesen Punkt fortsetzen zu können. Diese Pflanze hat das Eigenthümliche, dass die Blätter und die Stengel derselben mit drüsenähnlichen, blasigen Erhabenheiten bedeckt sind. Die Resultate der Untersuchung der durch die Blätter secernirten Flüssigkeit bestätigten meine Ansicht hinsichtlich des wässrigen Secretes der Pflanzen; sie zeigten, dass das Secret der Blätter des Eiskrautes nicht reines Wasser ist, sondern mehrere Substanzen gelöst enthält. Obgleich ich nicht im Stande war, die quantitative Zusammensetzung dieses Secrets zu ermitteln, da mir nur eine sehr kleine Quantität zur Verfügung stand, die selbst zu einer genauen qualitativen Analyse nicht ausreichte, so gelang es mir doch mindestens, die hauptsächlichsten Bestandtheile dieser Flüssigkeit nachzuweisen. Ich verschaffte mir das Secret durch Oeffnen der drüsenartigen Erhabenheiten mit einer Nadel, und Auffangen der ausfliessenden Flüssigkeit in einem Glasgefäss. Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos und fast wasserhell, ohne Geruch und deutlich ausgeprägte Geschmack. Lakmuspapier wurde etwas geröthet, was auf die Gegenwart einer freien Säure oder eines sauren Salzes deutete. Um die mit der Flüssigkeit zufällig gemengten Epidermistheilchen zu trennen, filtrirte ich das Secret durch Fitrirpapier. Die ablaufende Flüssigkeit war nun vollkommen klar. Beim Erhitzen bis auf 100° schieden sich weisse Flocken ab, welche bei der Prüfung als mit Pflanzeneiweiss identisch, sich erwiesen. Die Flocken wurden auf einem Filter gesammelt und das Filtrat im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Während des Abdampfens nahm die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die besonders beim Einengen bis auf ein geringes Volumen hervortrat, und es blieb ein brauner sehr hygroskopischer Rückstand, der beim Wiederauflösen in einer kleinen Menge destillirten Wassers eine Spur einer humusähnlichen, dunkelgefärbten organischen Substanz hinterliess.

Die chemische Natur der von dem Pflanzeneiweiss getrennten Flüssigkeit wurde durch folgende Versuche so viel als möglich festgestellt.

Ammoniak brachte keine Veränderung hervor.

Kohlensaures Ammoniak gab keinen Niederschlag.

Kohlensaures Natron gab beim Sieden einen weissen Niederschlag.

Oxalsaures Ammoniak war ohne Einwirkung.

Phosphorsaures Natron gab unter Zusatz von Ammoniak in der concentrirten Lösung einen krystallinischen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Platinchlorid brachte in der Flüssigkeit nachdem die Talkerde entfernt worden war, einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor.

Die Gegenwart des Natron wurde durch die gelbe Färbung der Alkoholflamme angezeigt.

Kalkwasser brachte einen weissen Niederschlag hervor.

Ebenso bewirkte Gypslösung einen weissen Niederschlag.

Chlorbaryum verhält sich eben so.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkte einen weissen, in Ammoniak, nicht aber in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd gab einen weissen Niederschlag.

Basisch-essigsaures Bleioxyd gab einen reichlichen weissen Niederschlag.

Als ein Theil des Wassers zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Rothglühen erhitzt wurde, so blieb eine weisse Asche zurück, die mit Säuren übergossen aufbrauste, was die Gegenwart von kohlensauren Salzen, die in der ursprünglichen Flüssigkeit als Salze organischer Säuren enthalten waren, anzeigte.

Die Natur der organischen Säuren, welche wahrscheinlich die Oxalsäure begleiten, konnte ich aus Mangel an Material nicht bestimmen. Die Gegenwart der Oxalsäure ist durch die oben angeführte Reaction deutlich dargethan; ebenso die von Chlor-natrium, Kali, Schwefelsäure und Talkerde.

Bei der Vergleichung des Secretes der Blätter des Eiskrautes mit dem der Nepentheschläuche finden wir einen Unterschied in der Zusammensetzung. Beistehende Tabelle zeigt uns die Zusammensetzung beider Flüssigkeiten.

Zusammensetzung der Flüssigkeit der Nephentheschläuche.

Organische Substanzen, hauptsächlich Aepfelsäure und etwas Citronensäure.

Chlorkalium

Natron

Kalk

Talkerde.

Zusammensetzung des wässrigen Secretes der Blätter des Eiskrautes.

Organische Substanzen (Albumin, Oxalsäure u. s. w.)

Chlornatrium

Kali

Talkerde

Schwefelsäure.

XXXVII.

Ueber die Zusammensetzung der Getreidearten.

Von

Eugen Peliget.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXIX, 5.)

Die Untersuchungen, welche den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ausmachen, hatten zum Zweck, die Zusammensetzung der hauptsächlichsten Getreidearten, die als Nahrungsmittel Anwendung finden, zu bestimmen. Diese Arbeit verdankte ihren Ursprung dem schlechten Ertrage der Ernten der Jahre 1846 und 1847, in Folge dessen mehrere der Landwirthschaft und der Staatsökonomie angehörige Fragen, die sich theils auf die damals herrschende Kartoffelkrankheit, theils auf den Anbau und die Anwendung mehrerer Vegetabilien als Nahrungsmittel bezogen, von dem Ministerium des Ackerbaues und des Handels aufgestellt wurden. Die mit der Beantwortung dieser Fragen beauftragte Commission übergab mir diejenigen Fragen, die sich auf die Brotbäckerei und namentlich darauf bezogen, aus Hafermehl ein besseres und schöneres Brod, als bis jetzt in manchen Gegenden daraus dargestellt wird; zu erzeugen. Diese Frage war um so wichtiger, als man die Beobachtung ge-

macht hat, dass der Hafer oft in grosser Menge vorhanden und um billigen Preis in Jahren zu haben ist, in welchen der Weizen theuer und selten ist.

Versuche, die ich anstellte, den Hafer zur Brotbäckerei zu verwenden, gaben keinen günstigen Erfolg. In den Jahren 1846 und 1847 war Mangel an allen Nahrungsmitteln und der Preis des Hafers verhältnissmässig höher als der des Weizens; ich wurde deshalb veranlasst durch genau vergleichende Analysen des Hafers und des Weizens die Ursache der Differenzen zu suchen, die man bei der Umwandlung des Mehles des einen oder des anderen, in Brot bemerkt. Diese Differenzen erklären sich nicht durch ihre Zusammensetzung, da nach den bekannten Analysen, Weizen und Hafer dieselben Substanzen, fast in denselben Verhältnissen enthalten. Diese Untersuchungen, dehnten sich weiter aus, als ich anfänglich geglaubt hatte, denn, um die Zusammensetzung des Hafers bestimmen zu können, war es nöthig, dass ich vorher die des Weizens bestimmte.

Der Weizen ist im normalen Zustande noch nicht vollständig analysirt worden. Es wurden mehrere Arbeiten in der Absicht angestellt die Zusammensetzung des Mehls zu ermitteln, eine grössere Anzahl noch, die Verfälschungen des Mehls zu erkennen; es wurde ferner versucht, einige Bestandtheile des Weizens, wie das Wasser, die Fettsubstanz, die stickstoffhaltige Substanz, die Stärke u. s. w. für sich zu bestimmen. Versucht man aber alle diese verschiedenen Resultate zusammenzustellen, so sieht man wohl, dass es unmöglich ist, daraus die normale Zusammensetzung einer einzelnen Weizensorte zu erfahren. Diese Zusammensetzung variirt übrigens hinsichtlich des einen oder des anderen der Bestandtheile des Weizens; sie ist abhängig von der Varietät, von dem Klima, von dem Boden u. s. w.

Um diesem Mangel möglichst abzuhelfen, analysirte ich so vollständig wie möglich, eine Anzahl von Weizenproben, die so ziemlich die Hauptsorten, die im Handel vorkommen, vertraten. Ich bemühte mich, das Verhältniss eines jeden der Bestandtheile zu bestimmen. Um diess auszuführen, wendete ich bald bekannte, erprobte Methoden, bald neue Verfahrungsweisen an. Eine genaue Analyse so complicirter Substanzen bietet in der Ausführung zu viel Schwierigkeiten dar, als dass man glauben könnte, die erhaltenen Resultate seien keiner Verbesserung fähig. Diese

Schwierigkeiten rühren wesentlich von dem Mangel an einer Methode zur Trennung der sogenannten *neutralen Substanzen* her, der allerdings geeignet ist, den Chemiker von der Analyse des Mehles abzuhalten, und diess zwar um so mehr, als eine genaue Analyse der Cerealien demjenigen, der sie ausführt, keine neuen und überraschenden Resultate verspricht. Betrachtet man aber auf der anderen Seite den Vortheil, welchen der Handel und die Industrie aus jeder neuen Erfahrung bezüglich der Zusammensetzung eines unentbehrlichen Nahrungsmittels zieht, sieht man ferner die Nothwendigkeit ein, dass man, um *den wirklichen Preis eines Nahrungsmittels zu erhalten*, vor allem genau die Natur und das Verhältniss der verschiedenen Bestandtheile feststellen muss, so giebt die Nützlichkeit des Resultats Geduld und Kräfte, die sich in den Weg stellenden Schwierigkeiten zu besiegen.

In dem Weizen und den anderen Cerealien sind viele Substanzen enthalten. Die hauptsächlichsten Bestandtheile sind 1. Wasser; 2. Stärke; 3. in Wasser unlösliche stickstoffhaltige Substanzen; 4. in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen; 5. in Wasser lösliche stickstofffreie Körper; 6. Fett; 7. Cellulose; 8. mineralische Salze.

Die unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen finden sich in dem Kleber, der ausserdem mehrere fette Substanzen enthält. Die Natur dieses Körpers ist demnach complex wie die eines jeden der anderen Körper, welche die angeführten Gruppen ausmachen. Die löslichen stickstofffreien Substanzen bestehen aus Dextrin und nach mehreren Chemikern auch aus Gummi und Krümmelzucker, so dass die Analyse einer Getreideart noch weit complicirter ist, als sie auf den ersten Anblick erscheint. Ehe man aber einen jeden der Bestandtheile des Weizens für sich bestimmt, muss man die Hauptbestandtheile, die bestimmte verschiedene Eigenschaften haben, wie Gegenwart oder Abwesenheit von Stickstoff, Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser, Aether u. s. w. von einander zu trennen suchen.

Der einzige Chemiker, der so viel mir bekannt ist, die Zusammensetzung des ganzen Weizens zu bestimmen versucht hat, ist Rossignon. Die Resultate seiner Arbeit befinden sich im dritten Bande von Gasparins *Cours d'Agriculture*. Diese Resultate der Analyse von fünf und zwanzig Wei-

zensorten sind in mehreren wichtigen Punkten, von den von mir erhaltenen verschieden. Diese Verschiedenheiten erklärt sich zum Theil durch die Ungleichheit der Zusammensetzung der verschiedenen Weizenarten, zum grössten Theil aber durch die von uns angewendeten analytischen Methoden. Ich werde auf diesen Punkt im Laufe der Abhandlung wieder zurückkommen.

Die vollständigste Arbeit über die Zusammensetzung des Weizenmehls ist bis auf den heutigen Tag, die im Jahre 1822 von Vauquelin veröffentlichte. Obgleich die Zusammensetzung des Getreides nicht aus der des davon herrührenden Mehles gefolgert werden kann, so kann man doch diese Arbeit nicht unberücksichtigt lassen, wenn man sich mit der Analyse der Getreidearten beschäftigt. Die Untersuchung trägt das Gepräge der Ausdauer und Gewissenhaftigkeit, das man in allen Arbeiten dieses berühmten Chemikers findet; wie es aber bei den meisten der älteren analytischen Arbeiten der Fall ist, die erhaltenen Resultate können jetzt kaum noch als annähernde betrachtet werden. So ist z. B. die Wassermenge, die nach Vauquelin in den Mehlsorten 10—12 p. C. beträgt, offenbar zu gering, da die angewendete Trockenmethode, wie Boussingault nachgewiesen hat, eine unvollkommene war. Die Bestimmung des Klebers, die durch Malaxiren des Mehls unter einem Wasserstrahl ausgeführt wurde, ist ebenfalls nicht genau. Es ist jetzt allgemein bekannt, dass ungeachtet der grössten Sorgfalt, stets eine gewisse Menge Kleber verloren geht, die mit der Stärke abläuft, während in dem Kleber etwas Stärke zurückbleibt. Das Trocknen des Klebers ist ausserdem schwer auszuführen und war bei Vauquelin ebenso wie das des Mehls unvollständig. Vauquelin hat weder die Fettsubstanz, noch die in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanz u. s. w. bestimmt.

Boussingault führt in seiner *Économie rurale* die Analyse von vier und zwanzig Weizenmehlsorten, bezüglich des wichtigsten Punktes dieser Art von Analysen, des Verhältnisses nämlich an stickstoffhaltigen Substanzen an. Diese Getreidearten waren in ein und demselben Jahre im *Jardin des Plantes* geerntet und unter günstigen und vollkommen identischen Bedingungen gebaut worden. Das Verhältniss der stickstoffhaltigen

Substanzen wurden nach dem genauesten Verfahren, durch die Bestimmung des Stickstoffs ermittelt.

Mehrere andere Chemiker beschäftigten sich mit der Bestimmung einiger Bestandtheile des Weizens. Dumas, Bous-singault und Payen bestimmten die Menge der in mehreren Proben von Weizen (Mehl und Kleie) enthaltenen fetten Substanzen*). Krocker bestimmte die Menge der in den Cerealien enthaltenen Stärke. Horsford bestimmte die Quantität des Stickstoffs einiger Weizensorten. Diese Analysen bildeten einen Theil der umfassenden Arbeit dieses Chemikers über den Stickstoffgehalt einer grossen Anzahl von Vegetabilien. Millon übergab vor einigen Monaten der Akademie eine Arbeit**) über die Menge des Wassers und der Holzfaser in dem Weizen und den hauptsächlichsten Produkten desselben. Die Asche des Weizens ist endlich mehrfach untersucht worden.

Die Analysen, die ich anführen werde, waren mit Proben angestellt, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihres Handelswerthes die hauptsächlichsten Arten des Weizens vertreten. Um eine jede dieser Sorten zu analysiren, wurden 50—100 Grm. entweder in einer kleinen Kaffeemühle, oder in einer kleinen Handmühle des *Conservatoire des arts et métiers* gemahlen.

Der so gemahlene Weizen wurde untersucht, ohne dass man vorher Kleie und Mehl von einander schied. Ich zog es vor, diese Methode anzuwenden als eine Trennung zu bewerkstelligen, bei der stets ein gewisser Verlust stattfindet, selbst wenn man mit kleinen Mengen operirt. Man muss ferner zugeben, dass zwischen der Natur und der Quantität der Produkte, die man durch Sieben erhält, und den im Grossen durch das Beuteln erhaltenen, keine Beziehung stattfindet. Das Beuteln selbst zeigt beträchtliche Variationen, die weniger von der Natur des Getreides, als von dem Mahlverfahren herrühren. Nichtsdestoweniger habe ich vergleichungsweise Mehl und Kleie von derselben Getreideart mit der Ueberzeugung geprüft, dass die Resultate, die ich dabei erhielt, nur ungefähr die Richtung der Resultate

*) Untersuchung über das Mästen der Thiere, und über die Milchbildung, *Ann. de Chim. et de Phys.* VIII, 89.

**) Dies. Journ. XLVII, 167.

andeuten, die man erhalten würde, wenn man durch Anwendung ähnlicher Mittel das Mehl und die Kleie von ein und derselben Varietät, im Grossen erhalten, prüfen wollte.

Nach den Resultaten meiner Analysen, die in der an dem Ende dieser Abhandlung befindlichen Tabelle aufgezeichnet sind, drücken die folgenden Zahlen die Zusammensetzung des Weizens im Mittel aus:

Wasser	14,0
Fettsubstanz	1,2
Unlösliche stickstoffhaltige Substanz (Kleber)	12,8
Lösliche stickstoffhaltige Substanz (Albumin)	1,8
Dextrin	7,2
Stärke	59,7
Cellulose	1,7
Mineralische Salze	1,6
	<hr/> 100,0.

Da der Werth dieser Zahlen ganz und gar von der von mir angewendeten Methode abhängig ist, so ist es nothwendig, diese Methode zu erörtern.

Bestimmung des Wassers im Weizen. Die Wasserbestimmung wurde durch Austrocknen von 5—10 Grm. Getreide unmittelbar nach dem Mahlen in dem Oelbade Gay-Lussac's vorgenommen. Die bis auf 110—120° erhitzte Substanz wurde zu wiederholten Malen gewogen, bis eine Gewichts-differenz nicht mehr statt fand.

Bei Besichtigung der Tabelle, auf der sich die Analysen von vierzehn Weizensorten befinden, findet man, dass der Wassergehalt zwischen 13,2—15,2 beträgt. Die frisch geernteten Weizensorten enthalten, 17,18 und selbst 20 p. C. Wasser. Der allgemein verbreiteten Ansicht entgegen, habe ich in dem weichen Weizen nicht mehr Wasser als in dem harten gefunden. Aus diesem Resultat geht aber nicht hervor, dass das Mehl dieser Weizenarten genau dieselbe Wassermenge enthalten muss. Es steht fest, dass das Mehl von weichem Weizen mehr Wasser enthält und weniger haltbar ist, als das von hartem Weizen. Dieses Wasser, das bei gesundem Mehl 16—20 p. C. und bei angegangenem Getreide noch weit mehr beträgt, ist zum Theil während und nach dem Mahlen, aus der Atmosphäre aufgenommen worden. Diese Aufnahme muss nothwendigerweise dem Grad der Zertheilung der mehlarartigen Substanz proportional sein, der gewöhnlich bei weichem Weizen bedeutender ist, als bei

hartem. Was die freiwillige Veränderung anbelangt, welche diese Weizensorten in unserem Klima erleiden, selbst dann, wenn man sie in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, die bei weichem Weizen ebenfalls weit schneller eintritt als bei hartem, so glaube ich, dass dieselbe weniger der Menge des darin enthaltenen Wassers, als vielmehr der so wenig homogenen Natur der Körner von weichem Weizen zugeschrieben werden muss.

Fettsubstanz. Die in dem Weizen enthaltenen Fettsubstanzen wurden mit grosser Sorgfalt entweder durch Behandeln des Weizens mit Aether, oder in dem von Payen construirten und ununterbrochenen Destillirapparat, oder endlich in Röhren, die an dem einen Ende vor der Glasbläserlampe zugeschmolzen und an dem anderen mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen waren, ausgeführt. Oesters wendete ich zwei Methoden bei einer Getreideart an. Die letzte Bestimmungsart verlangt viel Zeit und zieht einen beträchtlichen Verlust an Aether nach sich; man kann aber dabei, wenn man decantirt, die mit Aether ausgezogene Substanz, im leeren Raume bei constanter Temperatur in der Röhre selbst trocknen; der Gewichtsverlust dient als Controle für das Gewicht der erhaltenen Fettsubstanz.

Der Aether, der zur Bestimmung der fetten Substanz in Körpern wie der Weizen angewendet werden soll, muss rectificirt und besonders wasserfrei sein. Die Körper, mit denen die Bestimmung angenommen werden soll, müssen vorher getrocknet werden. Diese doppelte Vorsichtsmassregel ist genau zu beobachten. Wird sie vernachlässigt, so kann man bei dieser anscheinend so einfachen Operation grobe Fehler begehen. Wenn man nicht getrockneten Weizen mit gewöhnlichem Aether behandelt, so löst sich nicht nur die fette Substanz, sondern auch zugleich eine gewisse Menge der Substanzen, die in dem Wasser des Getreides so wie des Aethers löslich sind. Es ist bekannt, dass die Gerbsäure nach Pelouze genau unter diesen Bedingungen dargestellt wird; dieses Verfahren muss deshalb bei Analysen, wie die sind, von denen hier die Rede ist, sorgfältigst vermieden werden. Wenn die Getreidearten mit Aether behandelt worden sind, müssen sie fein gerieben, von Neuem getrocknet und mit Aether behandelt werden, bis sich aus dem Rückstande keine fette Substanz mehr ausziehen lässt.

Die Menge des in den verschiedenen Weizensorten enthal-

tenen Fettes variirt meinen Analysen zufolge, nur wenig. Eilf Proben gaben 1,0—1,3 p. C. dieser Substanz; polnischer Weizen gab 1,5, spanischer 1,8, Weizen von Tangarock 1,9 p. C. Fett. Die letzteren Resultate scheinen die allgemein ausgesprochene Ansicht zu bestätigen, nach welchen die harten Weizensorten mehr fette Substanzen, als die weichen Sorten enthalten. Diese Ansicht wird ferner durch die Analysen des Weizens aus Venezuela und Afrika von Dumas, Boussingault und Payen unterstützt; die erstere Sorte enthielt 2,1 p. C., die letztere 2,6 p. C. fette Substanzen. Ich muss jedoch bemerken, dass egyptischer Weizen und eine andere Art (*Mtadin du midi*), nur 1,1 p. C. fette Substanz enthalten, während ein halb harter Weizen von Brie, genannt *Mé blanc tuzelle* 1,87 p. C. enthält. Ich habe um so weniger die Ueberzeugung, dass dieser Unterschied in der That zwischen weichem und hartem Getreide existirt, als minder gewissenhafte Fruchthändler zuweilen ihre Frucht mit Oel anfeuchten, um derselben ein glänzendes Ansehen zu geben. Diese Art des Aufputzens ist auch bei anderen Körnern, namentlich beim Kleesamen sehr gebräuchlich. Ich füge hinzu, dass diejenigen Weizensorten, welche mir die meiste Menge Fett gaben, käufliche waren, während die anderen von Hrn. Vilmarin herrührten und unverfälscht waren.

In Wasser lösliche Substanzen. Unter diejenigen Substanzen, welche die Cerealien von sich geben, wenn man sie mit Wasser behandelt, hat man bis in die jüngste Zeit den Krümelzucker gezählt. Nach Vauquelin enthält das Mehl eines weichen Weizens von Odessa 8,5 p. C. zuckriger Substanz und alle von ihm analysirten Mehlsorten enthalten beträchtliche Mengen derselben. Die Theorie der Brotgährung verträgt sich allerdings sehr gut mit der Annahme von dem Vorhandensein des Zuckers in dem Mehl; denn man nimmt an, dass unter dem Einflusse der Umwandlung dieses Zuckers in Alkohol und Kohlensäure das Mehl aufgeht, wenn es mit Wasser, Sauerteig oder Bierhefe eingeteigt worden ist.

Vor einigen Jahren, als ich mich mit einem später veröffentlichten saccharimetrischen Verfahren beschäftigte, suchte ich die Menge des Zuckers zu bestimmen, der in den Cerealien fertig gebildet vorkommen sollte. Ich war sehr verwundert, weder in dem Weizen noch in dem Hafer Zucker anzutreffen. Es ist be-

kannt, dass mein Verfahren darin besteht, durch die alkalimetrische Methode die Menge gelöschten Kalk zu bestimmen, die sich in der zuckerhaltigen Flüssigkeit aufgelöst hat; diese Menge ist dem Gewicht des in dieser Flüssigkeit enthaltenen Zuckers proportional. Als ich 200 Grm. eines Mehls, das vor meinen Augen gemahlen worden war, mit Wasser behandelte, und dann die vorher im Wasserbade abgedampfte Flüssigkeit mit gelöschtem Kalk versetzte, so wurde der letztere nicht in grösserer Menge als von reinem Wasser gelöst. Diese Lösungen gähren ferner nicht, wenn man sie mit Bierhefe zusammenbringt. Ausserdem hat Herr Clerget auf meine Bitte mittelst der von Biot entdeckten Polarisationserscheinungen, einen Theil der von dem Auswaschen dieser Mehlartern herrührenden Flüssigkeiten untersucht, derselbe konnte aber darin keine Glucose auffinden, wohl aber constatirte er die Gegenwart des Dextrins.

Weizen und Hafer enthalten demnach keinen Zucker. Mitscherlich und Fürstenberg kamen in Bezug auf den Roggen und die Weizenkleie bei Anwendung anderer Methoden zu denselben Resultaten. Obgleich diese Versuche mit so eben gemahlenem Weizenmehl angestellt wurden, so bewiesen sie doch keineswegs auf absolute Weise, dass der Zucker nicht ein Bestandtheil längere oder kürzere Zeit aufbewahrten oder angegangenen Mehles ist. Es scheint mir, als ob die Brotgährung vor sich gehen könne, ohne dass in dem Teig eine bemerkbare Menge Zucker vorhanden sei. Ich wies in der That nach, dass ein Teig, aus 125 Grm. frischen Mehls, 75 Grm. Wasser und 10 Grm. Bierhefe zusammengesetzt, während des Aufgehens keine bestimmbare Menge von Zucker enthält. Möglich, dass das Dextrin direkt in Alkohol und Kohlensäure übergehen kann, oder dass sein Uebergang in Zucker nicht nachzuweisen ist, da der letztere vielleicht im Entstehungsmomente sogleich durch das Ferment zerstört wird.

Die Gegenwart des Dextrins ist nicht zu bezweifeln; sie ist nachgewiesen worden, theils durch die Anwendung von Polarisationsapparaten, theils durch den Uebergang des Dextrins in Glucose, wenn man Wasserdampf in die von dem Auswaschen des Mehls herrührende Flüssigkeit leitet, die vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert worden ist. Die Gegenwart des Dextrins lässt sich ferner aus den alten Versuchen von

Vauquelin folgern, welcher nachgewiesen hat, dass das Gummi welches man zu den Bestandtheilen des Mehles zählte, gestrichen werden muss, da dieses angebliche Gummi beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure und keine Schleimsäure liefert.

Zu gleicher Zeit mit dem Dextrin wird aus dem Wasser durch das Mehl eine stickstoffhaltige Substanz ausgezogen, die alle Eigenschaften des Albumins zeigt. Die Menge derselben war bisher noch nicht bestimmt worden. Um diese Lücke auszufüllen, analysirte ich die Flüssigkeit von einem bekannten Gewicht Mehl, aus dem vorher die Fettsubstanz ausgezogen worden war, indem ich dieselbe bei gelinder Wärme abdampfte und den Rückstand bei 110° trocknete. Der Rückstand enthielt alle in dem Weizen enthaltenen löslichen Substanzen. Ich bestimmte darin den Stickstoff. Ich folgte der Annahme von Dumas und Cahours, dass dieses Albumin eben so wie die anderen stickstoffhaltigen Substanzen 16 p. C. Stickstoff enthielte. Davon ausgehend berechnete ich meine Analysen. Da es eine sehr mühsame Arbeit gewesen wäre, in jeder Weizensorte die Menge der in Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanzen zu bestimmen, so nahm ich diese Bestimmung nur mit einer gewissen Anzahl Sorten von weichem und hartem Weizen vor. Ich fand, dass im Mittel die stickstoffhaltigen Substanzen das Fünftel der löslichen Bestandtheile betragen, und zog demnach von der löslichen Substanz, die bei jeder Weizensorte besonders bestimmt worden, den fünften Theil ab, den ich für Albumin berechnete.

Stickstoffhaltige Substanzen. Man nimmt allgemein an, dass der Werth der Nahrungsmittel nach dem Verhältniss der darin enthaltenen neutralen stickstoffhaltigen Substanzen bestimmt werden kann. Ich suchte deshalb diesen Bestandtheil des Weizens mit der grössten Sorgfalt zu bestimmen.

Die einzige Methode die als genau betrachtet werden kann, besteht darin, die Menge der stickstoffhaltigen Substanzen aus der Quantität des entweder als Gas oder in Gestalt von Ammoniak erhaltenen Stickstoffs zu berechnen. Meine früheren Analysen wurden nach dem älteren Verfahren, nach welchem der Stickstoff als Gas aufgefangen wird, bestimmt. Später, als ich das Verfahren von Will und Varrentrapp so modificirt hatte, dass dasselbe schneller ausgeführt werden konnte, ohne doch der Genauigkeit der Methode Eintrag zu thun, bestimmte ich

den Stickstoff auf die Weise, dass ich das Ammoniak, das durch Verbrennen des Weizens mit Aetznatronkalk entstanden war, in einem bekannten Volumen titrirter Schwefelsäure auffing, und mittelst einer titrirten Lösung von Zuckerkalk die Menge der Schwefelsäure bestimmte, die durch das Ammoniak gesättigt worden war. Ich erfuhr dadurch zugleich die Menge des Ammoniaks. Ich habe erst nach zahlreichen synthetischen und vergleichenden Versuchen dieses Verfahren angenommen. Jetzt, wo ich durch eine langjährige Erfahrung die Resultate besser als damals zu schätzen vermag, als ich die Methode der Stickstoffbestimmung*) veröffentlichte, kann ich nicht umhin, hiermit auszusprechen, dass die Ausführung derselben bei weitem leichter, schneller und minder umständlich ist, als die nach der alten Methode, dass aber die Resultate im Allgemeinen weit genauer sind. Die Stickstoffbestimmung dem Volumen nach hat den Nachtheil, dass man stets etwas mehr Gas erhält, als man nach dem Stickstoffgehalt der organischen Substanz zu urtheilen, erhalten sollte. Dieses überschüssige Gas, das bald Wasserstoff, bald Stickstoffoxyd, selbst zuweilen Stickstoff aus der Luft der nicht gehörig davon befreiten Röhre, meistens aber ein Gemenge dieser Gase ist, erzeugt sich unter Umständen, die allerdings bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln entfernt werden können, die aber unvermeidlich sind, wenn man eine lange Reihe von Analysen auszuführen hat. Wenn man die Zusammensetzung reiner stickstoffhaltigen Substanzen zu bestimmen hat, die mindestens 15—16 p. C. Stickstoff enthalten, so ist das überschüssige Gas auf das Resultat der Analyse ohne wesentlichen Einfluss, da bei der Stickstoffbestimmung nur ein Plus von einigen Tausendeln hervorgebracht wird. Etwas anderes ist es aber, wenn man es mit organischen Substanzen zu thun hat, die wie bei dem Weizen, nur 2—3 p. C. Stickstoff enthalten; da dieser Ueberschuss von Gas eine constante Fehlerquelle bei einer kleinen Menge von Gas giebt, so bewirkt derselbe eine Störung der Resultate der Analyse, die um so grösser ist, je weniger Stickstoff die Substanz enthält. Die in gewissen Vegetabilien enthaltenen salpetersauren Salze gaben ausserdem nach dieser Methode ebenfalls Stickstoff, der sich mit dem aus der organischen Substanz

*) Dies. Journ. XLI, 122.

vereinigt; und es existirt bekanntlich kein Mittel um diese Salze für sich zu bestimmen, wenn sie in den Pflanzen in sehr kleiner Menge enthalten sind. Nach dem von mir angewendeten Verfahren erhält man den Stickstoff der salpetersauren Salze nicht. Letztere werden gar nicht, oder mindestens nicht so zersetzt, dass ihr Stickstoff beim Verbrennen der Substanz mit Natron-Kalk in Ammoniak verwandelt würde.

Aus den angeführten Gründen bin ich der Ansicht, dass die Stickstoffbestimmung, und folglich die der stickstoffhaltigen Substanzen der Vegetabilien, nach der von mir angewendeten Methode genauer ausfällt; als nach der gewöhnlich angewendeten. Ich zweifle nicht, dass sie einst gänzlich die alte Methode ersetzen wird, ausgenommen in den seltenen Fällen, wo der Stickstoff als Untersalpetersäure, Salpetersäure oder als eine andere Sauerstoffverbindung in der organischen Substanz enthalten ist. Die Chemiker, welche mein Verfahren angenommen haben, sind alle einig hinsichtlich der Genauigkeit und Einfachheit desselben, das mit einem alkalimetrischen Versuche zu vergleichen ist. Ich bemerke noch, dass eine Arbeit, die eine zahlreiche Reihe von Stickstoffverbindungen erfordert, wie es bei der vorliegenden der Fall ist, langwierig, mühsam und umständlich ist, wenn man den Stickstoff, als Gas bestimmt*).

Für die in Wasser unlöslichen Substanzen habe ich den Namen Kleber beibehalten, obgleich dieselben nicht aus dem eigentlichen Kleber bestehen, sondern ausserdem noch eine gewisse Menge Oel enthalten, ohne welches dieselben nicht aus dem Mehl ausgezogen werden können. Es versteht sich übrigens von selbst, dass ich vom Gesamtgewicht der stickstoffhaltigen Substanz, das ich durch die Bestimmung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak erfuhr, das Gewicht der in Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanz (des Weizeneweisses) abzog.

Durch Addition des Klebers zu dem Pflanzeneiweiss fand ich, was auch schon aus älteren Analysen hervorgegangen ist, dass die Menge der verschiedenen, im Weizen enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen beträchtlich, je nach den verschiedenen Weizensorten differirt. So fand ich, dass eine Sorte aus der Provence

*) Seit der Abfassung dieser Arbeit erfuhr ich, durch Herrn Hofmann, das mein Verfahren der Stickstoffbestimmung in England allgemein bei der Düngeranalyse angewendet wird.

(*la tousselle blanche*) 9,8 p. C. stickstoffhaltiger Substanzen, während ägyptischer Weizen von Herrn Vilmarin in Verrières 20,6 p. C. derselben Substanzen enthielt.

Ich fand bei der Prüfung zweier Proben von unverfälschtem Weizen Variationen in der Zusammensetzung, die bei denselben Sorten durch atmosphärische Einflüsse herrührten. So übergab mir Herr Vilmarin eine Probe Weizen, der im Jahre 1844, einem mittel-trocknen Jahre, gewachsen war; derselbe enthielt 15,3 p. C. stickstoffhaltige Substanzen. Dieselbe Frucht, in dem sehr trocknen Jahre 1846, geerntet, enthielt 18,1 p. C. derselben Substanzen.

Obgleich beide Proben zu den halb harten Weizensorten gehörten, so enthielten dieselben doch weit beträchtlichere Mengen stickstoffhaltige Substanz als andere harte Weizensorten, so dass; meiner Meinung nach, der angenommene Unterschied zwischen weichem und hartem Weizen eines soliden Grundes entbehrt. Wir haben gesehen, dass die Fettsubstanzen sich beinahe in gleichen Verhältnissen in beiden Arten vorfinden. Dasselbe war auch bei den stickstoffhaltigen Substanzen der Fall. Ich will keineswegs behaupten, dass bezüglich der Zusammensetzung überhaupt kein Unterschied zwischen dem weichsten und dem härtesten Weizen stattfände. Dieser Unterschied verschwindet aber schon, wenn man letzteren mit dem halbharten vergleicht. Ich glaube auf alle Fälle, dass der Unterschied vielmehr in der anatomischen Structur des Kornes als in dessen chemischer Zusammensetzung zu suchen ist.

In folgender Tabelle sind die Gewichtsmengen der löslichen und unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen in den von mir untersuchten Weizensorten zusammengestellt.

Tousselle blanche aus der Provence	9,8	(Kleber und Albumin)
Spanischer Weizen	10,5	
Poulard roux	10,6	
Weisser bämischer Weizen	10,7	
Stachelweizen (Blé Herisson)	11,6	
Hardy White	12,5	
Weicher Weizen aus dem Banat	13,4	
Tangarock	13,6	
Odessa weizen	14,3	
Poulard bleu conique	15,3	
Mitadin du Midi	16,0	
Poulard bleu conique (Sehr trock- nes Jahr)	18,1	
Egyptischer Weizen	20,6	
Polsischer Weizen	21,5	

Vergleicht man meine Analysen hinsichtlich der Menge der stickstoffhaltigen Substanz mit den von Boussingault mit Weizenmehl angestellten, so findet man, dass die in diesen Mehlsorten enthaltenen Mengen von Kleber und Albumin weit bedeutender, als die von mir in den Weizen gefundenen sind. Während meiner Analyse zufolge, der Weizen im Mittel 14,4 p. C. stickstoffhaltige Substanzen enthält, sind in der von Boussingault analysirten Mehlsorten im Mittel nicht weniger als 21,8 p. C. dieser Substanzen enthalten. Diese bedeutenden Differenzen haben zwei Ursachen, einmal hat Boussingault Mehl analysirt d. h. Weizen, aus dem die Cellulose und ein Theil der Fettsubstanz entfernt war, da die letztere zu grösserem Theile in der Kleie als in dem Mehl enthalten ist; das andere Mal bemerkte er, dass alle Weizensorten, von denen das Mehl analysirt worden war, in einem fetten Boden gebaut worden waren; dieser Umstand bewirkt die Vermehrung des Klebers im Weizen. Die von mir analysirten Weizensorten waren im Gegentheil aus den verbreitetsten Weizensorten des Handels ausgesucht worden.

Ich suchte mir nun über die Differenzen Rechenschaft zu geben, die durch die Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen des Weizens entstehen können, je nachdem man dieselbe nach dem von mir befolgten Verfahren, d. h. durch Bestimmung des Stickstoffs, oder durch Wägen des Glutens, den man durch Kneten des Mehles unter Wasser erhalten hat, vornimmt. Das letztere Verfahren wurde zuerst von Beccari, einem Arzte von Bologna, demselben, der den Kleber entdeckte, im Jahre 1742 befolgt und von Vauquelin bei seinen Mehlanalysen angewendet; es giebt, wenn es unter günstigen Bedingungen angewendet wird, Resultate, die den mittelst der besten Methode erhaltenen wenig nachstehen. Es erschien mir von Interesse, diese Bedingungen zu ermitteln. Es ist eine bekannte Sache, das man, um gute Resultate zu erhalten 25—100 Grm. Mehl anwenden muss. Wenn man gut operirt, so erhält man verhältnissmässig um so mehr Kleber, je mehr man Mehl anwendete. Das Mehl darf ferner an keinem zu trocknen Orte aufbewahrt worden sein; war das Mehl am Feuer getrocknet worden, so ist eine Abscheidung des Klebers schwierig, und die Menge desselben fällt beträchtlich kleiner aus, als die aus nicht getrocknetem Mehl er-

haltene. Ich trocknete 100 Grm. Mehl bei 120° und machte daraus unter Beobachtung der bei der Darstellung des Klebers gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln einen Teig. Dieser Teig war kurz und liess sich in kleine Stückchen zerbrechen, während ein anderer, mit 100 Grm. nicht getrockneten Mehles dargestellt, kleisterähnlich war. Ersterer musste zwölf bis funfzehn Stunden stehen gelassen werden, damit der Kleber daraus abgetrennt werden konnte, der übrigens sehr elastisch geworden war. Dieser Teig gab 7.5 p. C. Kleber, während dasselbe nicht getrocknete Mehl 9 p. C. derselben Substanz und zwar schon nach einer Stunde nach dem Mengen mit Wasser gab.

Ein anderer Versuch liess mich den Einfluss der Fettsubstanz des Mehles auf die Darstellung des Klebers und ohne Zweifel auch auf die Darstellung des Brotes erkennen. Es wurden 2—300 Grm. Weizenmehl, dessen gute Beschaffenheit durch Bestimmung des darin enthaltenen Klebers ermittelt worden war, mit Aether behandelt. Ein Theil dieses von der Fettsubstanz befreiten Mehles wurde erst an der Luft, dann bei gelinder Temperatur getrocknet, und endlich einige Tage an der Luft stehen gelassen. Der daraus mit Wasser dargestellte Teig wurde zuerst ungefähr eine Stunde lang an einen warmen Ort hingestellt, das Ausziehen des Klebers, da der Teig nicht kleisterartig werden wollte; aber bis zum anderen Tag aufgespart. Ungeachtet dieser Vorsichtsmassregeln hinterliess der Teig, als derselbe auf die gewöhnliche Weise mit Wasser geknetet worden war, in der Hand des Arbeiters nicht die geringste Menge Kleber; die ganze Masse war in eine seifenartige, milchähnliche Flüssigkeit verwandelt worden, in der die stickstoffhaltige Substanz innig mit der Stärke gemischt blieb.

Ein anderer Versuch wurde in der Absicht angestellt zu untersuchen, ob die geringe Quantität Fettsubstanz, die sich in dem Mehl findet, hinreicht, um die Gesamtmenge des darin enthaltenen Klebers in den plastischen Zustand überzuführen. Nach den eben angeführten Versuche zweifle ich nicht daran, dass diese Substanz gänzlich mit der unlöslichen stickstoffhaltigen Substanz verbunden bleibt, für welche sie so zu sagen das Bindemittel abgibt. Zu 100 Grm. gewöhnlichem Mehl, von welchem eine Probe 9 p. C. trocknen Kleber gegeben hatte, wurden 4 Grm. aus dem Mehl ausgezogene Fettsubstanzen gesetzt.

Das Mengen ging langsam und nur schwierig vor sich; darauf gab dieses Mehl, das ungefähr 5 p. C. Fettsubstanzen enthielt, einen Teig, der selbst nach einstündigem Schlagen noch keine Consistenz angenommen hatte. Dieser Teig gab, nachdem er einige Stunden aufbewahrt worden war, Kleber; es musste aber dabei sehr sorgfältig zu Werke gegangen werden, denn der Teig zertheilte sich in Wasser und der Kleber zerbrach in Stücke. Diese Stücke liessen sich nicht vereinigen. Der Kleber war nicht elastisch. Diese 100 Grm. Mehl gaben 8,9 Grm. trocknen Kleber, folglich, ungeachtet der Fettsubstanz eine kleinere Menge, als das nicht mit Fett vermischte Mehl.

Die Fettsubstanz also, welche die Natur in das Weizenkorn gebracht hat, ist darin in einem so richtigen Verhältniss enthalten, dass dieses Verhältniss nicht verändert werden kann, ohne diese Frucht in ihren wichtigsten Eigenschaften zu verändern. Auf diesen Punkt werde ich später bei Gelegenheit der Zusammensetzung der Weizenkleie zurückkommen.

Stärkemehl. Um die Analyse des Weizens, was die Hauptbestandtheile desselben betrifft, zu vervollständigen, bleibt mir nun noch übrig, von der Bestimmung der Stärke und der Cellulose zu sprechen. Was die mineralischen Bestandtheile des Weizens betrifft, die ich durch Einäschern einer grossen Anzahl von Weizenproben bestimmt habe, so variirt ihr Gewicht zwischen 1,5 und 2 p. C. Die Analyse dieser Salze bietet zahlreiche Schwierigkeiten dar, die ich bald beschreiben werde.

Die genaue Bestimmung der Stärke ist eine sehr schwierige Operation. Das Verfahren von Vauquelin, nach welchem man die Stärke nach ihrer Trennung von dem Kleber, sammelt, trocknet und wägt, kann bei dem Weizen keine Anwendung finden, da die Stärke mit der Kleie gemengt bleiben würde. So unvollkommen diese Methode auch ist, so halte ich sie dennoch für vorzüglicher, als jede andere, wenn es sich darum handelt, Mehl zu analysiren, obgleich nachgewiesen ist, dass Stärke in dem Kleber, und Kleber in der Stärke zurückbleibt. Ich halte dieselbe besonders für besser, als die von Krocker angewendete Methode, der sich in der neueren Zeit vielfach mit der Bestimmung des Stärkemehls in einer Anzahl von Nahrungsmitteln beschäftigt hat. Krocker verwandelt die Stärke vermittelst einer kleinen Menge Schwefelsäure durch Sieden in Zucker, und

führt diesen Zucker durch Bierhefe in Alkohol und Kohlensäure über. Durch Auffangen der Kohlensäure in geeigneten Apparaten berechnet er aus dem Gewicht dieser Säure die Menge des in den analysirten Substanzen enthaltenen Stärkemehls.

Diese Methode hat den Nachtheil, dass nicht nur die Stärke, sondern auch das in den verschiedenen Getreidearten namentlich in dem Weizen enthaltene Dextrin in Zucker übergeht, so dass durch die Zuckerbildung des Dextrins die Bestimmung der Stärke zu hoch ausfallen muss. Die von Krocke angegebenen Zahlen geben aber eine geringere Menge Stärke an, als in der That in dem Weizen enthalten ist, was in der bekannten Ungewissheit des Verfahrens der Gährung bei der Bestimmung des Zuckers seinen Grund haben mag. Das Verfahren von Biot ist jedenfalls genauer und schneller auszuführen.

Ich suchte die in dem Weizen enthaltene Stärke auf zweierlei Art zu bestimmen: 1. Durch Umwandlung der in dem Weizen enthaltenen Stärke, die vorher von den Fettsubstanzen und den in Wasser löslichen Körpern befreit worden war, mittelst verdünnter Schwefelsäure in Zucker, und Wägen des aus unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen und aus Cellulose bestehenden Rückstandes; 2. durch ähnliche Umwandlung mittelst Diastase und Wägen des Rückstandes. In dem einen wie in dem anderen Falle wurde die Einwirkung fortgesetzt, bis der Rückstand eine wässrige Jodlösung nicht mehr bläute. Um die Umwandlung der Stärke mittelst Schwefelsäure auszuführen, setzt man nur einige Tropfen dieser Säure zu dem Wasser, in welchem sich der gewaschene und vorher von der Fettsubstanz befreite Weizen befindet, und leitet darauf Wasserdämpfe durch die Flüssigkeit. Braucht man die Vorsicht, die Operation sogleich nach dem Verschwinden der Stärke zu unterbrechen, so ist das Resultat, das man durch Wägen des gewaschenen und bei 110° getrockneten Rückstandes erhält, genau; denn das Gewicht der Stärke, das man durch den Gewichtsverlust der Stärke erfährt, giebt, zu dem Gewicht der anderen, für sich bestimmten Substanzen gerechnet, so ziemlich das Gesamtgewicht der angewendeten Substanz. Wird aber die Einwirkung der Schwefelsäure zu lange fortgesetzt, so wird eine kleine Menge der stickstoffhaltigen Substanz löslich, und die Bestimmung der Stärke fällt um einige Hunderttheile zu hoch aus.

Die Bestimmungsmethode durch die Diastase, die von einigen Schriftstellern als sehr gute Resultate gebend, empfohlen wird, zeigt einen umgekehrten Uebelstand. Die Methode besteht darin, die von der Fettsubstanz befreite, mit Wasser gewaschene und mit warmem Wasser verdickte Stärke mit einem Aufguss von Malz zusammenzubringen, und das Gemenge bei 50—60° stehen zu lassen, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Jod gebläut wird. Man braucht mehrere Tage bis zu diesem Zeitpunkt, obgleich ich nachgewiesen habe, dass eine durch Jod stark gefärbte Stärkelösung augenblicklich farblos wird, wenn man dieselbe mit einem heissen Malzaufguss mengt. Da aber die Temperatur eine niedrige ist, so desaggregirt sich die Substanz langsam, und was man auch vornehmen möge, so bleibt doch stets eine gewisse Menge von Stärkekügelchen, die von der Diastase nicht angegriffen werden; diese Kügelchen sind von der unlöslichen Substanz so umhüllt, dass ihre Gegenwart selbst durch Jod nicht angezeigt wird. Das Gewicht dieses Rückstands ist demnach grösser als es sein sollte, und das Verhältniss der durch Differenz gefundenen Stärke fällt zu gering aus.

Wenn man alle übrigen Bestandtheile des Weizens bestimmt hat, kann man übrigens die Stärke aus dem Verlust berechnen. Ich würde aber lieber ein Verfahren angewendet haben, nach welchem ich diese Bestimmung hätte direkt ausführen können; dieses Verfahren ist aber nicht zu entdecken. Ich meine, dass durch Umwandlung der gewaschenen Stärke des Mehls in Zucker vermittelst Schwefelsäure, und durch Bestimmung des Zuckers mit Hilfe von Biot's Polarisationsapparat bessere Resultate als nach irgend einer anderen Methode erhalten werden müssen, vorausgesetzt natürlich, dass die löslich gewordene stickstoffhaltige Substanz auf das polarisirte Licht ohne Einfluss ist.

Die durch die Umwandlung der Stärke in Zucker erhaltenen Zahlen, weichen kaum um einige Hundertstel von den durch Berechnung gefundenen, d. h. von derjenigen Quantität ab, die zu den direkt bestimmten Bestandtheilen des Weizens gerechnet werden muss, um das Gewicht der angewendeten Substanz zu vervollständigen. Ich habe demnach allen Grund, diese Resultate für richtig zu halten. Sie beweisen, dass die in dem Weizen enthaltene Stärke im Mittel nicht über 64 p. C. beträgt. Dieses Resultat stimmt mit dem einer Analyse des Weizens Bous-

singault's überein, der 63,2 p. C. Stärke fand, nicht aber mit dem Krockers's, der die Menge der in drei Weizenproben enthaltenen Stärke nur auf 56,52 und 53 p. C. angiebt. Das von mir erhaltene Resultat weicht in umgekehrter Richtung noch mehr von denen Rossignon's ab, die in Gasparin's Werke citirt sind; dieser Chemiker fand in fünfundzwanzig Weizensorten 78 und 87,5 p. C. Cellulose und Stärke; das Mittel ist 81,4 p. C. für beide Substanzen. Ich weiss nicht, nach welcher Methode diese Resultate erhalten worden sind; wie gross aber auch der Antheil sei, den man der Cellulose zuschreibe, so sind diese Resultate doch unmöglich; denn berücksichtigt man das Gewicht der von Rossignon bestimmten stickstoffhaltigen Substanzen, so gelangt man zu dem Schlusse, dass der Weizen bestände, aus stickstoffhaltigen Substanzen, Stärke, Cellulose und höchstens ein Hundertstel Dextrin, Zucker und mineralischen Bestandtheilen. Diese Resultate haben demnach unsern berühmten Agronomen, Herrn Gasparin irre geleitet, wenn er nach der Citirung der Resultate Rossignon's sagt: „die Quantität der stickstoffhaltigen Substanz kann bis auf 20,5 p. C. steigen, das Complément dieser Zahl giebt uns so ziemlich die Stärke, da die Masse der übrigen Bestandtheile fast nicht in Betracht kommt.“ In dem Mehl sind aber mindestens 25 p. C. Fettsubstanzen, Dextrin und mineralische Bestandtheile enthalten, welche Herr Rossignon zu erwähnen unterliess*).

Cellulose. Die Bestimmung der Cellulose im Weizen hat mich lange Zeit beschäftigt, da kein Chemiker bis jetzt ein Verfahren zu ihrer Bestimmung ausfindig gemacht hat. Millou, der sich zu gleicher Zeit mit mir mit der Bestimmung der Cellulose beschäftigte und vor kurzer Zeit die Resultate seiner Untersuchung veröffentlichte, hatte damals die Methode

*) Den Analysen Rossignon's zufolge beträgt die Zusammensetzung des Weizens im Mittel:

Stickstoffhaltige Substanz	16,4
Stärke und Cellulose	81,4
Dextrin	0,3
Zucker	0,7
Fettsubstanz	0,1
Salze	0,1
Verlust	1,0
	<hr/> 100,0.

nicht angegeben, deren er sich bediente, um nachzuweisen, dass die Menge der Cellulose, die man in der Kleie und in dem Mehl annimmt, eine viel zu hohe ist. Ich bin hinsichtlich der Richtung der Resultate gänzlich mit Millon einverstanden, habe aber andere Resultate erhalten, weil ich wahrscheinlich eine andere Methode als er anwendete. Da sein Verfahren jetzt bekannt ist (dies. Journ. XLVII, 167), kann es mit dem meinigen verglichen werden, und diese Vergleichung wird nicht ohne Interesse sein. Denn eine genaue Bestimmung der Cellulose wird gewiss auf die Zusammensetzung, die man gegenwärtig den meisten der nutzbaren Vegetabilien zuschreibt, von grossem Einflusse sein.

Durch sorgfältige Prüfung der Einwirkung der Schwefelsäure bei verschiedener Concentration auf eine jede der in dem Weizen enthaltenen Substanzen, fand ich die in Folgendem beschriebene Methode. Ich habe nachgewiesen, dass, wenn man Stärke, trocknen oder feuchten Kleber mit Schwefelsäure die sechs Aequivalente Wasser enthält, folglich 100 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure mit 91,8 Gewichtstheilen Wasser, zusammengiess, diese Körper aufgelöst werden, besonders wenn man die Mischung einige Zeit lang bis auf 70—80° erhitzt. Die Stärke verwandelt sich in Krümelzucker, die unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen, welche den Kleber bilden, verwandeln sich zuerst in Produkte, die sich in der angewendeten Schwefelsäure lösen, aus der Lösung aber auf Zusatz von Wasser in Gestalt von Flocken wieder abscheiden; die Flocken lösen sich in zugesetzter Essigsäure wieder auf. Diese Substanzen werden in Wasser vollkommen löslich, wenn man die saure Mischung längere Zeit bei einer Temperatur erhitzt, die ihrem Siedepunkt nahe liegt. Deshalb versucht man diese Flüssigkeit von Zeit zu Zeit, und hört auf zu erwärmen, sobald sie sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt.

Bringt man gemahlene Weizen vier und zwanzig Stunden lang mit Schwefelsäure die sechs Aequivalente Wasser enthält, bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so wird die anfänglich teigartige Masse flüssig und halb durchsichtig. Sie zeigt eine violette Färbung, die, wie ich glaube, von der Veränderung der fetten Substanz durch die Schwefelsäure herrührt; durch Erhitzen der Flüssigkeit wird die Masse schwärzlich und die Veränderung wird bedeutender. Diese Färbung verschwindet auf Zusatz von

Wasser und die Flüssigkeit enthält die Cellulose sowohl der äusseren Hülle der Körner als auch der innern Zellen in Lösung. Die auf einem Filter gesammelte breiartige Cellulose wird erst mit heissem Wasser, dann mit Aetzkalklösung gewaschen, wodurch eine fette und eine braune Substanz weggenommen wird, die sich in reichlicher Menge in diesem Rückstand finden. Nach wiederholtem Waschen mit warmem Wasser, mit Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether wird das Filter bei 110° getrocknet. Die Tara des Filters erfährt man durch ein gleichgrosses von demselben Papier, das mit denselben erwähnten Flüssigkeiten gewaschen worden ist. Die Gewichtszunahme giebt uns die Menge der in der analysirten Substanz enthaltenen Cellulose.

Prüft man die nach diesem Verfahren erhaltene Cellulose unter dem Mikroskop, so kann man nichts anderes als die Substanz selbst in Gestalt langer, dünner, aber keineswegs veränderten Zellen erkennen. Das Gewebe am Innern des Kornes unterscheidet sich vom inneren Zellgewebe dadurch, dass letzteres vollkommen farblos ist, während das erstere eine hellbraune Färbung zeigt, die besonders zu bemerken ist, wenn die Cellulose von rothem oder von hartem Weizen herrührte. Die Cellulose der äusseren Rinde scheint ebenfalls dicker zu sein.

Das so eben beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Cellulose scheint mir bei den meisten Vegetabilien anwendbar zu sein. Es ist indess nicht unmöglich, dass die wenig aggregirte Cellulose gewisser Pflanzen mindestens zum Theil durch Schwefelsäure mit sechs Aequivalenten Wasser aufgelöst werden kann, die aber das Filtrirpapier nicht verändert, denn sie filtrirt durch dasselbe, ohne es zu durchlöchern. Wäre es der Fall, so könnte man eine schwächere Säure anwenden, die sehr wahrscheinlich noch in der Wärme und selbst in der Kälte alle vegetabilischen Substanzen, welche die Cellulose begleiten, auflösen würde.

Der nach diesem Verfahren behandelte gemahlene Weizen gab weit kleinere Mengen Cellulose, als man gewöhnlich in dem Weizen anzunehmen gewöhnt ist. Ich führe einige der erhaltenen Zahlen an:

21,5 Grm. weisser flämischer Weizen gaben 0,400 Grm. Cellulose, entsprechend 1,8 p. C.

15 Grm. eines anderen Weizens (*Blé poulard*) gaben 0,225

Grm. Cellulose, entsprechend 1,5 p. C. Eine andere Analyse desselben Weizens gab 1,9 p. C.

15 Grm. einer Weizensorte (*Hardy White*) gaben 0,285 Grm. Cellulose, entsprechend 1,5 p. C.

15 Grm. eines anderen Weizens (*Mitadin du Midi*) gaben 0,220 Grm. Cellulose, entsprechend 1,4 p. C.

42,50 Grm. Weizen (*Tangarock*) gaben 1,004 Grm. Cellulose, entsprechend 2,3 p. C.

300 Grm. durch Schwefelsäure und Wasserdämpfe desaggregirt, von vier verschiedenen Weizensorten herrührend gaben 4,500 Grm. Cellulose, entsprechend 1,5 p. C.

Diese Analysen zeigen, dass die Quantität der im Weizen enthaltenen Cellulose weit kleiner ist, als man gewöhnlich annimmt. Ich glaube, dass sogar die von mir erhaltenen Mengen, noch zu hoch sind, denn ich habe niemals, ungeachtet der wiederholten Anwendung der Lösungsmittel, die Cellulose vollkommen farblos erhalten können. Diese Cellulose ist augenscheinlich nicht nur die äussere Rinde des Kornes die beim Beuteln zum grössten Theile in der Kleie zurückbleibt, sondern auch das Zellengewebe des Innern der Körner. Letzteres muss in das Mehl übergehen; sie findet sich darin aber in so kleiner Menge, dass eine genaue Bestimmung desselben mir fast unmöglich scheint. Die geringe Quantität Cellulose, die ich in dem Weizen gefunden habe, veranlasste mich zu untersuchen, ob ich dieselbe in der Kleie gleichsam concentrirt finden würde. Ich behandelte vier Proben von käuflicher Kleie mit Schwefelsäure und sechs Aequivalenten Wasser und wusch darauf den Rückstand mit Essigsäure, Ammoniak, Kali, Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether. Diese Proben gaben in 100 Theilen:

Cellulose 7,0 7,8 9,3 8,0 Im Mittel 8,0 p. C.

Vergleicht man das Mittel dieser Zahlen mit der Zahl, die die Menge der in dem Weizen enthaltenen Cellulose ausdrückt, nimmt man ferner an, dass alle Cellulose in die Kleie übergeht (was jedoch, streng genommen, nicht der Fall ist), so findet man, dass die Kleie, die 8 p. C. Cellulose enthält, von einer Weizensorte herrührt, die den fünften Theil ihres Gewichtes an Kleie liefert haben würde. Es ist dies ein Resultat, das man in der Praxis oft bei den gewöhnlichen Mahlverfahren erhält.

Die oben angeführten Resultate stimmen mit denen von Millon überein, da dieser Chemiker in verschiedenen Kleiensorten 8—10 p. C. Holzfaser fand. Was den Schluss anbelangt, daß er aus der Analyse der Kleie zieht; *dass die Kleie eine wesentlich nährnde Substanz sei*, so erlaube ich mir zu bemerken, dass dieser Schluss etwas Neues nicht enthält, die Schwierigkeit der Erhaltung der Kleie in dem Mehl, das zur Brotbereitung bestimmt ist, scheint mir aber nicht allein von der Gegenwart der Cellulose, sondern auch von der überschüssigen fetten Substanz, die durch das Beuteln von dem gemahlenen Weizen getrennt wird, und nicht minder nützlich ist, als die Cellulose selbst, herzurühren. Ebenso wie Millon habe ich gefunden, dass die Kleie 3 bis 3,5 p. C. Fettsubstanz enthält. Dumas, Boussingault und Payen sind schon früher zu demselben Resultat gelangt. Dumas führt sogar die Analyse einer bei 100 getrockneten Kleie an, welche 5,5 p. C. Fettsubstanz enthält. 100 Theile Weizen hatten aber freilich nur 13,7 Theile Kleie geliefert. Ich prüfte vergleichungsweise viele Proben von Kleie und Mehl von ein und demselben Weizen und überzeugte mich, dass die Menge der Fettsubstanz in der Kleie, ein Drittel von der in dem Mehl enthaltenen ausmacht. Dieses Faktum findet seine Erklärung, wenn man bedenkt, dass der Keim des Weizens, der so reich an Fettsubstanz ist, zum grössten Theile von der äusseren Hülle zurückgehalten wird, die später die Kleie bildet. So beträgt die Fettsubstanz der besten Mehlsorten nie mehr als 1 p. C. Ich halte dieses Verhältniss für nothwendig zur Brotbereitung, ich glaube aber auch dass dasselbe nicht ungestraft abgeändert werden kann, wenn nicht nur ein nährndes Brot, sondern auch — bei Nahrungstoffen ein wesentlicher Punkt — ein schmackhaftes Brot von gefälligem Aussehn dargestellt werden soll. Das, was dem Hausbrote (*Pain bis*) den grauen Schein, das Durchscheinende und die Eigenschaft, mehr Wasser zurückzuhalten, als das feinere Brot, ertheilt, ist weniger die darin enthaltene Cellulose, als vielmehr die Fettsubstanz, die sich darin in grösserer Menge als in dem feineren Brote findet. Diess tritt besonders bei dem Roggenbrot hervor, dessen Mehl nach Boussingault 3,5 p. C. Fettsubstanzen enthält. Wenn dieses Brot hygroskopischer ist, als das aus Weizen dargestellte, wenn es schwieriger zu berei-

ten ist, obgleich es so ziemlich dieselbe Menge der stickstoffhaltigen Substanzen enthält, so muss man nothwendigerweise der verhältnissmässig grossen Menge von Fettsubstanzen diese Differenzen zuschreiben. Diese Beobachtungen haben keineswegs zum Zweck, die Verbesserungen, die Millon bei der Fabrikation des Commisbrottes einzuführen vorschlägt, in Zweifel zu ziehen, sie sollen aber zeigen, dass der Unterschied zwischen diesem Brot und dem weissen nicht nur von einigen Procenten Holzfasern mehr oder weniger, sondern hauptsächlich von überschüssiger Fettsubstanz herrührt, welche sich der Brotbereitung entgegengesetzt. Ich werde übrigens bei der Untersuchung der Panification der verschiedenen Cerealien auf diese wichtige Frage zurückkommen.

Analyse der Weizenarten.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Wasser	14,6	13,6	14,6	15,2	13,2	13,9	14,4	13,2	13,6	13,2	14,5	13,5	15,2	14,8
Fettsubstanz	1,0	1,1	1,3	1,5	1,2	1,0	1,0	1,2	1,1	1,5	1,1	1,1	1,8	1,9
In Wasser unlösl. stickstoffhaltige Substanz	8,3	10,5	8,1	12,7	10,0	8,7	13,8	16,7	14,4	19,8	11,8	19,1	8,9	12,2
In Wasser lösl. stickstoffhaltige Substanz (Albumin)	2,4	2,0	1,8	1,6	1,7	1,9	1,8	1,4	1,6	1,7	1,6	1,5	1,8	1,4
Stickstofffreie lösliche Substanz (Dextrin)	9,2	10,5	8,1	6,3	6,8	7,8	7,2	5,9	6,4	6,8	5,4	6,0	7,3	7,9
Särke	62,7	60,8	66,1	64,3	67,1	66,7	59,9	59,7	59,8	55,1	65,6	58,8	63,6	57,9
Cellulose	1,8	1,5	—	—	—	—	1,5	—	1,4	—	—	—	—	2,3
Salze	—	—	—	1,4	—	—	1,9	1,9	1,7	1,9	—	—	—	1,6

1. Weisses bälmscher Weizen.
2. Hardy White.
3. Tonselle blanche aus der Provence.
4. Odessaer Weizen.
5. Stachelweizen.
6. Poulard roux.
7. Poulard bleu conique (Mitteljahr).
8. Poulard bleu conique (Trocknes Jahr).
9. Mitadin du Midi.
10. Polnischer Weizen.
11. Ungarischer Weizen aus dem Banat.
12. Egyptischer Weizen.
13. Spanischer Weizen.
14. Tangarock.

XXXIII.

Ueber eine neue Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff.

Von

*E. Millon.**(Ann. de Chim. et de Phys. XXIX, 337.)*

Als ich eine Chlorverbindung des Schwefels darzustellen suchte, die chlorreicher als die Verbindung $S\text{Cl}$ ist, bemerkte ich schon seit mehreren Jahren die Bildung eines krystallinischen Produktes, das ich für eine Verbindung von Schwefel und Chlor hielt.

Als ich eben diese Verbindung mehrmals darstellte, fand ich, dass sich dieselbe um so leichter bildet, je mehr das angewendete Chlor feucht und im grossen Ueberschusse vorhanden war. Von diesem Augenblick an vermuthete ich die Gegenwart des Sauerstoffs. Mit Hülfe einer eigenthümlichen Methode gelang es mir, dieses Produkt in weit beträchtlicherer Menge zu erhalten. Darauf nahm ich die Analyse vor und entdeckte ausser einer grossen Menge Sauerstoff, gewisse Eigenschaften einer isomeren Modification, die man sonst unter den Mineralkörpern ziemlich selten antrifft.

Man erhält diese neue Verbindung, wenn man einige Tropfen Chlorschwefel in ein unvollkommen getrocknetes Gefäss, in welchem sich feuchtes Chlorgas befindet, fallen lässt. Eine zu grosse Feuchtigkeit zerstört aber augenblicklich die neue Verbindung, oder verzögert mindestens ihre Bildung. Unter den angegebenen Umständen aber, bedeckt sich die innere Fläche des Glases mit farblosen durchsichtigen Krystallen. Diese neue Verbindung lässt sich aber nicht von den Wänden des Glases losmachen, da sie an der feuchten Luft schnell zerstört wird. Um sie in grösserer Menge zur Anstellung einiger Versuche darzustellen verfährt man folgendermassen:

In ein mit feuchtem Chlor angefülltes Gefäss von 4—5 Litern Capacität, bringt man zuerst 20—30 Grm. mit Chlor gesättigten Chlorschwefel und darauf 2—3 Grm. Wasser. Man schüttelt um und lässt das Gefäss in einem Frostgemisch von

Eis und Kochsalz während vier bis fünf Stunden. Es entwickelt sich eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure. Darauf füllt man das Gefäss von Neuem mit Chlor und bringt es abermals in das Frostgemisch. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis der Chlorschwefel in eine krystallinische Masse verwandelt worden ist, in welcher sich überschüssiger Chlorschwefel befindet. Dieser Bildung der bald aus feinen Nadeln, bald aus breiten rhomboëdrischen Säulen bestehenden Krystalle geht gewöhnlich die Bildung einer gelben Flüssigkeit voraus, die schwerer als Chlorschwefel ist, und sich von demselben wie ein Oel abscheidet.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind nur schwierig von anhängendem Chlor und einer geringen Menge entstandener Schwefelsäure zu trennen. Es gelingt nur dadurch, dass man einen durch Schwefelsäure getrockneten Chlorgasstrom zehn bis zwölf Stunden lang durch das Gefäss leitet. Zu gleicher Zeit als das trockne Chlorgas durch den Ballon geht, verflüchtigt man die Krystalle mittelst glühender Kohlen von einer Seite des Gefässes auf die andere. Ungeachtet dieser mühsamen Arbeit enthalten die Krystalle doch noch Spuren von Chlorschwefel und Schwefelsäure die durch die Analyse nachgewiesen werden.

Es ist fast unmöglich, diese Krystalle unmittelbar nach ihrer Entstehung zu analysiren, da sie, mit Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren zusammengebracht, ausserordentlich heftig zersetzt und nach allen Seiten herum geschleudert werden. Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen benutzte ich folgende interessante Eigenschaft. Wenn die Krystalle so viel als möglich von dem Chlorschwefel befreit worden sind, bringt man sie in eine an dem einen Ende verschlossene, vollkommen trockne Glasröhre, und zieht letztere vor der Lampe an dem offenen Ende möglichst schnell aus. Nach Verlauf von zwei bis drei Monaten bemerkt man, dass die Krystalle weich und teigartig werden; nach sieben bis acht Monaten ist die Masse in ein sehr dünnflüssiges Liquidum von gelblicher Farbe verwandelt worden. Es findet keine Absorption, keine Zersetzung der Verbindung statt, die auf keine Weise, selbst nicht durch Anwendung einer Kälte von -18° in den festen Zustand übergeführt werden kann.

Es findet demnach hier eine isomere Umwandlung statt, die sich nicht nur durch eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch völlig veränderte chemische Eigenschaften äussert. So zeigt das mit Wasser zusammengebrachte Liquidum nicht mehr das Geräusch von ins Wasser getauchtem glühenden Eisen; es lässt sich ferner mit verdünnten Säuren, Alkohol und Wasser behandeln, und setzt sich ruhig in Gestalt eines Oeles am Boden dieser Flüssigkeiten ab, das mit der Zeit vollständig in Schwefelsäure, schweflige Säure und in Chlorwasserstoffsäure übergeführt wird.

Diese Umwandlung ist mit der Analyse vollkommen in Einklang, nach welcher diese Substanz als eine Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff in folgenden Verhältnisse



betrachtet werden muss.

Die Verbindung ist demnach von der von Regnault entdeckten Chlorschwefelverbindung SO_2Cl und der von H. Rose analysirten Flüssigkeit von der Formel:



verschieden.

Die Analyse der beschriebenen Verbindung, die man mit dem Namen *Chlorunterschwefelverbindung* (*Composé hypochlorosulfurique*) bezeichnen kann, lässt sich mit der löslichen Verbindung leicht ausführen. Man füllt ein gewogenes Kölbchen mit dieser Flüssigkeit und zerbricht dasselbe in einem mit salpetriger Salpetersäure angefülltem Gefäss. Die Lebhaftigkeit der Reaktion wird durch Abkühlen des Gefässes gehemmt. Darauf wird der Schwefel als schwefelsaurer Baryt und das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Die theoretische Zusammensetzung der Verbindung $S_2O_3Cl_3$ ist folgende:

S_2	400,0	25,20
O_3	300,0	19,93
Cl_3	886,0	55,87
	1586,4	100,00.

Ein erstes, unvollständig von Chlorschwefel und Schwefelsäure gereinigtes Produkt gab:

Schwefel	27,05
Chlor	54,06

Ein zweites Produkt von Krystallen, die mehrere Mal in einem Strom von trockenem Chlorgas verflüchtigt worden waren, gab:

Schwefel	26,13
Chlor	55,02

Mit diesen Zahlen lässt sich unmöglich eine andere Formel als die eben angegebene in Einklang bringen.

XXXIX.

Einige Notizen über die Zuckerindustrie.

Von

Barreswil.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 351.*)

Aus dem Zuckerrohr und der Runkelrübe die grösstmögliche Menge Zucker von erster Qualität und tadellosem Geschmack zu er-

zeugen, das ist heutzutage eine Hauptaufgabe, eine Tagesfrage. Ein Jeder bemüht sich zur Lösung derselben beizutragen, sei es durch ein neues Verfahren oder durch die Verbesserung eines schon bestehenden. Ich habe die Absicht alle diese Verfahren zu prüfen, und um besser verstanden zu werden, werde ich diese Verfahren nach der Fabrikationsweise durchgehen.

Das Zuckerrohr und die Runkelrübe enthalten einen zuckerhaltigen Saft; um den Saft abzuschneiden, wird das erstere zerquetscht, die letztere zerrieben, und die erhaltene zerkleinerte Masse so viel als möglich ausgepresst. Nichtsdestoweniger bleibt ein Theil des Zuckers in den Zuckerstroh (der Bagasse), und in dem ausgepressten Rübenbrei zurück, letzterer dient als Viehfutter, ersteres als Brennmaterial. Angestellte Versuche haben aber gezeigt, dass man einen grösseren Nutzen hat, wenn man, entweder durch besseres Zerkleinern des Zuckerrohres oder durch Auswaschen des Rübenbreies, allen Zucker auszuziehen suchte.

Der Zuckersaft ist keineswegs eine einfache Lösung von Zucker in Wasser; er ist vielmehr ein complexer Saft, in welchem jedoch der Zucker der vorherrschende Bestandtheil ist. Wie jeder andere Saft enthält derselbe organische stickstoffhaltige, allen Thieren und Pflanzen gemeinsame Stoffe, die als Fermente die grössten Feinde des Zuckers sind, da sie denselben schnell in je nach den Umständen verschiedene Produkte, in Alkohol, Milchsäure, Buttersäure u. s. w. verwandeln, sich ausserdem entweder von selbst, oder durch die vereinigte Einwirkung der Luft und des Eisens der angewendeten Gefässe färben, ebenso wie diess mit einem Apfel der Fall ist, den man mit einem Messer durchschnitten hat. Das Erste ist demnach, den Zucker vor der zerstörenden Einwirkung dieser Fermente zu schützen.

Mege erinnert an die Analyse von Achar d, er empfiehlt die Anwendung von Schwefelsäure, die allerdings einen klaren und farblosen Saft giebt, welcher aber den Zucker verändert.

Melsens empfiehlt, die Idee von Prout benutzend, die Anwendung der schwefligen Säure, wodurch man jede Färbung des Saftes, jede Einwirkung des Fermentes vermeidet und sogleich Zucker in Broten erhält, der nicht raffinirt zu werden braucht. Das Verfahren der Zuckerfabrikation könnte dadurch vielleicht ebenso einfach, wie das bei der Salzgewinnung werden. Dieses System hat sehr viel für sich. Wenn die Anwendung der schwefligen Säure ohne Gefahr für den Zucker ist, so würde damit eine immense Ersparniss verknüpft sein; würde der Zucker aber angegriffen, so würde sich die Anwendung der schwefligen Säure auf die Länder beschränken, in denen die Zuckerfabrikation so weit zurück ist, dass ein beträchtlicher Antheil des Zuckers nach dem gegenwärtigen Verfahren verloren geht, und man es schon für einen grossen Vor-

theil hält, wenn man die Produkte bei gleicher Quantität von besserer Qualität und mit geringeren Kosten erhält.

Nach dem allgemein angewendeten Verfahren scheidet man die Fermente mittelst Kalk aus, welcher dieselben coagulirt und abscheidet. Dieses Mittel ist eins der besten, da der Kalk wohlfeil zu haben ist und ausgezeichnete Resultate giebt, es hat aber den Nachtheil, dass durch den Kalk Zucker gelöst wird. Da man nun stets etwas zuviel Kalk zusetzen muss, um sicher zu sein, genug zugesetzt zu haben, so löst der Ueberschuss einen Theil der Fermente wieder auf und das Remedium wirkt als Gift. Der Zucker färbt sich und der Syrup wird schleimig.

Die meisten Fabrikanten setzen so wenig als möglich Kalk hinzu und rechnen auf die Wirkung der Thierkohle, um den geringen Ueberschuss aufzunehmen. Einige wenden eine grössere Menge an und neutralisiren den Ueberschuss durch schwefelsaure Thonerde, durch schwefelsaures Zinkoxyd, durch sauren phosphorsauren Kalk, oder durch unlösliche Substanzen, wie durch Stearinsäure, Kieselsäure, Pektinsäure, Huminsäure u. s. w.

Kuhlmann empfiehlt die Anwendung der Kohlensäure. Rousseau sättigt die zuckerhaltige Substanz vollkommen mit Kalk, so dass derselbe nicht nur auf die zu fällenden Substanzen, sondern auch auf die Gesammtmenge des Zuckers einwirkt; ebenso wie Kuhlmann scheidet er den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure aus.

Welches Verfahren man auch angewendet habe, so ist der Zucker doch stets mehr oder weniger von seinen Fermenten befreit. Die Thierkohle dient dazu, die Reinigung zu vollenden. Der Saft wird so weit abgedampft, bis der Zucker anfängt herauszukrystallisiren; beim Erkalten scheidet sich der Zucker in Krystallen aus, die mit einem um so schleimigern und gefärbtern Syrup imprägnirt sind, je weniger der angewendete Saft gereinigt war. Dieses Gemenge von Krystallen und Syrup wird in Formen sich selbst überlassen, in welchen die Krystalle durch Abtropfen von der Melasse getrennt werden. Die Trennung des Zuckers von der Melasse kann auch in den Centrifugal-Trockenmaschinen geschehen, welche aus zwei in einen Kasten eingeschlossenen und an den entgegengesetzten Seiten einer horizontalen Axe befestigten Körben von Metallgeflecht besteht. Wird in diese Körbe das Gemenge von Zucker und Melasse gebracht, und die Axe, vermittelt einer durch Räderwerk mit derselben verbundenen Kurbel rasch umgedreht, so werden Krystalle und Melasse gegen die Wände der Körbe geschleudert; der Syrup geht durch die Maschen des Geflechts, während der Zucker in den Körben zurückbleibt. Das erstere Verfahren ist langwierig und verlangt mehrere Wochen Zeit, das zweite ist in einigen Minuten beendigt. Welchem dieser beiden Verfahren der Vorzug

gebührt, ist, der Verschiedenheit der Ansichten wegen, noch nicht ausgemittelt.

Nach diesen verschiedenen Verfahren sucht man so viel als möglich krystallisirbaren Zucker zu erhalten; ausserdem bleibt ein schleimiger Syrup zurück, der, nachdem derselbe einige Monate lang gestanden hat, einige Krystalle liefert, dann durch die in demselben enthaltenen fremden Körper zu krystallisiren aufhört. Dieser Syrup ist die *Melasse*. Der Syrup des Zuckerrohrs wird in einigen Gegenden als Surrogat des Zuckers in allen Beziehungen angewendet. Der Runkelrübensyrup wird in Alkohol verwandelt, der ausserdem als letztes Produkt Kalisalze giebt.

Dubrunfaut und Leplay bemühten sich, aus den Melassen allen Zucker abzuscheiden, so dass nur ein Rückstand blieb, der nicht mehr krystallisirte, nicht der Unreinigkeit wegen, als vielmehr deshalb, weil derselbe keinen krystallisirbaren Zucker mehr enthält. Sie behandeln die Melasse mit Schwefelbaryum oder Baryt, wodurch ein Niederschlag entsteht, der aus einer besonders in warmem Wasser wenig löslichen Verbindung von Zucker und Baryt besteht. Dieser Niederschlag wird ausgewaschen und daraus der Zucker durch Abscheiden des Baryts durch eine Säure (Kohlensäure oder Schwefelsäure) isolirt. Diess sind die neuen Verfahren, die hauptsächlich die Fabrikation des Zuckers betreffen. Das Verfahren von Scoffen bezieht sich hauptsächlich auf die Raffination des Zuckers.

Die nach den verschiedenen Verfahren dargestellten Zuckerarten sind mehr oder weniger unrein. Scoffen reinigt dieselben durch basisch essigsaures Bleioxyd, wodurch nicht der Zucker, wohl aber die organischen Substanzen gefällt werden, die sich dem Abdampfen des Saftes und der Krystallisation des Zuckers entgegenstellen. Die Bleiverbindungen sind aber giftig und um so gefährlicher, als sie süß schmecken, und ihre Gegenwart demnach nicht durch den Geschmack angezeigt wird. Scoffen isolirt sie, seiner Angabe und dem Zeugniß der berühmtesten Chemiker Englands zufolge, vermittelst schwelliger Säure.

Es kann sein, dass nach diesem Verfahren etwas Zucker zerstört wird, so viel steht aber fest, dass nach demselben die schönsten Produkte aus Zuckerarten erhalten werden, aus welchen man bisher nur geringere Qualitäten erhalten konnte.

Alle diese Methoden sind von Wichtigkeit, alle verlangen mit gleichem Rechte die Aufmerksamkeit der Gewerbetreibenden. Ich behalte mir vor, einige derselben zu analysiren und den Erfolg der Untersuchung zu seiner Zeit mitzutheilen. Bei allen diesen Verfahren sind Versuche im Grossen angestellt worden, die in jeder Beziehung die günstigsten Resultate lieferten; einige derselben sind jedoch unbedingt verworfen worden, andere werden es ohne Zweifel binnen Kurzem sein. Ueber den Werth dieser Methoden können nur Erfahrung und Thatsachen entscheiden.

XL.

Ueber das Vorkommen des Jods in allen Süsswasserpflanzen, nebst Schlussfolgerungen daraus für die Geognosie, die Pflanzenphysiologie, die Therapie und vielleicht auch für die Industrie.

Von

Ad. Chatin.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* XVII, 418.)

Einer der grössten Botaniker Englands, Lindley führt in seinem *The vegetable Kingdom*, London 1847, S. 353 an, dass der Beobachtung von Müller*) zufolge, die Kresse (*Nasturtium officinale*) Jod enthalte. Diese Beobachtung ist wenig bekannt und schien mir der Bestätigung werth. Es war meine Absicht zu untersuchen, ob das Vorkommen des Jods in dieser Pflanze begründet sei, und ob der Jodgehalt nicht vielleicht aus einem Boden, zu welchem das Meerwasser Zutritt hat, oder der in der Nähe von Salinen liegt, oder endlich der durch jodhaltige Quellen befeuchtet wird, herrühren könne. Ich kenne die Bedingungen nicht, unter denen die von Müller analysirte Pflanze gewachsen ist**). Die Entdeckung des Jod aber in Kresse, die in der Umgegend von Paris gewachsen war, zeigte mir der allgemein angenommenen Ansicht zuwider, dass sich dieser Körper nicht ausschliesslich in dem Bereiche salzhaltiger Wässer oder Mineralquellen findet.

*) Archiv. der Pharm. XXXV, 40.

***) Die von Müller, Apotheker in Rosswein, analysirten Pflanzen sind jedenfalls in der Gegend von Rosswein gewachsen, einer Stadt, in deren Nähe Meerwasser, Salinen oder jodhaltige Quellen nicht vorkommen.

D. Red.

Zuerst drängten sich zwei Fragen auf:

Ist das in der Kresse gefundene Jod dieser Pflanzenspecies eigenthümlich? oder kommt dasselbe, ebenso wie der Stickstoff und der Schwefel in den meisten Arten der Familie der Cruciferen vor.

Um eine befriedigende Lösung dieser Frage zu erlangen, analysirte ich nach und nach folgende Pflanzen:

Arabis alpina L.; die ganze Pflanze.

Täschelkraut (*Capsella bursa pastoris*, Moen); die ganze Pflanze.

Kohl (*Brassica oleracea*, L. v. *capitata*); die Blätter.

Cochlearia officinalis L.; die Blätter.

Alyssum saxatile L.; die ganze Pflanze.

Draba verna L.; die ganze Pflanze.

Sisymbrium officinale; die ganze Pflanze.

Hesperis matronalis L.; die ganze Pflanze.

Weisser Senf (*Sinapis alba* L.); die Samen.

Schwarzer Senf (*Brassica nigra*, Koch); die Samen.

Radischen (*Raphanus sativus*, L. v. *radicula*); Wurzel und Blätter.

Meerrettig (*Cochlearia Armoracia* L.); Wurzel.

Diplotaxis tenuifolia, D. C. grüne Theile.

Nasturtium amphibium, R. Br. aus der Seine; Wurzel und Blätter.

Iberis sempervirens L.; grüne Theile.

Das *Nasturtium amphibium* nur giebt Spuren von Jod; es war diess aber hinreichend, um nachzuweisen, dass das Jod nicht allein in der Kresse, die im Bereich von Salz- oder Mineralquellen gewachsen ist, vorkommt, und dass dasselbe kein allgemeiner Bestandtheil der Cruciferen ist.

Da die Ursache der gleichzeitigen Gegenwart des Jods in dem *Nasturtium amphibium* und der Kresse nicht auf botanischen Analogien beruht, so war zu untersuchen, ob wir dieselbe vielleicht in beiden Arten gemeinsamen äusseren Bedingungen finden, nämlich in ihrem Vorkommen in mitten des Wassers. Diese Conjectur gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass der Meerrettig, das *Sisymbrium* u. s. w. in welchen ich kein Jod nachweisen konnte, Landpflanzen sind. Die Bestätigung dieser Ansicht konnte nur durch die Analyse von Wasserpflanzen aus verschiedenen natürlichen Gruppen erfolgen.

Die erste Species, die sich mir zu diesem Zwecke darbot, war die grosse Sumpfbirse (*Scirpus lacustris* L.) die bekanntlich zum Flechten der grossen in Paris häufig benutzten Strohmatte Anwendung findet. Die Analyse einiger dieser Maten zeigte mir deutlich die Gegenwart von Jod; ein gleiches Resultat erhielt ich mit den Wurzeln der Seerose (*Nymphaea*) und den Blättern des Wasserpfeffers.

Das Vorkommen des Jods in den Wasserpflanzen zeigt sich hier schon mit einem so allgemeinen Charakter, dass ich gestützt auf einige Beobachtungen bezüglich der ungleichen Deutlichkeit der Reactionen folgende Reihe von Analysen anstellen konnte, die die Hauptsache bestätigen und einige Umstände aufklären, unter welchen dieselbe modificirt wird. Ich führe nun die Reihe dieser Analysen an:

Kresse (*Nasturtium officinale*, R. Br.); aus stehendem Gewässer unter der Terrasse von St. Germain; Spuren von Jod.

Kresse aus fliessenden Gewässern in Enghien; deutliche Reaction.

Kresse aus fliessenden Gewässern aus der Gegend von Senlis; sehr deutliche Reaction.

Dotterblume (*Caltha palustris* L.) aus den Morästen von Ville d'Avray; Spuren.

Caltha palustris aus den Sümpfen von Havre; Spuren.

Carex paludosa aus den Morästen von Ville d'Avray; Spuren.

Carex caespitosa aus den Morästen von Ville d'Avray; Spuren.

Villarsia Nymphaoides aus dem Teiche von Saint-Cucufas; deutliche Reaction.

Villarsia Nymphaoides aus der Marne; deutliche Reaction.

Villarsia aus einem Flusse Neuhollands; sehr deutliche Reaction.

Nelumbium luteum aus Nordamerika; Spuren.

Nelumbium speciosum aus Asien; Spuren.

Lotos (*Nymphaea Lotus*) aus Egypten; Spuren.

Myriophyllum verticillatum aus Quellen von Ville d'Avray; sehr deutliche Reaction.

Ceratophyllum submersum aus Quellen von Ville d'Avray; sehr deutliche Reaction.

Ceratophyllum demersum aus stehenden Gewässern von Gentilly; Spuren.

Potamogeton crispum aus stehenden Gewässern von Gentilly; Spuren.

Potamogeton crispum aus Quellen von Ville d'Avray; sehr deutliche Reaktion.

Potamogeton pectinatum aus der Seine bei St. Cloud; sehr deutliche Reaktion.

Nymphaea alba aus den Sümpfen bei Auteuil; Spuren.

Nuphar luteum aus der Seine bei St. Cloud; sehr deutliche Reaktion.

Nuphar luteum aus Gard; sehr deutliche Reaktion.

Gemeines Schilf (*Phragmites communis*) aus den kleinen Teichen von Meudon; Spuren.

Gemeines Schilf aus dem grossen Teiche von St. Quentin bei St. Cyr; sehr deutliche Reaktion.

Scirpus lacustris aus den kleinen Teichen von Meudon;

Scirpus lacustris aus dem Teich von St. Quentin; sehr deutliche Spuren.

Typha angustifolia aus St. Quentin; sehr deutliche Reaktion.

Typha minima aus den Sümpfen von Tullins (Isère); Spuren.

Littorella lacustris von St. Quentin; sehr deutliche Reaktion.

Ranunculus fluitans aus Loing; sehr deutliche Reaktion.

Ranunculus aquatilis aus den Sümpfen von Satory; Spuren.

Sagittaria sagittifolia aus der Seine bei Neuilly; sehr deutliche Reaktion.

Chara foedita aus stehenden Gewässern von Gentilly; Spuren.

Chara foedita aus Quellen von Ville d'Avray; sehr deutliche Reaktion.

Conserva crispata aus stehenden Gewässern von Enghien; Spuren.

Conserva crispata aus der Seine bei St. Cloud; sehr deutliche Reaktion.

Wasserlinse (*Lemna minor*) aus stehenden Gewässern von Enghien; Spuren.

Callitriche aquatica aus fliessenden Gewässern von Enghien; deutliche Reaktion.

Glyceria fluitans aus fließenden Gewässern von Enghien; deutliche Reaktion.

Helosciadium nodiflorum aus fließenden Gewässern von Enghien; deutliche Reaktion.

Rumex conglomeratus et crispus vom Rande eines Baches zu Chesnay; geringe Spuren.

Sium angustifolium aus den Bächen von Chesnay; sehr deutliche Reaktion.

Epilobium tetragonum aus den Bächen von Chesnay; sehr deutliche Reaktion.

Carex riparia, aus den Morästen des Polygons von St. Cyr.

Carex riparia, aus den Quellen des Polygons von St. Cyr.

Fontinalis antipyretica aus der Marne bei Charenton; sehr deutliche Reaktion.

Nasturtium amphibium aus den Sümpfen von Meudon; Spuren.

Iris pseudo-Acorus aus den grossen Teichen von Ville d'Avray; deutliche Reaktion.

Gnadenkraut (*Gratiola officinalis*) des Handels; Spuren.

Fieberklee (*Menianthes trifoliata*) des Handels; Spuren.

Wasserwegrich (*Alisma Plantago*) aus den Sümpfen von Meudon; Spuren.

Calmuswurzeln (*Acorus Calamus*) des Handels; Spuren.

Stratiotes aloides aus den Sümpfen von Marly; Spuren.

Bachbunge (*Veronica Beccabunga*) des Handels; Spuren.

Samen des Wasserfenchels (*Oenanthe Phellandrium*) des Handels; Spuren.

Osmunda regalis aus feuchten Schluchten von Montmorency; Spuren.

Rumex nemorosus vom Strande der Seine bei Neuilly; Spuren.

Gänsekraut (*Potentilla anserina*) vom Strande der Seine bei Neuilly.

Potentilla supina vom Strande des Trou-salé-Teiches; geringe Spuren.

Beinwellwurzel (*Symphitum officinale*); geringe Spuren.

Alantwurzel (*Inula Helenium*) des Handels; geringe Spuren.

Scrophularia aquatica vom Rande der Gewässer von Ville d'Avray; deutliche Reaction.

Scrophularia nodosa aus dem Gehölze von Ville d'Avray; keine Spur.

Valeriana dioica aus den Morästen von Ville d'Avray und von Havre; Spuren.

Valeriana officinalis aus dem Holz von Ville d'Avray; keine Spur.

Ranunculus aquatilis aus den Teichen von Ville d'Avray; deutliche Reaction.

Ranunculus Flammula aus den Morästen von Ville d'Avray; Spuren.

Ranunculus Lingua aus den Morästen von Meudon; Spuren.

Ranunculus sceleratus aus den Morästen von Ville d'Avray; Spuren.

Ranunculus acris von den Wiesen zu Meudon; keine Spur.

Ranunculus bulbosus von Wegrändern zu Ville d'Avray; keine Spur.

Ranunculus repens von Wegrändern zu Ville d'Avray; keine Spur.

Wiesenkresse (*Cardamine pratensis*) aus den Morästen zu Ville d'Avray; Spuren.

Cardamine pratensis von hochliegenden Wiesen von Ville d'Avray; keine Spur*).

Aus vorstehender Reihe, die wir jeden Tag vergrößern können, kann man schon von jetzt an folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Pflanzen, die sich in fließenden Wässern oder in Teichen entwickeln, die gross genug sind, um von den Winden heftig bewegt zu werden (der grosse Teich von St. Quentin hat

*) Professor Filhol in Toulouse und Dermigny, Apotheker zu Peronne, hatten die Güte, die Gegenwart des Jods in den Pflanzen der Garonne und der Somme zu constatiren. — Personne hat Jod in einer *Jungermannia (Ancura pinguis)* gefunden, die in Gewässern auf dem granitischen Terrain von Morvan gewachsen war. Diese Beobachtung ist von um so grösserem Interesse, als sie älter ist als die Veröffentlichung dieser Abhandlung. — Das Jod wurde ferner schon vor langer Zeit von Chemikern, deren Namen ich leider nicht anführen kann, in den Agaven und Barillen der schwimmenden Inseln des mexicanischen Meerbusens gefunden.

mehr als zwei Lieues im Umfange und seine Wellen erheben sich zuweilen bis zu mehreren Metern Höhe), enthalten eine grössere Menge Jod, als die Pflanzen aus stehenden Gewässern.

2. Das Jod findet sich gewöhnlich noch, obgleich in geringer Menge in den Pflanzenspecien (Alant, Beinwell, Anserina u. s. w.); die nur zum Theil in Wasser stehen.

3. Die nämlichen Pflanzen enthalten Jod, wenn sie in Wasser wachsen, und enthalten keins, wenn sie sich ausserhalb desselben entwickeln.

4. Das Verhältniss des in den Pflanzen aufgefundenen Jods ist unabhängig von ihrer Stellung in dem natürlichen System und im Allgemeinen von ihrer eigenthümlichen Natur. Es bleibt jedoch noch zu untersuchen, ob dieses Gesetz nicht bei den Süßwasserpflanzen, so wie bei den Seepflanzen Ausnahmen erleidet, unter welchen letzteren das Caraghenmoos (*Chondrus polymorphus*) kein Jod enthält, obgleich dasselbe neben Pflanzen wächst, die dasselbe in grosser Menge enthalten.

Es entsteht nun die Frage, in welchem Zustande das Jod in den Pflanzen vorkommt. Ich nahm 1500 Grm. Brunnenkresse, presste sorgfältig den Saft aus und analysirte die beiden Produkte für sich. Die Asche des Saftes war reich an Jod, während die des Rückstandes kein Jod enthielt. Daraus folgt, dass das Jod als lösliches Jodür darin enthalten war, wie es auch nicht anders zu erwarten stand. Die Analyse der trocknen Kresse gab ein abweichendes Resultat; ich konnte nämlich weder durch Wasser noch durch Alkohol alles Jod aus der Pflanze ausziehen, ohne Zweifel deshalb, weil während des Trocknens ein Theil der Jodverbindung auf dem Gewebe fixirt worden ist.

Es fragt sich nun, woher das in allen Süßwasserpflanzen gefundene Jod kommt, während dasselbe in den Wässern selbst nicht aufgefunden werden konnte*). Kommt es aus den Salinen, aus den Mineralquellen, in welchen Jod aufgefunden worden ist? Zieht man in Betracht, dass das Jod sich nicht nur in allen Wasserpflanzen der verschiedensten Gegenden findet, in denen

*) Ich habe seitdem diese Abhandlung geschrieben worden ist, gefunden, und ich werde es durch die Analyse beweisen, dass sehr viele Quellen, Brunnen und Flüsse Jod enthalten und dass darin die Gegenwart des Jods nachgewiesen werden kann.

grosse Flüsse, wie die Seine, die Marne, der Isère, wie in denen jeder Art von Bächen, in jedem Teich, in jedem Sumpf, so sieht man wohl ein, dass man sich mit dieser Erklärung nicht zufrieden geben kann. Das Jod findet sich auf allen Punkten der Erde, die mit Wasser befeuchtet werden. Es findet sich ebenso wie das Chlor, von welchem es gewissermassen ein Trabant ist (und jedenfalls auch wie das Brom) auf allen Punkten unserer Erdoberfläche.

Man könnte mir entgegen; ist das Jod wirklich so verbreitet, so ist es sonderbar, dass sich dasselbe nicht in allen Pflanzen findet, da keine Pflanze wachsen kann, ohne aus dem Boden ebenso wie die Wasserpflanzen, eine gewisse Quantität Jod zu entnehmen, dass ferner die Menge des Jods in diesen letzteren eine verschiedene ist. Hier gestehe ich, verliert sich die Frage ein wenig in das Gebiet der Hypothese; nichtsdestoweniger kann sie aber verfolgt werden. Einmal ist es unbestreitbar, dass die sogenannten Landpflanzen nur auf ein Wasser wirken können, das sehr wenig lösliche jodhaltige Bestandtheile enthält, da der Regen fortwährend die dünne Kruste der Erdoberfläche auswäscht, in welcher die Pflanzen sich entwickeln können. Damit die Pflanzen Jod aufnehmen können, muss dasselbe in dem Wasser, wenn auch nicht für uns, doch mindestens für sie in wahrnehmbarer Menge vorhanden sein; und diess ist unmöglich der Fall bei Wasser, das die Wurzeln der Landpflanzen befeuchtet. Ganz anders sind die Bedingungen bei Pflanzen die im Wasser leben, das Salztheilchen enthält, welche von der Erdmasse in verschiedenen Tiefen aufgelöst worden sind und sich mit der Länge der Zeit concentriren konnten.

Aus vorstehenden Betrachtungen folgt, dass die in einem aus geringer Tiefe entsprungenen Wasser gewachsenen Pflanzen keine bemerkbare Spur von Jod geben können; die Pflanzen, die in Wasser, das durch Schmelzen der Gletscher entstanden ist, gewachsen sind, befinden sich in diesem Falle. Eben so versteht es sich, dass Vegetabilien, die sich in einem Boden entwickeln, in welchen Quellwasser einsickern, mehr oder weniger Jod enthalten müssen.

Dass die in fliessendem oder bewegtem Wasser wachsenden Pflanzen Jod enthalten, während in den stehenden Gewässern

keins zu finden ist, lässt sich leicht erklären. Weil die letzteren auf eine Wassermasse einwirken, die sich nur langsam erneuert, so muss die Quantität des in ihnen enthaltenen Jods auch eine geringere sein. Bringt man eine Pflanze in einen Bach, dessen Wasser eine bestimmte Menge Jod, sei es ein Hundertmillionstel Gran auf das Liter enthält, so ist es klar, dass, wenn die Pflanze Jod absorbiert, ohne dasselbe auszuschcheiden, sie endlich eine beträchtliche Menge enthalten muss. Eine ähnliche Pflanze hingegen, die in zehn Litern Wasser mit demselben Jodgehalt lebt, welches sich aber nicht erneuert, wird natürlicherweise nie mehr als zehnhundertmillionstel Gran enthalten können.

Die Süßwasserpflanzen haben eben so gut wie die Seepflanzen die Eigenschaft, aus dem Wasser die Jodüre aufzunehmen und dieselbe in ihren Organen zu concentriren. Und es wäre diess um so auffallender, als wir gesehen haben, dass das Jod in den Pflanzen in löslicher Gestalt enthalten ist und dieselben doch in mitten von Wasser leben, wenn wir nicht wüssten, mit welcher Kraft die lebenden Wesen allgemeine Erscheinungen der Materie zu modificiren vermögen.

Es ist nun die Frage zu erörtern, auf welche Weise das Jod in die Pflanze gelangt. Es lässt sich annehmen, dass die Oberfläche der Pflanze durch eine eigenthümliche Einwirkung das Jod eben so aus dem Wasser abscheidet, wie es nach der geistreichen Theorie von Ad. Brongniart mit dem Sauerstoff bei dem Respirationsakte der Fall ist, oder dass das Jod entweder durch die ganze Oberfläche oder nur durch die Wurzeln eindringt, sich darin fixirt und in dem Gewebe durch Ausscheiden des Wassers concentrirt.

Die Absorption durch die Wurzeln lässt sich nur bei Pflanzen, die am Ufer eines Gewässers wachsen, denken; die Absorption mit dem Wasser mittelst der Wurzeln allein, oder mittelst der Wurzeln und der nicht mit Epidermis versehenen Oberfläche zugleich, würde zu der Annahme führen, dass den unter Wasser lebenden Pflanzen ein grosses Transpirationsvermögen zukomme, was mit den Ansicht von Dutrochet, welcher diesen Pflanzen gar kein Transpirationsvermögen zuschreibt, nicht übereinstimmt. Vielleicht nehmen wir später eine

Frage auf, die noch keineswegs gelöst ist; einzelne Beobachtungen veranlassen mich, dieselbe von einem dem des berühmten Physiologen entgegengesetzten Standpunkte zu betrachten.

Wir gelangen nun zu einigen Schlussfolgerungen aus unseren Resultaten in Bezug auf die Therapie, begnügen uns aber, nur einige hauptsächliche Arzneimittel anzuführen. Die Kresse wird nicht allein als Antiscorbuticum benutzt, man wendet dieselbe auch als Antiscrofulosum, als Antiphthisicum und allgemeines Blutreinigungsmittel an; die Gegenwart des Jods rechtfertigt diese letzteren Eigenschaften. Die in Brunnen oder Flüssen gewachsene Brunnenkresse ist weit gesuchter als die aus Sümpfen; der Einfluss der Natur dieser Wässer auf die Menge des Jods beweist die Richtigkeit dieser Unterscheidung. Der Wasserfenchel, der uns aus der Zahl der oft mit Unrecht ausgemerzten Arzneimittel übriggeblieben ist, wird noch jetzt von den ausgezeichnetsten Aerzten von Paris bei der Tuberculose angewendet; das Jod erklärt die Wirkung desselben. Die Bachbunze wurde von den Alten als ein gutes Brustmittel benutzt und man empfahl die aus Bächen; die Gegenwart und die Quantität des Jods erklären die Wirkung dieser Pflanze. Dieselbe figurirte früher unter den antiscorbutischen Arzneimitteln, von welchen sie von den neuern Medicinern ausgeschlossen worden ist. Die Entdeckung des Jods in dieser Pflanze lässt bezweifeln, dass die letzteren Recht haben. Eine andere Schlussfolgerung aus unserer Abhandlung ist die, dass der unablässige Gebrauch von Wasserpflanzen den Bewohnern von Gegenden empfohlen werden sollte, in welchen der Kropf endemisch ist. Ich beschäftige mich jetzt damit zu untersuchen, ob die Pflanzen dieser Gegenden, namentlich die aus trinkbaren Wässern, eine bemerkbare Menge von Jod enthalten. Es versteht sich von selbst, dass Schneewasser und einige unter besonderen Bedingungen liegende Quellen kein Jod enthalten können, und vielleicht lässt sich nachweisen, dass die krankhafte Entwicklung der Kehlkopfdrüse nur von der mehr oder minder vollständigen Abwesenheit des Jods im Wasser herrührt. Wäre dem so, so würde man zu dem sonderbaren Schlusse gelangen, dass der Kropf gewissermassen etwas normales sei, dass seine Entwicklung aber durch ein äusseres Agens verhindert werde. Man müsste dann in diesen Wässern einen Körper finden, der

sich umgekehrt wie das Jod verhält, und die Wirkungen desselben neutralisirte*).

Ob das Jod bei seinem jetzigen hohen Preise mit Vortheil aus den Süsswasserpflanzen dargestellt werden kann, ist zu bezweifeln, da die Gewinnungskosten im Allgemeinen zu hoch sein würden, hauptsächlich aber, weil der Gehalt an Jod zu gering ist. Möglich aber ist es, dass ich die Schwierigkeiten, die sich mir in den Weg stellten, nicht gehörig vermieden habe.

Schliesslich führe ich noch einige Umstände an, die mich besonders im Anfange der Untersuchung häufig irre führten.

Ich brauche kaum anzuführen, dass ich das Produkt der Einäscherung auf Jod prüfte, wohl aber muss ich bemerken, dass die Süsswasserpflanzen zum grössten Theile eine an kohlen-sauren Alkalien sehr reiche Asche geben, die bei Nichtbeobachtung aller Vorsichtsmassregeln die empfindlichsten Reaktionen auf Jod verdecken können. So ist das Chlor ein unzuverlässiges Agens, durch welches sehr oft das Jod in der Lauge der Süsswasserpflanzen nicht nachgewiesen werden kann; das mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure angesäuerte Baryum-superoxyd ist zwar sichrer als das Chlor, hat aber den Nachtheil, dass der freierdende Sauerstoff das Jod schnell in Jodsäure überführt, wenn man Pflanzen vor sich hat, die nur Spuren von Jod enthalten; die Färbung der Stärke tritt also in diesem Falle nicht ein. Ich fand aber eben so wie Alvaro-Reynoso, dass dieses Verfahren zu empfehlen ist, wenn das Jodür mit Sulfureten gemischt ist. Die Salpetersäure oder Schwefelsäure in Verbindung mit einem schwefelsauren Salze, hauptsächlich aber die Schwefelsäure allein, wirken weit sicherer; die Gegenwart aber einer grossen Menge von kohlen-sauren Salzen kann ihre Wirkung hemmen und es müssen einige Vorsichtsmassregeln angewendet werden.

Durch das lebhaftes Aufbrausen, wenn man diese Säure in offenen Gefässen zu der Asche setzt, und durch die dabei entwickelte starke Hitze kann das Jod mit fortgerissen werden und verschwinden. Ferner ist die Wirkung der einen oder selbst der

*) Der Dr. Grange, der sich seit einigen Jahren mit der Lösung dieser Frage beschäftigte, glaubt, dass die in dem Wasser gelöste Talkerde die Ursache des Kropfes sei.

beiden erwähnten Säuren, durch einen eigenthümlichen Zustand der Flüssigkeit verdeckt, welcher Zustand zuweilen von der Natur der Salzgemenge, theils auch von dem Concentrationsgrade abhängig ist. So lässt sich das Jod der Pflanzen, die dasselbe nur in geringer Menge enthalten, in einer zu sehr verdünnten Lösung nicht nachweisen; es wird ferner durch die Säure der kohlen-sauren Salze in zu sehr concentrirten Flüssigkeiten mit fortgerissen. Das kohlen-saure Kali endlich, dass in den Aschen der Süßwasserpflanzen vorherrschend ist, kann nicht so wie das kohlen-saure Natron der Seepflanzen durch Krystallisation getrennt werden. Dieses Salz bleibt demnach in der Mutterlauge zurück und enthält, mindestens bei den von mir im Kleinen angestellten Versuchen, den grössten Theil des Jods. Aeschert man die Pflanzen ein, ohne dieselben vorher mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali befeuchtet zu haben, so riskirt man, alles Jod zu verlieren; setzt man kohlen-saures Kali hinzu, so können die Aschen zu leicht schmelzbar werden, indess bedarf man dazu eines grossen Ueberschusses an kohlen-saurem Kali oder eine sehr hoch gesteigerte Temperatur.

Im Allgemeinen verfuhr ich auf folgende Weise. Ich liess die Asche mit der vierfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers ungefähr eine Viertelstunde lang sieden, filtrirte und vertheilte die Lösung mit Stärkekleister gemischt in vier Gläser. In das erste Glas wurde etwas Schwefelsäure, in das zweite Salpetersäure und in das dritte salpetersaures Kali und Schwefelsäure gebracht, während zu dem vierten zur Vergleichung nichts gesetzt wurde.

Eine sogleich eintretende und intensive Färbung wurde mit dem Namen: *sehr deutliche Reaction* bezeichnet.

Eine intensiv violette, aber nicht sogleich eintretende Färbung wurde mit dem: *deutliche Reaction* bezeichnet.

Eine purpur-violette, aber sogleich eintretende Färbung wurde bezeichnet: *Spuren*.

Eine purpur-violette, aber nicht sogleich eintretende Färbung wurde bezeichnet: *geringe Spuren*.

Zur Gegenprobe erhitzte ich das Produkt, welches sich dabei entfärbte. Zuweilen auch liess ich die durch Salpetersäure oder durch den aus Baryumsuperoxyd entwickelten Sauerstoff entstandene Färbung verschwinden und brachte dieselbe durch Gerbsäure oder durch Schwefelwasserstoff wieder hervor.

In einer zweiten Abhandlung werde ich neue Analysen von Pflanzen anführen, die sowohl der gegenwärtigen Zeit als auch früher geologischen Epochen angehören, und zu gleicher Zeit zeigen, dass das Jod direkt in den meisten süßen Wässern nachgewiesen und bestimmt werden kann.

Nachschrift.

Vorstehender Abhandlung Chatin's über das Vorkommen des Jods in den Süßwasserpflanzen schliesst sich eine Notiz Bussy's (*Journ. de Pharm. et de Chm. XVII, 431*) über die *Extraktion des Jods aus den Destillationsprodukten der Steinkohle* an. Der Verf. verschaffte sich eine gewisse Quantität der ammoniakalischen Flüssigkeiten, die sich beim Auftreten der Gase von Steinkohlen von Commentry aus der Retorte condensiren, in welchen sich das Jod als jodwasserstoffsäures Ammoniak befindet. Letzteres wird durch Zusatz von reinem Kali in Jodkalium verwandelt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, um alle organischen Substanzen zu zerstören. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, in welchem sich das Jodkalium löst. Der Verf. bestimmte das Jod nach Lassaigne's Methode mittelst Chlorpalladium. 3 Kilogr. dieses Condensationswassers gaben 0,59 Grm. Jod entsprechend nahe 0,2 Grm. auf das Kilogr. oder $\frac{1}{5000}$. Fernere Versuche machen es wahrscheinlich, dass das Jod in allen Steinkohlenarten vorkommt. Die in dem Condensationswasser gefundene Menge Jod ist indess nicht die Gesammtmenge des in den Steinkohlen enthaltenen Jods. Zwei Kilogr. Asche, von der Verbrennung von Koks herrührend, gaben beim Behandeln mit Wasser eine deutliche Reaktion auf Jod. Die beträchtlichen Mengen Steinkohlen, die täglich behufs der Darstellung des Leuchtgases destillirt werden, lassen erwarten, dass man mit der Zeit das Jod aus diesen Condensationswässern wird darstellen können, besonders, wenn es gelungen sein wird, das Jod aus diesen Wässern abzuscheiden, ohne dabei der Darstellung der ammoniakalischen Produkte Abbruch zu thun.

XLI.

Ueber das riechende Princip der Fahamblätter.

Von

Gobley.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 348.*)

Die Fahamblätter, auch unter dem Namen Fahon- oder Fahumblätter bekannt, kommen von der Insel Mauritius zu uns. Sie stammen von einer Pflanze, die von Dupetit-Thouars zuerst beschrieben und *Angraecum fragrans* genannt wurde. Diese Pflanze gehört in die Gynandria Monandria des Linné'schen Systems und zu der Epyginia der Monocotyledonen, zu der Familie der Orchideen nach dem natürlichen Systeme. Wie viele der exotischen Orchideen ist der Faham eine Schmarotzerpflanze. Er ist seines lieblichen Geruches wegen von den Asiaten sehr gesucht. Man braucht nur die frischen Blätter zu berühren, um den Fingern auf lange Zeit den angenehmen Geruch zu ertheilen. Die trocknen Blätter, die sich im Handel finden, zeigen einen Geruch, der mit dem der Vanille, welche zu derselben Familie gehört, die grösste Aehnlichkeit hat. Alkohol und Aether ziehen das aromatische Princip aus. Siedendes Wasser löst ausser dem Arom, einen bitteren Stoff und eine schleimige Substanz. In ihrem Heimathslande und selbst in Frankreich stellt man daraus einen sehr angenehmen Thee dar, der als verdauungsförderndes Mittel und bei Krankheiten der Respirationswerkzeuge Anwendung findet.

Durch den Geruch der Fahamblätter wurde ich veranlasst, Untersuchungen zur Isolirung des riechenden Princips darzustellen. Nach vielen Versuchen gelang es mir, mittelst folgenden einfachen Verfahrens diesen Stoff abzuscheiden.

Man bringt die in ein grobes Pulver verwandelten Fahamblätter in einen Verdrängungsapparat und zieht dieselben auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol von 85 p. C. aus. Das alkoholische Extrakt, das man nach der Destillation des Alkohols erhält, wird in ein Gefäss gebracht, das eine hinreichende Menge Wasser enthält, um dem Extrakt eine Syrupconsistenz zu er-

theilen; darauf schüttelt man dasselbe mit Aether, den man so oft erneuert, bis er fast nicht mehr gefärbt wird. Der abgedampfte Aether hinterlässt eine grünliche und stark riechende Substanz. Das darin enthaltene aromatische Princip lässt sich durch siedendes Wasser abscheiden. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab; da dieselben aber noch grünlich gefärbt sind, so reinigt man sie durch wiederholtes Auflösen in siedendem Wasser und entfärbt sie zuletzt durch Thierkohle. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter getrocknet.

Das riechende Princip der Fahamblätter ist also ein krystallisirbarer Körper. Es erscheint in Gestalt kleiner, weisser, seidenglänzender Nadeln von aromatischem Geruche, der an den des Fahams und zu gleicher Zeit an den der bittern Mandeln und der Meliloten erinnert. Dieser Geruch entwickelt sich besonders beim Reiben zwischen den Fingern. Der Geschmack ist anfangs etwas bitter, darauf stechend. Zum Schmelzen brauchen dieselben eine Temperatur von 120° ; sie lösen sich kaum in kaltem Wasser, leicht aber in siedendem; aus dieser Lösung scheiden sie sich beim Erkalten ab. Sie lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether.

Es entstand nun die Frage, ob die krystallisirte Substanz aus den Fahamblättern, ein neuer Körper oder ein schon in anderen Vegetabilien angetroffener sei. Nach genauer Prüfung fand ich, dass die Substanz, mit welcher dieser Körper die meiste Aehnlichkeit hatte, das von Guibourt, Boutron und Boullay in den Tonkabohnen (*Dipterix odorata*) entdeckte und seitdem von Guillemette in den Meliloten (*Melilotus officinalis*) und von Kosmann im Waldmeister (*Asperula odorata*) nachgewiesen worden ist.

Der Geruch des Cumarins zeigt mit dem der aus den Fahamblättern dargestellten krystallinischen Substanz eine grosse Aehnlichkeit. Beide Substanzen lösten sich kaum in kaltem, leicht hingegen in siedendem Wasser; aus der Lösung scheiden sie sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab. Beide lösen sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; in dem Geschmack schien mir ein Unterschied stattzufinden; der Stoff aus den Fahamblättern schmeckt anfangs bitter und dann stechend, während der Geschmack des Cumarins nur sehr stechend

aber nicht bitter ist. Der Schmelzpunkt bot ebenfalls eine beträchtliche Differenz dar, während das Cumarin, wie überall angegeben ist, bei 50° schmilzt, schmolz im Gegentheil das krystallinische Princip der Fahamblätter bei 120°. Da der Schmelzpunkt der Körper ein wichtiges Erkennungszeichen für die Reinheit der Körper ist, so stellte ich Cumarin aus den Meliloten dar, um dasselbe mit dem von mir entdeckten Körper vergleichen zu können. Ich behandelte Meliloten auf dieselbe Weise wie die Fahamblätter und erhielt durch diese Behandlung vollkommen ähnliche Krystalle, die bitterlich schmeckten und ungefähr bei 120° schmolzen. Der wirkliche Schmelzpunkt des Cumarins ist demnach nicht 50°; derselbe ist durch geringe Mengen einer fetten Substanz verdeckt worden, die sich in grosser Quantität in den Tonkabohnen findet. Was den bitterlichen Geschmack der krystallisirten Stoffe aus den Meliloten und dem Faham anbelangt, so rührt derselbe von einer kleinen Menge einer bitteren harzähnlichen Substanz her, die man in diesen Vegetabilien antrifft.

Um die vollkommene Identität beide Körper zu constatiren, blieb mir nur noch übrig, die aus den Fahamblättern erhaltenen Krystalle zu analysiren.

0,310 Grm. der geschmolzenen Substanz gaben 0,872 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	76,12
Wasserstoff	4,12
Sauerstoff	19,76
	<hr/>
	100,00.

Henri erhielt bei der Analyse des Cumarins aus den Meliloten und den Tonkabohnen.

Kohlenstoff	76,40
Wasserstoff	3,89
Sauerstoff	19,71
	<hr/>
	100,00.

Der aus den Fahamblättern erhaltene Stoff ist demnach mit dem aus den Tonkabohnen, den Meliloten und dem Waldmeister erhaltenen identisch.

Das Cumarin ist eine interessante Substanz, nicht nur weil dieselbe in mehreren Dicotyledonen aufgefunden worden ist,

sondern weil sie sich auch in einer der Monokotyledonen angehörenden Pflanze befinden.

Wenn man vergleichungsweise das aus den Tonkabohnen, den Meliloten, dem Waldmeister und den Fahamblättern dargestellte Cumarin prüft, so findet man ausser einem allen gemeinsamen Geruche, doch bei einem jeden Präparate einen kleinen Unterschied, der ohne Zweifel von Spuren anderer in den verschiedenen Pflanzen enthaltenen Riechstoffe herrührt. In Folge der Analogie des Fahams mit der Vanille in Bezug auf botanische Verhältnisse und auf den Geruch, muss man auf die Vermuthung kommen, dass die krystallinische Substanz, welche die Vanilleschöten bedeckt, aus Cumarin bestehe. Vogel glaubte anfangs, dass diese Krystalle Benzoësäure seien; seitdem hat man aber nachgewiesen, dass dieselben keinen sauren Charakter besitzen. Ich werde das Resultat der Untersuchungen bekannt machen, die ich unternehmen will, so bald ich mir eine hinlängliche Menge dieser Nadeln verschafft haben werde.

XLII.

Ueber die Bildung der Asparaginsäure aus dem zweifach-äpfelsaurem Ammoniak.

Von

Dessaignes.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 359.*)

Piria machte die interessante Beobachtung, dass das Asparagin und die Asparaginsäure durch die oxydirende Einwirkung des Stickstoffoxydgases Stickstoff abgeben und in Aepfelsäure übergehen. Es war dadurch auf analytischem Wege bewiesen, dass diese beiden Körper als die Amide der Aepfelsäure betrachtet werden können, welche z. B. dem Oxamid und der Oxaminsäure entsprechen. Wenn dem so war, so musste man durch Synthesis, Asparagin und Asparaginsäure wieder reproduciren können. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den Aepfelsäureäther, wenn derselbe nämlich dargestellt sein wird, muss

nothwendigerweise Asparagin erhalten werden. Bei meinen Versuchen, den Aepfelsäureäther zu erhalten, war ich nicht glücklicher als meine Vorgänger, wohl aber gelang es mir, die Asparaginsäure mittelst des zweifach-aepfelsauren Ammoniaks darzustellen.

Wenn man dieses Salz bei 160 — 200° im Oelbade erhitzt, so schmilzt es und entwickelt unter Aufblähen, Wasser mit schwacher ammoniakalischer Reaction. Als Rückstand bleibt eine röthliche, durchscheinende gewissermassen harzähnliche Masse, die sich selbst in siedendem Wasser nur in sehr kleiner Menge löst. Durch wiederholtes Waschen mit heissem Wasser enthält man eine pulverförmige, amorphe Substanz von hellziegelrother Farbe und erdigem Geschmacke. Es ist diess eine neue stickstoffhaltige Säure, die sich von der Asparaginsäure in allen ihren Eigenschaften unterscheidet. Diese Verbindung ist sehr beständig. Sie löst sich in der Wärme in concentrirten Säuren und wird aus dieser Lösung durch Wasser, selbst nach einigen Minuten lang fortgesetztem Sieden, unverändert wieder gefällt. Erhitzt man aber fünf bis sechs Stunden lang mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, so erleidet sie eine merkwürdige Umwandlung. Man erkennt die Beendigung der Reaction daran, dass Wasser zu der sauren Lösung gesetzt, nichts mehr fällt. Die zur Trockne verdampfte Lösung hinterliess einen braunen, krystallinischen und sehr sauren Rückstand der aus einer Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und einer organischen Substanz bestand. Diese Verbindung ist leicht durch Kohle zu reinigen und man erhält sie dann in schönen farblosen Krystallen. Dieselben wurden in der Wärme in einer ziemlich grossen Menge Wasser gelöst und die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt, der eine derselben wurde genau mit Ammoniak gesättigt und dann zu dem anderen Theile gesetzt. Beim Erkalten bildeten sich kleine glänzende Prismen von Asparaginsäure. Diese Säure krystallisirt nicht in derselben Krystallform wie die aus dem Asparagin gewonnene Säure; die Salze aber, welche sie mit Kalk, Natron, Kupfer- und Silberoxyd bildet, krystallisiren eben so wie die entsprechenden Salze der Asparaginsäure, und wie ich mich durch die Analyse überzeugte, enthalten dieselben auch gleiche Quantitäten Base. Ich analysirte auch die isolirte Säure, und erhielt dieselben Zahlen, wie mit der Asparaginsäure.

XLIII.

Ueber den Humus und die Wirkung des Düngers bei der Ernährung der Pflanzen.

Von

E. Soubeiran.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* XVII, 321.)

Die Centralackerbaugesellschaft des Departements der unteren Seine stellte die Fragen:

„Sind die Kohlensäure, die Luft, das Wasser, das Ammoniak und die unorganischen oder mineralischen Substanzen die einzigen Körper die zur Entwicklung der Pflanzen beitragen?“

„Ueben die organischen Bestandtheile der Dammerde und des Düngers nur dadurch einen günstigen Einfluss auf die Pflanzen aus, dass sie durch ihre freiwillige und langsame Zersetzung Kohlensäure und Ammoniak liefern?“

„Es ist die Aufgabe gestellt, die chemische Geschichte des Humus oder der Dammerde zu erörtern und besonders zu prüfen, ob die Substanz, die man Ulminsäure nennt, wesentlich bei dem Ernährungsakte der Pflanzen mitwirkt. Es ist genau die Rolle des Humus zu bestimmen und der Antheil der mineralischen und der organischen Substanzen zu untersuchen, die sich in dem Humus finden.“

„Es ist endlich auf experimentellen Wege zu untersuchen, ob, wie Theodor von Saussure, den Ansichten mehrerer Chemiker und Physiologen zuwider, annimmt, das *lösliche Extract* der Dammerde unverändert mit Wasser in die absorbirenden Gefäße der Pflanze übergeht.“

Die Gesellschaft lenkt die Aufmerksamkeit der Beobachter auf die Wirkung des Humus bei der Vegetation. Dieser Punkt der Wissenschaft schien auf positive Weise festgestellt zu sein, als er von den Chemikern in Frage gestellt wurde. Es ist nothwendig, diese Frage unverzüglich zu entscheiden, damit man entweder dem Humus die Hauptrolle, die man demselben bis jetzt in der Düngertheorie gab, wiederertheile, oder demselben seinen in der neuern Zeit bestimmten untergeordneten Platz

anweise. Die Gesellschaft wünschte eine schnelle Antwort und hat zu diesem Behufe den 1. Juli als Termin für die Ablieferung der Abhandlungen bestimmt. Die Versuche der Concurrenten wurden in einem Zeitraume beendigt, der nicht eine Periode der Vegetation umfasst. Ich glaube aber, dass die in gegenwärtiger Abhandlung niedergelegten Thatsachen hinreichend sein werden, um die Haupterscheinung bei der Ernährung durch den Humus aufzuklären. Später werde ich dieselben durch noch nicht beendigte Versuche vervollständigen, die aber das bis jetzt beobachtete nur bestätigen können.

In der ersten Abtheilung meiner Abhandlung werde ich die chemische Natur des Humus erörtern und die Rolle desselben bei der Ernährung der Pflanzen aufzuklären suchen. In der zweiten Abtheilung werde ich einige Düngerarten mit Rücksicht auf den Humus und die Substanzen, welche denselben bilden können, prüfen. Zu gleicher Zeit werde ich die Gelegenheit wahrnehmen, einige Irrthümer aufzuklären, die Methoden der Analysen der Düngerarten verbessern und hauptsächlich einige Axiome, die in der Wissenschaft als absolutes Gesetz dastehn, auf ihren wahren Werth zurückführen.

Erste Abtheilung.

Ueber den Humus.

In der ersten Abtheilung dieser Abhandlung will ich die Eigenschaften des Humus, den Zustand, in welchem er sich in der Dammerde befindet, und seinen Einfluss auf die Vegetation festzustellen suchen. Es sind die Fragen zu lösen, ob der Humus den Pflanzen als direktes Nahrungsmittel dient, oder ob derselbe nur durch die bei seiner Gährung entwickelte Kohlensäure wirkt, oder ob er ein Rückstand, ein nutzloses *Caput mortuum* ist. Ich studirte zuerst die bisher veröffentlichten Arbeiten und bemerkte, dass die Widersprüche und die augenscheinlich irrigen Ansichten mich nöthigen mussten, mich nur auf meine eigenen Versuche zu verlassen. Glücklicher Weise gelang es mir, einige Wahrheiten festzustellen und mehrere Irrthümer zu beseitigen.

Hinsichtlich des Düngers sind die Beobachtungen der prak-

tischen Landwirthe im Allgemeinen wenig beweisend und widersprechen sich oft. Die chemische Zusammensetzung der Düngemittel und die Beschaffenheit des Bodens ist ihnen oft nicht hinlänglich bekannt. Daraus folgt, dass die erhaltenen Resultate, so getreu wie sie unter den gegebenen Umständen auch sind, nicht generalisirt werden können, ohne dass man bei jedem Schritte auf Unzulässigkeiten träfe.

Den Chemikern wirft man andererseits nicht mit Unrecht vor, dass sie auf eine kleine Anzahl von Thatschen gestützt, sich zu leicht theoretischen Ansichten hingeben. Diejenigen, die sich vertrauensvoll diesen Ansichten hingeben, sind nur zu oft getäuscht worden. Die Rathschläge der Männer der Wissenschaft sind dadurch in einen oft nur zu sehr gegründeten Miskredit gekommen, welcher der Einführung der wissenschaftlichen Erfahrung in die Praxis die grössten Schwierigkeiten entgegenstellt.

Es sind besonders drei Theorien über die Düngerarten herrschend. Diese Theorien enthalten aber die Wahrheit obgleich sie anscheinend im Widerspruch stehn. Eine jede derselben ist ein Fortschritt, unter der Bedingung, dass man keiner einen absoluten Werth zuschreibt und die beiden anderen ausschliesst.

Die Landwirthe behaupten, dass die humusreichsten Ackerboden die besten seien, dass der Dünger die Bestimmung habe, dem Boden Humus zu geben, und dass der letztere für die Pflanzen das vorzüglichste Nahrungsmittel sei. Ein Dünger ohne Humus ist folglich nach dieser Ansicht ein unwirksames Ding. Liebig nimmt hingegen an, dass der Humus nur ein unwesentlicher Nebenbestandtheil des Düngers sei. Dieser Chemiker sagt, dass man einer Pflanze nur die zu ihrer Existenz nothwendigen mineralischen Bestandtheile zu geben brauche, damit dieselben verhältnissmässig die bluterzeugenden Principe bilden, nach welchen sich der Werth unserer Nahrungsmittel richtet. Nach Liebig ist der Humus niemals direktes Nahrungsmittel für die Pflanze; er trägt nur indirekt zur Ernährung durch die bei seiner Zersetzung entstehende Kohlensäure bei. Die französische Schule endlich, an deren Spitze Boussingault und Payen stehen, nimmt an, dass der Stickstoffgehalt den Massstab für den Werth der Nahrungsmittel abgäbe. Beide Ge-

lehrte gingen sogar so weit, nach ihrem Princip eine Aequivalententafel aufzustellen.

Die Aufgabe erscheint nach dem Vorstehenden für jeden, der sich mit systematischen Ideen nicht befasst, vollständig gelöst. Die Landwirthe schreiben mit Recht der Gegenwart des Humus im Dünger eine grosse Wirksamkeit zu. Liebig war ebenfalls vollkommen im Rechte, als er den Einfluss der Salze als Reizmittel auf die Vegetation und als wesentlich constituirende Elemente einiger Nahrungsstoffe hervorhob. Boussingault und Payen hatten endlich ihre gewichtigen Gründe, als sie angaben, dass der Werth eines Düngemittels mit seinem Gehalte an Stickstoff zunehme. Derjenige hat aber sicher das grösste Recht auf seiner Seite, der da animmt, dass der beste Dünger der sei, der zu gleicher Zeit die drei Hauptbestandtheile: Humus, Salze und stickstoffhaltige Substanz enthält.

Der Humus kommt aus der Dammerde und rührt von der langsamen Verwesung der Holzfaser her. Bei Gegenwart von Luft und von Feuchtigkeit verbrennt ein Theil des Wasserstoffs der Holzfaser und so wie das Gleichgewicht einmal gestört ist, bildet sich Kohlensäure auf Kosten der zurückbleibenden Elemente. Das Resultat dieser Einwirkung ist eine allmähliche Zunahme in der Menge des Kohlenstoffs, die indess ihre Grenze hat, da die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Kohlenstoff in dem Masse der Verwesung hindernd entgegentritt, als das Holz ärmer an Wasserstoff wird. Diese Verwandtschaft hält endlich der oxydirenden Einwirkung der Luft das Gleichgewicht.

Der *Humus*, die *schwarze Dammerde* (*terreau charbonneux*) und der *Moder* sind die drei Glieder, die man bei der allmählichen Zersetzung des Holzes wahrgenommen zu haben glaubt. Der *Humus* charakterisirt sich durch seine Löslichkeit in den Alkalien; die *schwarze Dammerde* ist darin unlöslich; an der Luft aber giebt sie Kohlensäure aus und wird dadurch löslich. Der *Moder* ist nach Liebig das Endprodukt der Zersetzung des Holzes. Ebenso wie das Holz enthält der Moder Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, um Wasser zu bilden, nur ist der Kohlenstoffgehalt weit beträchtlicher. Nach Liebig ist derselbe nur bei Gegenwart von Alkalien fähig, auf den Sauerstoff der Luft zu wirken, und ein dem Humus ähnliches, lösliches Produkt zu erzeugen.

Die Reihe dieser Verbindungen ist nicht gehörig festgestellt; das erste Glied derselben ist jedenfalls die Substanz, die man mit dem Namen der schwarzen Dammerde bezeichnet hat; ich behalte diese Benennung nur deshalb bei, weil es unnöthig ist, einen neuen Namen für ein Uebergangsprodukt zu erfinden, das jeden Augenblick seine Zusammensetzung verändert. Die schwarze Dammerde entsteht durch die Einwirkung der Luft auf das Holz, ehe sich durch diese Einwirkung der Humus bildet. Bei fortgesetzter Einwirkung entsteht der Humus; daher kommt es auch, dass erschöpfte Dammerde beim Liegen an der Luft nach einer längeren Zeit von Neuem löslichen Humus giebt.

Der Humus ist, wie schon erwähnt, der in alkalischen Lösungen lösliche Theil der Dammerde. Was den Moder anbelangt, so ist dessen Existenz hypothetisch. Kein Versuch hat bis jetzt die Existenz eines Körpers in der Dammerde nachgewiesen, der kohlenstoffreicher als der Humus wäre, und die merkwürdige Eigenschaft hätte, die Reihe der Zersetzungsprodukte wieder hinaufzusteigen und unter Mitwirkung der Alkalien und der Luft einen Körper zu liefern, der weniger Kohlenstoff enthält als er selbst*).

Ich stellte meine Versuche mit einer Dammerde an, die mir von Herrn Neumann, Obergärtner des *Jardin des plantes* übergeben worden war. Dieselbe war im dritten Jahre und eine von denjenigen Sorten, die von den Gemüsegärtnern nicht gesucht sind, weil sie nicht hitzig sind, obgleich dieselben eine üppige Vegetation entwickeln.

Alkohol zog daraus nur einige unwesentliche fette oder harzähnliche Substanzen aus. Wasser färbte sich gelb und erst nach sehr langer Zeit entstand eine gefärbte Lösung. Dieselbe enthielt eine kleine Menge von salpeter- und schwefelsauren Salzen, Chlormetallen und Spuren von phosphorsauren Salzen. Diese Salze können wohl die Ursache der Auflösung der organischen Substanz sein.

*) Ich spreche hier nicht von dem Moder, der unter Wasser bei fehlendem Sauerstoffe entsteht. Ich fand denselben in einer Dammerde, die sich am Fusse eines Baumes gebildet hatte. Er findet sich ferner im Mist, wenn die Luft nicht bis in das Innere der Haufen gelangen konnte.

Verdünntes oder concentrirtes Ammoniak giebt bei Abschluss der Luft mit der Dammerde zusammengebracht, eine nur schwach gefärbte Flüssigkeit, in welcher Säuren einen geringen Niederschlag hervorbrachten. Bei Zutritt der Luft erzeugte sich aber, besonders unter Mitwirkung der Wärme eine braun gefärbte Lösung, in der Säuren einen starken Niederschlag erzeugten.

Dieser Versuch beweist, dass in der Dammerde wenig freier Humus enthalten ist. Derselbe zeigt zugleich die reichliche Bildung dieses Körpers unter dem gleichzeitigen Einflusse der Luft und der Alkalien.

Eine grössere Menge Humus findet sich in der Dammerde an Kalk gebunden. Man beweist diess, wenn man die Dammerde mit einer verdünnten Säure behandelt, auswächt und sodann mit ammoniakalischem Wasser behandelt. In diesem Falle erhält man direkt ohne Mitwirkung der Luft eine sehr dunkle Lösung, in welcher Säuren einen starken Niederschlag erzeugen. Der entscheidende Versuch war aber folgender. Ich stellte humussauren Kalk durch Fällen einer ammoniakalischen Humuslösung mit Chlorcalcium dar. Der humussaure Kalk wurde nach dem Auswaschen mit Aetzammoniak behandelt. In der Kälte sowohl als in der Wärme, nahm die Flüssigkeit kaum eine gelbliche Färbung an. Daraus folgt, dass die Färbung des Ammoniaks, die unmittelbar bei seiner Berührung mit der Dammerde eintritt, durch die Auflösung des freien Humus, nicht aber durch Entziehung des Humus aus dem humussauren Kalke entsteht.

Ersetzt man bei diesem Versuche das Ammoniak durch kohlen-saures Ammoniak, so erhält man sowohl mit reinem humussauren Kalk, als auch mit Dammerde dunkelgefärbte Flüssigkeiten. Dieser Versuch zeigt uns die Rolle des kohlen-sauren Ammoniaks im Dünger, die darin besteht, den an Kalk gebundenen Humus löslich zu machen.

Die mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak erschöpfte Dammerde erhält, wenn man sie der Luft aussetzt, die Eigenschaft, von Neuem mit Ammoniak eine gefärbte Flüssigkeit zu geben. Bei Gegenwart eines Alkalis geht die Umwandlung noch weit schneller vor sich. Als ich in einer Glocke über Quecksilber operirte, wies ich direkt die Absorption des Sauerstoffs der Luft und die Bildung von in Ammoniak löslichem Humus nach. Bei einem anderen Versuche, nahm die erschöpfte

Dammerde an der Luft unter der Einwirkung des Ammoniaks schon nach einigen Augenblicken die Eigenschaft an, Wasser braun zu färben. Durch Waschen und Wiederholen des Versuchs konnte ich dasselbe Resultat viele Male hervorbringen. Die Bildung des Humus unter dem Einflusse der Alkalien ist demnach unbestreitbar; die kohlensauren Alkalien und besonders die ätzenden besitzen diese Eigenschaft in einem noch höheren Grade als das Ammoniak.

Es ist die Identität des vermittelst Alkalien ausgezogenen Humus mit dem in der Dammerde vorkommenden in Zweifel gezogen worden. Man hat jedoch durchaus keinen Grund, einen Unterschied zwischen diesen beiden Körpern anzunehmen, und diess zwar um so weniger als der Humus niemals direkt, sondern erst, nachdem derselbe durch die Alkalien löslich geworden ist, von der Pflanze aufgenommen wird. Der Humus, welcher als Nahrungsmittel dient, war demnach demselben Einflusse ausgesetzt, als wenn derselbe direkt aus Ammoniak und Dammerde dargestellt worden wäre.

Ehe ich weiter gehe will ich einige Worte über das sogenannte *Humusextrakt* (*extrait de terreau*) anführen. Einige verstehen unter dieser Bezeichnung denjenigen Theil des Humus, der sich beim Behandeln der Dammerde mit Wasser löst. In der That ist diess nichts als Humus, dessen Lösung durch Kalk- oder Alkalisalze begünstigt worden ist. Andere verstehen unter *Humusextrakt* den in Alkohol löslichen Theil, den man erhält, wenn man, nachdem eine alkalische Humuslösung gefällt worden ist, den Niederschlag mit Alkohol behandelt. In diesem Falle ist es nicht der Humus, der sich löst, sondern eine Verbindung von Humus mit der Säure, die zum Fällen angewendet worden ist. Ich fand, dass Humus, der vermittelst Schwefelsäure gefällt worden war, sich in Alkohol in reichlicher Menge löste. Eine Lösung von Humus in einem Alkali wird bekanntlich durch Essigsäure nicht gefällt. Ich fällte Humus vermittelst Chlorwasserstoffsäure, wusch den Niederschlag längere Zeit hindurch mit destillirtem Wasser; die ablaufende Flüssigkeit wurde kaum durch salpetersaures Silberoxyd getrübt. Zu diesem Zeitpunkte behandelte ich den Niederschlag sowohl in der Kälte als auch in der Wärme mit Alkohol. Darauf prüfte ich die alkoholische Flüssigkeit und den unlöslichen Rückstand auf Chlor. Ich verfuhr dabei auf die

Weise, dass ich die Flüssigkeit und den Rückstand trocknete und darauf mit kohlenurem Natron glühte. Die Flüssigkeit gab einen sehr chlorhaltigen Rückstand. Der mit Alkohol erschöpfte Humus enthielt kein Chlor.

Die Zusammensetzung des Humus lässt sich nicht mit absoluter Genauigkeit bestimmen. Wenn man die ammoniakalische Lösung mittelst einer Säure fällt, so kann der niederfallende Humus mit gewissen Stoffen, die ihn schon in der Dammerde begleiten und ebenso wie der Humus die Eigenschaft haben, durch Alkalien gelöst und durch Säuren gefällt zu werden, verunreinigt sein, der Versuch kann uns aber über die Zusammensetzung des Humus aufklären. Nachdem die Dammerde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser gewaschen worden war, behandelte ich dieselbe mit Ammoniak und fällte den Humus durch Chlorwasserstoffsäure. Nachdem ich denselben durch Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt hatte, zog ich den Humus mit Alkohol und mit Aether aus.

Polydor Boullay fand in künstlichem Ulmin:

56,92 Kohlenstoff
43,08 Wasser.

Péligot nimmt an, dass das Ulmin 72,3 p. C. Kohlenstoff enthalte. Er glaubt, dass Boullay den Kohlenstoff nur unvollständig verbrannt habe; es lässt sich aber nicht annehmen, dass dieser geschickte Chemiker einen Irrthum von 15 p. C. hinsichtlich des Wassergehaltes hätte begehen können. Ich werde bald erklären, auf welche Weise beide Chemiker so verschiedene Resultate erhalten konnten.

Die Analyse des aus der Dammerde dargestellten Ulmins giebt keine constanten Zahlen. Stets findet sich darin Stickstoff, das Verhältniss der anderen Elemente ist veränderlich. Die Nichtübereinstimmung von Analysen, deren Genauigkeit nicht in Zweifel gezogen werden konnte, liess mich endlich erkennen, dass die Zusammensetzung des aus der Dammerde ausgezogenen Humus veränderlich ist und dass der Kohlenstoff darin um so mehr vorwaltet, je länger derselbe seit seiner Bildung der Luft ausgesetzt gewesen war. Ich fand 52—56 p. C. Kohlenstoff, nie mehr als 57 p. C. Es scheint als ob unter denjenigen Bedingungen der Bildung, bei welchen das Alkali verdünnt und die Temperatur eine mässige ist, der von Péligot bei dem

künstlichen Umin gefundene Kohlenstoffgehalt nicht erreicht werden kann.

Ich überzeugte mich, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs in der That unter der fortgesetzten Einwirkung der Luft und eines Alkalis zunimmt. Ich löste in einer verdünnten Lösung von kohlenurem Natron Humus auf, der 53 p. C. Kohlenstoff enthielt. Ich liess die Lösung vierzig Stunden lang sieden und fällte den Humus von Neuem; diessmal enthielt derselbe 57 p. C. Kohlenstoff. Der in Alkalien lösliche Humus zeigt also eine veränderliche Zusammensetzung. Es giebt einen Zeitpunkt, in welchem das Holz in löslichen Humus umgewandelt worden ist; von diesem Zeitpunkte an, nimmt das Verhältniss des Kohlenstoffs zu, ohne dass der entstandene Körper die Eigenschaften verliert, die ihn zur Ernährung der Pflanzen geeignet machen. Für den Humus giebt es keine genau bestimmten Verhältnisse, ebenso wenig wie für alle organischen Körper, die durch allmähliche Einwirkung entstehen, es giebt da eine Reihe von Uebergängen, zwischen denen sich keine Grenze feststellen lässt.

Ich halte es für unnöthig, die für die verschiedenen Humusvarietäten gefundenen Zahlen anzuführen. Eine derselben, mit einer schwachen Aetznatronlösung dargestellt, gab mir bis zu 56,4 p. C. Kohlenstoff. Der Stickstoff macht stets einen Bestandtheil des Humus aus; die Menge desselben variirt zwischen 2—2,5 p. C. Ich führe nun die Resultate an, die ich mit Humus, der aus altem Holze ausgezogen worden war, erhalten habe.

Man trifft bekanntlich in den Wäldern oft alte Bäume, deren Stamm sich im Innern allmählich zersetzt und sich endlich in ein mehr oder minder dunkel gefärbtes Pulver verwandelt. Bei weit vorgeschrittener Zersetzung ist ein etwas starker Stoss hinreichend, um dieses Zersetzungsprodukt in grosser Menge zu erhalten. Das zu meinen Versuchen dienende zersetzte Holz stammte von einer Eiche aus dem Walde von Fontainebleau. Es war feucht, von gelbbrauner Farbe und hatte alle Eigenschaften der reinsten Dammerde.

Die Substanz war ferner ohne Geruch und Geschmack, färbte Wasser nicht, gab aber mit Ammoniak eine sehr dunkle Lösung; darauf zuerst mit einer Säure, dann abermals mit Ammoniak behandelt, färbte sich letzteres von Neuem. Das auf

diese Weise ausgezogene Holz gab endlich unter Mitwirkung der Luft und der Alkalien von Neuem eine gefärbte Flüssigkeit. Das Pulver des alten Holzes bestand demnach aus einem Gemenge von reinem Humus, etwas humussaurem Kalk und einer noch nicht umgewandelten Substanz, die aber bei Luftzutritt unter dem Einfluss der Alkalien in Humus überzugehen fähig ist.

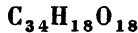
Ich zog den Humus aus altem Holz aus, indem ich dasselbe mit Wasser und alsdann mit Ammoniak wusch. Diese Lösung wurde mittelst Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Humus durch Waschen mit Wasser, siedendem Alkohol und Aether gereinigt. Der so dargestellte Humus wurde analysirt. Er hinterliess 7,16 p. C. Asche. Nach der Methode von Will und Varrentrapp erhielt ich 2,5 p. C. Stickstoff.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und chloresurem Kali gab, nach Abzug der Asche, folgende Resultate:

Humus	5,466 Grm.			
Kohlensäure	1,15	„ =	Kohlenstoff	313 55,3
Wasser	0,248	„ =	Wasserstoff	27 4,8
			Stickstoff	2,5
			Sauerstoff	37,4
				<u>100.</u>

Humus	1 Grm.			
Kohlensäure	2,007 Grm.	=	Kohlenstoff	55,0
Wasser	0,432	„ =	Wasserstoff	4,8
			Stickstoff	2,5
			Sauerstoff	38,7
				<u>100.</u>

Lässt man bei diesen Analysen den Stickstoff unberücksichtigt, so führen diese Zahlen zu der Formel:



Es ist besonders hervorzuheben, dass in diesem Humus, der durch jahrelange Einwirkung von Luft und von Feuchtigkeit entstanden ist, der Kohlenstoffgehalt 55 p. C. nicht überschritt. Es scheint, als ob diese Menge die äusserste Grenze sei, die durch die Zersetzung des Holzes, wenn man Hitze und concentrirte Alkalien nicht anwendet, erreicht werden kann. Diese Grenze ist wie man sieht weit von der Kohlenstoffmenge (72 p. C.) entfernt, die Péligot in dem künstlichen Ulmin gefunden hat.

Ogleich der Stickstoff stets einen Bestandtheil des Humus ausmacht, so lässt sich doch nicht angeben, welcher Theil zu den beigemengten stickstoffhaltigen Substanzen gehört. Es ist bemerkenswerth, dass in dem Pulver von altem Eichenholz der

Stickstoffgehalt grösser als in dem Eichenholz ist, aus welchem das erstere entstanden. Es ist daher wahrscheinlich, dass ein Theil des Stickstoffs der Luft während der Zersetzung fixirt worden ist; so ist wenigstens die Ansicht von Theodor von Saussure. Man könnte vielleicht annehmen, dass die Ueberreste von Insekten Ursache des höheren Stickstoffgehaltes wären; seit langer Zeit aber konnte dieses konsistenzlose Pulver den Insekten nicht mehr zum Asyl dienen, da es durch die geringste Erschütterung auseinander fiel.

Liebig nimmt an, dass bei weiter vorgeschrittener Zersetzung sich der Humus in Moder verwandelt, der sich von anderen ähnlichen Zersetzungsprodukten durch einen grösseren Kohlenstoffgehalt und ferner dadurch unterscheidet, dass die Luft nur bei Gegenwart von Alkalien auf ihn einzuwirken vermag. Es ist mir kein Versuch bekannt, der zu Annahme der Existenz dieses Körpers Veranlassung geben könnte; seine Bildung ist durch die angeführten Thatsachen sogar unwahrscheinlich geworden. Wir sehen in der That, dass reiner Humus, d. h. solcher, der durch Alkali gelöst und aus seiner Lösung durch eine Säure gefällt worden ist, auf die Luft fast ohne Einwirkung ist; nachdem derselbe sechs Monate lang unter Quecksilber aufbewahrt worden war, hatte er kaum das Volumen der Luft verändert. Auf Zusatz von Ammoniak ist die Einwirkung markirter, immer aber noch eine sehr langsame, und es müssen lange Jahre dazu nothwendig sein, ehe der Humus das Verhältniss von 72 p. Ct. Kohlenstoff erreichen kann, wobei derselbe in Ammoniak noch löslich ist. Diese Grenze ist selbst in einem Pulver von altem Holz noch nicht erreicht, das vielleicht fünfzehn bis zwanzig Jahre lang der oxydirenden Luft ausgesetzt gewesen war.

Die Einwirkung des Humus auf die Vegetation.

Die Landwirthe glauben, dass der Humus den Pflanzen direkt zur Nahrung dient. Nach Liebig besteht sein Nutzen darin, dass derselbe, als in einer fortwährenden Zersetzung begriffen Kohlensäure bildet, die beständig von den Wurzeln absorbiert wird. Mir scheint es, als ob Liebig die Dienste des Humus als Nahrungsmittel der Pflanzen zu gering angeschlagen hätte. Die Idee bekämpfend, dass die Dammerde in Gestalt von

humussaurem Kalk von den Pflanzen absorbiert werden könne, sucht Liebig nach der Quantität der in der Asche der Pflanzen gefundenen Basen und nach der Zusammensetzung der humussauren Salze festzustellen, dass die Kohlenstoffmenge, die auf diese Weise in die Pflanzen übergehe, nur ein sehr geringer Theil von der Totalmenge des Kohlenstoffs in den Pflanzen sei. Die geringe Löslichkeit des humussauren Kalkes liefert ihm ein neues Argument für seine Behauptung. Beide Ansichten verlieren aber ihre Bedeutung, weil ich gezeigt habe, dass der Humus in Form von humussaurem Ammoniak von der Pflanze aufgenommen wird. Das bei der Fäulniss des Düngers entstehende kohlen saure Ammoniak löst den gebildeten Humus auf, und befördert dessen Bildung unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft; dieses Ammoniak macht ferner den in Form von humussaurem Kalk in dem Boden enthaltenen Humus löslich. Die Menge des von der Pflanze absorbierten Humus kann demnach weder durch die Löslichkeit des humussauren Kalkes im Wasser, noch durch die Aschenmenge der Pflanze bestimmt werden. Das Ammoniak, welches als Auflösungsmittel gedient hat, wird in dem Pflanzengewebe umgewandelt und trägt direkt zur Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen bei.

Liebig hebt ferner hervor, dass die Wälder und die Wiesen die Qualität des Bodens verbessern, ohne dass derselbe gedüngt wird, obgleich man jedes Jahr Holz schlägt und Heu erntet. Die Pflanzen geben demnach dem Boden mehr als sie von demselben aufnehmen, und der bei der Ernte entzogene Kohlenstoff rührt allein aus der Atmosphäre her. Es ist diess kaum ein Beweis gegen den Nutzen des Humus, denn wenn der absorbierte Humus die Wirkung hat, den Pflanzen Nahrung zuzuführen, welche die Lebenskraft der Pflanze erhöht und die Anzahl und das Volumen der Absorptionsorgane vermehrt, so muss die Pflanze desto reichlichere Nahrung aus der Atmosphäre aufnehmen. Der Humus ist demnach, ohne selbst Kohlenstoff abgegeben zu haben, das *primum movens* der reichlichen Produktion von Holz und andern Pflanzenkörpern. Es ist ausserdem bekannt, dass in einem Boden, in welchem der Humus fehlt, die Vegetation stets spärlich und wenig ergiebig ist.

Nach den Ansichten von Liebig, nach welchen die Rolle der Dämmerde sich darauf beschränkt, den Wurzeln die bei

ihrer Zersetzung gebildete Kohlensäure zu liefern, hört der Humus auf, die Ursache dieser Kohlensäurebildung zu sein. Nicht der Humus zersetzt sich, sondern die Holzfaser, die schwarze Damm-erde. Sind beide Körper einmal in Humus verwandelt, so hören dieselben auf, eine Wirkung auszuüben, da der Humus zwar in Alkalien löslich ist, sich aber mit grosser Hartnäckigkeit bei Zutritt der Luft und bei Feuchtigkeit unverändert erhält. Durch Alkalien wird die Zersetzung kaum beschleunigt. Zu welchem Zwecke erzeugt die Natur einen unthätigen Körper? Keineswegs lässt sich annehmen, dass dieser durch Alkalien und besonders durch kohlen-saures Ammoniak löslich gemachte Körper, nicht von den Wurzeln absorbiert werde und zur Nahrung der Pflanze diene. Der Humus wird aber absorbiert, wie aus folgenden Versuchen hervorgehen wird.

Ich nahm vorsichtig aus der Erde einen ziemlich starken Stock von *Lapsana communis*, wusch die Wurzeln mit Wasser und tauchte dieselben in eine sehr verdünnte Lösung von humussaurem Ammoniak, das durch langes Aussetzen an die atmosphärische Luft von allem überschüssigen Alkali befreit war. Die Flüssigkeit und die Wurzeln waren vor dem Zutritt des Lichtes geschützt. Während der acht Tage, während welcher Zeit ich den Versuch fortsetzte, vegetierte die Pflanze üppig fort. Jeden Tag brachte ich die Wurzeln in eine neue Lösung, jeden Tag gab ich der Flüssigkeit, die Tags zuvor angewendet worden war, mittelst destillirten Wassers ihr ursprüngliches Volumen. Die schwächere Nüance der Flüssigkeit zeigte deutlich, dass ein Theil humussaures Ammoniak absorbiert worden war.

Im Jahre 1844 säete ich in eine Erde, die durch Glühen von allen organischen Substanzen befreit worden war, zu welcher ich aber etwas Knochenerde und schwefelsaures Kali gesetzt hatte, Hafer und Bohnen. Als die Pflanzen aufgegangen waren, benutzte ich sie jeden Tag mit einer schwachen Lösung von vollkommen neutralem humussaurem Ammoniak. Die Vegetation ging normal vor sich und ich erhielt Blüten und Früchte. Es lässt sich durchaus nicht annehmen, dass bei diesen Versuchen das humussaure Ammoniak in Kohlensäure verwandelt worden wäre; die in der Lösung enthaltene Substanz ging vielmehr direkt in die Pflanze über, und gab den Stoff zur Nahrung derselben her. Das kräftige Gedeihen des Stockes der *Lapsana*, das Aufschos-

sen des Hafers und der Bohnen, die bei beiden erhaltenen Blüthen und Früchte, sprechen deutlich für die günstigen Bedingungen, unter welchen sie sich entwickelten.

Es bleibt nur noch zu ergründen übrig, was aus dem Humus entsteht, sobald er von den Wurzelfasern aufgenommen worden ist, ob er darin sogleich eine Umwandlung erleidet oder ob derselbe weiter in den Saftgefässen fortgeführt wird. Die Beantwortung dieser Frage, über welche ich heute nichts anzuführen weiss, behalte ich mir für die Zukunft vor.

Die Rolle des Humus beschränkt sich nicht darauf, ein Nahrungsmittel für die Pflanzen abzugeben. Diese Substanz wirkt auch hygroskopisch, absorbiert die Feuchtigkeit der Atmosphäre und erhält dadurch die Erde frisch und feucht. Sie condensirt ferner das Ammoniak der Luft und wirkt in so fern fäulnisswidrig, als sie die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen mässigt, so dass die Pflanze ein allerdings nicht reichliches aber stets erneuertes Nahrungsmittel erhält. Hätte auch der Humus selbst keine direkt nährenden Kraft, so sichern doch die angeführten schätzbaren Eigenschaften derjenigen Düngerarten, welche Humus mit andern nährenden Bestandtheilen enthalten, ihnen eine unbestreitbare Superiorität zu. Zu bewundern ist das Walten der Natur, die durch den geheimnissvollen Prozess der Fäulniss, welche die Ueberreste todter Pflanzen vernichtet, Elemente zu einer reichlichen und nothwendigen Nahrung nachkommender Generationen schafft.

Aus den in vorstehender Abhandlung niedergelegten Thatsachen ziehe ich folgende Schlüsse: Bei der Bildung der Dammerde ist die schwarze Dammerde (*le terrau charbonneux*) das erste Produkt; dasselbe unterscheidet sich von dem Holze durch einen grössern Kohlenstoffgehalt und von dem Humus durch einen geringern Gehalt desselben Elementes.

Das zweite Produkt dieser Zersetzung ist der Humus, der durch seine Löslichkeit in Ammonik charakterisirt ist.

In der gewöhnlichen Dammerde ist ein Theil des Humus frei, ein bei weitem grösserer aber an Kalk gebunden, vorhanden. Bei altem vermoderten Eichenholz findet das Umgekehrte statt. Der Humus ist stets stickstoffhaltig. Das Verhältniss des Kohlenstoffs schwankt zwischen 53—56 p. Ct. überschreitet aber niemals 57 p. Ct.

Der Humus dient als direktes Nahrungsmittel für die Pflanze. Seine Absorption findet hauptsächlich in der Form von humussaurem Ammoniak statt.

In den gewöhnlichen Erdarten entsteht das humussaure Ammoniak hauptsächlich durch die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf den humussauren Kalk.

(Fortsetzung folgt.)

LXIV.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorverbindungen der Metalle bei Gegenwart von Chlormetallen der Alkalien.

Von

Sobrero und Selmi.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXIX. 161.*)

Die Chlorverbindungen der Metalle, welche wir vorzugsweise zum Gegenstande unsrer Untersuchung wählten, waren das Manganchlorür $MnCl$ und das Bleichlorid $PbCl$. Es wurden zwar noch einige Chlormetalle untersucht, die erhaltenen Resultate sind aber keineswegs vollkommen deutlich, so dass wir eine ausführliche Untersuchung derselben für spätere Zeit aufbewahren.

Chlor und Manganchlorür mit Chlormetallen der Alkalien.

Es ist bekannt, dass eine wässrige Lösung von Manganchlorür durch die Einwirkung von Chlorgas nicht verändert wird. Anders verhält es sich, wenn die Lösung des Manganchlorür ein Chlormetall der Alkalien oder alkalischen Erden (Chlorkalium, Chornatrium, Chlorcalcium u. s. w.) enthält. Das Chlor wirkt unter allen diesen Umständen sehr schnell ein, denn kaum ist es in die Lösung gebracht worden, so zersetzt es das Manganoxydulsalz und erzeugt einen Niederschlag von Mangansuperoxyd. Der Versuch lässt sich leicht auf die Weise anstellen, dass man einen Strom Chlorgas in eine Lösung von vollkommen reinem Chlornatrium leitet, zu welcher man einige Tropfen reine Mangan-

chlorürlösung gesetzt hat, oder dass man die Lösung des Manganchlorürs zu der nahe mit Chlor gesättigten Lösung des Alkalichlormetalle setzt. Diese Einwirkung findet ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes statt; unser Versuch wurde mit Flüssigkeiten angestellt, die im Dunkeln mit Chlor gesättigt worden waren.

Millon hat ein Mittel bekannt gemacht, durch welches man nachweisen kann, ob ein mit Chlor gesättigtes Wasser der direkten Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen ist; in dem so veränderten Chlorwasser befindet sich ausserdem Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure, und wenn man Manganchlorür zusetzt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von Mangansuperoxyd. Dieses Reagens ist sehr empfindlich und kann zum Nachweisen der geringsten Mengen von unterchloriger Säure benutzt werden.

Wir haben die Versuche Millons wiederholt und uns überzeugt, dass dieses Reagens in allen Fällen angewendet werden kann, in welchen das Wasser keine Chlormetalle der Alkalien enthält. Sind aber auch nur Spuren dieser Salze vorhanden, so wird die Lösung durch Manganchlorür getrübt. Es ist daher bei der Anwendung des Reagens von Millon stets vorher zu prüfen, ob das Chlorwasser frei von Chlormetallen der Alkalien ist.

Chlor- und Bleichlorid mit Chlormetallen der Alkalien.

Millon beobachtete, dass das Bleichlorid ein ausgezeichnetes Mittel sei, um die Gegenwart der unterchlorigen Säure nachzuweisen und zu erkennen, ob Chlorwasser der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen sei, da in diesem Falle das Bleichlorid sich zersetzt und sich Bleioxyd ausscheidet. Durch diesen Versuch wurden wir veranlasst, zu prüfen, ob die Gegenwart der Chlormetalle der Alkalien sich gegen das Bleichlorid nicht ebenso verhält, wie das Manganchlorür. Aus unseren Untersuchungen geht aber hervor, dass das Verhalten in diesem Falle ein ganz anderes, als das bei dem Manganchlorür ist.

Jedesmal, wenn eine wässrige Lösung von Chlor, die ein oder mehrere Chlormetalle der Alkalien enthält, der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes nicht ausgesetzt gewesen war, wird durch Bleichlorid kein Niederschlag von Superoxyd erzeugt. Dieses ursprünglich wenig lösliche und farblose Metallsalz löst sich in

der chlorhaltigen Flüssigkeit auf und färbt dieselbe deutlich zeisigrün.

Wenn man zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kochsalz eine kleine Quantität Bleichlorid setzt und darauf einen Strom gewaschenes Chlorgas durchleitet, so sieht man schon nach den ersten Gasblasen die gelbe Färbung eintreten, die aber wohl verschieden von der ist, die das Chlor bei seiner Auflösung im Wasser erzeugt. Bei fortgesetzter Operation bemerkt man, dass das Bleichlorid sich merklich löst und allmählich ganz verschwindet; nach einiger Zeit kann man eine zweite, selbst eine dritte Portion des Bleisalzes hinzusetzen, die sich ganz oder mindestens zum Theil lösen. Die gelbe Färbung wird dunkler und dunkler, behält aber doch ihre zeisigrüne Nuance bei. Die Absorption des Chlorgases während dieser Operation ist sehr beträchtlich ganz dem zuwider, was man über die Löslichkeit dieses Gases in den Lösungen der Alkalichlormetalle kennt. Auf diese Weise kommt man zu einem Punkte, an welchem die Lösung des Bleichlorids und die Absorption des Chlorgases aufgehört hat. Sodann lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen und decantirt sie in gläserne, mit eingeriebenen Glasstöpseln verschlossene Gefässe, in welchen sie sich ohne Veränderung aufbewahren lässt.

Diese Flüssigkeit zeigt folgende Eigenschaften: sie ist stark gelb gefärbt, ihr Geruch der einer concentrirten Chlorklösung; in einem gut verschlossenen Gefässe verändert sie sich nicht, selbst wenn dieselbe dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird (d. h. es erzeugt sich kein Niederschlag von Bleisuperoxyd); in einem verschlossenen Gefässe verliert sie ihr Chlor und es setzt sich Bleichlorid ab; giesst man sie tropfenweise in Wasser, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Bleisuperoxyd, gemengt mit Bleichlorid in grösserer oder geringerer Menge, je nach der Menge des angewendeten Wassers.

Setzt man zu dieser Flüssigkeit ein ätzendes Alkali, so schlägt sich Bleisuperoxyd nieder, das durch Waschen mit heissem Wasser sehr rein erhalten werden kann. Kohlensaurer Kalk bewirkt in dieser gelben Flüssigkeit lebhaftes Aufbrausen und zu gleicher Zeit Fällung von Bleisuperoxyd. Kohlensaures Kali bewirkt einen hellbraunen Niederschlag, dessen Bildung nicht immer mit Kohlensäureentwicklung begleitet ist. Dieser Nieder-

schlag zersetzt sich beim Auswaschen und an der Luft, wird dunkler und geht in Bleisuperoxyd über. Es scheint, als ob sich bei dieser Zersetzung kohlen-saures Bleisuperoxyd bildet, eine Verbindung, die sehr unbeständig ist und leicht ihre Kohlensäure abgibt. Phosphorsaures Natron bewirkt einen hellbraunen Niederschlag, der wahrscheinlich aus phosphorsaurem Bleisuperoxyd besteht, aber nicht stabiler als das kohlen-saure Salz ist, da er durch einfaches Waschen mit kaltem Wasser schon in Bleisuperoxyd verwandelt wird.

Wenn man zu der gelben Flüssigkeit ein wenig Manganchlorür setzt, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Mangansuperoxyd, wie bei den Lösungen von Chlor und den Chloralkalimetallen; zu gleicher Zeit setzt sich Bleichlorid ab.

Die Einwirkung dieser gelben Flüssigkeit auf die Metalle ist durch ihre Heftigkeit überraschend; sie kann mit der des Königswassers verglichen werden.

Kupfer, Eisen, Zink u. s. w. werden schnell angegriffen und in Chlormetalle verwandelt, während Bleichlorid niedergeschlagen wird. Gold in dünnen Blättchen und Platin als feiner Staub lösen sich darin mit der grössten Schnelligkeit auf.

Organische Substanzen werden durch diese Flüssigkeit schnell verändert; alle fallen aus derselben Bleichlorid und es entstehen Oxydationsprodukte oder Chlorverbindungen des organischen Körpers. Oxalsäure zeigt die heftigsten Oxydationserscheinungen. Mengt man die gelbe Flüssigkeit mit einer Lösung von Oxalsäure, so braust die Mischung in Folge von Kohlensäureentwicklung heftig auf.

Harnstoff verhält sich ähnlich u. s. w. Diese Reaktionen sind sämmtlich mit einer Fällung von Bleichlorid begleitet. Die Salze des Chinins und des Morphins fällen die gelbe Flüssigkeit. Der Niederschlag ist weisslichgelb, und wird durch Waschen mit Wasser zersetzt und in Bleisuperoxyd verwandelt.

Vorstehende Reaktionserscheinungen deuten darauf hin, dass in der Flüssigkeit ein Bleisuperchlorid enthalten sein müsse, das nach der Formel

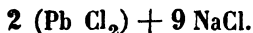


ähnlich dem Bleisuperoxyd zusammengesetzt sei. Diese Verbindung wäre aber nur eine wenig feste und bildete sich nur bei Gegenwart von Chloralkalimetallen, mit welchen sie sich vielleicht, in-

dem sie die Stelle der Säure einnimmt, verbindet. Diese sehr lösliche Verbindung kann, weder durch Abdampfen, noch durch Abkühlen isolirt erhalten werden. Da diese Substanz im reinen Zustande und isolirt nicht analysirt werden konnte, so bestimmten wir in der gelben mittelst Chlornatrium bereiteten Flüssigkeit die relativen Verhältnisse des Bleis, des Chlors und des Natriums. Man kann annehmen, dass das Natrium in der Verbindung nur als Chlornatrium enthalten sei; zieht man daher von der Gesammtmenge des Chlors diejenige ab, die zur Sättigung des Natriums nothwendig ist, so lässt sich approximativ das Verhältniss zwischen dem Blei und dem Chlor bestimmen. Unsrer Analysen gaben uns Zahlen, welche folgender Zusammensetzung entsprechen:

1 Aeq. Blei	1294,0
6½ „ Chlor	1879,5
4¼ „ Natrium	1291,0

oder durch Verdopplung der Anzahl der Aequivalente: 2 Aeq. Blei; 13 Aeq. Chlor und 9 Aeq. Natrium. Die Formel dieses Doppelsalzes ist vielleicht:



Durch vorstehende Versuche glauben wir nachgewiesen zu haben, dass das Blei ein Superchlorid PbCl_2 bilden kann, welches dem Superoxyd entspricht. Diese Verbindung bildet sich bei Gegenwart von Alkalichlormetallen durch die Verbindung des Chlors mit dem Bleichlorid.

Um das Bleisuperoxyd für den Laboratoriumgebrauch darzustellen, dürfte es nach unsrer Meinung in manchen Fällen bequem sein, sich des Bleichlorids zu bedienen, das man mit einer Lösung von Kochsalz oder einem andern Chloralkalimetalle mengt, sodann die Flüssigkeit mit Chlorgas behandelt, bis nichts mehr aufgenommen wird, mit Alkali fällt und den Niederschlag mit vielem Wasser auswäscht. Diese Methode ist in vieler Beziehung, nicht umständlicher, als diejenige, nach welcher man Mennige mit Salpetersäure behandelt.

XLV.

Ueber rhomboëdrische Krystalle des Salmiaks.

Von

C. F. Naumann.

Bald nach Veröffentlichung meiner Bemerkungen über die von Herrn Nöllner dargestellten, scheinbar tetragonalen Salmiakkrystalle war Herr Professor Wöhler so freundlich, mir ein paar merkwürdige Krystalle zu übersenden, welche er schon vor längerer Zeit, bei der Zersetzung von euchronsaurem Ammoniak durch Salzsäure zufällig erhalten und später im 70. Bde der Annalen der Chemie und Pharmacie S. 231 erwähnt hatte.

Diese Wöhler'schen Krystalle zeigen eben so entschieden einen rhomboëdrischen Formentypus, wie die Nöllner'schen Krystalle einen tetragonalen Typus zur Schau tragen. Sie erscheinen nämlich als spitze Rhomboëder, zum Theil mit zugeschärften Polkanten, und stellen also die Combination eines Rhomboëders mit einem Skalenoëder dar. Da sie nun aber von Wöhler wirklich für Salmiak erkannt worden sind, und da uns bereits Marx das Vorkommen anderer Salmiakkrystalle von rhomboëdrischem Habitus kennen gelehrt hat, so können wohl auch diese Krystalle nur als unvollständig ausgebildete Formen des Tesseralsystems interpretirt werden.

Durch Messungen mit dem Reflexionsgoniometer wurde die Polkante des Rhomboëders annähernd zu 67° , und ebenso die Combinationskante seiner Fläche mit der Zuschärfungsfläche zu $165\frac{1}{2}^\circ$ bestimmt. Es kam nun darauf an, zu untersuchen, aus welchen tesserale Formen das Rhomboëder und das Skalenoëder als Partialformen derivirt werden können. Die Verhältnisse beider Formen und die gemessenen Winkel liessen es bald erkennen, dass das Rhomboëder eine Partialform des Icositetraëders 404, das Skalenoëder dagegen eine Partialform des Tetrakishexaëders $\infty 03$ sein muss.

Die Richtigkeit dieser Interpretation wird sich aus folgenden Betrachtungen ergeben. Es ist bekannt, dass eine jede holoëdrische Form des Tesseralsystems, wenn solche nach einer tri-

gonalen Zwischenaxe aufrecht gestellt wird, als eine rhomboëd-
rische Combination betrachtet werden kann. Geht man bei die-
ser Betrachtung von dem Hexaëder, als dem Grundrhomboëder
R, mit dem Hauptaxenwerthe $a = \sqrt{\frac{3}{2}}$ aus, so stellt ein jedes
Ikositetraëder mOm die ternäre Combination der beiden Rhom-
boëder

$$\frac{m-1}{m+2} R \text{ und } \frac{m+1}{m-2} R$$

mit dem Skalenoëder

$$\frac{m-3}{m} R \frac{m+1}{m-3}$$

und eben so ein jedes Tetrakishehexaëder ∞On die binäre Com-
bination des Skalenoëders

$$\frac{n-2}{n+1} R \frac{n}{n-2}$$

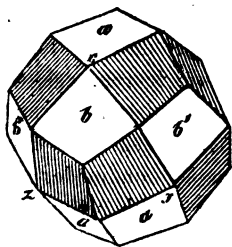
mit dem Skalenoëder

$$R \frac{n+1}{n-1}$$

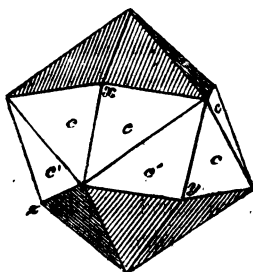
dar, worüber mein Lehrbuch der Krystallographie, Bd. II. S. 153
nachzusehen ist.

Denken wir uns nun das Ikositetraëder 404 nach einer
seiner trigonalen Zwischenaxen aufrecht gestellt, so erscheint
dasselbe wie die erste der nachstehenden Figuren, in welcher
die drei obersten und die drei untersten, mit a bezeichneten
Flächen dem Rhomboëder $\frac{1}{3}R$, die sechs mittleren, mit b be-
zeichneten Flächen dem Rhomboëder $\frac{2}{3}R$, und die übrigen zwölf,
zur bessern Unterscheidung schraffirten Flächen dem Skalenoë-
der $\frac{1}{2}R^5$ entsprechen.

Figur 1.



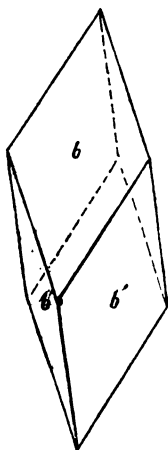
Figur 2.



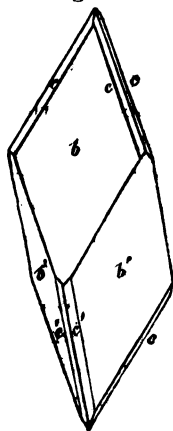
Stellen wir eben so das Tetrakishexaëder $\infty 03$ nach einer trigonalen Zwischenaxe aufrecht, so erscheint es wie die zweite der vorstehenden Figuren, in welcher die sechs obersten und die sechs untersten, schraffirten Flächen dem Skalenoëder $\frac{1}{2}R^3$, die zwölf mittleren, mit c bezeichneten Flächen dem Skalenoëder R^2 entsprechen.

Bei der grossen Neigung des Salmiaks, seine Formen nur als Partialformen auszubilden, kann es uns nun nicht befremden, das Ikositetraëder 404 nur mit den sechs Flächen b , folglich als das Rhomboëder $\frac{1}{2}R$ auftreten zu sehen, wie diess in den Wöhlerschen Krystallen auch wirklich der Fall ist. Dieses Rhomboëder erscheint dann wie die nachstehende Figur 3, und die Rechnung lehrt, dass die Polkante desselben $67^{\circ}7'$ messen muss, was dem gemessenen Winkel recht genau entspricht.

Figur 3.



Figur 4.



Allein dasselbe Rhomboëder besitzt zugleich eine Zuschärfung seiner Polkanten, erscheint also wie Figur 4, und die anderweitigen Verhältnissen dieser Zuschärfungsflächen lehren, dass solche nur einem Skalenoëder von gleicher Stellung angehören können. Nun ist es bekannt (vergl. meine Anfangsgründe der Krystallographie, S. 208), dass, wenn an einem Rhomboëder mR die Polkanten durch ein Skalenoëder mR^n von gleicher Stellung zugeschärft werden, für die Ableitungszahlen die Bedingungsgleichung

$$\frac{1}{2} m (3n - 1) = m'$$

erfüllt sein muss. Nehmen wir also einstweilen an, das Skalenoëder c sei wirklich R^2 , so wird dieser Gleichung Genüge geleistet. Dasselbe Skalenoëder ist aber, wie wir vorher sahen, eine der Partialformen des Tetrakisheptaëders $\infty 03$.

Erscheint nun diese Partialform als untergeordnete Form an dem Rhomboëder $\frac{1}{2}R$, so muss die Combination beider Formen ein spitzes Rhomboëder mit zugeschärften Polkanten darstellen, wie es Figur 4 zeigt, welche uns das Bild eines der Wöhlerschen Krystalle giebt.

Es wird aber diese Interpretation der Zuschärfungsflächen c durch die gemessene Combinationskante von $165\frac{1}{2}^\circ$ vollkommen bestätigt. Aus dieser Kante folgt nämlich, unter Zugrundlegung der Polkante $67^\circ 07'$ des Rhomboëders b , dass die kürzere, schärfere Polkante des Skalenoëders R^2 (welche zugleich die Zuschärfungskante ist) $96^\circ 7'$ messen würde. Berechnet man aber diese Polkante aus dem Zeichen R^2 , indem man $a = \sqrt{\frac{1}{2}}$ setzt, so findet man $95^\circ 44'$ als den wahren Werth derselben, welcher von dem vorigen nur um $23'$ abweicht, und beweist, dass jene Combinationskante eigentlich $165^\circ 41\frac{1}{2}'$ hätte gefunden werden müssen.

Dasselbe Resultat ergibt sich auch, wenn man die Flächen auf das, ihnen zu Grunde liegende tesserale Axensystem bezieht. Bezeichnen wir nämlich die Axen des Oktaëders als die Axen der x , y und z , und betrachten wir die, in den Figuren 1 und 2 mit denselben Buchstaben bezeichneten Eckpunkte als die Endpunkte der positiven Halbaxen, so gilt für die Zone der beiden Flächen b' in der ersten Figur die Zonengleichung

$$\frac{3}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c}$$

in welcher a , b und c respective die in die Axen der x , y und z fallenden Parameter irgend einer dritten Fläche derselben Zone bedeuten.

Dieser Gleichung entsprechen nun z. B. diejenigen beiden Flächen des Ikositetraëders 202, für welche entweder $a = a$ und $b = 1$, oder $a = a$ und $b = 1$ ist; dann würde aber die Zuschärfungskante $146^\circ 27'$ statt $95^\circ 44'$ messen. Dieselbe Gleichung wird aber auch durch die beiden Flächen c' der zweiten Figur

erfüllt, für welche $a=3$, und einestheils $b=\infty$ und $c=1$, andernteils $b=1$ und $c=\infty$ ist, während zugleich die von diesen beiden Flächen gebildete Kante das Maass von $95^{\circ}44'$ hat, wie solches durch die gemessene Combinationskante angezeigt wird.

Die von Wöhler dargestellten rhomboëdrischen Salmiakkrystalle sind daher wirklich eine partielle Combination der beiden tesserale Formen 404 und $\infty 03$, von welchen die erstere nur mit sechs, die andere nur mit zwölf Flächen ausgebildet ist; sie liefern uns einen neuen Beweis dafür, dass der Salmiak in höchst auffallender Weise die Eigenschaft besitzt, seine Formen nur als Partialformen zur Entwicklung zu bringen, wodurch denn bald ein tetragonaler, bald ein rhomboëdrischer Habitus der Krystalle bedingt wird. Eine ähnliche Ausbildung des Tetrakishexaëders $\infty 03$ ist übrigens schon lange am Flussspathe von Zschopau bekannt, an welchem das Skalenoëder R^3 als selbstständige Form ausgebildet vorkommt.

XLVI.

Bericht über das Broquette'sche Verfahren der Zeugdruckerei.

Von

Barreswil.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* XVII, 271.)

Wenn man ein Ei in der Abkochung eines Farbstoffs siedend lässt, so nimmt dasselbe sogleich die Farbe des Bades an. Diese Operation, die besonders in der Osterzeit behufs der Färbung der Ostereier ausgeführt wird, ist allgemein bekannt; Niemand kannte aber die Theorie derselben.

Woher kommt es, dass die Schale des Eies sich färbt, woher kommt es, dass die Knochen der Thiere, die mit der Färberröthe gefüttert worden, eine rothe Färbung annehmen? Diese Fragen hat Broquette zu beantworten gesucht, und dabei in

der Zeugdruckerei den grössten Fortschritt veranlasst, den man seit 20 Jahren gemacht hat.

Man unterscheidet in dem Ei und in den Knochen zwei Substanzen, das mineralische und das organisirte Element, den Mörtel und das Gerüste. Die Einwirkung dieser beiden Körper lässt sich für sich betrachten. Der Hauptbestandtheil des Eies ist der kohlen saure Kalk, der der Knochen phosphorsaure Kalk, mit etwas kohlen saurem gemischt. Versucht man diese mineralischen Bestandtheile aus den Eierschalen oder aus den Knochen zu färben, so gelangt man zu keinem Resultat. Keiner dieser Körper kann für die Farbe als Mordant dienen.

Versucht man auf gleiche Weise das organische Princip des Eies oder des Knochens, so findet man, dass beide sich färben und die Farbe der Flotte annehmen.

Dieser Versuch lehrt, dass die Eigenschaft des Eies und der thierischen Knochen, sich zu färben, nicht von der mineralischen Substanz, sondern von dem organischen Bestandtheil herrührt, welcher sich demnach wie ein wirkliches Mordant verhält. Diese Substanz ist mithin ein *organisches Mordant*.

Eben so wie die mit einem mineralischen Beizmittel versehene Baumwolle sich mit den durch dieses Beizmittel aufgenommenen Farben vereinigen kann, ebenso dient auch dieses organische Mordant zur Vermittelung der Verbindung der Farben mit der Baumwollenfaser.

Es war nun das Mittel aufzusuchen, durch welches die organischen Substanzen des Eies oder der Knochen, oder ähnliche Körper wie Eiweiss, Kleber, Fibrin und Casein auf der Baumwolle befestigt werden können. Unter allen diesen Körpern fand Broquette, dass das Casein der passendste sei.

Um das Casein auf der Baumwolle zu befestigen, muss es löslich gemacht werden, damit es das Gewebe durchdringe; darauf muss es aber in den unlöslichen Zustand übergehen, damit es nicht fortgespült werde. Braconnot hat gezeigt, dass das Casein sich in Ammoniak löst und dass die Verbindung von Casein-Ammoniak sich in der Wärme in Casein und Ammoniak zerlegt. Broquette wandte diese Beobachtung Braconnot's an, imprägnirte die Baumwolle mit Casein-Ammoniak und erwärmte sodann. Das Ammoniak verflüchtigt sich, und das Casein bleibt im unlöslichen Zustande auf dem Zeuge zurück. Das Zeug ist

also mit *Casein mordancirt*, Diese gleichsam animalisirte Baumwolle nimmt in dieselben Bäder gebracht, die man zur Wollenfärberei, zur Färberei der *thierischen Faser* anwendet, genau die Farbe der Wolle an.

Diese Färbung der Wolle ist aber nicht ächt. Da die meisten der angewendeten Farben alkalisch sind und sich das Casein in den Alkalien löst, so kann das Mordant aufgelöst und fortgenommen werden. Es ist deshalb nöthig, dass das Mordant fixirt werde, damit dasselbe in alkalischen Laugen eben so unlöslich als in Wasser sei.

Bachelier, hatte die Idee Quarkkäse mit Kalk zu dem bekannten Quarkkitt (in Frankreich *Badigeon Bachelier* genannt) zu verbinden. Er sah, dass der Kalk weich wurde, das Casein löste und dass die Masse nach und nach hart und unlöslich wurde.

Broquette verband nun ebenfalls das Casein mit dem Kalk und imprägnirte anstatt mit Casein-Ammoniak mit Casein-Kalk das Zeug. Durch Erwärmen wird diese Verbindung unlöslich und das Mordant ist so vollständig fixirt, dass dasselbe alkalischen Flüssigkeit widersteht.

Diese Behandlung ertheilt aber dem Zeuge eine solche Steifigkeit, dass dasselbe, welches sich durch seine Fähigkeit Farben anzunehmen, der Wolle näherte, ebenso sehr von letzterer durch seine Rauigkeit und seinen Mangel an Glanz entfernt.

Es ist bekannt, mit welchem Erfolg Oel bei der Vorbereitung der Zeuge zur Türkischrothfärberei Anwendung findet. Indem die fette Substanz das Zeug durchdringt, und sich darauf fixirt, erhält es demselben das durchscheinende und zarte Ansehn, das diese Art von Zeugen besonders charakterisirt.

Broquette wendet dieses Verfahren an und setzt Oel (*huile tournante*) zu seinem organischen Mordant. Oel, Casein und Kalk bilden ein inniges Gemenge, das in das Zeug eindringt, darin unlöslich wird und demselben neue Eigenschaften ertheilt. Das Zeug nimmt nun dieselbe Farben wie die Wolle an, hält sie eben so fest zurück, und nähert sich der Wolle durch seinen Glanz und durch seine Zartheit.

Es blieb noch eine Schwierigkeit zu überwinden übrig. Bekanntlich webt man Zeuge aus Baumwolle und Wolle, und

besonders für diese Art von Stoffen, kann das Beizen mit organischen Mordants von grossem Nutzen sein. Nun entstand aber die Frage, ob man, indem man die Baumwolle verbessert, nicht zu gleicher Zeit der Wolle schadet.

Applicirt man das Mordant auf das ganze Zeug, so wird die Wolle so wie die Baumwolle imprägnirt; abgesehen davon, dass die Wolle von ihrem Glanze und von ihrer Schönheit verliert, wird sich auch die Baumwolle nicht ächt färben. Um diesem Uebelstande zu begegnen, applicirt Broquette sein Mordant vor dem Weben. Auf diese Weise wird die Zurichtung erspart. Die Baumwolle wird während des Spinnens imprägnirt, und darauf eben so wie die Wolle und zu gleicher Zeit mit derselben gewoben und gebleicht, ohne dass das durch Kalk fixirte Oel und das Casein entweichen, ohne dass sich die Eigenschaft dieser Verbindung als Beizmittel verringert, und ohne dass die Baumwolle von ihrer Zartheit verliert.

Das aus Baumwolle und Wolle bestehende Zeug ist in wollenes Zeug übergegangen.

Wie aber erwähnt, wird die Auflösung des Caseins in Kalk in Wasser, in selbst alkalischem unlöslich. Broquette benutzte diese Eigenschaft, um auf dem Zeuge gefärbte Pulver, Ultramarin, Ockerfarben u. s. w. zu fixiren.

Er mengte dieses Pulver mit der flüssigen Mischung und druckte das Gemenge auf, ebenso wie man Schwärze, Oelfarbe u. s. w. aufzudrucken pflegt.

So lange wie die Mischung flüssig ist, lässt sie sich durch Wasser entfernen; ist dieselbe aber fest geworden, ist sie coagulirt, so haftet das Gemisch mit der darin enthaltenen Farbe fest an. Es erklärt sich diess leicht durch folgendes Beispiel. Oeffnet man ein frisches Ei an beiden entgegengesetzten Seiten so läuft die darin enthaltene Flüssigkeit heraus; stellt man denselben Versuch mit einem hart gekochten Ei an, so wird nichts heraus laufen. Die Eierschale ist die Faser des Gewebes. Letztere hielt das in ihren Poren coagulirte Casein zurück, erstere umhüllt das harte und unlösliche Ei.

Dieser Eigenschaft des Caseins wegen, schlug Broquette für dasselbe den Namen *Caseogomme* vor. Die Anwendung desselben ist indess nicht neu. Wozu man in der Folge das

Casein anwenden wird, dazu verwendete man bisher das Eiweiss, das bereits im Jahre 1829 von Broquette dazu vorgeschlagen wurde. Die Applikation der Mineralfarben vermittelt Albumin oder Casein vereinfacht die Zeugdruckerei ausserordentlich, die Operationen des Mordancirens, des Ausfärbens u. s. w. fallen hinweg, und die Fabrikation gedruckter Zeuge schliesst sich an die Fabrikation gefärbter Papiere an. Nur war die Anwendung dieses Verfahrens beschränkt, da dasselbe nicht zur Applikation von Pflanzenfarben benutzt werden konnte.

Aber auch diese Schwierigkeit ist gehoben worden. Es lassen sich auf wollene oder auch baumwollene Zeuge, vorausgesetzt, dass letztere durch das organische Mordant in wollene verwandelt worden sind, alle Pflanzenfarben aufdrucken.

Das Verfahren besteht einfach darin, die Farbstoffe je nach der Natur derselben als Thonerde- oder Zinnlake zu fällen und diesen Niederschlag, der den reinsten Theil der Farbe enthält, auf das Zeug überzutragen.

Nach beendigtem Druck wird das bedruckte Zeug in eine etwas befeuchtete Leinwand eingewickelt und darauf eine halbe Stunde lang heissen Wasserdämpfen ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen der Temperatur und Feuchtigkeit dringt die Farbe allmählich in das Zeug ein, ebenso wie die Kohle das Eisen durchdringt, vereinigt sich mit der Faser und haftet an derselben, wie es beim Ausfärben in der Flotte der Fall gewesen sein würde.

Diese doppelte Bedingung von warmer Luft und Feuchtigkeit ist unerlässlich. Begnügte man sich damit, einfach das Gewebe zu erhitzen, so würde der Lack trocknen, abfallen und das Zeug würde nicht gefärbt sein.

Gewisse Farben wie z. B. die Orseille, die vor dem Bekanntwerden von Broquette's Verfahren nur in besonderen Fällen Anwendung finden konnten, werden durch eine neue Anwendung in grösster Menge verbraucht werden. Mit Hülfe der Orseille erzeugt man bekanntlich eine prächtige violette Farbe, die nichts anderes ist, als der durch Kalk veränderte Farbstoff der Orseille.

Durch die Nothwendigkeit, das Zeug in ein Kalkbad tauchen zu müssen, um das gewünschte Resultat zu erlangen, wird die Anwendung dieses Verfahrens auf die Fälle beschränkt, in wel-

chen sich neben der Orseille keine anderen Farbstoffe befinden, die durch den Kalk verändert werden würden. Broquette vermeidet diese Schwierigkeit, indem er anstatt des Kalkes die Talkerde anwendet. Die unlösliche Talkerde verhält sich aber so wie der Kalk als Base, ohne zu gleicher Zeit die Nachteile des alkalischen Verhaltens zu besitzen.

Vermittelt der Applikation von Mineralfarben durch Albumin oder Caseogomme von Pflanzenfarben durch Lacke, kann man ohne Ausfärben die schönsten Dessins erhalten, die nur einen Fehler haben, welchen die Chemie nicht verbessern kann; sie haben weder dunkle Schatten noch Uebergänge. Der Mechanik liegt es ob, diesem Uebelstande abzuhelpfen.

Nachdem eine Zeichnung abgedruckt worden ist, bringt man das Gewebe auf die trockne Oberfläche einer absorbirenden Substanz (auf baumwollenes Zeug) und vermittelt eines Druckes durch eine ebene Fläche, welche auf das Muster passt, dessen Conturen der Künstler vorgezeichnet hat, wird ein Theil der Farbe vom Gewebe weggenommen und auf diese Weise Schatten erzeugt. Ebenso lassen sich Uebergänge hervorbringen, indem man anstatt der ebenen Flächen gekrümmte anwendet.

Die erste Idee zur Animalisation der Baumwolle geht von dem Fabrikanten Haussmann aus, obgleich seine Arbeiten ohne Resultat geblieben sind, so gehen sie doch denen Broquettes voran und verdienen deshalb in den Annalen der Industrie einen rühmlichen Platz.

Bei Gelegenheit der Arbeit von Broquette sei es gestattet, eine bekannte Thatsache in Erinnerung zu bringen, die nun leicht erklärt wird. Ich meine die Entfärbung des rothen Weines durch Brotrume.

Ich erwähne auch eine häufig vorkommende Steuerdefraudation, welche darin besteht, dass man unter dem Namen von Portowein, Xeres declarirt, der mit Alkannawurzel gefärbt worden ist, und der später durch Casein (Milch) wieder entfärbt wird.

XLVII.

Ueber das Ausbringen des Goldes und Silbers aus ihren Erzen auf nassem Wege.

Von

Dr. med. **J. Percy.***(Phil. Magaz. XXXVI, 1.)*

(Im Auszuge.)

Das Erz, womit die Versuche angestellt wurden, war ein südamerikanisches goldhaltiges Silbererz, das eine grosse Quantität Blende, etwas Bleiglanz, Schwefelkies und Kupferkies enthielt. Der nicht metallische Theil bestand hauptsächlich aus Kieselerde. Das Silber war als Schwefelsilber vorhanden. Beim Rösten entwich viel schweflige Säure und das Volumen des Erzes nahm bedeutend zu. Zweimaliges Probiren des gerösteten Erzes auf trockenem Wege ergab als mittleren Gehalt an gäldischem Silber:

7,977 Grain in 1000
260 $\frac{3}{4}$ Unzen in der Tonne.

Das Silber enthielt 3,78 p. C. Gold. 1000 Gran geröstetes Erz enthalten folglich 7,676 Feinsilber und 0,301 Feingold. Ammoniak zog aus dem gerösteten Erz etwas Silber aus, dasselbe geschah mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. 1000 Gran geröstetes Erz mit einer Lösung von 125 Gran krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron digerirt, gaben eine Flüssigkeit, aus der ein Korn von 4,00 Gr. fein Silber genommen werden konnte, das 0,187 p. C. Gold enthielt. Dieses Resultat ist insofern interessant, als es zeigt, dass unterschwefligsaures Natron eine merkliche Menge Gold aus dem für sich gerösteten Erze auflöst. Andere Versuche mit Chlorkalk und Chlor führten zu Resultaten, aus welchen der Verf. folgende Schlüsse zieht:

1. Der Verlust an Feinsilber betrug bei den besten Versuchen 13,5 p. C. Früher, bei dem alten Amalgamationsverfahren in Mexico betrug der Verlust nach Taylor häufig 35 p. C. Gegenwärtig aber, seitdem das Verquicken in Fässern vorgenommen wird, beträgt der Verlust nicht mehr als 9, ja selbst nur 5 p. C. Die von dem Verf. erhaltenen Resultate erscheinen

demselben genügend, um die vortheilhafte Anwendbarkeit seiner Methode im Grossen wahrscheinlich zu machen, wobei ausserdem das Silber vollständiger ausgebracht werden kann.

2. Der Verf. macht auf die Anwendbarkeit des Chlorkalkes und Chlors zur Umwandlung des Silbers in Chlorsilber aufmerksam, so wie auf den unterschwefligsauren Kalk als wohlfeiles Surrogat des unterschwefligsauren Natrons zum Auflösen des Chlorsilbers. Aus dieser Lösung kann man das Silber entweder im metallischen Zustande oder als Schwefelmetall fällen.

3. Viele der südamerikanischen Silbererze enthalten Gold; es ist deshalb wünschenswerth, durch denselben Process sowohl das Silber als das Gold daraus zu gewinnen. Diess dürfte am besten durch Behandeln derselben mit Chlor oder Chlorkalk zu erreichen sein.

XLVIII.

Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls.

Von

C. Löwig und *E. Schweizer*.

Zweite Abhandlung.

Bevor wir unsere Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls beschreiben, ergänzen wir die in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten physikalischen Eigenschaften durch die Angabe seines Siedepunktes und seines specifischen Gewichtes in flüssiger und gasförmiger Gestalt. Zur Bestimmung des Siedepunktes bedienen wir uns circa 5 Loth reinen Stibäthyls; dasselbe wurde in einer Atmosphäre von Kohlensäure in eine kleine Retorte gebracht und die Destillation im Sandbade mit Hülfe des schon in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Apparates vorgenommen. Das Stibäthyl fängt bei einem Barometerstand von 730 M. M. bei 150° zu kochen an; der Siedepunkt steigt aber rasch auf 158,5° und bleibt constant bis fast der letzte Tropfen übergegangen ist, wenn sich das Thermome-

ter in seinem Dampfe befindet. Das specifische Gewicht des flüssigen Stibäthyls ist bei $16^{\circ}=1,3244$. Zur Ermittlung des specifischen Gewichtes seines Dampfes bedienten wir uns der Dumas'schen Methode, nur benutzten wir dazu einen mit Chloräthylgas gefüllten Ballon. Die Füllung geschah auf folgende Weise: der Ballon wurde durch Eintauchen in warmes Wasser auf $40-45^{\circ}$ erwärmt, hierauf die Spitze desselben in Chloräthyl getaucht und gleichzeitig der Ballon durch eine Kältemischung unter 0° abgekühlt. Wir liessen eine bedeutende Quantität Chloräthyl in den Ballon treten, brachten ihn wieder in warmes Wasser und wiederholten die gleiche Operation 5—6 Mal bevor die Spitze zugeschmolzen wurde. Der Ballon wurde nun gewogen; hierauf abermals, nachdem die Spitze in einer Atmosphäre von Kohlensäure abgefeilt war, erwärmt und dieselbe dann in Stibäthyl getaucht, welches sich ebenfalls in einer Atmosphäre von Kohlensäure befand. Nachdem eine gehörige Menge Stibäthyl in den Ballon eingetreten war, wurde derselbe, ohne jedoch die Spitze aus dem Kohlensäuregas herauszubringen, in ein Chlorzinkbad gebracht und in demselben bis auf 180° erhitzt. Um die Entzündung der Stibäthylämpfe zu vermeiden, liessen wir während der ganzen Operation Kohlensäure durch den Apparat treten, in welchen die Spitze des Ballons mündete. Diese Vorrichtung hat noch den Vorzug, dass man das Stibäthyl, welches gasförmig entweicht, wieder gewinnt. Als kein Gas mehr ausströmte, wurde die Spitze schnell zugeschmolzen und dann der Ballon gewogen. Das specifische Gewicht des Chloräthylgases ergab sich durch folgende Berechnung:

Barometerstand	733 M. M.
Inhalt des Ballons	139 C. C.
Gewichtszunahme des Ballons nach der Füllung mit Chloräthylgas bei 38°	0,442 Grm.
Reduktion auf 0° und 760 M. M.	117 C. C.
Spec. Gewicht des Chloräthylgases	2,2292
Gewicht eines C. C. Chloräthylgases	0,00295 „
Gewicht von 117 C. C. Chloräthylgas	0,3387 „
Gewichtszunahme des Ballons nach der Füllung mit Stibäthylgas	0,442 „
Gewicht des Stibäthylgases	0,7807 „

Temperatur des mit Stibäthylgas gefüllten Bal- lons beim Zuschmelzen	180°
Zurückgebliebenes Chloräthylgas	0
Reduktion des Inhalts auf 0° und 760 M. M.	80,8 C. C.
Gewicht eines Liters Luft	1,2991 Grm.
Gewicht eines Liters Stibäthylgas	9,6621 „
Spec. Gewicht des Stibäthylgas	7,438 „

oder:

	Maass.	Spec. Gew.
3 At. Aethylgas	= 6 =	12,1110
1 At. Antimongas	= 1 =	17,8871
1 At. Stibäthylgas	= 4 =	29,9981.
und $\frac{29,9981}{4} = 7,499$		

Verbindungen des Stibäthyls.

An Verbindungsfähigkeit übertrifft das Stibäthyl, das Kakodyl und die Salzbilder ausgenommen, alle bis jetzt bekannten sowohl einfachen als zusammengesetzten Körper. Es vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und den Salzbildern unter bedeutender Wärmeentwicklung, welche sich beim Sauerstoff und dem Chlor momentan bis zur Entzündung steigert. Die Verbindungen mit den genannten Körpern kommen in allen Verhältnissen mit den entsprechenden Kaliumverbindungen überein und lassen sich leicht durch wechselseitige Zersetzung in einander überführen. 1 At. Stibäthyl verbindet sich mit 2 At. Sauerstoff, Schwefel, Selen etc.; höhere oder niedrigere Verbindungsstufen haben wir bis jetzt keine erhalten. Unter gewissen Umständen treten jedoch 2 At. Aethyl aus dem Stibäthyl aus, während ein Radikal = $C_4H_5St = AeSt$ gebildet wird. Dieses Radikal, welches sich mit 5 At. O, S, Cl. etc. vereinigt, wollen wir zur Unterscheidung Aethylstibyl nennen. Es unterscheidet sich von dem Stibäthyl hauptsächlich durch die Unlöslichkeit seiner Schwefelverbindungen in Wasser, während das Schwefelstibäthyl sehr leicht in demselben löslich ist. Alle Verbindungen daher, welche nur Spuren von Aethylstibyl enthalten, geben sogleich mit Schwefelwasserstoff einen gelben höchst unangenehm riechenden Niederschlag. Wir werden in unserer nächsten Abhandlung das Aethylstibyl und seine Verbindungen beschreiben.

Stib \ddot{a} thyl und Sauerstoff.

Bringt man Stib \ddot{a} thyl aus einer Spitze in reines Sauerstoffgas, so entz \ddot{u} ndet es sich momentan und verbrennt mit blendend weissem Lichte; das gleiche erfolgt auch in der Luft, nur tritt die Entz \ddot{u} ndung erst nach einigen Sekunden ein, w \ddot{a} hrend vorher ein dicker, weisser Rauch entsteht. Findet hingegen die Oxydation langsam statt, so erh \ddot{a} lt man, wie bereits in unserer ersten Abhandlung angegeben wurde, neben einer durchsichtigen syrupdicken Masse, noch ein weisses, in Aether unl \ddot{o} sliches Pulver, welches wir vorl \ddot{a} ufig Stib \ddot{a} thyls \ddot{a} ure genannt haben. Die Zusammensetzung dieser S \ddot{a} ure ist: $(C_4H_5St)O_5$; sie ist daher Aethylstibyls \ddot{a} ure. Die syrupdicke Masse besteht aus: $C_{12}H_{15}St)O_3$; wir nennen diese Verbindung Stib \ddot{a} thyl \ddot{o} xyd und bezeichnen dieselbe mit $St\ddot{a}O_2$. Es h \ddot{a} lt schwer, das Stib \ddot{a} thyl \ddot{o} xyd durch direkte Oxydation rein, d. h. es vollkommen frei von der sich gleichzeitig bildenden Aethylstibyls \ddot{a} ure zu erhalten. Am reichlichsten gewinnt man das Stib \ddot{a} thyl \ddot{o} xyd direkt, wenn man eine verd \ddot{u} nnte weingeistige L \ddot{o} sung in einem lose bedeckten Becherglase langsam verdunsten l \ddot{a} sst; dabei bildet sich nur wenig Aethylstibyls \ddot{a} ure, w \ddot{a} hrend durch Verdunstung der \ddot{a} therischen Stib \ddot{a} thyll \ddot{o} sung die letztere in \ddot{u} berwiegender Menge entsteht. Den R \ddot{u} ckstand behandelt man mit Aether, welcher das Stib \ddot{a} thyl \ddot{o} xyd l \ddot{o} st; dasselbe enth \ddot{a} lt jedoch noch Aethylstibyls \ddot{a} ure; die vollst \ddot{a} ndige Trennung von derselben gelingt nur durch wiederholtes Aufl \ddot{o} sen in Aether und Verdunstung der \ddot{a} therischen L \ddot{o} sung. Das Stib \ddot{a} thyl \ddot{o} xyd ist rein, wenn seine w \ddot{a} ssrige L \ddot{o} sung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gef \ddot{a} rbt oder getr \ddot{u} bt wird; ist nur eine Spur von Aethylstibyls \ddot{a} ure zugegen, so f \ddot{a} rbt sie die L \ddot{o} sung sogleich gelb. Unter Wasser geht die Oxydation des Stib \ddot{a} thyls nur \ddot{a} ussert langsam von statten, wesshalb man auch dasselbe am besten unter einer Schicht von Wasser aufbewahrt. Am reinsten und am leichtesten erh \ddot{a} lt man das Stib \ddot{a} thyl \ddot{o} xyd aus seiner schwefelsauren Verbindung. Dieselbe wird, in Wasser gel \ddot{o} st, mit Barytwasser versetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte L \ddot{o} sung langsam auf dem Wasserbade verdunstet und der R \ddot{u} ckstand mit Weingeist ausgezogen, in welchem sich eine Verbindung von Stib \ddot{a} thyl \ddot{o} xyd mit Baryt l \ddot{o} st, welche durch Einleiten von Kohlens \ddot{a} ure zersetzt wird. Man

filtrirt nun vom kohlsauren Baryt ab und erhält nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung das reine Stibäthyloxyd. Auf gleiche Weise lässt sich dasselbe auch aus dem salpetersauren Salze darstellen. Schüttelt man eine weingeistige Lösung von Stibäthyl mit fein geriebenem Quecksilberoxyd im Ueberschuss, so bildet sich unter rascher Reduktion des Oxyds, welche jedoch mit keiner bemerkbaren Wärmeentwicklung verbunden ist, reines Stibäthyloxyd; Schwefelwasserstoff reagirt nicht im geringsten auf dasselbe.

In seinem reinsten Zustande erscheint das Stibäthyloxyd als eine zähe, vollkommen wasserhelle, durchsichtige Masse ohne Spuren von Krystallisation. Lässt man es mehrere Tage unter der Glocke über Schwefelsäure stehen, so wird es ziemlich fest; es erweicht aber wieder auf dem Wasserbade. Es ist in Wasser und Weingeist leicht, und auch in Aether, jedoch in geringerer Menge löslich*). Das Stibäthyloxyd besitzt einen stark bitteren Geschmack, welcher dem des schwefelsauren Chinins sehr ähnlich ist; es scheint nicht giftig zu sein, denn selbst grössere Mengen in der wässrigen Lösung innerlich genommen bewirken nicht einmal Neigung zum Erbrechen. An der Luft erleidet das Stibäthyloxyd keine Veränderung; es ist nicht flüchtig. Wird es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so entweichen dicke weisse Dämpfe, welche mit heller Flamme verbrennen, während ein antimon- und kohlehaltiger Rückstand bleibt; der grösste Theil des Antimons wird jedoch durch die Destillationsprodukte entfernt. Kalium reducirt das Stibäthyloxyd bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung von Stibäthyl. Rauchende Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Feuererscheinung; von verdünnter wird es aber ohne Gasentwicklung gelöst. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich. Leitet man über Stybäthyloxyd trocknes salzsaures Gas, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung Wasser und Chlorstibäthyl. Wässrige Chlor-, Brom-, und Jodwasserstoffsäuren führen es augenblicklich in die entsprechenden Haloidverbindungen über. Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Einwirkung; nach

*) In unserer ersten Abhandlung ist angegeben, das Stibäthyloxyd sei in Wasser nicht löslich; diese Angabe ist unrichtig.

dem Verdunsten der mit demselben gesättigten Lösung von Stibäthyloxyd erhält man Krystalle von Schwefelstibäthyl.

Die Zusammensetzung des Stibäthyloxyds ergab sich durch die Analysen der salpetersauren und schwefelsauren Verbindungen, welche bei den betreffenden Salzen mitgetheilt sind. Es besteht aus:

12 At.	Kohlenstoff	72	31,04
15 „	Wasserstoff	15	6,46
1 „	Antimon	129	55,60
2 „	Sauerstoff	16	6,90
		<hr/>	
		232	100,00.

Das Stibäthyloxyd verhält sich ganz wie eine unorganische Basis und giebt selbst mit den stärksten Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, krystallisirbare Salze. Wir haben bis jetzt nur wenige Verbindungen untersucht; sie scheinen sämmtlich in Wasser leicht löslich zu sein, wenigstens erhält man in der Lösung des salpetersauren Stibäthyloxyds durch kein Salz einer andern Säure einen Niederschlag.

Salpetersaures Stibäthyloxyd.

Man erhält das salpetersaure Stibäthyloxyd entweder direkt durch Sättigen der verdünnten Salpetersäure mit Stibäthyloxyd oder durch Auflösen des Stibäthyls in der ebenfalls verdünnten Säure. Das Stibäthyl löst sich in der mässig erwärmten Säure ganz wie ein Metall auf, indem sich von demselben fortwährend Blasen von Stickstoffoxyd entwickeln; es scheidet sich jedesmal, auch wenn man sehr verdünnte Säure anwendet, nebenbei eine kleine Menge Antimonoxyd aus, welche man durch Filtration von der Lösung trennen muss. Da das salpetersaure Stibäthyloxyd in überschüssiger Salpetersäure schwer löslich ist, so kann man das Salz leicht durch gelindes Abdampfen aus der sauren Flüssigkeit in Krystallen gewinnen. Concentrirt man die saure Lösung auf dem Wasserbade stark, so scheidet sich die Verbindung in öligen Tropfen aus, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammeln und beim Erkalten krystallinisch erstarren, Das von der sauren Mutterlauge befreite Salz wird in wenig Wasser gelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhält ausgezeichnet schöne, rhomboidale Krystalle, welche in Wasser leicht, in Weingeist schwerer, und in Aether kaum löslich sind. Die Lösungen reagiren sauer auf

Lakmus und besitzen den gleichen bitteren Geschmack wie das Stibäthyloxyd, welcher übrigens allen Verbindungen des Stibäthyls eigenthümlich ist. Das Salz schmilzt bei $62,5^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 57° zu einer blendend weissen krystallinischen Masse erstarrt; beim Erhitzen verpufft es, wie ein Gemenge eines salpetersauren Salzes mit Kohle. Concentrirte Schwefelsäure scheidet augenblicklich die Salpetersäure aus, und vermischt man die wässrige Lösung des Salzes mit concentrirter Salzsäure, so erhält man Chlorstibäthyl als eine farblose, ölige Flüssigkeit. Schwefelwasserstoff ist ohne Reaction auf die Verbindung.

Analyse. Die Verbrennung der Verbindung geschah durch Kupferoxyd, welches mit metallischem Kupfer gemengt war. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die wässrige, mit Barytwasser gemischte Lösung des Salzes auf dem Wasserbade zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wurde mit absolutem Weingeist vermischt und durch Einleiten von Kohlensäure die Verbindung des Stibäthyloxyds mit Baryt zersetzt; hierauf wurde das Ganze auf ein Filter gebracht, der Rückstand auf demselben einigemal mit Weingeist ausgewaschen, derselbe dann mit Wasser behandelt und aus der filtrirten wässrigen Lösung der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1. 0,732 Grm. Substanz gaben:

0,599 Grm. Kohlensäure = 22,26% Kohlenstoff,

0,300 „ Wasser = 4,55% Wasserstoff.

2. 0,541 Grm. Substanz gaben:

0,431 Grm. Kohlensäure = 21,60% Kohlenstoff,

0,226 „ Wasser = 4,62% Wasserstoff.

3. 1,025 Grm. Substanz gaben:

0,714 Grm. schwefels. Baryt = 32,20% Salpetersäure.

4. 0,768 Grm. Substanz gaben:

0,320 Grm. Wasser = 4,62% Wasserstoff.

Die Verbindung besteht daher aus:

			Gefunden.		
12 At. Kohlenstoff	72	21,40	22,26	21,60	
15 „ Wasserstoff	15	4,41	4,55	4,62	4,62
1 „ Antimon	129	37,94			
2 „ Sauerstoff	16	4,87			
2 „ Salpetersäure	108	31,78	32,20		
	340	100,00			

Diese Formel ist daher: $\text{StäO}_2, 2\text{NO}_5$.

Da die salpetersaure Verbindung sehr leicht vollkommen rein zu erhalten ist, so eignet sie sich sehr zweckmässig zur Darstellung anderer, namentlich der Haloidverbindungen des Stibäthyls.

Schwefelsaures Stibäthyl oxyd. Auch diese Verbindung lässt sich direkt darstellen; man erhält sie jedoch am reinsten durch genaue Zersetzung des Schwefelstibäthyls mit schwefelsaurem Kupferoxyd; beide Körper werden in der wässrigen Lösung angewandt. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt daher erst aus der syrupdicken Flüssigkeit in kleinen, ganz weissen Krystallen; Ueberschuss von Schwefelsäure verhindert die Krystallisation, ohne jedoch eine Zersetzung auf das Stibäthyl oxyd auszuüben. Die Krystalle werden zwischen Papier gepresst und hierauf unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben erleiden bei 100° keinen Verlust; sie werden aber weich und schmelzen in einer etwas höhern Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit. Auch dieses Salz besitzt einen bitteren, lange anhaltenden Geschmack, ist geruchlos, in Weingeist ziemlich leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung sogleich Chlorstibäthyl.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Baryt gefällt. Fällt man mit Chlorbaryum, so muss der schwefelsaure Baryt einigemal mit Weingeist ausgewaschen werden, um das anhängende Chlorstibäthyl zu entfernen.

1. 0,388 Grm. Substanz gaben:

0,290 Grm. schwefels. Baryt = 25,45% Schwefelsäure.

2. 0,396 Grm. Substanz gaben:

0,297 Grm. schwefels. Baryt = 25,58% Schwefelsäure.

12 At.	Kohlenstoff	72	23,08		
15 „	Wasserstoff	15	4,80		
1 „	Antimon	129	41,03		
2 „	Sauerstoff	16	5,46		
2 „	Schwefelsäure	80	25,63	25,45	25,58
		312	100,00.		

$\text{StäO}_2, 2\text{SO}_3$.

Stibäthyl und Schwefel.

Bringt man Stibäthyl mit Schwefel unter Wasser zusammen, so findet die Verbindung sogleich unter Wärmeentwicklung

statt, erhitzt man das Ganze, giesst man die wässrige Lösung vom überschüssigen Schwefel ab, und verdunstet man dieselbe, so erhält man das Schwefelstibäthyl in Krystallen. Am schnellsten gewinnt man diese Verbindung, wenn man eine ätherische Stibäthyllösung in einen kleinen Kolben mit gewaschenen und wiedergetrockneten Schwefelblumen kocht. Giesst man die noch warme ätherische Lösung vom überschüssigen Schwefel ab, so erstarrt nach wenigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einem Haufwerk blendend weisser Krystallnadeln. Man lässt nun die ätherische Mutterlauge ablaufen, bringt die Krystallmasse einige Zeit mit der Luft in Berührung, damit sich das noch anhängende Stibäthyl oxydiren kann, löst sie dann wieder in warmen Aether und erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren die vollkommen reine Verbindung.

Das Schwefelstibäthyl ist die schönste Stibäthylverbindung, welche wir bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatten. Getrocknet erscheint dasselbe als eine sehr voluminöse, silberglänzende Krystallmasse von unangenehmem, schwach mercaptanähnlichem, lang anhaltendem Geruch und von bitterem, schwach an Schwefelkalium erinnernden Geschmack. In Wasser und Weingeist ist das Schwefelstibäthyl leicht löslich, ebenso in warmem aber schwer löslich in kaltem Aether; es schmilzt erst über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt, An der Luft erleidet das vollkommen trockne Schwefelstibäthyl keine Veränderung. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt hinaus, so zersetzt es sich unter Bildung eines flüssigen Produktes, welches die grösste Aehnlichkeit mit Schwefeläthyl hat. Bringt man in geschmolzenes Schwefelstibäthyl ein Stückchen Kalium, so entwickeln sich augenblicklich Dämpfe von Stibäthyl, welche sich an der Luft entzünden.

Die wässrige Lösung des Schwefelstibäthyls fällt alle Metallsalze als Schwefelmetalle, und eignet sich daher diese Verbindung am besten zur Darstellung der Stibäthyl oxydsalze. Verdünnte Säuren entwickeln sogleich Schwefelwasserstoff. Mit einem Worte: das ganze Verhalten dieser Verbindung ist so analog dem des Schwefelkaliums, dass die Analogie zwischen diesem und Schwefelnatrium nicht grösser gedacht werden kann.

Die Verbrennung wurde auf gewöhnliche Weise mit Kupfer-

oxyd vorgenommen, und der Schwefel ganz wie bei den Schwefelmetallen, durch Oxydation mit starker Salpetersäure bestimmt. Rauchende Säure kann nicht angewandt werden, weil diese eine Entzündung bewirkt, am besten eignet sich eine Säure von 1,42 spec. Gewicht; im Anfange scheidet sich aber immer ein Theil Schwefel aus.

1. 0,640 Grm. Substanz gaben:

0,682 Grm. Kohlensäure = 29,06 $\frac{1}{2}$ Kohlenstoff,

0,360 „ Wasser = 6,25 $\frac{1}{2}$ Wasserstoff.

2. 0,625 Grm. Substanz gaben:

0,666 Grm. Kohlensäure = 29,12 $\frac{1}{2}$ Kohlenstoff,

0,352 „ Wasser = 6,24 $\frac{1}{2}$ Wasserstoff.

3. 0,718 Grm. Substanz gaben:

0,060 Grm. Schwefel und

0,250 „ schwefels. Baryt = 13,09 $\frac{1}{2}$ Schwefel.

4. 0,465 Grm. Substanz gaben:

0,025 Grm. Schwefel und

0,268 „ schwefels. Baryt = 13,02 $\frac{1}{2}$ Schwefel.

12 At.	Kohlenstoff	72	29,03	29,06	29,12
15 „	Wasserstoff	15	6,05	6,25	6,24
1 „	Antimon	129	52,01	51,60	51,62
2 „	Schwefel	32	12,91	13,09	13,02
		248	100,00	100,00	100,00

Formel: Stä S₂.

Stibäthyl und Selen.

Selen verhält sich zu Stibäthyl ganz wie Schwefel. Kocht man eine ätherische Stibäthylösung mit gefällttem Selen, so krystallisirt das Selenstibäthyl während des Erkaltens ganz wie das Schwefelstibäthyl, mit dem es überhaupt in seinen wesentlichen Eigenschaften übereinkommt. An der Luft erleidet aber das Selenstibäthyl sehr bald eine Zersetzung, indem Selen abgeschieden wird. Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, weil wir überzeugt sind, dass sie dieselbe Zusammensetzung, wie das Schwefelstibäthyl hat.

Das Selenstibäthyl besteht daher aus:

12 At.	Kohlenstoff	72	24,32
15 „	Wasserstoff	15	5,06
1 „	Antimon	129	43,59
2 „	Selen	80	27,03
		296	100,00

Formel: Stä Se₂.

Stibäthyl und Jod.

Jod und Stibäthyl vereinigen sich unter Wasser augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung. Setzt man zu einer ätherischen Stibäthyllösung Jod, so findet momentan ein heftiges Kochen statt, und das Jod verschwindet eben so schnell, als wenn es in eine reine Kalilösung gebracht wird. Man stellt die Jodverbindung am vortheilhaftesten dar, indem man zu einer weingeistigen Lösung von Stibäthyl, welche man in eine Kältemischung bringt, in kleinen Quantitäten so lange Jod setzt, als dessen Farbe verschwindet, und die erhaltene, vollkommen farblose Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Jodstibäthyl krystallisirt aus der Lösung in vollkommen farblosen, durchsichtigen, oft $\frac{1}{2}$ '' langen Nadeln, die man, um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, zuerst aus der weingeistigen und dann aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt; diess ist nöthig, weil sich fast immer noch eine kleine Menge eines in Aether unlöslichen, gelbgefärbten Pulvers bildet, welches eine Verbindung Jods mit Aethylstibyl ist. In unserer ersten Abhandlung haben wir angeführt, dass öfters im Stibäthyl farblose Krystalle erscheinen, welche Jod enthalten, diese Krystalle sind Jodstibäthyl. Dasselbe besitzt einen schwachen Geruch nach Stibäthyl und einen stark bitteren Geschmack. Von Weingeist und Aether wird es sehr leicht aufgenommen; auch im Wasser ist es, ohne eine Zersetzung zu erleiden, löslich. Aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung scheidet sich der grösste Theil wieder in Krystallen aus; eine Jodbestimmung der aus der wässrigen Lösung ausgeschiedenen Verbindung gab das gleiche Resultat, wie die Analyse der aus Weingeist oder Aether erhaltenen Krystalle. Das Jodstibäthyl schmilzt bei $70,5^{\circ}$ zu einer vollkommen farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei der gleichen Temperatur wieder krystallinisch erstarrt; erhitzt man dasselbe auf 100° und lässt man es längere Zeit in dieser Temperatur, so sublimirt ein kleiner Theil unverändert, erhöht man aber die Temperatur nur mässig, so tritt die Zersetzung unter Bildung dicker, weisser Dämpfe ein; eine Jodausscheidung wird dabei nicht beobachtet. Kalium bewirkt im geschmolzenen Jodstibäthyl augenblicklich die Reduktion. Gegen Metallsalze verhält sich das Jodäthyl ganz wie eine Lösung von Jodkalium.

In einer Sublimatlösung bewirkt Jodstibäthyl einen rothen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss desselben wieder vollständig löst. Salzsäure zersetzt das Jodstibäthyl augenblicklich unter Bildung von Chlorstibäthyl; Chlor und Brom setzen das Jod in Freiheit; das Gleiche bewirkt Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Stibäthoxyd. Concentrirte Schwefelsäure verhält sich zu Jodstibäthyl wie zu Jodkalium; es entwickelt sich sogleich ein dicker Dampf von Jodwasserstoff; gleichzeitig wird Jod frei unter Bildung von schwefliger Säure.

Die Verbrennung geht mit Kupferoxyd leicht von statten, wenn der vordere Theil der Verbrennungsröhre mit Kupferdrehspänen angefüllt wird. Die Jodbestimmung geschah durch salpetersaures Silberoxyd. Die im Wasserbade geschmolzene Verbindung wurde in Weingeist gelöst, und die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Es wurde zuerst die weingeistige Lösung des salpetersauren Stibäthoxyds an einem dunklen Orte abfiltrirt und das Jodsilber anfangs mit ein wenig Weingeist und dann mit Wasser ausgewaschen.

1. 1,160 Gramm Substanz gaben:
 - 0,636 Gr. Kohlensäure = 14,94 $\frac{g}{g}$ Kohlenstoff,
 - 0,344 „ Wasser = 3,28 $\frac{g}{g}$ Wasserstoff.
2. 1,462 Gramm Substanz gaben:
 - 0,805 Gr. Kohlensäure = 15,05 $\frac{g}{g}$ Kohlenstoff,
 - 0,431 „ Wasser = 3,21 $\frac{g}{g}$ Wasserstoff.
3. 1,213 Gramm Substanz gaben:
 - 0,648 Gr. Kohlensäure = 14,60 $\frac{g}{g}$ Kohlenstoff,
 - 0,358 „ Wasser = 3,24 $\frac{g}{g}$ Wasserstoff.
4. 1,105 Gramm Substanz gaben:
 - 0,610 Gr. Kohlensäure = 15,11 $\frac{g}{g}$ Kohlenstoff.
5. 0,641 Gramm Substanz gaben:
 - 0,190 Gr. Wasser = 3,26 $\frac{g}{g}$ Wasserstoff.
6. 0,400 Gramm Substanz gaben:
 - 0,405 Gr. Jodsilber = 54,07 $\frac{g}{g}$ Jod.
7. 0,560 Gramm Substanz gaben:
 - 0,560 Gr. Jodsilber = 54,18 $\frac{g}{g}$ Jod.
8. 0,600 Gramm Substanz gaben:
 - 0,596 Gr. Jodsilber = 53,70 $\frac{g}{g}$ Jod.

		Gefunden.					
12 At.	Kohlenstoff	72	15,32	14,94	15,05	14,60	15,11
14 „	Wasserstoff	15	3,19	3,27	3,21	3,24	3,26
1 „	Antimon	129	27,45	27,72	27,56	27,46	
2 „	Jod	254	54,04	54,07	54,18	53,70	
		470	100,00	100,00	100,00	100,00	

Formel: Stä J₂.

Stibäthyl und Brom.

Bringt man in Brom Stibäthyl, so entzündet sich jeder Tropfen, welcher mit dem Brom in Berührung kommt. Das reine Bromstibäthyl erhält man leicht auf folgende Weise: Zu einer weingeistigen Stibäthyllösung fügt man nach und nach so lange eine frisch bereitete, weingeistige Lösung von Brom, als noch dessen Farbe verschwindet. Um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, muss das Gefäß, in welchem sich die Stibäthyllösung befindet, durch Eis abgekühlt werden. Man vermischt nun die Lösung mit einer grossen Menge Wasser, wodurch die Bromverbindung als eine vollkommen farblose, wasserklare, durchsichtige, schwere Flüssigkeit gefällt wird. Dieselbe wird noch einigemal mit Wasser gewaschen, dann auf Chlorcalcium gestellt und nach einigen Tagen von demselben abgegossen. Auch kann man, um die Verbindung zu reinigen, dieselbe mehrmalen aus der weingeistigen Lösung durch Wasser fällen. Das Bromstibäthyl erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 spec. Gewicht bei 17°, welche bei — 10° zu einer schneeweissen, krystallinischen Masse erstarrt; es riecht unangenehm terpeninartig, reizt beim Erwärmen stark zu Thränen und bewirkt heftiges Niesen, ähnlich wie Chloral. In Wasser ist es gänzlich unlöslich, es löst sich aber leicht in Weingeist und Aether; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser vollständig gefällt. Das Bromstibäthyl ist nicht flüchtig, und selbst mit Wasserdämpfen geht nichts über. Es brennt mit weisser Flamme unter Entwicklung stark saurer Dämpfe; unterwirft man es einer Destillation, so erhält man neben andern Produkten, eine stark rauchende Flüssigkeit von unerträglichem Chloralgeruch. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Entwicklung bromwasserstoffsaurer Dämpfe; Chlor scheidet augenblicklich das Brom aus. Gegen Metallsalze verhält sich

die weingeistige Lösung des Bromstibäthyls ganz wie Bromkalium.

Das Bromstibäthyl wurde wie die Jodverbindung analysirt.

1. 0,784 Grm. Substanz gaben:
 - 0,543 Grm. Kohlensäure = 18,87 $\frac{7}{8}$ Kohlenstoff,
 - 0,309 „ Wasser = 4,35 $\frac{7}{8}$ Wasserstoff.
2. 0,590 Grm. Substanz gaben:
 - 0,412 Grm. Kohlensäure = 19,05 $\frac{7}{8}$ Kohlenstoff,
 - 0,224 „ Wasser = 4,25 $\frac{7}{8}$ Wasserstoff.
3. 1,358 Grm. Substanz gaben:
 - 0,932 Grm. Kohlensäure = 18,94 $\frac{7}{8}$ Kohlenstoff,
 - 0,491 „ Wasser = 4,01 $\frac{7}{8}$ Wasserstoff.
4. 0,497 Grm. Substanz gaben:
 - 0,496 Grm. Bromsilber = 42,42 $\frac{7}{8}$ Brom.
5. 0,589 Grm. Substanz gaben:
 - 0,592 Grm. Bromsilber = 42,63 $\frac{7}{8}$ Brom.

		Gefunden.				
12 At.	Kohlenstoff	72	19,15	18,87	19,05	18,94
15 „	Wasserstoff	15	4,00	4,35	4,25	4,01
1 „	„ Antimon	129	34,30	34,36	34,07	
2 „	„ Brom	160	42,55	42,42	42,63	
		476	100,00	100,00	100,00	

Formel: Stä Br₂.

Stibäthyl und Chlor.

Lässt man in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon aus einer engen Röhre Tropfen von Stibäthyl fallen, so entzündet sich dieselben im Momente der Berührung und verbrennen mit heller, russiger Flamme. Bringt man über Quecksilber in trocknes, chlorwasserstoffsaureres Gas Stibäthyl, so steigt sogleich das Quecksilber, das Volumen vermindert sich um die Hälfte, das rückständige Gas ist Wasserstoffgas, während sich Chlorstibäthyl gebildet hat. Man bemerkt an den Stellen, an welchen das Stibäthyl das Gas berührt, eine fortwährende Entwicklung von Gas, während im gleichen Verhältniss das Quecksilber steigt. Uebergießt man das Stibäthyl mit rauchender Salzsäure, so bildet sich ebenfalls unter Entwicklung von Wasserstoffgas Chlorstibäthyl; im Anfange färbt sich das Stibäthyl auf der Oberfläche dunkel, zuletzt aber erscheint das Chlorstibäthyl vollkommen farblos. Man erhält die Verbindung rein und leicht, wenn man

die concentrirte Lösung des reinen, salpetersauren Stibäthyls mit starker Salzsäure mischt; es fällt sogleich das Chlorstibäthyl nieder und sammelt sich auf dem Boden als eine farblose Flüssigkeit an. Man reinigt die Verbindung auf gleiche Weise, wie das Bromstibäthyl. Uebrigens gehen alle bereits beschriebenen Verbindungen durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorstibäthyl über. Dasselbe ist eine vollkommen farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,540 spec. Gewicht bei 17°. Es rieht stark terpeninartig, schmeckt bitter wie Stibäthyl oxyd, ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether; bei — 12° ist es noch flüssig. Kocht man das Chlorstibäthyl mit Wasser, so scheint sich mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge unverändert zu verflüchtigen. Bei der Destillation für sich zeigt es ähnliche Erscheinungen, wie das Bromstibäthyl. Concentrirte Schwefelsäure auf Chlorstibäthyl gebracht, entwickelt augenblicklich chlorwasserstoffsaures Gas unter starker Wärmeentwicklung, während umgekehrt Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung des schwefelsauren Stibäthyl oxyds Chlorstibäthyl fällt; die Ursache liegt in dessen Unlöslichkeit. Im Uebrigen verhält sich das Chlorstibäthyl wie Chlorkalium oder Chlornatrium.

Die Analyse geschah auf gleiche Weise, wie die des Jod- und Bromstibäthyls.

1. 0,458 Grm. Substanz gaben:

0,421 Grm. Kohlensäure	=	25,11%	Kohlenstoff,
0,230 „ Wasser	=	5,55%	Wasserstoff.
2. 0,381 Grm. Substanz gaben:

0,350 Grm. Kohlensäure	=	25,04%	Kohlenstoff,
0,190 „ Wasser	=	5,48%	Wasserstoff.
3. 0,697 Grm. Substanz gaben:

0,642 Grm. Kohlensäure	=	25,11%	Kohlenstoff.
0,340 „ Wasser	=	5,41%	Wasserstoff.
4. 0,544 Grm. Substanz gaben:

0,540 Grm. Chlorsilber	=	24,63%	Chlor.
------------------------	---	--------	--------
5. 0,336 Grm. Substanz gaben:

0,330 Grm. Chlorsilber	=	24,28%	Chlor.
------------------------	---	--------	--------
6. 0,672 Grm. Substanz gaben:

0,660 Grm. Chlorsilber	=	24,20%	Chlor.
------------------------	---	--------	--------

		Gefunden.				
12 At.	Kohlenstoff	72	25,17	25,11	25,04	25,11
15 „	Wasserstoff	15	5,25	5,55	5,48	5,41
1 „	Antimon	129	45,45	45,27	45,20	45,28
2 „	Chlor	71	24,72	24,63	24,28	24,20
		287	100,00	100,00	100,00	100,00

Formel: St₂Cl₂.

Stibäthyl und Cyan.

Bringt man genau 2 At. Cyanquecksilber und 1 At. Schwefelstibäthyl, beide in der wässrigen Lösung zusammen, so besitzt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem auffallenden Grade den Geruch und Geschmack der Blausäure; gegen Metallsalze verhält sich dieselbe wie eine Lösung von Cyankalium, salpetersaures Silberoxyd fällt sogleich Cyansilber. Vermischt man die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd-oxydulsalz, so bildet sich augenblicklich Berlinerblau und setzt man zu der von Berlinerblau abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure, so fällt Chlorstibäthyl nieder. Aus diesen Reaktionen geht hervor, dass die Lösung Cyanstibäthyl enthält. Lässt man jedoch dieselbe 24 Stunden stehen, so erhält man die Reaktionen nicht mehr, und namentlich findet keine Fällung von Berlinerblau mehr statt, schneller noch verschwinden die Reaktionen beim Erwärmen der Flüssigkeit. Hieraus folgt, dass nach einiger Zeit eine Umsetzung stattfindet, in deren Folge das Cyanstibäthyl verschwindet. Kocht man die veränderte Flüssigkeit mit Kali, so bemerkt man eine reiche Entwicklung von Ammoniak.

Wir werden in unserer nächsten Abhandlung, in welcher die Zersetzungsprodukte des Stibäthyls und seiner Verbindungen beschrieben werden sollen, nochmals auf das Cyanstibäthyl zurückkommen.

Setzt man Jodstibäthyl zu einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber, so löst sich das anfangs gefällte Jodquecksilber wieder auf, wenn das Jodstibäthyl in grösserer Menge hinzugefügt wird. Aus der Lösung krystallisirt während des freiwilligen Verdunstens ein Salz in kleinen, schwefelgelben, glänzenden, harten Krystallen, welche in Wasser und Weingeist vollständig löslich sind. Setzt man zu der wässrigen Lösung etwas verdünnte Salzsäure, so wird sogleich Jodquecksilber gefällt, während gleichzeitig Chlorstibäthyl und Blausäure gebildet wer-

den. Diese Krystalle bestehen ohne Zweifel aus Jodquecksilber und Cyanstibäthyl, entsprechend den Verbindungen des Jodquecksilbers mit Cyankalium.

Ueber die Zusammensetzung des Stibäthyls.

Wirft man einen Blick auf das Stibäthyl, so überrascht zunächst seine enorme Verbindungsfähigkeit mit den negativen Elementen. Versteht man unter einem organischen Radikale ganz allgemein einen bestimmten Atomencöplex gleicher oder verschiedener Elemente auf eine solche Weise verbunden, dass sich derselbe ganz wie ein Atom eines Elementarstoffs gegen andere Elemente verhält, so ist in der ganzen organischen Chemie, ausser dem Kakodyl kein Körper bekannt, welcher diese Eigenschaft in einem solchen Grade besitzt, als das Stibäthyl. Ein Körper, welcher sich direct mit den negativen Elementarstoffen zum Theil unter Feuererscheinung verbindet, der das chlorwasserstoffsäure Gas ganz wie Kalium zersetzt, welcher durch Kalium aus all seinen Verbindungen und begabt mit allen seinen frühern Eigenschaften wieder ausgeschieden wird, dessen Oxyd sich direct mit den Säuren zu Salzen vereinigt, dessen Schwefelverbindung die Metallsalze fällt, wie Schwefelkalium, muss mit demselben Rechte, trotz seiner zusammengesetzten Natur, als ein Radikal betrachtet werden, wie das Kalium in den entsprechenden Verbindungen, und selbst die Gegner der Radikaltheorie werden zugestehen müssen, dass durch die Entdeckung des Stibäthyls, sowie durch die Isolirung des Methyls, Aethyls, Amyls etc. dieselbe an Boden bedeutend gewonnen hat.

Eine andere Frage ist aber: wie sind die einzelnen Atome in einem solchen Radikale wahrscheinlicherweise mit einander verbunden? Und in Beantwortung dieser Frage können selbst die Vertheidiger der Radikaltheorie getheilte Ansicht sein. In den Verbindungen, welche das Stibäthyl bildet, hat man dasselbe stets als ein Ganzes zu nehmen. Betrachtet man aber seine Zusammensetzung näher, so wird man zunächst dazu geführt, dasselbe mit dem Antimonwasserstoff zu vergleichen, d. h. es als Antimonwasserstoff zu betrachten, in welchem die Wasserstoffatome durch Aethylatome vertreten sind. Mit dem gleichen Rechte kann man das Stibäthyl mit dem Ammoniak vergleichen,

ja um so mehr, da in der neuesten Zeit Verbindungen entdeckt wurden, welche Ammoniak darstellen, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Methyl, Aethyl, Amyl ersetzt ist. Diese Analogie verschwindet aber durch die Vergleichung der Stibäthylverbindungen mit denen des Ammoniaks, während die merkwürdigen Basen von Wurtz, sowie die entsprechenden Anilinbasen von Hofmann in ihren Verbindungsverhältnissen mit dem Ammoniak übereinkommen. Die Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniak durch Anilin spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, dass manche organische Basen, namentlich diejenigen, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, wie das Anilin, Toluidin etc., weder Ammoniak noch Amid enthalten, sondern ganz gleich dem Ammoniak, eigenthümliche Wasserstoffbasen darstellen, welche sich in ihren Verbindungsverhältnissen wie Ammoniak verhalten *). Ammoniak, Methylamin, Aethylamin, Amylamin, sowie die entsprechenden Anilinbasen, verbinden sich nicht mit Sauerstoff, Schwefel, den Salzbildern, wenn nicht 1 At. Wasserstoff hinzutritt, und diese Verbindungen enthalten auf 1 At. Basis 1 At. der genannten Elemente. Das Stibäthyl hingegen vereinigt sich direct mit denselben und verhält sich in dieser Beziehung, sowie in seiner Einwirkung auf die Wasserstoffsäuren, ganz wie ein stark positives Metall; nur verbindet sich das Stibäthyl stets mit 2 Atomen der nichtmetallischen Elemente, während z. B. in den entsprechenden Kaliumverbindungen, mit denen die des Stibäthyls ganz übereinkommen, nur 1 At. derselben enthalten ist. In dieser Beziehung unterscheidet es sich auch von dem Kakodyl, mit dem es sonst sehr übereinkommt; denn die Hauptverbindungsreihe des Kakodyls, mit der die des Stibäthyls zu vergleichen ist, enthält auf 1 Atom Kakodyl 1 At. Sauerstoff, Schwefel etc. Bekanntlich betrachtet Kolbe das Kakodyl als eine Verbindung von 2 At. Methyl auf 1 At. Arsenik, eine Ansicht, deren Richtigkeit wohl kaum bezweifelt werden kann. Nach Kolbe ist das Kakodyl ein Radikal, in welchem 2 Atome Methyl mit 1 Atom Arsenik gepaart sind und er findet hierin eine wesentliche Stütze für seine Theorie über die Zusammensetzung der zur Dyhenylreihe gehörenden organischen

*) Chemie der organischen Verbindungen. II. S. 1834.

Säuren; so ist z. B. nach Kolbe das Acetyl ein Radikal, welches aus 1 At. Methyl gepaart mit 2 At. Kohlenstoff besteht. Das Verbindungsvermögen des Kakodyls bedingt nach dieser Ansicht das Arsenik; das Arsenik vereinigt sich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc., und in sämtliche Verbindungen geht das gepaarte Methyl mit ein. Das Kakodyloxyd ist daher $= (\text{C}_2\text{H}_3)_2, \text{ArO}$, die Kakodylsäure entspricht der Formel $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{ArO}_3$ und ganz analog ist die Essigsäure, Methyl gepaart mit Kleesäure, daher ihre Formel: $(\text{C}_2\text{H}_3), \text{C}_2\text{O}_3$. Nach dieser Theorie, welche auch durch andere Thatsachen unterstützt wird, spielt das gepaarte Methyl in den genannten Verbindungen eine ganz indifferente Rolle. Die Verbindungen des Sibäthyls veranlassen uns, der Theorie von Kolbe folgende gegenüber zu stellen: Das Kakodyl ist ein Radikal, bestehend aus: MeAr gepaart mit 1 At. Methyl und demnach seine rationale Formel $(\text{MeAr}), \text{Me}$; seine Verbindungsfähigkeit bedingt daher das freie Atom Methyl und nicht das Arsenik. Das Kakodyloxyd entspricht dem Manganoxydul und die Kakodylsäure der Mangansäure. Ebenso besteht das Stibäthyl aus 2 Atomen Aethyl, verbunden mit dem Paarling AeSt ; folglich seine Formel $= (\text{AeSt}), \text{Ae}_2$. Die Ursache, warum das Stibäthyl 2 Atome Sauerstoff, Schwefel etc. aufnimmt, liegt in den 2 Atomen freien Aethyls, welche mit AeSt gepaart sind. Treten diese beiden Atome aus, so bleibt der Paarling Aethylstibyl zurück, welcher nun ebenfalls als Radikal auftritt. In dem gleichen Verhältniss verschwindet der positive Charakter der Verbindung; das Antimon wird nun das Bestimmende, und deshalb verbindet sich das Aethylstibyl mit 5 At. Sauerstoff, Schwefel etc. Sollte es gelingen, das Stibäthyl noch höher zu oxydiren, so würde ohne Zweifel eine Zbasische Säure entstehen. Es erklärt sich nach dieser Theorie das gleiche und abweichende Verhältniss zwischen Kakodyl und Stibäthyl sehr einfach und naturgemäss. Bis jetzt hat Frankland nicht angegeben, ob die von ihm isolirten Radikale: Methyl, Aethyl, Amyl, die gleichen Verbindungen geben, welche als Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen bekannt sind; es geht jedoch aus seinen Angaben hervor, dass ihr Verbindungsvermögen mit dem des Methyls im Kakodyl und des Aethyls im Stibäthyl nicht vergleichbar ist, indem sie sich indifferent zu verhalten scheinen. Diese Verschiedenheit kann jedoch nicht überraschen. Im isolirten Zustande

verhalten sich die genannten Radikale wie viele Elementarstoffe, welche sich nur mit andern Körpern vereinigen, wenn sie im Momente ihres Freiwerdens aus bestehenden Verbindungen, in welchem Zustande sie noch nicht ihre physikalischen Eigenschaften angenommen haben, mit denselben in Berührung kommen. Im Kakodyl und im Stibäthyl befinden sich Methyl und Aethyl in demselben Zustande, wie die Elemente im Momente ihrer Ausscheidung, und daher das grosse Verbindungsvermögen.

Es entsteht nun die Frage: lässt sich die Ansicht, welche wir über die Zusammensetzung des Kakodyls und Stibäthyls ausgesprochen haben, auch auf die Radikale übertragen, welche der Ameisensäure, Essigsäure, überhaupt den Dyhenylsäuren zu Grunde liegen, d. h. lässt sich z. B. das Acetyl als ein Radikal betrachten, welches aus 2 At. Kohlenstoff gepaart mit 1 At. Methyl = C_2, C_2H_3 besteht, oder soll man in demselben mit Kolbe das Methyl als Paarling annehmen?*)

*) Die Existenz von Verbindungen, in welchen Methyl, Aethyl und Amyl als Paarlinge auftreten, ist kaum in Zweifel zu ziehen. Hierher gehören: die Methylunterschwefelsäure, Aethylunterschwefelsäure (Sulfäthylschwefelsäure) etc. Für diese Verbindungen hat Kolbe die Formeln: $(C_2H_3), S_2O_5, (C_4H_5), S_2O_5$ gegeben, ebenso gut passen auch die Formeln: $(C_2H_3, SO_2)SO_3$ und $(C_4H_5, SO_2)SO_3$, entsprechend der Benzidischwefelsäure: $(C_{12}H_5, SO_2)SO_3$ und Naphtalinschwefelsäure: $(C_{20}H_7, SO_2), SO_3$, und um so mehr, da die Paarlinge: $C_{12}H_5, SO_3$ und $C_{20}H_7, SO_3$ für sich bekannt sind. Ich benutze diese Veranlassung um die Resultate einiger Analysen mitzutheilen, welche eine neue Untersuchung des sulfäthylschwefelsauren Baryt geliefert hat. Es wurden hierzu ausgezeichnet schöne Krystalle dieses Salzes angewandt.

0,623 Grm. krystallisirtes, lufttrockenes Salz gaben:

0,388 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,90% Baryt;

0,899 Grm. desselben Salzes gaben:

0,558 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,79% Baryt.

0,7035 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben.

0,464 Grm. schwefelsauren Baryt = 43,38% Baryt.

1,006 Grm. desselben Salzes, bei 160° ausgetrocknet, gaben:

0,664 Grm. schwefelsauren Baryt = 43,34% Baryt.

Die Formel $BaO, C_4H_5S_2O_5 + HO$ verlangt 41,06% Baryt.

„ „ $BaO, C_4H_5S_2O_5$ verlangt 43,20% Baryt.

„ „ $BaO, C_4H_5S_2O_5$ verlangt 41,36% Baryt.

Die Sulfäthylschwefelsäure besteht daher aus C_4H_5, S_2O_5 . Der Name *Sulfäthylschwefelsäure* kann aber doch beibehalten werden.

L ö w i g.

Wir glauben, dass weder für die eine, noch für die andere Ansicht hinreichende Gründe vorliegen, und halten es noch immer für am wahrscheinlichsten, dass das Acetyl = C_4H_3 ist, ebenso wie das Aethyl = C_4H_5 , und dass erst durch elektrolytische oder andere Einwirkung eine Spaltung in C_2 und C_2H_3 erfolge. Nach Kolbe ist die Essigsäure Methylklee säure; destillirt man essigsaures Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man die gleiche Verbindung wie durch Einwirkung von Cyan auf Methyl. Ist dieser Körper Cyanmethyl, wie man allgemein angenommen hat, so erklärt sich die Bildung desselben aus essigsaurem Ammoniak sehr einfach: Klee säure und Ammoniak bilden Wasser und Cyan, welches letztere sich mit dem gepaarten Methyl vereinigt, und gerade auf die Bildung von Cyanmethyl aus essigsaurem Ammoniak stützt wesentlich Kolbe seine Theorie. Aber dieser Körper lässt sich auch als eine Verbindung von Stickstoff mit Acetyl betrachten, und es lassen sich für diese Ansicht wenigstens ebenso viel Gründe geltend machen, als für die Formel MeCy. Zunächst die vollständige Indifferenz auf den lebenden Organismus; ein Körper, welcher gewissermaßen Blausäure darstellt; nämlich Blausäure, in welcher H durch Methyl vertreten, würde sicher giftige Eigenschaften zeigen. Dann spricht für die Bildung von Stickstoffacetyl das grosse Umsetzungsbestreben des Cyans; ferner die Bildung von ameisen saurem Ammoniak aus wässriger Blausäure, wenigstens kann dieselbe ebenso zu Gunsten der einen Ansicht geltend gemacht werden, wie die Bildung von Blausäure aus ameisen saurem Ammoniak für die andere. Auch sprechen die wenigen Versuche, welche oben mit dem Cyanstibäthyl angegeben sind, sehr zu Gunsten einer Umsetzung. Vielleicht sind auch folgende Versuche, die wir schon vor längerer Zeit angestellt, geeignet, etwas zur Entscheidung dieser Frage beizutragen.

Erhitzt man bei gelinder Wärme ein inniges Gemenge von 2 Theilen vollkommen entwässertem Bleizucker mit 1 Theil ebenfalls ausgetrocknetem sogenanntem Pariserblau in einer Retorte, so beginnt bald eine lebhafte Gasentwicklung: es entweicht ein Gemenge von circa 2 Vol. Kohlensäuregas auf 1 Vol. Kohlenoxydgas, während sich gleichzeitig in der Vorlage eine farblose ätherische Flüssigkeit ansammelt. Wird das flüssige Destillat, welches bei mässiger Wärme übergeht, entfernt, und dann nach

und nach die Hitze bis zum Glühen der Retorde gesteigert, so geht ein gelbgefärbtes öliges Produkt über; zugleich entweicht, besonders gegen das Ende der Operation, eine grosse Menge kohlen-saures Ammoniak. Als Rückstand bleibt ein pulverförmiges Gemenge, welches äusserst pyrophorisch ist und mehrere Tage lang Ammoniak in grosser Menge entwickelt, wenn feuchte Luft sparsam mit demselben in Berührung kommt. Das erwähnte flüssige Destillat, welches im Anfange überdestillirt, ist farblos und besitzt einen nicht unangenehmen, schwach ammoniakalischen Geruch, schmeckt süsslich und mischt sich mit Wasser, Aether und Weingeist in allen Verhältnissen. Aus der wässrigen Lösung wird die Verbindung durch Chlorcalcium oder Kalilauge wieder vollständig ausgeschieden. Das Destillat wurde zur Entfernung des Ammoniaks mit etwas Phosphorsäure geschüttelt, hierauf über Quecksilberoxyd rektificirt und zuletzt durch Chlorcalcium entwässert. So gereinigt ist das Produkt vollkommen farblos, sehr dünnflüssig, von angenehmem ätherischem Geruch und brennend süsslichem Geschmack. Es brennt mit helleuchtender Flamme und besitzt ein spec. Gewicht von 0,790 bei 15°. Wird es im Wasserbad erhitzt, so fängt es bei 68° zu kochen an: der Siedepunkt steigt jedoch rasch auf 71°, bleibt dann einige Zeit stationär, erhöht sich aber bald bis auf 80°, bei welcher Temperatur der grösste Theil übergeht: die letzten Portionen destilliren jedoch erst bei 83°.

Die Analysen des bei 71° übergegangenen Destillats gaben folgende Resultate:

1. 0,298 Gramm Substanz gaben :

0,660 Gr. Kohlensäure	=	60,44 %	Kohlenstoff,
0,256 „ Wasser	=	9,56 %	Wasserstoff.
2. 0,486 Gramm Substanz gaben :

1,072 Gr. Kohlensäure	=	60,17 %	Kohlenstoff,
0,428 „ Wasser	=	9,79 %	Wasserstoff.
3. 0,267 Gramm Substanz mit Kalikalk verbrannt gaben :

0,0393 Gr. Stickstoff	=	14,72 %	Stickstoff.
-----------------------	---	---------	-------------
4. 0,350 Gramm Substanz gaben :

0,0459 Gr. Stickstoff	=	13,11 %	Stickstoff.
-----------------------	---	---------	-------------

Diese Resultate lassen sich auf die Formel $\text{NC}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$ zurückführen:

		Gefunden.			
10 At.	Kohlenstoff	60	60,60	60,40	60,17
9	„ Wasserstoff	9	9,10	9,56	9,79
1	„ Stickstoff	14	14,14	14,72	13,11
2	„ Sauerstoff	16	16,16	15,32	16,73
		99	100,00	100,00	100,00.

Das bei 80° erhaltene Destillat gab folgende Resultate:

- 0,468 Gramm Substanz gaben:
 1,034 Gr. Kohlensäure = 59,83 $\frac{0}{100}$ Kohlenstoff,
 0,352 „ Wasser = 8,37 $\frac{0}{100}$ Wasserstoff.
- 0,570 Gramm Substanz gaben:
 0,250 Gr. Kohlensäure = 59,83 $\frac{0}{100}$ Kohlenstoff,
 0,448 „ Wasser = 8,74 $\frac{0}{100}$ Wasserstoff.
- 0,482 Gramm Substanz gaben:
 0,120 Gr. Stickstoff = 20,58 $\frac{0}{100}$ Stickstoff.

Diese Resultate passen auf folgende Formel:

7 At.	Kohlenstoff	42	60,00	59,83	60,26
6	„ Wasserstoff	6	8,57	8,74	8,37
1	„ Stickstoff	14	20,00	20,58	
1	„ Sauerstoff	8	11,43	10,58	
		70	100,00	100,00.	

Eine Analyse des bei 77° übergegangenen Destillates gab:

C 60,23 $\frac{0}{100}$, H 8,92 $\frac{0}{100}$, N 18,42 $\frac{0}{100}$.

Von der bei 83° übergegangenen Flüssigkeit erhielten wir zu wenig zur Analyse; es lässt sich jedoch annehmen, dass der Gehalt an Stickstoff in demselben noch grösser war.

Die verschiedenen Destillate kommen in ihren chemischen und physikalischen Verhältnissen ganz mit einander überein. Schüttelt man dieselben mit Kalilauge, so bemerkt man in der Kälte keine Einwirkung, beim Erhitzen aber entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Destillirt man den Rückstand, wenn keine Ammoniakentwicklung mehr stattfindet, mit überschüssiger Phosphorsäure, so geht Essigsäure über, wie wir uns durch die Analyse des Silbersalzes überzeugten. Löst man etwas Kalium in wasserfreiem Weingeist, so erhält man eine Lösung von wasserfreiem Kali in wasserfreiem Weingeist. Dieselbe wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme auf die Substanzen ein, setzt man aber nur wenige Tropfen Wasser hinzu, so entwickelt sich augenblicklich Ammoniak. Kalium reagirt mit Heftigkeit auf die Substanzen unter reichlicher Bildung von Cyankalium. Säuren

veranlassen in der Kälte keine merkliche Zersetzung, kocht man aber die Produkte mit verdünnter Schwefelsäure, so destillirt Essigsäure über, und der Rückstand enthält schwefelsaures Ammoniak.

Die gleichen Reactionen werden auch bei der Zersetzung des Stickstoffacetyl oder des sogenannten Cyanmethyls beobachtet. Nun ist: $\text{CN}_{10}\text{H}_9\text{O}_2 - \text{NC}_4\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ und $\text{NC}_7\text{H}_6\text{O} - \text{NC}_4\text{H}_3 = \text{C}_3\text{H}_3\text{O}$. Die bei 71° übergegangene Substanz enthält demnach 2 Atome, und die bei 80° übergegangene 1 At. Aceton auf 1 At. Stickstoffacetyl oder Cyanmethyl. Obgleich man vermuthen sollte, das ein Gemenge beider Körper schon unter 70° zu sieden beginnen würde, ein solches auch schwerlich bei der Analyse ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältniss ergeben hätte, so glauben wir doch an keine chemische Verbindung, weil das spezifische Gewicht des Dampfes der bei 80° siedenden Flüssigkeit gegen eine solche spricht.

Wir erhielten folgende Resultate:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten

Ballons über den mit Luft gefüllten	0,092 Gramm.
Inhalt des Ballons	256 C. C. M.
Luftrückstand	0
Temperatur der Luft	23 ^o
Temperatur des Dampfes	100 ^o
Barometerstand ,	735 M.M.
Spec. Gewicht des Dampfes	1,60.

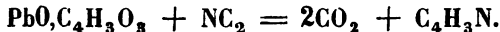
	Spec. Gew.
7 Maass Kohlendgas	5,8520
12 „ Wasserstoffgas	0,8316
2 „ Stickstoffgas	1,9412
1 „ Sauerstoffgas	1,1093
6 Maass Gas	9,7341 folgl. 1 M. 1,622.

oder:

Ms.	Sp. Gw.	und	Ms.	Sp. Gw.
$\text{C}_4\text{H}_3 = 2 = 3,7598$			$\text{C}_3\text{H}_3 = 2 = 2,9238$	
$\text{N} = 2 = 1,9412$			$\text{O} = 1 = 1,1093$	
<hr/>			<hr/>	
$\text{C}_4\text{H}_3\text{N} = 4 = 5,7010$			$\text{C}_3\text{H}_3\text{O} = 2 = 4,0331.$	

Eine chemische Verbindung würde, allen Thatsachen gemäss, nur 4 Maass Dampf gegeben haben. Uebrigens mag sich die Sache verhalten wie sie wolle, für die vorliegende Frage ist es ganz gleichgültig, ob man eine chemische Verbindung oder ein

blosses Gemenge annimmt. Die Frage ist nämlich: kann sich bei der genannten Zersetzung Cyanmethyl bilden? Dass das Berlinerblau in einer hohen Temperatur zersetzt wird ohne Entwicklung von Cyan, das dasselbe dagegen als reducirender Körper wirkt, wenn es mit Metalloxyden geglüht wird, ist bekannt. Die Bildung von Cyanmethyl würde voraussetzen, dass der durch Zersetzung des Berlinerblau's ausgeschiedene Stickstoff sich mit den 2 At. Kohlenstoff, mit welchen das Methyl in der Essigsäure gepaart ist, zu Cyan vereinige, während der Kohlenstoff des Cyans reducirend wirke, dass demnach in demselben Momente wieder Cyan gebildet würde, in welchem es zersetzt wird. Oder es müsste angenommen werden, dass der gepaarte Kohlenstoff in der Essigsäure reducirend wirke; eine Annahme, welche aber unstatthaft ist, weil durch Erhitzen des Berlinerblaus kein Cyan frei wird. Dagegen erklärt sich der Vorgang sehr einfach, wenn das Product Stickstoffacetyl ist, der Kohlenstoff des Cyans reducirt das essigsäure Bleioxyd, es wird Acetyl frei, welches sich im Momente seiner Ausscheidung mit dem Stickstoff des Cyans verbindet.



Allerdings widerlegt die Bildung von Stickstoffacetyl nicht die von Kolbe aufgestellte Theorie. Bezeichnet man nämlich Acetyl mit $(\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2$, so vereinigt sich dasselbe als Ganzes mit Stickstoff; die Formel der Verbindung ist dann $\text{N} + (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2$ und nicht $\text{C}_2\text{H}_3, \text{Cy}$. Wir glauben jedoch, dass es den Thatsachen immer noch am besten entspricht, das Acetyl als eine unmittelbare Verbindung von C_4H_3 zu betrachten. Uebrigens ist es nicht unsre Absicht, Kolbe's Theorie zu wiederlegen; wir wollten nur die Gründe entwickeln, die uns bestimmen, den Körper als Stickstoffacetyl und nicht als Cyanmethyl zu betrachten. Ist aber der Körper wirklich Stickstoffacetyl, so bleibt natürlich die ganze Gruppe der Nitryle unangefochten.

Zum Schlusse bemerken wir noch, dass wir auch eine Verbindung von Wismuth mit Aethyl dargestellt haben; man erhält sie sehr leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthkalium. Auch der Phosphor giebt ganz analoge Verbindungen.

Zürich, im Juni 1850

XLXI.**Ueber die Methoden der Blutanalyse.**

Von

Prof. Dr. **E. von Gorup-Besanez.**

Das Blut, als die vorzüglichste thierische Ernährungsflüssigkeit hat von jeher in der Physiologie und Pathologie eine grosse Rolle gespielt. Die Physiologen sahen darin die Mutterflüssigkeit, aus welcher sich die Organe und die verschiedenen Secrete herausbilden, indem sie sich diese Vorgänge mehr oder minder physikalisch-chemisch oder dynamisch-vital dachten, die Pathologen verlegten in selbes den Sitz einer Reihe von Krankheiten und schufen die Dyscrasien, über deren Begriffsbestimmung gleichwohl Uebereinstimmung nicht erzielt werden konnte. Es kann uns nach dem Angedeuteten nicht Wunder nehmen, dass auch die Chemie sich mit einer gewissen Vorliebe dem Blute zuwendete, und wir hier auch die Zahl der zur Analyse des Blutes vorgeschlagenen Methoden nicht gering finden. Von Berzelius rührt unseres Wissens die erste Methode her, ihm folgten in rascher Folge Lecanu, Denis, Simon, Prevost und Dumas, Andral und Gavarret, Becquerel und Rodier, Zimmermann, Scherer, Figuier und Höfle.

Diese Methoden haben nun successive meist praktische Anwendung gefunden, und zu mehr oder minder ausgedehnten, Untersuchungen gedient, deren Resultate sich die Physiologie oder Pathologie assimilirte. Wir erinnern nur an die Arbeiten Simon's, Andral und Gavarret's, Becquerel und Rodier's und die neuesten deutschen Forschungen. Je kümmerlicher sich nun im Ganzen der wirkliche positive Gewin mehr und mehr gestaltete, den Pathologie und Physiologie aus diesen Untersuchungen bis nun ziehen konnten, desto eifriger strebte eine zum Theil berechnete zum Theil unberechnete Kritik, auch die wenigen noch übrigbleibenden Errungenschaften in Frage zu stellen, indem sie mit mehr oder weniger Geschick darauf hinwies, wie die analytischen Methoden von gewissen unrichtigen Standpunkten ausgingen, mit gewissen Fehlerquellen behaftet, und wie die Resultate der nach verschiedenen Methoden angestellten Beobachtungen daher nicht wohl vergleichbar wären.

Obgleich ich weit davon entfernt bin, im gegenwärtigen Augenblicke, wo wir über den Vorgang der Ernährung, der Gewebsmetamorphose und die dabei thätigen Faktoren noch so wenig Thatsächliches wissen, von Blutanalysen, und mögen sie sich in die vielen Hunderte belaufen, einen grossen Gewinn für die Medicin zu erwarten, so gehöre ich doch auch wieder nicht zu jenen, die derartige Untersuchungen für nutzlos halten, weil sie, wie Scherer so treffend sagt, daraus nicht die einzelnen Bestandtheile ihres Receptes lesen können. Vielmehr hat sich bei mir seit langer Zeit die Ueberzeugung festgestellt, dass es hohe Zeit sei, diese Methode durch vergleichend-analytische Untersuchungen einer Controle zu unterwerfen, und dadurch ihre relative Genauigkeit und Vergleichbarkeit zu ermitteln, sei es auch nur, um dem ewigen theoretischen Hin- und Widerreden ein Ziel zu setzen. In diesem Sinne habe ich bereits vor zwei Jahren einen meiner Schüler: einen talentvollen jungen Chemiker, Herrn Hinterberger aus Wien, veranlasst, derartige vergleichend-analytische Untersuchungen anzustellen, welche derselbe auch seither veröffentlicht hat*).

Aus diesen Untersuchungen, obgleich sie wenig zahlreich waren, ergaben sich demungeachtet schon einige bestimmte Anhaltspunkte. Es stellten sich dadurch die Unterschiede in Bezug auf die durch die Scherer'sche und Becquerel-Rodier'sche Methode gelieferten Resultate als nicht sehr erheblich, und so constant heraus, dass man hoffen durfte, sie bis auf einen gewissen Punkt in Rechnung bringen zu können. Als die zuverlässigste Methode erschien nach diesen Untersuchungen jene von Scherer, natürlich aber nur bei sorgfältiger Ausführung.

In Bezug auf die Einzelbestimmungen ergab sich Folgendes:

Die Menge des Faserstoffs erhält man geringer, wenn er durch Schlagen des Bluts bestimmt wird, als wenn man ihn durch Auspressen des Blutkuchens nach Scherer bestimmt, doch ist die Differenz gering. Das durch Schlagen defibrinirte Blut hinterlässt beim Trocknen mehr Rückstand, als das durch Aus-

*) Hinterberger: Vergleichende Untersuchungen über einige Methoden der Blutanalyse. Archiv für physiolog. Heilkunde VIII, 6 u. 7. 1849.

pressen des Blutkuchens gewonnene; ersteres besitzt dem entsprechend auch ein höheres specifisches Gewicht. Nach Scherer's Methode erhält man das Gewicht der Blutkörperchen niedriger, wie nach der Methode von Becquerel und Rodier, am Höchsten jedoch fallen sie nach Höfle oder besser nach Figuié aus, wenn man, wie es vorgeschrieben wird, nur ein paar Mal mit Glaubersalzlösung nachwäscht. Es scheint, dass der Grund, warum man nach Scherer die *Blutkörperchen* niedriger erhält, darin liegt, dass man durch das Auspressen des Blutkuchens ein an Blutkörperchen ärmeres defibrinirtes Blut erhält, indem ein Theil derselben in den Maschen des Faserstoffs zurückgehalten wird, was zwar beim Schlagen des Blutes auch stattfindet, jedoch nicht in dem Grade; damit steht auch der höhere Wassergehalt und das niedrigere specifische Gewicht des auf erstere Art gewonnenen Blutes im Zusammenhang. Dass die Ziffer für das *Eiweiss* des Serums sowohl als des Blutes selbst nach Bequerel-Rodier höher ausfällt, als nach Scherer, scheint darin begründet zu sein, dass man den Serumrückstand durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether nur schwer vollständig von Extraktivstoffen, Fetten und Salzen befreien kann, dagegen ist die Bestimmung des Eiweisses nach Scherer sehr exakt. Nach Figuié-Höfle erhält man das Eiweiss *viel* zu niedrig, und zwar um noch mehr zu niedrig, als man die Blutkörperchen zu hoch erhält. Auch die Bestimmung der Extraktivstoffe geschieht nach Scherer's Methode am Genauesten, wie denn überhaupt die letztgenannte Methode den grossen Vorzug besitzt, dass alle Bestimmungen *direkt* durch Wägung geschehen, wodurch eine Controle für die respective Genauigkeit der Ausführung gegeben ist. Dass man nach dieser Methode ziemlich genaue Resultate, ja kaum weniger genaue Resultate erhalten kann, wie bei gewissen Bestimmungen anorganischer Verbindungen, zeigen die von Scherer selbst, so wie von Otto angestellten Analysen.

Ich meines Theils glaube, dass es, wo es angeht, nicht unzweckmässig sein dürfte, bei Anwendung der Scherer'schen Methode den Faserstoff durch Schlagen zu bestimmen, und die Bestimmung desselben durch Auspressen des Blutkuchens auf jene Fälle zu beschränken, wo das obige Verfahren durch die Verhältnisse, z. B. wegen der Unmöglichkeit, bei der Blutent-

ziehung selbst gegenwärtig zu sein, unthunlich erscheint. Ich habe daher auch in den nachstehenden Untersuchungen diese Modification in Anwendung gezogen, und berufe mich zur Rechtfertigung derselben auf die oben angedeuteten Verhältnisse.

Die nachstehenden Untersuchungen beziehen sich auf die Methoden von Scherer, Bequerel-Rodier, Höfle, und eine Modification der letzteren, die durch die Unbrauchbarkeit der Höfle'schen Methode als solcher in Bezug auf die Bestimmung der Blutkörperchen und des Eiweisses veranlasst, und von mir bereits in einem Nachwort zu Hinterberger's Abhandlung*) vorgeschlagen wurde. Bezüglich der Gründe, die mich bewogen, mich auf die genannten Methoden zu beschränken, muss ich auf Hinterberger's Arbeit hinweisen, wo dieselben ausführlich dargelegt sind. Die folgenden Beobachtungen sollen überhaupt nur als eine Vervollständigung und Erweiterung der Hinterberger'schen angesehen werden, und ich glaube im Hinblick auf jene Abhandlung auch füglich die Schilderung der einzelnen Methoden übergehen zu dürfen, deren Kenntniss ich bei Jenen voraussetzen muss, für welche meine Beobachtungen ein näheres Interesse darbieten. Dagegen erscheint eine Beschreibung der von mir in Anwendung gezogenen Modifikation des Figuiier-Dumas-Höfle'schen Verfahrens unabweisbar.

Höfle bestimmt nach dem Vorgange von Figuiier und Dumas die Blutkörperchen direkt dadurch, dass er eine gewogene Menge defibrinirten Blutes mit dem 6—8 fachen Volumen einer kalt gesättigten Glaubersalzlösung vermischt, und nun auf ein Filter bringt. Das Serum läuft klar ab, die Blutkörperchen bleiben auf dem Filter zurück, werden ein paar Mal mit Glaubersalzlösung nachgewaschen, dann auf dem Filter mit lauwarmem Wasser gelöst, und die so erhaltene Lösung durch Kochen coagulirt. Das Coagulum entspricht den Blutkörperchen. Das Eiweiss bestimmt Höfle aus der Flüssigkeit, die durch Filtration des mit Glaubersalzlösung vermischten Blutes erhalten wird, durch Kochen. Die Versuche Hinterberger's lehren, dass man auf diese Weise die Blutkörperchen zu hoch, und das Eiweiss um ein Bedeutendes zu niedrig erhält.

Die von mir vorgeschlagene und bei den nachstehenden

*) A. a. O.

Versuchen in Anwendung gezogene Modifikation besteht einfach darin, dass das Eiweiss in anderer Weise, jedoch auch aus dem Blute bestimmt wird. Man nimmt nämlich die Coagulation einer Parthie defibrinirten Blutes nach Scherer vor, und zieht von dem Gewichte des Coagulums = Blutkörperchen + Eiweiss, die aus einer andern Parthie defibrinirten Blutes direkt mittelst Glaubersalzlösung bestimmten Blutkörperchen ab. Die Differenz entspricht natürlich dem Eiweiss, welches aber natürlich dann um so höher erhalten wird, je niedriger die Blutkörperchen ausfallen und umgekehrt. Bei der Bestimmung der Blutkörperchen sind jedoch auch die von Dumas nachgewiesenen Verhältnisse in Betracht zu ziehen, wornach es, um das Zurückbleiben der Blutkörperchen auf dem Filter zu sichern, nöthig erscheint, ihnen einen continuirlichen Strom atmosphärischer Luft zuzuführen und die abfliessende Glaubersalzlösung in gleichem Masse durch neu zufließende zu ersetzen.

Die Ausführung dieser Methode wurde in nachstehender Weise vorgenommen:

Das Blut wird unmittelbar aus der Ader in zwei Parthien gerade so aufgefangen, wie bei Becquerel und Rodier. Die erste Parthie schlägt man zur Bestimmung des Faserstoffs, und verwendet das defibrinirte Blut zu den übrigen Einzelbestimmungen. Die zweite Parthie dient zur Analyse des Serums, welche nach Scherer ausgeführt wird; man lässt sie daher gerinnen, und berücksichtigt die physikalischen Charaktere des Serums, Blutkuchens u. s. w. Die Blutkörperchen werden wie folgt bestimmt:

2—3 Grm. des defibrinirten *noch möglichst warmen* Blutes wäge man in ein Cylinderglas ab, welches mindestens das 8fache Flüssigkeitsvolumen zu fassen vermag, und vermische es mit dem sechsfachen Volumen einer kaltgesättigten Glaubersalzlösung. Das so behandelte Blut bringt man nun auf ein entsprechend grosses Filter, welches vorher mit der Glaubersalzlösung angefeuchtet worden, und taucht in die Flüssigkeit auf dem Filter eine Glasröhre mit enger Oeffnung, welche mit ihrem anderen Ende an eine mit atmosphärischer Luft gefüllte mit zwei Hähnen versehene Flasche gepasst wird, in welche man durch einen hohen Blechtrichter beständig Wasser abfließen lässt. Die Luft wird aus der Flasche verdrängt und gelangt

durch die Glasröhre in das auf dem Filter befindliche Blut. In dem Masse nun, als die Flüssigkeit durch das Filter abläuft, ersetzt man sie durch Glaubersalzlösung, welche man aus einer mit Waschröhre versehenen Waschflasche nachfliessen lässt. Zu dem Ende bringt man die Waschflasche, in welcher sich die Glaubersalzlösung befindet, umgestürzt in den Halter eines Filtrirgestelles dergestalt, dass die enge Spitze der Waschröhre gerade unter das Flüssigkeitsniveau zu stehen kommt. Die Glaubersalzlösung fliesst nun in dem Masse nach, als die Flüssigkeit aus dem Trichter abläuft. Man wäscht so lange mit Glaubersalzlösung nach, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech abgedampft und erhitzt, sich nicht mehr schwärzt (verkohlt), sondern nur einen weissen Salzurückstand hinterlässt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so unterbricht man die Operation, stellt unter das Filter mit den Blutkörperchen eine geräumige Porcellanschale, und übergiesst nun den Filtrerrückstand mit kleinen Portionen lauwarmen Wassers mittelst einer Spritzflasche so oft, bis er sich vollkommen aufgelöst hat, und das Papier ganz weiss geworden ist. Ist diess geschehen, so erhitzt man die in der Porcellanschale befindliche Lösung zum Kochen, spritze mittelst eines Glasstabes ein oder zwei Tröpfchen Essigsäure zu, und bringe das Coagulum, wenn es sich vollständig abgeschieden hat, auf ein Filter. Man wäscht vollständig aus, bringt das Coagulum noch feucht vom Filter auf ein tarirtes Uhrglas, trocknet im Luftbade bei 110° C. und wägt. — Die übrigen Bestimmungen werden genau nach Scherer's Methode ausgeführt*).

Zu den unten folgenden Versuchen bemerke ich im Allgemeinen, dass sie mit Menschenblut und Ochsenblut angestellt wurden. Zu den Einzelbestimmungen wurden möglichst annähernde Mengen verwendet, und das Trocknen der Rückstände immer gleichzeitig im Luftbade bei einer stets sich gleichbleibenden Temperatur von 110° C. vorgenommen.

Vergleichende Versuche über die Faserstoffbestimmung habe ich nicht ausgeführt, da die Beobachtungen von Hinterberger herausstellen, dass die Differenzen nicht sehr erheblich sind,

*) Vgl. v. Gorup-Besanez: Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse etc. etc. Nürnberg, J. L. Schrag 1850. S. 246, u. ff.

und andererseits Doppelbestimmungen nach einer und derselben Methode ausgeführt insofern misslich erschienen, als es bekannt ist, wie der Faserstoffgehalt während der Blutentziehung selbst Schwankungen unterliegt, so dass verschiedene Parthien Blutes Unterschiede zeigen, und daher ein zuverlässiges Resultat nicht erwartet werden konnte.

Erste Versuchsreihe.

Einem männlichen etwa 50jährigen kräftigen Individuum wurde eine V. S. von circa 90—100 Grm. gemacht, und das so gewonnene Blut nach der Methode von Scherer, Becquerel und Rodier, Höfle und der oben erwähnten Modifikation der letzteren Methode gleichzeitig analysirt.

68,102 Grm. Blut gaben durch Schlagen 0,133 Faserstoff = 1,95 in 1000.

2,680 Grm. defibrinirten Blutes gaben 0,539 Rückstand = 201,12 in 1000.

3,121 Grm. defibrinirten Blutes gaben nach Scherer 0,543 Coagulum—173,98 in 1000.

3,383 Grm. defibrinirten Blutes gaben direkt bestimmt 0,3492 Blutkörperchen = 103,23 in 1000.

3,383 Grm. defibrinirten Blutes gaben 0,172 Eiweiss nach Höfle = 50,84 in 1000.

2,224 Grm. Serum gaben 0,210 Rückstand = 94,43 in 1000.

2,224 Grm. Serum gaben 0,161 Eiweiss nach Becquerel-Rodier = 72,40 in 1000.

1,960 Grm. Serum gaben 0,130 Eiweisscoagulum nach Scherer = 66,33 in 1000.

Hieraus berechnen sich folgende Zahlen:

Analyse des Blutes.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.	Höfle.	Modificirt.
Wasser	796,93	796,93	796,93	796,93
Feste Stoffe	203,07	203,07	203,07	203,07
Faserstoff	1,95	1,95	1,95	1,95
Blutkörperchen	115,16	117,82	103,23	103,23
Eiweiss	58,82	63,87	50,84	70,75
Extraktivstoffe u. Salze	27,14	19,43	47,05	27,14
	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>

Analyse des Serums.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.
Wasser	905,57	905,57
Feste Stoffe	94,43	94,43
Eiweiss	66,33	72,40
Extractivstoffe und Salze	28,10	22,03
	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>

Die Blutkörperchen sind nach 3 und 4 am Niedrigsten erhalten, und zwar um 1,193 pC. niedriger wie nach Scherer, und um 1,459 pC. niedriger als nach Becquerel-Rodier. Trotz aller möglichen Vorsicht, und trotz des Zuleitens von Luft lief das Serum ziemlich stark röthlich gefärbt ab. Die höchste Zahl der Blutkörperchen lieferte die Methode von Becquerel-Rodier. Auch das Eiweiss wurde nach Höfle am Niedersten erhalten, obgleich es aus dem Blut-haltigen Serum gewonnen wurde, und zwar um 0,798 pC. niedriger wie nach Scherer, und um 1,303 pC. niedriger wie nach Becquerel-Rodier. Die höchste Zahl für das Eiweiss lieferte Nr. 4 aus leicht einzusehenden Gründen. Die Berechnung der Extractivstoffe, aus dem Verlust bestimmt, gestaltet sich dem entsprechend. Die Differenzen zwischen 1 und 2 erscheinen im Ganzen nicht sehr bedeutend.

Zweite Versuchsreihe.

Blut von einem jungen etwa 20jährigen kräftigen und gesunden Manne. Es wurde etwa die gleiche Menge wie oben entleert, und wie oben die Analyse nach Scherer, Becquerel-Rodier, Höfle und mit der erwähnten Modification ausgeführt. Bei der Bestimmung der Blutkörperchen wurden auch hier die erwähnten Vorsichtsmassregeln eingehalten, also von Höfle's Methode auch in Nr. III nur die Lösung des Filterrückstandes und die Bestimmung des Eiweisses beibehalten. Eine, so wie es Höfle angiebt, vorgenommene Bestimmung der Blutkörperchen bestätigt die Angaben und Resultate Hinterberger's.

60,02 Grm. Blut gaben 0,094 Faserstoff = 1,56 in 1000;
 4,795 Grm. defibrinirten Blutes gaben 1,030 Rückstand
 = 214,81 in 1000;

5,178 Grm. defibrinirten Blutes gaben nach Scherer
 0,921 Coagulum = 177,86 in 1000;

3,709 Grm. defibrinirten Blutes gaben direct bestimmt
0,427 Blutkörperchen = 115,12 in 1000;

3,709 Grm. defibrinirten Blutes gaben 0,192 Eiweiss nach
Höfle = 51,76 in 1000;

2,148 Grm. Serum gaben 0,206 Rückstand = 95,91 in
1000;

2,148 Grm. Serum gaben nach Becquerel-Rodier 0,163
Eiweiss = 75,88 in 1000;

3,728 Grm. Serum gaben nach Scherer 0,276 Eiweiss-
coagulum = 74,04 in 1000;

Eine Parthie dieses Blutes wurde zu einer Blutkörperchen-
bestimmung nach der Angabe Höfle's verwendet. Es wurde
nämlich nur 2 mal mit Glaubersalzlösung nachgewaschen.

6,190 Grm. defibrinirtes Blut gaben auf diese Weise behan-
delt 0,891 Blutkörperchen = 143,94 in 1000,

Aus obigen Daten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Analyse des Blutes.

	Scherer. I.	Becquerel-Rodier. II.	Höfle. III.	Modificirt. IV.
Wasser	783,63	783,63	783,63	783,63
Feste Stoffe	216,37	216,37	216,37	216,37
Faserstoff	1,56	1,56	1,56	1,56
Blutkörperchen	113,34	131,52	115,12	115,12
Eiweiss	64,32	65,91	51,76	62,74
Extractivstoffe und Salze	36,95	17,88	47,93	36,95
	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>

Analyse des Serums.

	Scherer. I.	Becquerel-Rodier. II.
Wasser	904,09	904,09
Feste Stoffe	95,91	95,91
Eiweiss	74,04	75,88
Extractivstoffe und Salze	21,87	20,93
	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>

Die Blutkörperchen sind in dieser Versuchsreihe ebenfalls
am Höchsten nach Becquerel-Rodier, und zwar um 1,796 p. C.
höher wie nach Scherer, und um 1,640 p. C. höher wie nach
Figuier-Dumas. Die Differenzen zwischen I. und III. sind

sehr gering, und betragen nur 0,158 p. C. Die niedrige Zahl der Blutkörperchen nach Scherer mag in diesem Falle zum Theil darin seinen Grund haben, dass die Coagulation zwar gut von Statten ging, das Filtrat aber demungeachtet einen Stich ins Bräunliche zeigte, und wahrscheinlich ein, wenn auch geringer Theil, der Blutkörperchen in dasselbe eingegangen war. Bei der directen Bestimmung der Blutkörperchen lief diesmal das Serum sehr wenig, kaum röthlich gefärbt ab. Bei der Bestimmung der Blutkörperchen nach Höfle's Angabe wurde die Zahl derselben um 3,04 pC. höher wie nach Scherer, um 1,242 pC. höher wie nach Becquerel-Rodier und um 2,882 pC. höher wie nach dem von mir befolgten Verfahren gefunden. Die Eiweissmengen zeigen in I, II, und IV so grosse Uebereinstimmung, als man sie bei derlei Versuchen nur immer erwarten kann, in III dagegen wurde das Eiweiss um 1,383 pC. niedriger als nach Becquerel-Rodier, und um 1,256 pC. geringer als nach Scherer gefunden. Zwischen I und IV ist die Uebereinstimmung beinahe vollkommen.

Dritte Versuchsreihe.

Demselben Individuum, dessen Blut zur ersten Versuchsreihe gedient hatte, wurde abermals eine V. S. gemacht. (Etwa 14 Tage nach der ersten.) Das so gewonnene Blut diente zur Analyse nach Scherer, Becquerel-Rodier, Höfle und Nr. IV, wurde aber auch zu einigen Doppelbestimmungen benutzt. In Bezug auf letztere, welche sich auf die Blutkörperchenbestimmung nach Figuiet-Dumas, die Eiweissbestimmung nach Höfle, und die Eiweissbestimmung nach Scherer beziehen, bemerke ich, dass bei der Zusammenstellung der Resultate die Mittelzahlen derselben zu Grunde gelegt wurden, Diese Doppelbestimmungen werden übrigens auch in der nächsten Versuchsreihe angeführt werden.

60,259 Grm. Blut gaben 0,125 Faserstoff = 2,07 in 1000;

3,796 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,714 Rückstand
= 188,09 in 1000;

4,482 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,761 Coagulum nach
Scherer = 169,79 in 1000;

a) 3,692 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,363 Blutkörperchen direct bestimmt = 98,32 in 1000;

b) 4,091 Grm. defibrinirtes Blut gaben 0,436 Blutkörperchen direct bestimmt = 106,57 in 1000;

Im Mittel: 102,45 in 1000;

a) 3,692 Grm. defibrinirtes Blut gaben nach Höfle 0,125 Eiweiss = 33,85 in 1000;

b) 4,091 Grm. defibrinirtes Blut gaben nach Höfle 0,182 Eiweiss = 44,48 in 1000;

Im Mittel: 39,16 in 1000;

4,396 Grm. Serum gaben 0,399 Rückstand = 90,76 in 1000;

4,396 Grm. Serum gaben nach Becquerel und Rodier 0,364 Eiweiss = 82,80 in 1000;

a) 4,592 Grm. Serum gaben nach Scherer 0,363 Eiweiss-coagulum = 79,05 in 1000;

b) 3,362 Grm. Serum gaben nach Scherer 0,252 Eiweiss-coagulum = 74,95 in 1000;

Im Mittel: 77,00 in 1000;

Hieraus berechnet sich, wenn wir die Mittelzahlen aus den Doppelbestimmungen zu Grunde legen, folgende Zusammensetzung:

Analyse des Blutes.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.	Höfle.	Modificirt.
Wasser	809,84	809,84	809,84	809,84
Feste Stoffe	190,16	190,16	190,16	190,16
Faserstoff	2,07	2,07	2,07	2,07
Blutkörperchen	101,04	107,05	102,45	102,45
Eiweiss	68,75	73,93	39,16	67,34
Extractivstoffe und Salze	18,29	7,11	46,48	18,30
	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>

Analyse des Serums.

	Scherer.	Becquerel-Rodier.
Wasser	909,24	909,24
Feste Stoffe	90,76	90,76
Eiweiss	77,00	82,80
Extractivstoffe und Salze	13,76	7,96
	<u>1000,00</u>	<u>1000,00</u>

Auch in der dritten Versuchsreihe erhalten wir also die Blutkörperchen nach Becquerel-Rodier am Höchsten, jedoch ist die Differenz sehr gering, sie beträgt zwischen Scherer und

Becquerel-Rodier 0,601 pC. und zwischen Figuier-Dumas und B. R. 0,46 pC. In I und III und IV ist die Uebereinstimmung in der Zahl der Blutkörperchen so gross, als man eine solche nur in der anorganischen Analyse selbst erwarten könnte. Die Differenz: 0,14 pC. fällt innerhalb der Fehlergrenzen selbst der exactesten Methode. Die Zahl 102,45 ist aber das Mittel aus zwei Bestimmungen, von welchen die erste 98,32, und die zweite 106,57 ergab. Hierzu ist zu bemerken, dass dem entsprechend in a das Serum auch viel mehr gefärbt abfloss, als in b, wo es kaum einen Stich ins Röthlich-gelbe zeigte. In den Zahlen für das Eiweiss finden wir in I und IV sehr grosse Uebereinstimmung, in II einen kleinen Ueberschuss, der in Beziehung auf I 0,518 pC. und in Beziehung auf IV 0,659 pC. beträgt. In III dagegen ist das Eiweiss nahezu um das *Doppelte zu niedrig erhalten*, ohne dass der geringste Fehler oder Verlust bei der Ausführung stattgefunden hätte. Die Folgerungen ergeben sich von selbst, und sollen später noch ausführlicher berührt werden.

Vierte Versuchsreihe.

Um über die relative Genauigkeit der Methode der *Einzelbestimmungen* ein Urtheil zu gewinnen, erschien es unerlässlich, dieselbe in der Art zu prüfen, dass man eine und dieselbe Bestimmung gleichzeitig doppelt ausführte. Bei richtiger Ausführung und Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmassregeln mussten dann die Differenzen und Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Zuverlässigkeit der einschlägigen Methode darbieten. Die unten stehenden Doppelbestimmungen wurden theils mit Ochsen-, theils mit Menschenblut ausgeführt.

Doppelbestimmungen.

I. Feste Stoffe des Blutes.

1) 1,921 Grm. defibrinirtes Ochsenblut gaben bei 110° im Luftbade getrocknet 0,338 Grm. Rückstand = 175,95 in 1000

2) 2,762 Grm. desselben defibrinirten Ochsenblutes gaben bei 110° im Luftbade getrocknet 0,479 Grm. Rückstand = 173,42 in 1000;

II. Feste Stoffe des Serums.

1) 2,496 Grm. Serum gaben bei 110° im Luftbade getrocknet 0,207 Rückstand = 82,93 in 1000;

2) 2,336 Grm. Serum desselben Ochsenblutes gaben bei 110° im Luftbade getrocknet 0,193 Rückstand = 82,62 in 1000*);

III. Coagulation des Blutes nach Scherer (Blutkörperchenbestimmung).

1) 4,630 Grm. defibrinirten Ochsenblutes gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,717 = 154,86 in 1000;

2) 3,601 Grm. desselben Blutes gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,549 = 152,45 in 1000;

IV. Bestimmung des Eiweisses nach Scherer.

1) 4,592 Serum von Menschenblut (vgl. oben) gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,363 = 79,05 in 1000;

2) 3,362 Serum desselben Blutes gaben ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,252 = 74,95 in 1000;

V. Bestimmung des Eiweisses nach Becquerel und Rodier.

1) 5,913 Grm. Serum von Ochsenblut gaben einen Rückstand, welcher nach der vollständigen Extraction mit Wasser und ätherhaltigem Alkohol wog: 0,289 = 48,87 in 1000;

2) 4,341 Grm. Serum desselben Blutes gaben einen Rückstand, der nach der vollständigen Extraction mit Wasser und ätherhaltigem Alkohol wog: 0,212 = 48,83 in 1000;

VI. Bestimmung des Eiweisses nach Höfle.

1) 3,692 Grm. defibrinirtes Menschenblut (vgl. oben) gaben nach Höfle 0,125 Eiweiss = 33,85 in 1000;

2) 4,091 Grm. desselben Blutes gaben in gleicher Weise behandelt 0,182 Eiweiss = 44,48 in 1000;

*) Eine zweite Doppelbestimmung zum Behuf der Bestimmung des Eiweisses nach B. und R. ausgeführt gab die Zahlen 63,93 und 63,57.

VII. Bestimmung der Blutkörperchen nach Figuiet-Dumas.

1) 3,692 Grm. defibrinirtes Menschenblut (vgl. oben) gaben nach Figuiet-Dumas bei der directen Bestimmung der Blutkörperchen 0,363 Coagulum = 98,32 in 1000;

2) 4,091 Grm. desselben Blutes gaben in gleicher Weise behandelt ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet wog: 0,436 = 106,57 in 1000;

VIII. Bestimmung der Blutkörperchen nach Becquerel-Rodier (indirekt).

Aus den durch die Doppelbestimmungen sub I und II gelieferten Zahlen berechnet sich für die Blutkörperchen in

1) 101,45 in 1000.

2) 98,98 in 1000.

IX. Bestimmung der Extractivstoffe nach Scherer (durch direkte Wägung).

1) 4,630 Grm. Ochsenblut gaben nach Scherer coagulirt, nach Trennung des Coagulums durch das Filter ein Filtrat, welches abgedampft, einen Rückstand hinterliess, welcher wog 0,049 = 10,58.

2) 3,601 Grm. desselben Blutes gaben in gleicher Weise einen Rückstand 0,038 wiegend = 10,55.

X. Bestimmung der Extractivstoffe des Serums nach Becquerel-Rodier.

1) 5,913 Grm. Serum gaben abgedampft einen Rückstand, der, mit Wasser vollkommen extrahirt, wog 0,078 = 13,20 in 1000.

2) 4,341 Grm. Serum gaben abgedampft einen Rückstand, der, mit Wasser vollkommen extrahirt, wog 0,067 = 15,43 in 1000.

XI. Bestimmung des Fettes (aus dem Serum).

1) 5,913 Grm. Serum (vgl. oben) gaben abgedampft und mit überhaltigem kochendem Weingeist extrahirt, an diesen ab: 0,011 Fett = 1,86 in 1000.

2) 4,341 Grm. desselben Serums (von Menschenblut) gaben in gleicher Weise behandelt Fett: 0,007 = 1,62 in 1000.

Stellen wir nun die Doppelbestimmungen mit Berücksichtigung der Differenzen übersichtlich zusammen:

I. Feste Stoffe des Blutes:	1) 175,95	
	2) 173,42	
	Differenz	2,53.
II. Des Serums:	1) 82,93	
	2) 82,62	
	Differenz	0,31.
III. Blutcoagulum nach Scherer:	1) 154,86	
	2) 152,45	
	Differenz	2,41.
IV. Serumcoagulum nach Scherer:	1) 79,05	
	2) 74,95	
	Differenz	4,10.
V. Blutkörperchen nach Becquerel-Rodier:	1) 101,45	
	2) 98,98	
	Differenz	2,47.
VI. Blutkörperchen nach Figuiet-Dumas:	1) 98,32	
	2) 106,57	
	Differenz	8,25.
VII. Eiweiss nach Becquerel-Rodier:	1) 48,87	
	2) 48,83	
	Differenz	0,04.
VIII. Eiweiss nach Höfle:	1) 33,85	
	2) 44,83	
	Differenz	10,98.
IX. Extractivstoffe nach Scherer (durch Wägung):	1) 10,58	
	2) 10,55	
	Differenz	0,03.
X. Extractivstoffe nach Becquerel-Rodier:	1) 13,20	
	2) 15,43	
	Differenz	2,23.
XI. Fette:	1) 1,86	
	2) 1,62	
	Differenz	0,24.

Gehen wir nun an die Verwerthung der in obigen Zeilen niedergelegten Beobachtungen, so finden wir darin zunächst eine Bestätigung der von Hinterberger erlangten Resultate in fast allen Punkten. Wird das Blut durch Schlagen vom Faserstoff befreit, und das so delibrinirte Blut zu den Einzelbestimmungen verwendet, so ist damit die Ursache eines Verlustes an Blutkörperchen beseitigt, und es stellt sich dann die

Scherer'sche Methode als die bei Weitem vorzüglichste und zuverlässigste in der Ausführung heraus. Dass dieselbe schon deshalb den Vorzug vor anderen verdient, weil alle Bestandtheile durch Wägung bestimmt werden, und man dadurch eine Controlle erhält, ist bereits oben erwähnt. Die Differenzen erheben sich in den obigen Doppelbestimmungen nicht zu einem halben Procent, gewiss eine Genauigkeit, wie man sie bei derlei Untersuchungen kaum erwarten dürfte. Was die einzelnen Operationen bei dieser Methode anbelangt, so erfordert ihre Ausführung allerdings chemische Fertigkeit, und namentlich auch Geduld. So nimmt das Blutcoagulum, tagelang getrocknet, immer noch an Gewicht ab, und setzt die Geduld wirklich auf eine harte Probe. Nächst dem Blutcoagulum ist der Blutrückstand am Schwierigsten zu trocknen, leichter das Eiweisscoagulum und der Serumrückstand.

Die Methode von Becquerel und Rodier gibt, was die Zuverlässigkeit der einzelnen Bestimmungen für sich anbelangt, sehr gute Resultate, wie ein Blick auf die oben mitgetheilten Doppelbestimmungen lehrt, die noch geringere Differenzen ergeben wie die Bestimmungen nach Scherer. Es erklärt sich diess leicht, wenn man bedenkt, dass die Operationen bei Scherer mannigfaltiger sind, und in demselben Masse die Fehlerquellen zunehmen, während, wenn man sich bei der Ausführung der Methode von Becquerel und Rodier auf die Bestimmung des Wassers, der festen Stoffe, des Faserstoffs, der Blutkörperchen und der Serumstoffe beschränkt, wenn man mit andern Worten den Serumrückstand nicht weiter in seine Bestandtheile zerlegt, die gedachte Methode zu den einfachsten gehört; denn ihre Ausführung besteht mit Ausnahme der Bestimmung des Faserstoffs nur in zwei Operationen: Abdampfen und Wägen. Die Trennung der Serumstoffe ist aber nicht ganz leicht, und setzt eine gewisse Uebung in chemischen Operationen voraus. Ganz besondere Vorsicht erheischt das Pulvern des Serumrückstandes, da durch Stäuben etc. dabei leicht ein Verlust stattfindet. Ein solcher Verlust ist um so sorgfältiger zu vermeiden, da man mit kleinen Mengen arbeiten muss, und dabei ein scheinbar sehr unbedeutender Verlust bei der Berechnung bedeutende Differenzen bedingt. Die Bestimmung der Blutkörperchen ist indirekt und gründet sich auf die Voraussetzung,

dass alles Wasser des Blutes dem Serum angehöre. Diese Annahme ist theoretisch entschieden unrichtig, allein auf das Resultat der Analyse übt sie keineswegs den entscheidenden Einfluss aus, den man vorausgesetzt hat.

Die Methode von Höfle ist so, wie sie vorgeschlagen wurde, unbrauchbar. Man erhält die Blutkörperchen dabei zu hoch und zwar ohne auch nur ungefähr abschätzen zu können, wie hoch dieser Ueberschuss anzuschlagen ist. Das Eiweiss fällt viel zu niedrig aus, und dieser Verlust kann an die Hälfte betragen. Wäscht man mit Glaubersalzlösung die Blutkörperchen aus, so geht häufig ein Theil der Blutkörperchen in das Filtrat über, und das Eiweiss fällt dann höher aus, wie aber meine Versuche lehren, beträgt dann die Summe der Blutkörperchen und des Eiweisses doch immer nicht so viel als Eiweiss und Blutkörperchen nach Scherer. Die direkte Bestimmung der Blutkörperchen nach Figuier-Dumas ist überhaupt jene, die in der Ausführung die meisten Schwierigkeiten darbietet. Man muss mit geringen Mengen Blut arbeiten, da bei grösseren Quantitäten das Auswaschen mit Glaubersalzlösung nicht so rasch von Statten geht, als nothwendig ist, soll die Zersetzung der Blutkörperchen verhütet werden; das Blut muss noch möglichst *warm* in Behandlung genommen werden, geschieht diess nicht so läuft das Serum sehr *stark roth* durch, und die Bestimmung verunglückt; das Zuleiten von Luft setzt einen, wenn auch leicht zu construierenden Apparat voraus, und dem ungeachtet gehen zuweilen, ohne dass man einen Grund ausfindig machen könnte, die Blutkörperchen durchs Filter, während anderseits die Bestimmung manchmal auch ohne Zuleiten von Luft ganz gut gelingt. Sicherheit bietet daher diese Bestimmung keineswegs dar, wie sich aus den oben mitgetheilten Doppelbestimmungen und und ihrer Differenz am Besten ergibt. Wäscht man vollständig aus, so erhält man die Blutkörperchen meist niedriger, wie nach den andern Methoden, da man aber nach der von mir vorgeschlagenen Modifikation der Figuier'schen Methode das Eiweiss erhält, indem man die direkt gefundenen Blutkörperchen von Eiweiss + Blutkörperchen abzieht, so wird natürlich das Eiweiss um ebenso viel zu hoch ausfallen, als man die Blutkörperchen zu niedrig erhält und umgekehrt.

Die direkte Bestimmung der Blutkörperchen ist daher we-

nig zuverlässig, und so lange sie nicht mehr Sicherheit darbietet, werden auch Analysen, die nach dieser Methode ausgeführt sind, viel vorsichtiger aufgenommen werden müssen, wie Analysen nach Scherer oder Becquerel-Rodier, welche gleichmässige Resultate zulassen.

Was die Vergleichbarkeit der nach diesen verschiedenen Methoden angestellten Analysen anbelangt, so sind die Differenzen zwischen Scherer und Becquerel-Rodier bei sorgfältiger Ausführung nicht sehr bedeutend. Ist die Ausführung einer Analyse nach der von mir vorgeschlagenen Modifikation aber geglückt, so ist die Uebereinstimmung zwischen ihr und Scherer's Methode noch vollständiger. Die Blutkörperchen erhält man nach Becquerel-Rodier am Höchsten, und es kann dieser Ueberschuss an 2 p. C. betragen. Das Eiweiss erhält man nach Becquerel-Rodier ebenfalls meist um ein Geringes höher, jedoch wird dadurch die Vergleichbarkeit wenig gestört.

Ueber die Verhältnisse bei der Blutkörperchenbestimmung nach Figuier-Dumas ist bereits genügend gesprochen.

Möchten die vorstehenden Beobachtungen dazu dienen, der Beurtheilung und Verwerthung der Analysen des Blutes festere Anhaltspunkte zu bieten, als bisher vorhanden waren.

L.

Mittel die Verfälschungen des Mehles zu erkennen.

Von

Martens,

(L'Institut 852.)*

Bereits früher habe ich nachgewiesen, dass man, um durch Maceration mit Wasser das Legumin aus Weizenmehl, welches mit Mehl von Bohnen, Wicken, Linsen u. s. w. verfälscht ist, auszuziehen, diese Behandlung nicht länger als zwei Stunden

*) Vergl. dies. Journ. XLIX, 240. 252. 260.

fortsetzen darf, indem nach dieser Zeit die gelöste und durch Essigsäure fällbare Menge Legumin sich vermindert, so dass man nach zwölf Stunden kaum Spuren davon entdeckt.

Diess beweist, dass sich das Legumin bei Gegenwart von Weizenmehl verändert; diese Veränderung geht um so schneller vor sich, je höher die Temperatur ist. Um daher das Legumin in einem verdächtigen Mehle zu entdecken, darf man die Maceration nicht länger als ein bis zwei Stunden fortsetzen, mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an Wasser, und bei einer Temperatur von 12° C. Von Zeit zu Zeit vertheilt man das Mehl in dem Wasser, bringt es sodann auf ein Papierfalter, und giesst, nachdem die Flüssigkeit abgelassen etwas Wasser nach, um die noch anhängende Lösung zu verdrängen. Die klare, oder etwas opalisirende Flüssigkeit enthält dann eine Menge Legumin, welches durch Essigsäure, die nicht im bedeutenden Ueberschuss angewendet werden darf, gefällt wird. Der erhaltene Niederschlag ist indessen lange nicht die ganze Menge des Legamins, welche in dem Mehle enthalten sein kann, da dasselbe etwas löslich in Wasser ist. Ich habe gefunden, dass wenn man auf diese Weise Weizenmehl behandelt, welches mit 10 p. C. Mehl von weissen Bohnen (*fève roles*) vermischt ist, man nur die Hälfte des Legamins ausziehen kann, welches in dem letztern enthalten ist, und das bekanntlich etwa 18 bis 19 p. C. beträgt; das ist wenigstens die Quantität Legumin, die man aus dem gebeutelten Bohnenmehl leicht auszieht, wenn man es eine Stunde lang mit ammoniakalischem Wasser (9 Theile Wasser und 1 Theil Aetzammoniakflüssigkeit) macerirt, filtrirt und mit Essigsäure im geringen Ueberschusse fällt. Diess Verhalten des Legamins hat die Chemiker bestimmt, das verfälschte Weizenmehl mit dem ammoniakhaltigen Wasser zu behandeln. Ich habe indessen bemerkt, dass wenn man Weizenmehl mit Ammoniakwasser behandelt, welches auch nur 5 p. C. Ammoniakflüssigkeit enthält, man eine Lösung erhält, die so schleimig ist, dass sie nur langsam filtrirt werden kann. Was aber das ammoniakalische Wasser zu diesem Zwecke ganz unbrauchbar macht, ist die Löslichkeit des Klebers in demselben, welcher beim Neutralisiren durch Essigsäure ebenfalls niederfällt, und somit die Menge des Legamins zu vermehren scheint. Man kann zwar den Niederschlag der durch Kleber mittelst Essigsäure hervor-

gebracht wird, sehr leicht von dem des Legumins unterscheiden, da der Kleber durch einen Ueberschuss von Essigsäure vollkommen gelöst wird, was bei dem Legumin niemals völlig stattfindet, indem immer eine opalisirende Flüssigkeit bleibt, wenn man also die Menge des Legumins in einer Flüssigkeit beurtheilen will, so dürfte man nur einen sehr kleinen Ueberschuss an Essigsäure anwenden; um nicht einen Theil des Niederschlags wieder zu lösen, so dass also das Legumin mit dem Kleber gemischt bleiben müsste.

Man darf daher niemals ammoniakalisches Wasser anwenden, um das Legumin aus Mehl auszuziehen, welches auch Kleber enthält; um aber die Menge des Mehls von Leguminosen zu beurtheilen, welche in dem Weizenmehl enthalten sein kann; darf man sich nicht darauf beschränken, das Legumin mit Wasser allein auszuziehen, man muss vielmehr vergleichende Versuche anstellen, mit Weizenmehl, dem man bekannte Mengen von Bohnenmehl hinzugefügt hat. Ich verfare folgendermassen: Nachdem ich bemerkt hatte, dass das verdächtige Mehl an kaltes Wasser eine Substanz abgab, welche durch Essigsäure fällbar war, und alle Eigenschaften des Legumins besass, nahm ich 8 Grm. des Mehls bei 30° C. getrocknet; ebenso gutes Weizenmehl, welches mit 10 p. C. gebeutelten Bohnenmehls vermischt worden war. Beide Proben wurden mit 24 C. C. Wasser von 7° C. vermischt, nach zwei Stunden aufs Filter gebracht, und dieses mit 12 C. C. kaltem Wasser ausgewaschen. Zu beiden Filtraten wurden fünf Tropfen concentrirte Essigsäure hinzugefügt, wobei sie sich ganz gleichmässig trübten, und einen gleichartigen Absatz bildeten. Die Niederschläge wurden auf kleine, mit Clorwasserstoffsäure ausgezogene und bei 100° C. getrocknete und gewogene Filter gebracht; mit ein wenig Wasser, sodann mit etwas Alkohol von 94 p. C. ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Das verdächtige Mehl gab einen Niederschlag der 0,084 wog, der welcher aus der Mischung erhalten worden war, betrug 0,094 Grm. Gutes Weizenmehl giebt auf diese Weise behandelt keinen Niederschlag; so dass ich schliessen durfte, das verdächtige Mehl enthalte 9—10 p. C. Bohnenmehl als Verfälschung, obwohl eine gleiche Menge Bohnenmehl an ammoniakalisches Wasser etwa das doppelte Gewicht an Legumin geliefert haben würde.

Um bis zu einem gewissen Grade das von mir erhaltene Resultat zu bestätigen, wendete ich das Verfahren von Donay an, welches darin besteht, das verdächtige Mehl der aufeinanderfolgenden Behandlung mit den Dämpfen der Stickstoffsäure und des Ammoniaks auszusetzen, welche bei Mehl von Bohnea, Linsen und Wicken eine lebhaft purpurrothe Färbung hervorbringen. Bei der Behandlung des oben erwähnten Mehles mit diesem Reagens fand ich die ganze Masse des Mehles sich gelb färben, während einzelne Punkte ein sehr lebhaftes Roth annahmen, ganz ähnlich der Farbe, welche das Bohnenmehl für sich zeigt. Als nun das absichtlich verfälschte Mehl auf dieselbe Weise behandelt wurde, so zeigten sich dieselben Flecken, nur mit etwas grösserer Ausbreitung, wie sich leicht durch die Lupe erkennen liess. Ich muss bemerken, dass das Bohnenmehl, welches ich zu der absichtlichen Verfälschung anwendete, durch Zerreiben der Bohnen in einem Mörser dargestellt, und durch ein seidnes Sieb von der Kleie befreit worden war; die Mischung geschah mit einem Glasstäbchen; wenn Weizen nicht mit Bohnenmehl im Handel verfälscht vorkommt, so lässt man beide zusammen durch die Mühle gehen, wodurch die Vertheilung feiner, die Mischung inniger geschehen muss; aus diesem Grunde werden die rothen Flecken dann auch nicht so ausgebreitet erscheinen.

Da die guten Eigenschaften des Weizenmehles sich durch seine mechanische Analyse erkennen lassen, bei welcher man eine grosse Menge Wasser anwenden muss, um alle löslichen und ausziehbaren Stoffe zu entfernen, so glaubte ich, dass die ganze Menge des zufällig eingemengten Legumin mit aufgelöst werden würde, und man daher dieses Wasser würde benutzen können, um die Menge des zu Weizenmehl hinzugefügten Leguminosen-Mehles zu entdecken.

Ich verfuhr dabei folgendermassen: Nachdem 25 Grm. des bei 30° getrockneten Mehles mit 12 C. C. Wasser vermischt worden waren, wurden die Eigenschaften des erhaltenen Teiges geprüft; seine Geschmeidigkeit, seine Elasticität u. s. w.; sodann wurde er mit den Fingern geknetet, während ein feiner Wasserstrahl darauf strömte; durch ein feines Seidensieb, welches auf einer Glasschale stand, floss das Wasser mit dem Stärkemehl ab. Durch 700 C. C. Wasser konnte der Kleber vollkommen von der

Stärke befreit werden. Ich stellte zwei vergleichende Analysen an, einmal mit 25 Grm. reinem Weizenmehl, und sodann mit derselben Quantität, zu der ich jedoch 2,5 Grm. Bohnenmehl mischte; beide Mengen lieferten dasselbe Quantum an frischem wasserhaltigem Kleber. Es ist also, entgegen der Meinung einer Anzahl von Chemikern, die Beimischung von Bohnenmehl kein Hinderniss, den Kleber in dem Weizenmehl zu bestimmen, wenigstens wenn die Menge nicht 10 p. C. übersteigt.

Die Waschwässer der drei vorhergehenden Analysen, waren nachdem sie von der Stärke abgossen worden, nicht völlig durchsichtig, sondern etwas milchig; sie wurden jede mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, so dass sie ganz schwach alkalisch wurden, um das etwa ungelöst gebliebene Legumin aufzulösen; sodann wurden sie filtrirt. Jeder Absatz von Stärke wurde auf dem Filtrum abtropfen gelassen, und das Filtrat zu der dazugehörigen decantirten Flüssigkeit gesetzt. Es wurden auf diese Weise drei ganz klare Flüssigkeiten erhalten, welche die löslichen Substanzen aus den drei analysirten Mehlsorten enthalten mussten. Die aus dem reinen Weizen herrührende Flüssigkeit blieb nach dem Zusatze von Essigsäure vollkommen klar; die beiden anderen trübten sich, und hatten nach 24 Stunden einen weissen Absatz gebildet*), welcher auf einem tarirten Filtrum gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und sodann gewogen wurde. Der des verdächtigen Mehles betrug 0,255 Grm.; der des Mehles, zu welchem 2,5 Grm. Bohnenmehl hinzugesetzt waren 0,298 Grm.

Diese Versuche zeigen, dass trotz der grossen Menge Wasser, welches angewendet worden war, um das verfälschte Weizenmehl zu behandeln, dennoch nicht alles Legumin aufgelöst worden war, und dass dieses Verfahren kaum mehr Legumin liefert

*) Wenn, wie ich es einmal gesehen habe, die trübe Flüssigkeit sich in der Ruhe nicht klärte, und selbst nach zwei Tagen noch nicht, so muss man sie in der Hitze etwa auf den zehnten Theil des Volumens concentriren. Man kann sie sogar durch Kochen concentriren, wenn man sich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt hat, das kein coagulables Eiweiss darin enthalten ist. Die so concentrirte Flüssigkeit lässt das Legumin sich sehr leicht absetzen; man sammelt es auf einem tarirten Filtrum, wäscht es mit Wasser und Alkohol, trocknet es bei 100° und wägt es.

als die einfache Maceration während zweier Stunden mit der drei- bis vierfachen Wassermenge.

Hat man den Verdacht, dass das Weizenmehl mit Bohnenmehl oder Kartoffelmehl oder mit mineralischen Substanzen verfälscht sei, so ist es sehr gut, wie es Lecanu vorgeschrieben, das aus der Analyse gewonnene Stärkemehl mit der zehnfachen Menge an Wasser zu vertheilen, den fünften Theil der Stärke sich absetzen zu lassen, und die trübe Flüssigkeit abzugiessen. Der erste Absatz enthält natürlich die schwersten Partikeln; er wird nochmals mit Wasser angerührt in einem conischen Glase etwa zum vierten Theile sich absetzen gelassen, die trübe Flüssigkeit in ein anderes Glas gegossen, woselbst sich ein zweiter Absatz bildet. Ich nenne diesen *B*; in dem ersteren, den ich *A* nennen will, werden sich zum grössten Theile die mineralischen Bestandtheile, der Stärkekörner der Kartoffel und der Leguminosen finden.

Die mineralischen Substanzen nehmen den untersten Theil des Absatzes ein, und können leicht durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften erkannt werden. Die Körner der Kartoffelstärke lassen sich unter dem Mikroskope leicht von dem Stärkemehl des Weizen unterscheiden, sowohl durch das Volumen und ihre Form, als auch durch die Schnelligkeit, mit welcher sie unter dem Mikroskop aufquellen, wenn sie mit Kalilösung befeuchtet werden. Die Stärkekörnerchen der Leguminosen bieten nach Lecanu's Beobachtung, die ich ganz genau gefunden habe, auf ihrer Oberfläche eine Art von einfacher Spalte dar, oder eine doppelte, einem Kreutze ähnlich vereinigt; man beobachtet diess niemals bei den Stärkekörnern des Weizens.

Die mikroskopische Untersuchung des netzförmigen Gewebes, welche Donny für ausschliesslich den Leguminosen betrachtet, hat mir nicht das gewünschte Resultat gegeben, denn mehr als Einmal fand ich in dem Weizenmehl Häutchen von Kleie, deren Gewebe ganz ähnliche Maschen darbot, wie das Gewebe der Bohnen, bei einer 250fachen Vergrösserung betrachtet.

Lecanu hat noch eine Reaktion entdeckt, welche ich mit Vortheil in der Untersuchung der Mehlerfälschungen anwenden konnte. Diese besteht darin, dass man im Wasserbade in einem kleinen Kölbchen etwas Mehl mit seinem gleichen Gewichte

Chlorwasserstoffsäure und dem vierfachen Gewichte Wasser erhitzt. Nach Auflösung des Stärkemehls erhält man einen Rückstand des Zellgewebes, welcher stark weinroth gefärbt erscheint, wenn er von Bohnen, Wicken oder Linsen herrührt, hingegen ungefärbt ist, wenn er von Weizen, Schminkbohnen oder Erbsen herrührt. Meist erscheint der Rückstand als kleine Häutchen, von lebhaftem Roth, auf dem Boden des Glasballons, wenn man Bohnen angewendet hat. Diess Resultat ist sehr scharf und man kann auf diese Weise noch eine Verunreinigung mit 10 p. C. Bohnenmehl entdecken.

Man begreift leicht, dass es sehr wichtig ist, sich bei einer gerichtlichen Untersuchung nicht auf ein einziges Kennzeichen zu beschränken, um festzustellen, dass in dem Weizenmehl das von Bohnen oder Wicken enthalten sei, und dass es nöthig ist, die Gesammtheit der Erscheinungen bei der Beurtheilung zu Grunde zu legen, und zwar nach Vergleich der Versuche die man mit wissentlich verfälschtem Mehle angestellt hat. Jedenfalls muss, da das Mehl der Leguminosen durch das Legumin charakterisirt ist, die Gegenwart dieses Stoffs erwiesen sein. Auch habe ich gesucht zu erkennen, ob unter gewissen Umständen das Mehl des Weizens oder des Roggens nicht Veränderungen erfahren könne, welche einen oder den andern seiner Bestandtheile löslich und ähnlich fällbar machen könne, wie das Legumin. Ich habe niemals Derartiges bemerkt. Ich weiss, dass nach den Beobachtungen von Louyet eine Auflösung von Chlorkalium, welche auf Weizenmehl eingewirkt hat, durch Essigsäure gefällt werden kann; aber dieser Niederschlag hat durchaus nicht die Eigenschaften des Legumins, und ausserdem wird man niemals in dem Weizenmehl beträchtliche Mengen von Chlorkalium oder Chlornatrium antreffen. Da es jedoch nicht selten ist, im verfälschten Mehle kohlen-sauren Kalk anzutreffen, so glaube ich, dass, wenn eine milchsaure, oder eine andere Gährung in diesem Mehle einträte, etwa in Folge bedeutender Feuchtigkeit, lösliche Kalksalze sich bilden könnten, welche die Natur des wässrigen Auszuges modificiren könnten. Ich liess daher Weizenmehl mit einer Lösung von essigsauerm Kalk maceriren, und brachte die Masse nach zwei Stunden auf das Filtrum; die durchgegangene Flüssigkeit wurde durch Essigsäure

nicht im Mindesten getrübt. Als statt des essigsäuren Kalkes milchsaurer angewendet wurde, war das Resultat dasselbe.

Da man sich nicht darauf beschränken darf, sich über die Gegenwart des Legumins auszusprechen, wenn man eine in Wasser lösliche, durch Essigsäure fällbare Substanz erhalten hat, man vielmehr auch die Eigenschaften dieses Niederschlages prüfen muss, so untersuchte ich, wodurch sich dieser Niederschlag von anderen, unter ähnlichen Umständen erhaltenen, unterscheidet.

Da man in dem Mehl des Buchweizens die Gegenwart eines stickstoffhaltigen Körpers angegeben hatte, der durch Essigsäure fällbar sei, so untersuchte ich, wodurch sich dieses Mehl von dem der weissen Bohnen unterscheiden lasse. Ich liess 4 Grm. gebeuteltes, bei 10° C, getrocknetes Buchweizenmehl mit 16 Grm. Wasser zwei Stunden lang maceriren; die Masse wurde auf ein Filtrum gebracht; da sie zu dick war, um filtrirt werden zu können, so wurde noch die gleiche Menge Wasser hinzugefügt. Die Filtration ging sehr langsam vor sich; die Flüssigkeit war farblos und klar; durch Essigsäure entstand ein reichlicher, schleimiger, fast häutiger Niederschlag, welcher suspendirt blieb, und sich nicht wie der des Legumins senkte. Durch Ammoniak verschwand dieser Niederschlag wie der des Legumins; aber er erschien nicht wieder, als die ammoniakalische Flüssigkeit durch Essigsäure angesäuert wurde, wie es bei dem Legumin doch der Fall ist. Dieses bisher unbekanntes Verhalten ist sehr anwendbar, um diese beiden Stoffe zu unterscheiden. Es scheint als werde die stickstoffhaltige Substanz aus dem Buchweizen durch das Ammoniak wesentlich verändert.

Das Macerationswasser von dem Buchweizenmehl giebt mit basisch-essigsäurem Bleioxyd einen reichlichen flockigen Niederschlag, ebenso wie, das Mehl der weissen Bohnen; dieser verschwindet fast vollständig durch einen Ueberschuss an Essigsäure und lässt nur eine milchige Trübung, wie sie durch Essigsäure allein in dem Macerationswasser der Bohnen hervorgebracht wird. Jener, des Buchweizens, wird durch Essigsäure nicht gelöst.

Da Louyet angegeben hatte, dass das durch Essigsäure niedergeschlagene Legumin, auf dem Filtrum eine dünne, glänzende, durchsichtige Haut nach dem Trocknen bilde, welche mit dem Filtrum der Einwirkung der Dämpfe der Stickstoffsäure

und sodann des Ammoniaks ausgesetzt, eine schöne canariengelbe Farbe annehme, so wollte ich untersuchen, ob der auf gleiche Weise aus dem Buchweizenmehl erhaltene Niederschlag sich ähnlich verhalte; ich fand, dass diess in der That vollkommen stattfindet.

Das beste Mittel sich zu versichern, ob der durch die Essigsäure in dem wässrigen Auszuge erhaltene Niederschlag wirklich Legumin sei, ist, ob er sich dem ähnlich verhält, den man bekommt, wenn man Weizenmehl mit Bohnenmehl vermischt, auf gleiche Weise behandelt, ob er, wie dieser, durch Ammoniak verschwindet und durch Essigsäure wieder erscheint. Nachdem man den getrockneten Niederschlag gewogen hat, bringt man denselben mit dem Filtrum einige Minuten in ein schwach ammoniakalisches Wasser, welches ihn auflöst. Diese Lösung wird einige Zeit einer Wärme von 90—100° ausgesetzt, verliert dabei ihr Ammoniak, und bietet nun alle Eigenschaften einer wässrigen Leguminlösung dar; wenn man sie nämlich, während sie noch heiss ist, mit Kalkwasser vermischt, so trübt sich die Flüssigkeit stark, und giebt beim Kochen, selbst bei Abschluss der Luft, einen reichlichen Niederschlag. (Dumas).

Ausserdem müssen in dieser Lösung die anderen Eigenschaften des Legumin nachgewiesen werden; es liefert mit basisch-essigsäurem Bleioxyd einen flockigen Niederschlag, der sich durch einen Ueberschuss an Essigsäure wieder löst, indessen eine milchige Flüssigkeit zurücklassend, durch die Einwirkung der Essigsäure auf das Legumin.

Verfälschungen durch Kartoffelstärke.

Wenn man Kartoffelstärke in dem Weizenmehle aufsucht, darf man sich nicht auf die mechanische Analyse und die mikroskopische Untersuchung des Stärkemehls in dem ersten Absatze (s. oben) beschränken, wenn man die Stärke durch Kneten von dem Kleber getrennt hat. Man muss das verdächtige Mehl in einer Achat- oder Glasreibschale zerreiben, um die Körnchen zu zerstören, es mit Wasser anrühren, und nach 2—3 Minuten auf das Filtrum bringen. Die filtrirte Flüssigkeit nimmt mit Jodwasser eine bleibende blaue Färbung an, wenn das Mehl mit Kartoffelstärke verfälscht ist.

Untersuchung des Roggenmehles. Das Roggenmehl unterscheidet sich hauptsächlich von dem Weizenmehl bekanntlich dadurch, bei der mechanischen Analyse, dass es keinen elastischen Kleber beim Kneten des Mehles mit Wasser liefert. Diese Eigenschaft aber ist durchaus nicht ausreichend, um den Roggen zu erkennen, da das mehr oder weniger durch Feuchtigkeit verdorbene, oder auch das mit fremden Substanzen verunreinigte Weizenmehl sich ebenso verhalten kann. Als besseres Unterscheidungsmittel hat man das Verhalten des basisch-essigsäuren Bleioxyds angegeben, welches nicht die Auflösung des Weizenmehles, wohl aber die des Roggenmehles fällt, in Folge des darin enthaltenen Schleimstoffs; aber in anderen Mehlarthen, denen von Lein, Bohnen, bringt das basisch-essigsäure Bleioxyd gleichfalls eine Fällung hervor. Dennoch gibt es hier einige Differenzen, welche erlauben, bis zu einem gewissen Punkte das Roggenmehl zu erkennen.

Wenn man das Roggenmehl mit der vierfachen Menge Wasser bei 8–10° macerirt, so wird das Gemenge nach zwei Stunden bei Weitem schleimiger, als unter gleichen Umständen das Gemenge mit Weizen oder Bohnenmehl; um die Flüssigkeit zu filtriren, muss hier wenigstens mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden. Die Filtration geht dann immer noch sehr langsam vor sich; die Flüssigkeit geht klar durch und bleibt so, auch nach Zusatz von einem Tropfen Essigsäure; auch in grösserer Menge hinzugefügt, bringt sie keine Trübung hervor. Das basisch-essigsäure Bleioxyd macht, in kleiner Quantität der Macerationsflüssigkeit hinzugefügt, dieselbe sehr schleimig und gallertartig; sie nimmt das Ansehn eines dicken Schleimes an, dickflüssig wie eine Gummilösung. Dabei bleibt sie, obwohl opalisirend, doch durchsichtig; sie ist so schleimig, dass sie die Luftblasen, die sie beim Schütteln einschliesst, zurückhält; dabei scheidet sich kein fester Niederschlag ab, wie dieser bei der gummiartigen Substanz in dem Leinöl entsteht. Diese Eigenschaften können benutzt werden, um das Roggenmehl von dem des Weizens, der Bohnen und der Leinkuchen zu unterscheiden.

Vor einiger Zeit ist als Erkennungszeichen des Roggenmehles im Weizenmehl, und selbst im Brote angegeben worden, die verdächtige Substanz mit Aether zu digeriren, der aus dem

Roggenmehl eine ölige Substanz auszöge, sich deutlich strohgelb färbe, und nach der Verdampfung einen gelblichen Körper zurücklasse, welcher in der Kälte mit stickiger Stickstoffsäure (NO_3 , NO_5) behandelt, sich in eine feste Masse umwandelt, und eine rothgelbe Farbe annimmt. Nach E. Marchand soll diess charakteristisch für das Roggenmehl sein. Ich liess darnach gebeuteltes Roggenmehl zwei Tage lang mit Aether stehen, filtrirte ihn ab, und überliess ihn der Selbstverdampfung an der Luft; er liess nur Spuren einer fetten Substanz zurück, welche durch rauchende Stickstoffsäure sich nicht intensiver färbten.

Bei einem verdächtigen Mehle das ich zu untersuchen hatte; erhielt ich jedoch mit Aether dieses charakteristische, von E. Marchand angegebene Oel des Roggenmehls. Um den Ursprung desselben zu entdecken, liess ich mit Aether Buchweizen-, Lein- und Bohnenmehl digeriren. Keine dieser gebeutelten Mehlsorten gab an den Aether eine ölige Substanz ab, welche sich durch rauchende Stickstoffsäure roth gefärbt und verdickt hätte. Ich liess nun den Aether zwei Tage lang auf ungebeuteltes Weizenmehl, welches noch viel Kleie enthielt, einwirken; und erhielt nun eine gelbe Flüssigkeit, welche in einer Porcellanschale verdampft einen öligen gelben Rückstand hinterliess, welcher durch Zusatz einiger Tropfen rauchender Stickstoffsäure sich roth färbte, und völlig fest wurde. Es scheint also, als ob diese von E. Marchand beobachtete Reaction nicht sowohl dem Roggenmehl, sondern der Kleie überhaupt zukomme.

Bei einer gerichtlichen Untersuchung des Mehls schlägt man am besten folgenden Weg ein:

1. Man beschreibt die physikalischen Eigenschaften des Mehles und diejenigen, welche man mit einer Lupe oder einem Mikroskop bei schwacher Vergrösserung erkennen kann.

2. Man untersucht, wenn das Mehl feucht geworden, ob es Spuren von Gährung zeigt, oder Spuren von Pilzen; findet man ammoniakalische Salze, so ist diess ein Zeichen einer Zersetzung.

3. Man bestimmt die Menge der hygroskopischen Feuchtigkeit, indem man das Mehl bei 100° trocknet.

4. Ferner untersucht man die Hygroskopie des Mehles, indem man es 12 Stunden lang bei 30° trocknet und es dann 5 Tage lang an einem kühlen, feuchten Orte aufbewahrt. Die

Menge des absorbirten Wassers entspricht der Menge des Klebers und der Beschaffenheit desselben. Gutes Weizenmehl und die am besten gebeutelten Sorten sind die hygroskopischsten.

5. Man beutelt das Mehl durch das feinste Seidensieb; bestimmt die Menge des hindurchgehenden Mehles und die der auf demselben zurückbleibenden Kleie und anderen Substanzen.

6. Das Gewicht der Asche oder der mineralischen Bestandtheile wird bestimmt, welches von 5 Grm. des bei 100° getrockneten Mehles hinterlassen wird. Die Asche darf nicht so stark erhitzt werden, dass sie vollkommen weiss geworden, da sie sich hierbei, wie diess Louyet angegeben, wesentlich verändert. Das Gewicht der Asche zeigt, ob ein Ueberschuss an unorganischen Stoffen in dem Mehl enthalten ist. Man muss untersuchen, ob die Asche hygroskopisch ist, ob sie gegen Curcuma-Papier neutral oder alkalisch ist. Im letzteren Falle ist der Verdacht einer Verfälschung mit Bohnenmehl vorhanden. (Louyet).

7. Man untersucht die Zusammensetzung der Asche. Ist eine beträchtliche Menge kohlensaurer Kalkerde darin, so deutet diess auf eine Beimengung fremder Stoffe, da das Mehl der Cerealien, auch das der Bohnen, keinen kohlensauren Kalk enthält. (Liebig).

8. Man stellt die mechanische Analyse mit dem Mehle an, indem man 25—30 Grm. bei 30° trocknet, und etwa mit der Hälfte an Wasser einen Teig knetet. Nach 20—30 Minuten prüft man die Elasticität desselben, seine Consistenz, worauf man ihn unter einem feinen Wasserstrahl knetet, während man die abfliessenden Wasser durch ein feines Seidensieb gehen lässt, und sie in einer Schale darunter sammelt. Der Kleber wird gesammelt, seinen physikalischen Eigenschaften nach untersucht, zwischen Fliesspapier leicht gepresst und gewogen. Diess giebt dann das Gewicht des frischen und wasserhaltigen Klebers; darauf wird er wenigstens drei Tage lang getrocknet, und wieder gewogen, wobei er gewöhnlich die Hälfte an Gewicht verloren hat.

9. Man sammelt Stärke und Waschwasser von der mechanischen Analyse, und untersucht dieselben auf fremde Beimengungen. Sind mineralische Substanzen darin, so entfernt man diese durch Schlämmen; auch kann man die Stärke durch Ko-

chen mit schwacher Chlorwasserstoffsäure in Zucker verwandeln und lösen, wobei dann die mineralischen Stoffe zurückbleiben. Die Stärke wird ausserdem in mehrere Absätze vertheilt, wodurch man, nach Lecanu die verschiedenen grossen Stärkekörner kennen und unterscheiden kann.

10. Bei 200—300maliger Vergrösserung beobachtet man die schwersten Stärkekörnchen, und sieht ob dieselben von Kartoffeln oder von Leguminösen herrühren.

11. Sodann schreitet man zur direkten und speciellen Untersuchung auf die Beimengung von Kartoffelstärke, dem Mehl der Leguminösen, des Buchweizens, des Roggens u. s. w. wie diess oben ausführlich angegeben.

LI.

Ueber die Anwendung der überhitzten Wasserdämpfe.

Von

Prof. *E. A. Scharling.*

Die Anwendung der überhitzten Wasserdämpfe zur Verkohlungs des Holzes gab die erste Anleitung, dass man sie zu einem ähnlichen Zwecke verwendete, nämlich zur Reinigung der in den Zuckersiedereien einmal benutzten Knochenkohle. In mehreren Zuckersiedereien in Berlin und Magdeburg soll dieses Nachbrennen — wenn man diesen Ausdruck brauchen darf — durch Wasserdämpfe bewerkstelligt werden, und einer von unseren hiesigen Fabrikanten wandte sich an mich, um Aufschluss zu erhalten, ob Knochenkohle, auf diese Art gereinigt, für eben so gut betrachtet werden könne, als die auf gewöhnliche Weise behandelte. Während nämlich einige Fabrikanten diese neue Reinigungsmethode unbedingt empfehlen, behaupten andere, dass Knochenkohle, durch überhitzte Wasserdämpfe gereinigt, dem letzten, aus dem rohen Zucker gewonnenen unkrystallisirbaren Syrup, einen besonderen Abgeschmack mittheile.

Durch Bestimmung der entfärbenden Kraft zweier Proben

Knochenkohle, die eine auf gewöhnliche Weise nachgebrannt, die andere mittelst Wasserdämpfen behandelt, wurden beide gleich gut befunden, beide jedoch waren viel weniger entfärbend als neue Kohle. Zwei gleich grosse Gewichtstheile von jeder Probe wurden nun in zwei Retorten geglüht, wodurch aber die mittelst Wasserdämpfen gereinigte Kohle, weit mehr brenzliches Oel und kohlensaures Ammoniak entwickelte als die durch offenes Feuer nachgebrannte Kohle. Die erstgenannte Sorte ist mithin nicht sorgfältig genug gereinigt gewesen, und dadurch wäre vielleicht der oben erwähnte Abgeschmack zu erklären; dass man die Anwendung der Wasserdämpfe zur Reinigung der Knochenkohle jedoch nicht gleich verwerfen darf, ist einleuchtend. Diese Erfahrung dürfte vielmehr den Fabrikanten lehren, die Einwirkung der Dämpfe nicht zu früh zu unterbrechen, und überhaupt die Reinheit der behandelten Kohle zu prüfen.

Von weit grösserer Wichtigkeit ist der in England gemachte Gebrauch der überhitzten Wasserdämpfe zur Reinigung des Palmöls. Da beinahe alle früher angewandten Methoden zum Bleichen des Palmöls schwierig und kostspielig sind, erregte es meine Aufmerksamkeit in hohem Grade, als ich erfuhr, dass man in England die überhitzten Wasserdämpfe zur Darstellung der freien Säuren des Palmöls anwende, und dass zugleich die Produkte dadurch gebleicht würden.

Bei einem Versuche im Laboratorium wurden zwei Pfund frisches Palmöl in einen kleinen kupfernen Kessel mit wohl-schliessendem Deckel gethan und zwei Stunden lang überhitzte Wasserdämpfe hindurch geleitet; es wurde ein Pfund der fetten Säuren, die heinahe farblos waren und deren Schmelzpunkt nahe an 54° C. lag, erhalten. Die Ueberhitzung der Dämpfe wurde bewerkstelligt, indem man sie durch ein spiralförmig gebogenes kupfernes Rohr von 9 Ellen Länge leitete; der innere Durchmesser der Röhre betrug $\frac{1}{4}$ Zoll. Das Rohr wurde mit Holzkohlen in einem gewöhnlichen Ofen so stark erhitzt, dass das Palmöl mittelst der durchgeleiteten Dämpfe eine Temperatur von ungefähr 160° C. erhielt. Der Kessel wurde mit Kohlenfeuer in dieser Temperatur gehalten.

Die nähere Untersuchung, theils der überdestillirten Säuren, theils der zurückgebliebenen Reste des Palmöls, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt zu unternehmen; dass man aber nach

Entfernung des flüssigeren Theils durch Pressen in dem zurückbleibenden festerem ein treffliches Material zu Lichten haben wird, ist allem Zweifel überhoben. In theoretischer Hinsicht scheint es mir von besonderer Wichtigkeit, zu erfahren, ob auch andere Glyceride (fette Körper, die durch Seifenbildung Glycerin oder Oelsüss geben) auf eine ähnliche Art zerlegt werden.

Durch Behandlung des Ricinusöls auf eine ähnliche Art wurde im Destillate eine Mischung fetter Säuren erhalten, die, auf Löschpapier gebracht, feste perlmutterglänzende Schuppen, die sehr ähnlich mit der Ricinstearinsäure waren, hinterliess, während der grösste Theil des Destillats von dem Papiere eingesogen wurde.

Durch Behandlung des Talgs mit überhitzten Wasserdämpfen wurde eine feste krystallinische Masse erhalten, die grösstentheils aus Margarinsäure bestand. Die Zerlegung des Talgs auf diese Weise ging indessen so langsam von Statten, dass es zu technischem Gebrauch nicht vortheilhaft sein wird die Margarinsäure auf diese Art darzustellen.

Bei allen diesen Destillationen wurde auch nicht die geringste Spur von Acrylverbindungen bemerkt, und ebenso wenig habe ich in dem mit überdestillirtem Wasser Pyrelainsäure oder Fettsäure gefunden.

Nachdem es also bewiesen war, dass verschiedene Glyceride jedoch mit ungleicher Leichtigkeit nur durch überhitzte Wasserdämpfe auf eine ähnliche Art, wie durch starke Basen zerlegt werden, ging ich zur Prüfung der Einwirkung der überhitzten Wasserdämpfe auf Wallrath, Döglingthran und Wachs über.

Da die nähere Untersuchung der von diesen gewonnenen Produkte noch nicht geschlossen ist, bemerke ich hier nur, dass die drei hier genannten Körper auf eine ähnliche Art, wie durch starke Basen zerlegt werden. Im Destillate von Wachs ist Brodie's Cerotinsäure gefunden worden.

Von besonderem technischen Interesse ist folgende Erfahrung; wenn gewöhnlicher stinkender Thran auf eine ähnliche Art wie die genannten fetten Körper behandelt wird, wird der Thran von allem Geruch befreit; die Dämpfe reissen sämtliche stinkende flüchtige Säuren mit sich fort, und da die hierbei angewandte Temperatur allem Anschein nach hoch genug ist zur Zerlegung der Gährung hervorbringenden Körper, die vermuth-

lich die Bildung der Phocensäure etc. in dem rohen Thran bewirken, ist es nicht wahrscheinlich, dass ein auf diese Art gereinigter Thran späterhin den früheren üblen Geruch wieder annehmen wird. Die bis jetzt aufbewahrten Proben haben sich in mehreren Monaten unverändert gehalten.

Es ist klar, dass es weit besser sein würde, den Thran aus dem Speck auf eine ähnliche Art auszuschmelzen; es würde einem grossen Uebel für die Bewohner von vielen Städten, wo Thran ausgeschmolzen wird, abhelfen, denn durch passende Abkühlung der Dämpfe, die in Berührung mit dem Speck gewesen waren, und durch Leitung der nicht verdichteten Luftarten bis unter den Rost des Dampfkessels, würden diese gänzlich verbrennen, und somit die Umgegend nicht verpesten können.

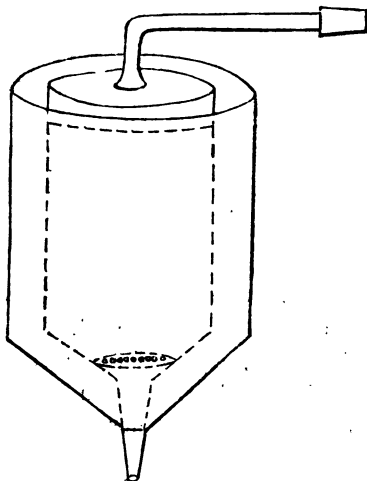
Es ergibt sich von selbst, dass man die überhitzten Wasserdämpfe mit Vortheil auch zur Darstellung verschiedener pharmaceutischer Präparate verwenden kann, als Beispiel kann folgender Versuch dienen.

Durch Leitung überhitzter Wasserdämpfe durch einen mit gestossenen Nelken und Bimstein in erbsengrossen Stücken zur Hälfte gefüllten blechernen Cylinder wurden aus 1 Pfund bester Sorte Amboina Nelken 5 Loth Oel erhalten. Die mit überdestillirte Wassermenge betrug ungefähr 8 Pfund.

Aus 1 Pfund bester Bourbon Nelken wurden am ersten Tage in 4 Stunden 4 Loth Oel erhalten und am nächsten Tage durch nochmalige Leitung der überhitzten Wasserdämpfe durch die nämlichen Nelken wiederum ein Loth; von dieser letzten Quantität wurde jedoch das Meiste in die ersten zwei Pfund Wasser erhalten. Es waren also in 8 Stunden 16 Pfund Wasser überdestillirt, ohne das ein grösseres Resultat erhalten wurde; als in den 5 Stunden, welche der erstgenannte Versuch dauerte. Ein dritter Versuch wurde mit zwei Pfund Bourbon Nelken zweiter Sorte angestellt, und hierdurch wurden in 8 Stunden $7\frac{1}{2}$ Loth Oel und 16 Pfund milchiges Wasser erhalten. Zur theilweisen Gewinnung des in dem milchigtem Wasser enthaltenen Oels, und einer Prüfung, ob es die Unkosten lohnen würde, die einmal mit Wasserdämpfen behandelten Nelken einer nochmaligen Destillation zu unterwerfen, wurden alle zu den verschiedenen Versuchen verwendeten Nelken, mit sämmtlichem überdestillirten Wasser in einen gewöhnlichen Destillirkessel gethan

Bei der Destillation wurden in den ersten 8 Pfund Wasser nur ungefähr 2 Loth Oel erhalten. Das später erhaltene Wasser war beinahe ganz klar, und selbst nach mehrstündigem Stehen wurde kein Oel ausgeschieden.

Der zu diesen Destillationen angewandte Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Cylinder aus verzinnem Messingblech von $7\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und 5 Zoll Durchmesser, der sich unten trichterförmig verengt. Die untere Oeffnung wird mit einem durchlöcher-tem Stück Blech bedeckt, damit die Substanz nicht durchfallen kann, während die obere mit einem wohl-schliessenden mit einem rechtwinklichen Zuleitungsrohre versehene De-



ckel vollkommen dicht verschlossen wird. Der Cylinder ist von einem grösseren aus Weissblech, der 7 Zoll im Durchmesser hat, umgeben; der Zwischenraum wird mit Reisspreu und dergleichen angefüllt, damit der innere Apparat nicht abgekühlt wird. Der Apparat wird in der einen Oeffnung einer Woulfischen Flasche, die ein wenig Wasser enthält, angebracht, die andere Oeffnung wird mit einer Liebig'schen Kühlröhre in Verbindung gesetzt. Die Woulfische Flasche ist mit Flanell umgeben.

Man ersieht leicht, dass man mit dem oben erwähnten Apparat und mittelst einer passenden Menge überhitzter Wasserdämpfe in einer weit kürzeren Zeit und mit weit weniger Unkosten eine ebenso grosse Ausbeute erhalten kann, als wenn man die Destillation der Nelken mit dem Wasser mehrere Mal wiederholt.

Benzoësäure ist auch auf eine ähnliche Art dargestellt worden; man erhielt ungefähr 8 p. C. des angewandten Benzoëharzes. Die Säure hatte einen ähnlichen Geruch wie die aus Benzoë durch gewöhnliche Sublimation gewonnene.

Sämmtliche oben erwähnte Destillationen sind von meinem

Assistenten Herrn Cand. pharm. Lotze ausgeführt worden, der auch die Zeichnung zum Apparat zur Destillation der ätherischen Oele entworfen hat.

LII.

Ueber Stickstoffbleioxyd.

Von

Dr. *H. Bley*, Gymnasiallehrer in Bernburg.

Herr Stammer hat die von mir im Journal für prakt. Chemie XXXIX, Heft 1, S. 23 beschriebene, neue Verbindung: Stickstoffbleioxyd, einer Untersuchung unterworfen, welche ihn auf ein mit dem meinigen nicht übereinstimmendes Resultat geleitet hat (Annalen der Chemie und Pharmacie, LXX, Hft. 3, S. 296.)

In Bezug auf meine eigene Arbeit muss ich zunächst anführen, dass das beim Uebergiessen mit Säuren aus der Verbindung sich entwickelnde Gas, nach ihrer Entstehungsweise zu schliessen, nur Stickstoff oder ein niedres Oxyd desselben oder Sauerstoff sein kann. Kohlensäure musste schon aus dem Grunde abwesend sein, weil die Verbindung entweder unmittelbar nach der Bereitung oder kurze Zeit darauf untersucht wurde. Nun liess sich aber das erhaltene Gas auf keine Weise mit Wasserstoff verpuffen, und es kann dasselbe also nur Stickstoff gewesen sein.

Herrn Stammer's Untersuchung anlangend, so hat derselbe das beim Glühen der Verbindung entweichende Gas analysirt, und gefunden, dass es nur aus *atmosphärischer Luft*, vom Apparate herrührend, gemengt mit *etwas Sauerstoff*, bestehe.

Hieraus zieht Herr Stammer den Schluss, dass die untersuchte Verbindung ein *Gemenge von Bleioxyd mit Menige* sei.

In diesem Falle müsste die Menge des beim Behandeln der Verbindung mit Salpetersäure ausgeschiedenen Bleihyperoxydes

eine genaue Controlle der darin enthaltenen Mennigmenge ermöglicht haben.

Meine eigenen Untersuchungen ergeben allerdings auch das Vorhandensein von Mennige, aber in ganz geringer Quantität, so dass durch Säuren nur eine sehr kleine Menge von Bleihyperoxyd ausgeschieden wurde.

Die Menge des durch Säuren aus der Verbindung ausgetriebenen Stickstoffs war bedeutend, aber nicht constant.

Es geht also hieraus hervor, dass die untersuchte Verbindung, *abgesehen von einem kleinen Gehalt an Mennige*, entweder *ein Gemenge verschiedener Stickstoffbleioxyde* oder, was viel wahrscheinlicher, *ein Gemenge von Stickstoffbleioxyd mit gewöhnlichem Bleioxyd* ist.

LIII.

Berichtigung.

Der Berichterstatter für Liebig's Annalen*) hat es übernommen, die in meiner Arbeit über Peucedanin**) aufgeführten Körper hinsichtlich der Berechnung der Procentgehalte einer Berichtigung zu unterwerfen. Es war meine Absicht, auf eine Anzahl Rechnungs- und Schreibfehler bei Gelegenheit der Publikation einer zweiten Arbeit über den fraglichen Gegenstand aufmerksam zu machen; unter gegenwärtigen Umständen halte ich es aber für Pflicht, die umgerechneten Procentgehalte noch einmal vergleichsweise mit den aus den Formeln berechneten aufzuführen. An den Formeln selbst habe ich Nichts geändert es dürfte unmöglich sein, die Wahrscheinlichkeit einer angenommenen Formel für einen indifferenten, nicht flüchtigen Körper anders zu rechtfertigen als durch ziemlich übereinstimmende Analysen und einfache Zurückführung auf die Substanz, aus der er sich gebildet hat.

*) Decemberheft 1849.

**) Dies. Journ. XLVI.

Peucedanin.

I. 0,512 Grm. gaben 1,322 Kohlensäure und 0,279 Wasser.

II. 0,436 Grm. gaben 1,129 Kohlensäure und 0,235 Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₂₄	= 70,59	70,44	70,62
H ₁₂	= 5,89	6,05	5,99
O ₆	= 23,52	—	—

Oxypeucedanin.

I. 0,220 Grm. gaben 0,547 C̄ und 0,102 H̄.

II. 0,184 Grm. gaben 0,460 C̄ und 0,089 H̄.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₂₄	= 68,25	67,81	68,18
H ₁₁	= 5,21	5,15	5,40
O ₇	= 26,54	—	—

Nitropeucedanin.

I. 0,330 Grm. gaben 0,7165 C̄ und 0,1255 H̄.

II. 0,428 Grm. gaben 0,937 C̄ und 0,154 H̄.

0,320 Grm. gaben 14 C. C. Stickstoff bei 8,5° C. und 744,4 M. M. Barometerstand.

	Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.
		I.	II.	
C ₂₄	= 60,00	59,22	59,71	C ₂₄ = 57,83
H ₁₀	= 4,16	4,23	4,00	H ₁₁ = 4,41
N	= 5,83	5,25	—	N = 5,62
O ₉	= 30,01	—	—	O ₁₀ = 32,14

Nitropeucedaninamid.

0,192 Grm. gaben 0,080 H̄ und 0,292 Grm. gaben 0,621 C̄.

0,234 Grm. gaben 21 C. C. Stickstoff bei 10° C. und 766,4 M. M. Barometerstand.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₂₄	= 58,06	58,00
H ₁₂	= 4,83	4,63
N ₂	= 11,29	11,92
O ₈	= 25,92	—

Der Versuch die Menge des aufgenommenen Ammoniaks und ausgetretenen Wassers zu bestimmen, ist durch einige feh-

lerhafte Zahlen werthlos geworden; es sei mir nur vergönnt zu bemerken, dass die Zahlen 0,643 und 0,635 das Gewicht der angewendeten Substanz in Folge von Rechnung und Versuch ausdrücken, bei ursprünglichem Gewichte von 0,624 Grm. nicht wie irrthümlich abgedruckt ist, die Zunahme selbst. —

Vielleicht gelingt es mir nach Wiederholung des Versuchs und der Analysen bei Anwendung grösserer Mengen, die für das Nitropeucedanin und die Amidverbindung aufgestellten Formeln fester zu begründen,

Berlin im Juli 1850.

Dr. F. Bothe.

LIV. Preisaufgabe.

Die *Société hollandaise des sciences à Harlem* stellt folgende chemische Preisfrage, welche vor dem 1. Januar 1852 zu beantworten ist:

Ohngeachtet der Charaktere, welche die sogenannten Halogene, das Chlor, Jod und Brom von einander unterscheiden, kann man doch die Beziehungen nicht verkennen, in welchen sie zu einander stehen, so dass es gestattet ist zu zweifeln, ob sie wirklich zu den einfachen Körpern gerechnet werden dürfen, besonders da man sie fast immer in der Natur nebeneinander oder verbunden antrifft.

Die Gesellschaft verlangt eine neue, strenge und auf Experimente gegründete Untersuchung dieser Substanzen und eine Kritik dessen, was über ihre Darstellung und ihre Entwickelung aus chemischen Verbindungen veröffentlicht worden ist, sowohl hinsichtlich der Mittel deren man sich bedient hat, als auch in Bezug auf die entsprechenden oder nicht entsprechenden Mengen, welche man durch diese verschiedenen Verfahrensweisen erhalten hat.

Wiederholt wird die Frage: ob die Metalle sich chemisch verbinden. Im Bejahungsfalle: welches sind die Proportionen oder chemischen Aequivalente, welche sich in den gebräuchlich-

sten Metallverbindungen vereinigt finden. Die Frage soll durch entscheidende Versuche in Bezug auf Gold und Kupfer, Gold und Silber, Silber und Kupfer entschieden werden. Zu beantworten vor dem 1. Jan. 1852.

Wiederholt wird endlich zur Bearbeitung für den 1. Jan. 1851, die Frage in Bezug auf das Cannabin dies. Journ. XLVII, 479.

Der Preis für eine genügende Beantwortung ist eine goldene Medaille von 150 Fl. holl. an Werth, und überdiess 150 Fl. holl., wenn die Arbeit dessen würdig gehalten wird. Die Antworten sind holländisch, französisch, englisch, lateinisch oder deutsch (mit lat. Lettern geschrieben) und frankirt mit versiegelten Zetteln in gewöhnlicher Weise an Herrn J. G. S. van Breda, beständigen Secretair der Gesellschaft zu Harlem zu adressiren.

Literatur.

Farben-Chemie. Dritter Theil: Die Kunst der Farbenbereitung. Mit 200 Stoffmustern pp. Von Dr. F. F. Runge. Berlin 1850. Bei Mittler und Sohn.

A. u. d. Titel:

Chemie der färbenden Pflanzen pp. Runge. In 2 Lieferungen. 1 Lief. Ueber die Luftschiffahrt. Ein Vortrag im wissenschaftlichen Vereine zu Berlin am 12. Januar 1850 gehalten von R. F. Marchand. Leipzig, bei J. A. Barth.

Neustes und vollständiges Handbuch der Glasmalerei pp. Von C. J. Wetzel. Heilbronn und Leipzig. Verlagsbuchhandlung von J. U. Landherr. 1850.

Lehrbuch der theoretischen Chemie. Von Dr. L. Müller. Erstes Heft. Berlin. Julius Springer. 1850.

LV.

Ueber das chemische Aequivalent des Magnesiums.

Von

B. F. Marchand und **Th. Scheerer**.

(Mit einer Steindrucktafel.)

Die eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche mit der Bestimmung des Aequivalents der Magnesia verbunden sind, haben dasselbe bisher nicht mit dem erforderlichen Grade der Schärfe festzustellen erlaubt. Wenn auch die früheren Schwankungen zwischen den Werthen 246 und 261 in neuerer Zeit auf die engeren Gränzen 251,3 und 254,5 zurückgeführt wurden, so waren doch auch diese Differenzen immer noch zu beträchtlich, um für unwesentlich gelten zu können; am wenigsten aber bei einem Körper wie die Talkerde, welcher nicht allein wegen seiner grossen Verbreitung im Mineralreiche von Interesse ist, sondern auch in der Lehre vom polymeren Isomorphismus eine so wichtige Rolle spielt. Diese Lehre stützt sich auf analytische Resultate, welche vom Aequivalent der Magnesia wesentlich influirt werden. Ausserdem giebt es noch einen anderen Umstand, welcher die genaue Kenntniss dieses Aequivalents wünschenswerth macht. Da dasselbe nämlich kleiner als das der meisten anderen Stoffe ist, so eignet es sich vorzugsweise zur Entscheidung der Frage, ob es ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs sei? Es erschien uns daher als dringende Anforderung der Wissenschaft, das chemische Aequivalent der Magnesia wiederholten Untersuchungen zu unterwerfen, um dadurch möglicherweise den bisher hierbei herrschenden Zweifeln endlich ein Ende zu machen. Ehe wir zur Mittheilung unserer eigenen Versuche übergehen, dürfte es von Interesse sein, einen Ueberblick der betreffenden Arbeiten älterer Forscher vorzuschicken.

Versuche, welche der englische Chemiker Henry angestellt hatte*), benutzte Wollaston in seiner Abhandlung über die chemischen Aequivalente**), um das der Magnesia festzustellen.

Henry hatte in der krystallisirten schwefelsauren Magnesia 51,527 p. C. Wasser gefunden, entsprechend 7 Aequivalenten; hieraus und aus dem ebenfalls von Henry ermittelten Schwefelsäuregehalte dieses Salzes, leitete Wollaston das Aequivalent 246 für die Magnesia ab. Eine später ausgeführte Bestimmung der Zusammensetzung der schwefelsauren Magnesia von Berzelius gab nur 42,54 p. C. Wasser***). Wenn ein Salz mit 5 Aequivalenten Wasser existirte, so würde diess 42,8 p. C. enthalten.

Um die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen, welche in dem gedachten Salze enthalten ist, zersetzte Berzelius 10 Grm. des geglühten Salzes durch Chlorbaryum, und erhielt dabei 19,43 Grm. schwefelsaure Baryterde; ausserdem sättigte er 5 Grm. kaustische Magnesia mit Schwefelsäure, wozu 9,742 Grm. erforderlich waren****). Berzelius führt hierbei einen Versuch von Hisinger an, der eine gewogene Menge Chlormagnesium durch stickstoffsaures Silberoxyd zersetzte, und daraus den Sauerstoffgehalt der Magnesia zu 38,3 p. C. berechnete. Demnach würde das Aequivalent des Magnesiums 261 sein. Da die einzelnen Data der Zerlegung nicht angeführt sind, so können wir diese Analyse nicht ferner benutzen.

Später hat Berzelius den einen jener Versuche, welcher in der Sättigung kaustischer Magnesia mit Schwefelsäure bestand, wiederholt. Auf die Schwierigkeit, sich zu diesem Zwecke reine Magnesia zu verschaffen, hatte er bereits früher aufmerksam gemacht. A. a. O. Anmerkung. Dieser neue Versuch ist mitge-

*) *Philosophical Transactions. 1810. T. 1. p. 89. An Analysis of several Varieties of british and foreign Salt. by W. Henry*, hatten eine unrichtige Zusammensetzung des Salzes angegeben, sowohl in Beziehung auf den Gehalt an Wasser, als an Magnesia. Wollaston bezog sich auf spätere Untersuchungen von Henry.

**) *Ibid. 1814. T. 1. p. 1. A synoptis Scale of chemical equivalents by Hyde Wollaston.*

***) In jener oltirten Abhandlung giebt Henry 44 p. C. Wasser an, dieselbe Menge, welche Dalton gefunden; p. 113.

****) *Gilbert's Annalen XL, 255.*

theilt in *Afhandlingar i Fysik. T. 6. p. 14*; und daraus übergegangen in *Försök till en theoretisk åsigt of läran om de kemiska proportionerna etc.* Deutsch von Bloede p. 158; derselbe ist auch in der neusten Auflage des Berzelius'schen Lehrbuchs Bd. III, 1227 wieder benutzt worden. Er gab auf 100 Th. Schwefelsäure 51,55 Th. Magnesia, oder auf 100 Th. Magnesia 193,986 Th. Schwefelsäure; jener zuerst angeführte gab auf 100 Th. Magnesia 194,84 Th. Schwefelsäure.

Einen Versuch, den Berzelius nicht für genügend scharf hielt, stellte er mit Magnesiahydrat an, indem er 10 Grm. Magnesia mit Wasser sättigte. Er fand, dass sich diese mit 4,4 Grm. Wasser verbunden. Setzt man das Aequivalent des Wassers auf 112,5, so folgt das der Magnesia zu 255,6 daraus.

Inzwischen hatte Longchamp einige Versuche angestellt, die Zusammensetzung der schwefelsauren Magnesia zu ermitteln*). Er fand dabei, dass das Wasser dieses Salzes mit verschiedener Stärke zurückgehalten wird; dass etwa $\frac{2}{3}$ desselben leicht ausgetrieben werden können, der Rest aber erst in der stärksten Glühhitze. Die ganze Wassermenge bestimmte er zu 53 $\frac{1}{2}$. Von dem geglühten Salze lieferten 47 Th. 98,2 Th. schwefelsauren Baryt, oder 100 Th. schwefelsaure Magnesia 208,93 Th. schwefelsaure Baryterde.

Diese, allen früheren Erfahrungen widersprechende Angabe veranlasste Gay-Lussac, eine sorgfältige Analyse der schwefelsauren Magnesia anzustellen**). Er fand im krystallisirten Salze 51,43 p. C. Wasser. 16,205 Grm. des krystallisirten Salzes gaben ihm 15,345 Grm. schwefelsauren Baryt, und 19,395 Grm. desselben 18,3455 Grm. schwefelsauren Baryt.

Ein anderer Versuch von Gay-Lussac, die schwefelsaure Magnesia durch Kali zu zersetzen und die abgeschiedene Magnesia zu bestimmen, konnte nicht als genau betrachtet werden.

Mit Ausnahme weniger Chemiker, die wie Thomson und Gmelin das Aequivalent des Magnesiums zu 150 annehmen, wurde die aus den Berzelius'schen Versuchen abgeleitete Zahl 158,14 fast bei allen Berechnungen fernerhin zu Grunde gelegt.

*) *Annales de Chim. et de Phys. XII, 265*

**) *Annales de Chim. et de Phys. XIII, 308.*

Im Jahre 1846 publicirte Scheerer eine Untersuchung über den polymeren Isomorphismus*), welcher eine Prüfung des Aequivalents der Magnesia voranging. Scheerer hatte bemerkt, dass er bei der Zerlegung einiger gewässerter Magnesiasulphate durchgehends eine zu kleine Menge Magnesia erhielt; er suchte daher das von Berzelius aufgestellte Aequivalent der Magnesia durch die Analyse der schwefelsauren Magnesia zu prüfen, und fand durch Zerlegung des Salzes mit Chlorbaryum in sechs Versuchen im Mittel die Zahl 250,97, für das Aequivalent des Baryts nahm er 855,29, für das der Schwefelsäure 500,75 an.

Scheerer bemerkte bereits damals, wie schwierig es sei, die gefällte schwefelsaure Baryterde ganz frei von Chlorbaryum zu erhalten, und dass man durch das anhaltendste Auswaschen nicht im Stande sei, alles anhängende Salz auszuziehen; er glaubte diess jedoch durch Glühen des Niederschlages und Ausziehen desselben mit Chlorwasserstoffsäure erreicht zu haben.

Auf Berzelius Veranlassung machte Scheerer später Versuche, das von ihm gefundene Aequivalent zu revidiren, indem es nämlich sehr wahrscheinlich war, dass der Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde nicht allein das Fällungsmittel, Chlorbaryum, sodann auch die zu fallende Substanz, schwefelsaure Magnesia, mit niedergerissen hatte. Scheerer fand diese Vermuthung vollkommen bestätigt, indem er aus 2,0065 Grm. schwefelsaurer Magnesia 3,8875 Grm. schwefelsäure Baryterde erhielt, welche nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen worden war; in dieser fand er noch einen Milligramm Magnesia, welche als Chlormagnesium berechnet, jene 3,8875 Grm. auf 3,8855 herabbringen musste. Er stellte darnach das Aequivalent der Magnesia auf 251,33 fest**).

*) Poggendorffs Annal. LXIX, 535.

**) Poggendorffs Ann. LXX, 408. Es ist nicht mit völliger Sicherheit zu entscheiden, in welcher Form die Magnesia in diesem Niederschlage enthalten sei, ob als Chlormagnesium oder als schwefelsaure Magnesia; da Chlorbaryum sich darin befindet, so hat die Annahme der Gegenwart eines schwefelsauren Salzes allerdings nicht viel Wahrscheinliches, obwohl die Unmöglichkeit, das lösliche Chlorbaryum aus dem Niederschlage auszuwaschen, zeigt, dass es jedenfalls in einem gegen die Einwirkung des Wassers geschützten Zustande darin enthalten ist; diess kann dann aber auch hinsichtlich der Reaktion gegen ein

Svanberg und Nordenfeldt, welche die von Scheerer angewendete Methode der Untersuchung nicht hinreichend frei von Fehlerquellen erachteten, suchten das Aequivalent auf eine andere Weise zu bestimmen^{*)}. Sie verwandelten oxalsaure Magnesia, welche sie zwischen 100 und 105° getrocknet hatten, und die dann die Zusammensetzung $MgO, C_2O_3 + 2HO$ besitzt, durch Glühen in reine Magnesia. Die dadurch erhaltene Erde wurde durch vorsichtiges Sättigen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia umgewandelt. Aus dem Gewicht der erhaltenen Magnesia, aus dem oxalsauren Salze einerseits, und dem des erhaltenen schwefelsauren Salzes aus der reinen Erde andererseits, erhielten sie für das Aequivalent 254,422 und 254,613, Zahlen, welche durch ihre grosse Uebereinstimmung Vertrauen einflössen mussten.

Endlich hat Jacquelain Versuche ausgeführt, um das Aequivalent der Magnesia zu bestimmen^{**)}; die Zahl, welche er gefunden, ist 252,55; da er jedoch bis jetzt noch nicht das Verfahren angegeben, welches ihn zu derselben führte, so können wir kein Urtheil über die Zuverlässigkeit dieser Angabe abgeben.

Bis auf die letzt angeführten Versuche von Svanberg und Nordenfeldt, bestehen fast alle darin, in einer gewogenen Menge schwefelsaurer Magnesia die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Chlorbaryum zu bestimmen. Die Berechnung des Aequivalents der Magnesia hängt also nothwendig von dem Aequivalente der Schwefelsäure, und dem des Baryts ab; sie kann ferner nur ausgeführt werden, wenn der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde völlig rein erhalten, oder die darin zurückgebliebene Verunreinigung genau bestimmt werden kann.

schwefelsaures, mit eingeschlossenes Salz der Fall sein. Dann würde also der Niederschlag, BaS , einen Theil der Schwefelsäure nicht an Baryterde, sondern an Magnesia gebunden enthalten, so dass für den einen Milligramm Magnesia nicht nur nichts von dem Gewichte des schwefelsauren Baryts abzuziehen, sondern noch 2,8 Milligrammen hinzuzunehmen sein würden ($250 : 955 = 1 : 3,8$); so dass jene 3,8875 Grm. in 3,8913 Grm. umzuwandeln sein würden.

^{*)} Dies. Journ. XLV, 474.

^{**)} *Comptes rendus* XXX, 106.

Bereits vor längerer Zeit hat Marchand angegeben, dass der schwefelsaure Baryt, erhalten durch Fällung eines Sulphates mittelst Chlorbaryum stets etwas Chlorbaryum zurückhält, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann*); Scheerer hat, wie schon angeführt, dasselbe gefunden, und überdiess nachgewiesen, dass beide einander fällenden Salze, zersetzt oder unzersetzt, sich dem Niederschlage beimischen. *Es findet diese Erscheinung bei einem jeden Niederschlage statt.* Die Menge der hierdurch eintretenden Verunreinigung richtet sich nach der Concentration der Flüssigkeiten, der Temperatur, der Natur der Verbindungen**) und der Dauer des Auswaschens. Der hierdurch entstehende Fehler ist daher bei jener Art der Bestimmungen ein stets wiederkehrender, aber begreiflicher Weise kein constanter.

Wenn man von diesem Fehler absieht, und den Niederschlag als reine schwefelsaure Baryterde betrachtet, so ist natürlich das Aequivalent der Magnesia abhängig von denen der Baryterde und des Schwefels; mit den Veränderungen dieser Zahlen muss sich auch jene verändern.

Dass man für das Aequivalent des Schwefels mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zahl 200 anzunehmen habe, zeigen die Versuche von Erdmann und Marchand***); dass die zuletzt von Berzelius aus der Zerlegung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoff abgeleitete 200,75 zu hoch sein müsse, wenn man auch die Zahl für das Chlorsilber, wie sie Marignac gefunden, als genau annimmt, zeigten uns Versuche, welche Marchand ausgeführt hat, ebenso wie die, welche Svanberg und Struve angestellt haben****), aus denen hervorgeht, dass das Chlorsilber nicht vollkommen durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Schwierigkeiten das Aequivalent des Baryums mit Schärfe festzustellen, sind zum Theil eine Folge seiner Abhängigkeit

*) Dies. Journ. XXXVIII, 204.

**) Mitscherlich hat diese Thatsache bekanntlich für schwefelsaure und salpetersaure Baryterde bereits vor sehr langer Zeit beobachtet.

***) Dies. Journ. XXXI, 396 und XXXVII, 67.

****) Dies. Journ. XLIV, 420.

von dem des Silbers und des Chlors, welche wiederum auf der Zusammensetzung des chlorsauren Kalis beruhen. Nehmen wir vorläufig als Aequivalent des Baryums das letztgefundene von Marignac an *) 856,8; und das der Schwefelsäure 500**) also das des schwefelsauren Baryt 1456,8; so folgt aus den verschiedenen oben angeführten Versuchen:

1. Berzelius fand aus 100 MgS 194,3 BaS; Magnesia = 249,77
verbunden mit 100 Mg 194,84 S; „ = 256,56
später „ „ 193,986 S; „ = 257,74
2. Longchamp aus 100 MgS 208,93 BaS; „ = 197,37
3. Gay-Lussac aus 7,8708 MgS 15,345 BaS; „ = 247,23
9,4202 „ 18,3455 BaS; „ = 248,09
4. Scheerer's letzter
Versuch 2,0065 „ 3,8913 BaS; „ = 251,18 ***)

Abgesehen von zwei Versuchen von Berzelius sind alle durch die Abscheidung der schwefelsauren Baryterde ausgeführt; nur Scheerer hat die Reinheit dieses Niederschlages geprüft; bei allen anderen ist daher die Quantität des Niederschlags zu hoch gefunden, das Aequivalent daher nothwendiger Weise zu niedrig. Die ganz absonderliche Zahl von Longchamp muss durch irgend einen unerklärbaren Beobachtungsfehler entstanden sein. Der Versuch von Berzelius, durch Sättigung der kautischen Magnesia mit Schwefelsäure das Aequivalent zu finden, gaben beträchtlich höhere Zahlen. Die Ursachen davon sind zweifacher Art:

Es ist ausserordentlich schwer, auf gewöhnlichem Wege sich reine Magnesia zu verschaffen. Sobald man sich der fixen Alkalien zur Fällung bedient hat, kann man sicher sein, keine

*) Dies. Journ. XLVIII, 411.

**) Eine Bestätigung des Aequivalents des Schwefels, 200, giebt die Untersuchung von Svanberg und Struve, über das Aequivalent des Molybdäns, welche aus dem Schwefelmolybdän (S=200) dasselbe zu 575,84 fanden; während Berlin aus dem molybdänsaurem Ammoniumoxyde 574,75 fand. Wenn die Zahl 200,75 das Aequivalent des Schwefels ausdrückte, so müsste das Molybdän zu 588,97 berechnet werden. Dies. Journ. XLXX, 446.

***) Nach der oben angeführten Correction.

alkalifreie Erde zu erhalten. Da die Alkalien bedeutend höhere Aequivalente haben als die Magnesia, so muss durch eine solche Beimengung das Aequivalent der Magnesia bedeutend erhöht werden; und diess würde noch im höheren Maasse bei einer Beimischung von *kohlensauern* Alkalien stattfinden*). Um eine wesentliche Erhöhung der Zahl herbeizuführen, müsste eine Beimengung der Alkalien von mehr als einem Procente vorhanden sein. Indessen findet sich eine zweite Fehlerquelle bei diesen Versuchen, welche darin besteht, dass bei dem Glühen der schwefelsauren Magnesia mit überschüssiger Schwefelsäure stets etwas von dem Salze mit der entweichenden Schwefelsäure fortgeführt wird.

Die letzten Versuche von Svanberg und Nordenfeldt sind trotz der grossen Sorgfalt mit der sie angestellt worden sind, nicht ganz ohne mögliche Ausstellungen. Sie stellten die oxalsaure Magnesia dar, indem sie das schwefelsaure Salz lange Zeit mit Magnesiahydrat digerirten, die Lösung mit kohlensau-rem Natron fällten, und den Niederschlag mit Oxalsäure lange Zeit kochten. Das gebildete oxalsaure Salz wurde bis auf $\frac{1}{4}$ seines Gewichts fortgewaschen, wodurch sie sicher zu sein glaubten, jede Spur von Alkali fortgewaschen zu haben.

Das so erhaltene Salz wurde als rein betrachtet. Ob es noch Schwefelsäure oder Kohlensäure enthielt, wurde, wie es scheint, nicht untersucht. Dass es frei von Natron war, glaubten Svanberg und Nordenfeldt dadurch bewiesen zu haben, dass sie das geglühte Salz mit Wasser auszogen, und in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung keine Kochsalzkry- stalle erhielten. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass hierbei das Alkali mit der Magnesia in einer durch Wasser nur schwierig zersetzbaren Verbindung zurückblieb.

Aber selbst wenn diese Fehler vermieden wurden, so haben die genannten Chemiker einen Umstand übersehen, der ihre Aequivalentenzahl zu hoch ausfallen lassen musste. Sie nehmen an, dass der geglühte Rückstand von der oxalsauren Magnesia keine Kohlensäure mehr enthalte, und schlossen zu gleicher Zeit

*) Eine Beimischung von 4 Theilen kohlensauern Natron zu 100 Theilen Magnesia, würde das Aequivalent von 250 auf 256 steigern können. Eine solche Verunreinigung ist jedoch nicht leicht anzunehmen.

daraus auf einen Mangel an alkalischer Beimischung. Sie fanden nämlich, dass beim Uebergiessen der geglühten Masse mit verdünnter Schwefelsäure nicht die geringste Kohlensäure-Entwickelung wahrgenommen werden konnte. Da jedoch die Flüssigkeit hierzu sehr verdünnt angewendet wurde, so müsste eine sehr kleine Menge von Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Wir haben uns durch mehrfache Versuche davon überzeugt, dass ein solcher Rückhalt an Kohlensäure mehr als wahrscheinlich ist.

Die zweite Methode, die Sättigung der durch Glühen des oxalsauren Salzes gewonnene Magnesia mit Schwefelsäure, dürfte wohl stets zu einem zu hohem Aequivalente führen. Es muss diess der Fall sein, weil die verdampfte Säure eine kleine Menge des Salzes mit fortführt und wenn die Talkerde einen Rückhalt von Alkali oder Kohlensäure enthielt.

Svanberg und Nordenfeldt setzten das Aequivalent des Schwefels gleich 200,75 *); das des Wasserstoffs 12,48; das des Kohlenstoffs 75,12. Setzt man dagegen

$$S = 200$$

$$H = 12,5$$

$$C = 75.$$

so erhält man nach den Glühversuchen für Magnesia	254,31
nach den Sättigungsversuchen	254,22

Dieser Ueberblick wird genügen, um darzuthun, dass die bisher zur Bestimmung des Aequivalents der Magnesia angewendeten Methoden nicht von der Art waren, möglichst fehlerfreie Resultate liefern zu können. Wir suchten daher ein Verfahren anzuwenden, welches neben grösster Einfachheit in der Ausführung auch die möglichst grösste Reinheit des Materials gestattete. Ersteres erschien uns durch Benutzung derselben Methode erreicht, von welcher Erdmann und Marchand bei der Bestimmung des Aequivalentes des Kalkes Gebrauch machten, indem sie reinsten isländischen Doppelspath glühten und den Gewichtsver-

*) Svanberg's Abhandlung über das Aequivalent des Molybdäns in der er S=200 als wahrscheinlicher annimmt, erschien später als die über die Talkerde, obwohl sie in diesem Journal früher mitgetheilt ist.

lust der Kohlensäure berechneten, nachdem sie sich überzeugt hatten, dass das wohlgetrocknete Mineral kein Wasser zurückhalte*). Indem wir das Aequivalent der Kohlensäure als bekannt voraussetzten, so musste es leicht sein, das der Magnesia zu finden, vorausgesetzt, dass uns eine hinreichend reine kohlen-saure Verbindung zu Gebote stand.

Wir überzeugten uns bald, dass sich auf künstlichem Wege ein solches Carbonat wahrscheinlich nicht darstellen lasse, indem man unter allen Umständen ein mehr oder weniger wasserhaltiges Salz erhält, welches zum Theil ein Hydrat der Magnesia, zum Theil ein wasserhaltiges Carbonat enthalten kann. Wir mussten daher zu den natürlichen Verbindungen unsere Zuflucht nehmen, und glaubten in dem krystallisirten Magnesit von Snarum ein passendes Material zu unserem Zwecke entdeckt zu haben.

Wir besaßen zwei Sorten dieses Minerals; die eine war sehr weiss und durchscheinend, die andere gelblich und durchsichtig. Da selbst der schönste Kalkspath nicht ganz frei von fremden Beimengungen ist, so liess sich nicht erwarten, diesen Magnesit als vollkommen frei davon zu finden; indessen konnten die Verunreinigungen bestimmt, und in Abzug gebracht werden. Kannte man ihre Quantität und ihre Natur, so waren sie bei dem Versuche nicht wesentlich hinterlich, die selbst in der einfachsten Operation bestand. Man trocknete das fein geriebene Mineral in einem tarirten Platintiegel, bestimmte das Gewicht der Substanz, glühte dieselbe möglichst stark, und bestimmte den Gewichtsverlust. Dieser, die entwichene Kohlensäure, liess leicht das Aequivalent der damit verbunden gewesenen Magnesia berechnen.

Es ist einleuchtend, dass bei dieser einfachen Operation, welche die etwaige Verunreinigung eines für rein gehaltenen Präparats, eines erhaltenen Niederschlags, die Filtration, Einäschung des Filtrums u. s. w. umgeht, die wenigsten Beobachtungsfehler vorkommen können.

Zunächst wurde der Magnesit von Snarum der Analyse unterworfen.

*) Dies. Journal XXVI, 461. XXXI, 267. XXXVIII, 75.

A. Gelber durchsichtiger Magnesit von Snarum.

1. 11,5935 Grm. bei + 300° C. im Luftbad zwei Stunden lang getrocknet, und sodann 100 Minuten über der Plattner'schen Gebläselampe heftig geglüht. Nach dem Glühen wurde der Tiegel über Schwefelsäure erkalten gelassen*). Der Rückstand betrug 5,5880 Grm. Durch eine genaue Analyse war gefunden worden, dass dieser Magnesit keine bestimmbare Menge Alkali, keine Kalkerde enthielt; dagegen 0,090 Grm. Eisenoxydul und 0,002 Grm. Kieselsäure. Durch das Glühen waren dadurch 0,100 Grm. Eisenoxyd entstanden.

2. 12,1030 getrockneter Magnesit, mit 0,0945 Grm. FeO und 0,001 Grm. SiO₃ gaben:

5,8350 Grm. Magnesia mit 0,105 Grm. Fe₂O₃ und 0,001 Grm. SiO₃.

3. 10,3190 Grm. Magnesit mit 0,0873 Grm. FeO und 0,001 Grm. SiO₃ gaben:

4,9760 Grm. Magnesia mit 0,093 Grm. Fe₂O₃ und 0,001 Grm. SiO₃.

4. 11,1450 Grm. Magnesit mit 0,0864 Grm. FeO und 0,0005 Grm. SiO₃ gaben:

5,3720 Grm. Magnesia mit 0,096 Grm. Fe₂O₃ und 0,0005 FeO₃.

Dieser Magnesit bestand also, nach Abzug der eingemengten Kieselsäure aus:

	Kohlensäure.	Magnesia.	Eisenoxydul.	Aeq. der Magnesia.
1.	51,8958	47,3278	0,7764	253,13
2.	51,8798	47,3393	0,7809	253,26
3.	51,8734	47,3154	0,8112	253,29
4.	51,8875	47,3372	0,7753	253,10
Mittel	51,8841	47,3299	0,7860	253,22

Diese Versuche sind jedoch mit einigen constanten Fehlern behaftet, durch welche das Aequivalent zu hoch ausfallen musste.

Wir bemerkten nämlich, nachdem diese und eine Anzahl

*) Da auch die destillirte Schwefelsäure meist eine kleine Menge flüchtiger Säuren enthält, so ist es nothwendig, neben der Schwefelsäure noch ein Gefäß mit kaustischem Kali stehen zu haben; diess wurde auch später angewendet.

anderer Versuche bereits ausgeführt waren, dass merkwürdiger Weise schon unter 300° C. aus dem Magnesite eine nicht zu vernachlässigende Menge Kohlensäure entwich. Ehe wir auf diesen sehr unerwarteten und ganz überraschenden Umstand aufmerksam geworden waren, fanden wir, was bei diesen ersten Versuchen gleichfalls übersehen worden war, dass selbst nach dem heftigsten Glühen, nicht allein über dem Plattner'schen Gebläse, sondern selbst nach zweistündigen Glühen im Sefström'schen Ofen die Kohlensäure nicht vollkommen ausgetrieben werden kann. Ihr Rückhalt in der geglühten Magnesia ist zwar so gering, dass wir denselben nicht entdecken konnten, als wir die geglühte Masse mit verdünnter Säure digerirten, allein gross genug um einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Aequivalent der Magnesia auszuüben, wie wir bei näherer Bestimmung fanden.

Ein dritter, ebenfalls sehr wenig zu erwartender Umstand war der, dass das Mineral noch bei 300° Wasser zurückhielt, welches erst durch heftige Glühhitze vollkommen ausgetrieben werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Magnesit ursprünglich alles in ihm vorhandene Eisen als kohlen-saures Eisenoxydul enthalten habe, und dieses nach und nach in Eisenoxydhydrat verwandelt worden sei, woher auch die gelbliche Färbung des Minerals rühren mag.

Alle diese Fehler wirken auf den Versuch so ein, dass derselbe ein höheres Aequivalent für die Magnesia geben musste, als es wirklich ist. Eine vor der Wägung ausgetriebene, und nach dem Glühen zurückgelassene, als Magnesia gewogene Kohlensäure-Menge, muss natürlich die Quantität der Basis zu hoch, die der Säure zu niedrig erscheinen lassen, und somit das gefundene Aequivalent der Basis erhöhen. Was den dritten Fehler betrifft, so kann das Wasser ausser im Eisenoxydhydrat auch mit der kohlen-sauren Magnesia darin verbunden sein; welche dann nach der allgemeinen Formel $Mg_m \check{C}_n + xH$ zusammengesetzt sein würde, wo m entweder kleiner, oder grösser oder ebensogross als n sein könnte.

Der Fall, dass m kleiner als n wäre, würde die Existenz eines sauren Carbonats in fester Form voraussetzen, welches wahrscheinlich nicht existirt, oder sich, wenn es existiren sollte,

gewiss so leicht zersetzen, dass es als Mineral nicht auftreten möchte. Wenn m grösser ist als n , wie es bei allen künstlich dargestellten Magnesia-Carbonaten der Fall ist, so entweicht natürlich aus $\dot{M}g\dot{m}\dot{C}n + x\dot{H}$ weniger Kohlensäure als aus $\dot{M}g\dot{C}$; ob aber der Gesamtgewichtsverlust, mit Einschluss des Wassers grösser oder geringer wird, lässt sich bei der Unbekanntheit der Grösse von $x\dot{H}$ nicht angeben. Ist die wasserhaltige Verbindung geradezu ein wasserhaltiges Carbonat, also $m=n$ so ist es einleuchtend, dass der Gewichtsverlust grösser sein muss, als aus der wasserfreien Verbindung.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass die Einmischung des Wassers einen geringeren Gewichtsverlust hervorbringt, als wenn die Verbindung wasserfrei ist und statt Eisenoxydhydrat nur kohlen-saures Eisenoxydul enthält. In Betreff der Eisenverbindungen ergibt sich diess unmittelbar aus deren Aequivalenten. War aber ein wasserhaltiges Talkerdecarbonat ausserdem darinnen, so ist der dadurch hervorgebrachte Einfluss ungewiss.

Für alle drei gedachten Fehler versuchten wir Correctionen anzubringen. Wir bestimmten zuerst die Menge der Kohlensäure, welche aus dem Snarumer Magnesit bei $300^{\circ}C$ innerhalb zwei Stunden entweicht.

19,4325 Grm. liessen bei dieser Temperatur Kohlensäure entweichen, welche, in Barytwasser geleitet, kohlen-sauren Baryt fällte, der mit Schwefelsäure behandelt, 0,056 Grm. schwefelsauren Baryt lieferte; entsprechend 0,0105 Grm. Kohlensäure, oder 0,054 p. C.; ferner gaben diese 19,4325 Grm. nach dem Glühen über der Gebläse-Lampe 9,3472 Grm. Magnesia, welche noch 0,0107 Grm. Kohlensäure enthielten; entsprechend 0,0565 Grm. schwefelsaurem Baryt. Der Rückhalt an Kohlensäure betrug also 0,055 p. C. vom angewendeten Magnesit. Von der bei diesen Kohlensäure-Bestimmungen angewendeten Methode findet man weiter unten das Nähere angegeben.

Die Grösse des dritten Fehlers konnten wir leider nicht genau ermitteln. Es verloren 8,8225 Grm., welche bei 140° getrocknet worden waren, bei darauf folgendem Glühen noch 0,0415 Grm. Wasser oder 0,47 p. C. Diese ganze Menge in Rechnung zu setzen, ist hier offenbar nicht ganz richtig, da ohne Zweifel zwischen 140° und 300° ein Theil dieses Wassers ausgetrieben sein musste.

Wenn wir den ersten und zweiten Fehler, wegen der entwichenen und der zurückgehaltenen Kohlensäure corrigiren, so erhalten wir aus dem Mittel jener vier Versuche

statt 51,8841 CO_2 ; 47,3299 MgO, 0,7860 FeO
51,9931 CO_2 ; 47,2743 MgO, 0,7860 FeO.

Es sind aber 0,7860 FeO verbunden mit 0,4803 CO_2 , so dass auf 47,2749 Magnesia 51,5128 Kohlensäure kommen; woraus sich das Atomgewicht 252,38 für die Magnesia ergibt. Hierbei ist die Correction wegen des Wassergehaltes unterlassen; sie ist, wie wir gezeigt haben ganz unsicher, da es unmöglich ist, die Form zu bestimmen, in welcher das Wasser sich darin befindet; jedoch musste das Aequivalent dadurch aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch gefunden sein.

Ausser diesen vier Versuchen stellten wir noch zwei Versuche mit demselben Minerale an.

Diessmal wurde es nur bei 130° C. getrocknet, wobei keine Kohlensäure entwichen sein konnte, jedoch eine etwas grössere Wassermenge zurückgehalten sein musste.

5. 11,2040 Grm. hinterliessen 5,3850 Grm. geglühte Magnesia, mit 0,0955 Grm. Eisenoxyd.

6. 10,248 Grm. von derselben Masse, hinterliessen 4,921 geglühte Magnesia, mit dem entsprechenden Eisenoxydgehalt. Beide Versuche gaben genau dasselbe Resultat.

Nach den oben angeführten Versuchen mussten bei dem ersten dieser beiden 0,0062 Grm. Kohlensäure zurückgeblieben sein. Dem gefundenen Eisenoxyd entspricht in demselben Versuche 0,1399 kohlenstoffsaures Eisenoxydul, daher 11,0641 reiner Magnesit 5,2783 reine Magnesia enthielten, woraus sich, ohne Berücksichtigung des Wassergehalts das Aequivalent 250,88 ergibt.

B. Weisser, undurchsichtiger Magnesit von Snarum.

Die Unsicherheit, welche sich in Beziehung auf den Wassergehalt des durchsichtigen, gelblichen Snarumer Magnesits ergab, bewog uns eine andere Sorte desselben zu untersuchen. Der weisse, trübe Magnesit von demselben Fundort, gleichfalls in Krystallen, zeigte bei genauer Prüfung, dass wenn er befreit

war von allen verwitterten Umgebungen und Rändern, er keine Spur von Wasser bei höherer Temperatur zurückhielt.

Feingepulvert in einem Luftstrom bei 200° C. getrocknet gaben 9 Grm. beim Glühen im trocknen Luftstrom an ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr keine Spur von Wasser ab. Ebenso wurden aus 20 Grm., bei 300° getrocknet, beim Glühen keine wägbaren Spuren Wasser ausgetrieben. Das Mineral enthielt ziemlich viel Kieselsäure eingemengt, welche wahrscheinlich die Ursache der Undurchsichtigkeit desselben ist; ebenso ist es nicht frei von Eisenoxydul, welches hier natürlich als kohlen-saures Salz zu betrachten ist.

35,594 Grm. dieses Minerals gaben 0,050 Grm. Kieselsäure oder 0,1405 p. C. und 0,276 Eisenoxydul oder 0,7754 p. C.

7. 19,4325 des bei 300° C. getrockneten Minerals gaben beim Glühen 9,3472 Grm.; die bei dem Trocknen entwichene Kohlensäure hatte 0,0105 Grm. betragen; die zurückgebliebene in der geglühten Magnesia 0,0107 (s. oben). In Salzsäure unlösliche Substanzen waren 0,0273 Grm. darin enthalten gewesen, und an kohlen-saurem Eisenoxydul 0,2428 Grm.; so dass 19,1624 Grm. chemisch reiner Magnesit in Anwendung gekommen war, welcher jedoch bereits 0,0105 Grm. Kohlensäure verloren hatte; der Magnesit betrug also eigentlich 19,1729 Grm. Diese hatten nach Abzug der 0,0273 Grm. Kieselsäure, der 0,1658 Grm. Eisenoxyd, und der noch zurückgehaltenen 0,0107 Grm. Kohlensäure 9,1434 Grm. reine Magnesia hinterlassen. Es bestand die Verbindung daher aus 9,1434 Magnesia und 10,0295 Kohlensäure. Hieraus ergiebt sich das Aequivalent der Magnesia zu 250,70.

Dieses Mineral, welches sich trotz der nicht unbedeutenden fremden Beimischungen anscheinend recht gut zu der Untersuchung eignete, war jedoch nur schwierig frei von allen bereits etwas zersetzten Stücken zu erhalten; und diese zeigten immer einen hartnäckig anhängenden Wassergehalt. Wir suchten daher ein noch brauchbareres Material zu unserem Zwecke auf, und fanden solches wider Erwarten in dem derben, dichten Magnesit von Frankenstein.

C. Magnesit von Frankenstein.

Dieses Mineral, offenbar durch Zersetzung eines serpentintigen Gesteins entstanden, welches es hin und wieder noch in kleinen Blättchen einschliesst, ist in sehr bedeutenden Massen abgelagert, so dass es ein vortreffliches Material zur Darstellung reiner Kohlensäure liefert, und hierzu in den Fabriken künstlicher Mineralwässer vorzugsweise angewendet wird. Es gewährt den Vortheil, eine Kohlensäure zu entwickeln, welche frei von Schwefelwasserstoff und übelriechenden organischen Substanzen ist, und zugleich einen Nebengewinn von sehr reiner schwefelsaurer Magnesia zu gestatten. Die einzelnen Stücke haben zuweilen ein traubiges Ansehen, sind auch stellenweise mit Eisenoxydhydrat überzogen, und zeigen hin und wieder kleine Gänge mit krystallinischen Absonderungen. Sehr oft findet man indessen beim Zerschlagen grösserer Stücke im Innern ganz gleichartige Massen, in denen sich durch die Lupe nicht das Geringste einer fremden Beimengung entdecken lässt. Die Masse ist äusserst zähe und ziemlich hart, so dass sie schwierig zu pulvern ist. Zuweilen kommen sehr weiche Stücken vor; diese wurden jedoch verworfen, ebenso wie jene, bei denen die geringsten fremden Beimengungen äusserlich gefunden wurden. Auf die Auswahl der Stücke ist die allergrösste Sorgfalt zu verwenden; hat man diese nicht versäumt, so ist dieses Mineral das beste Material, welches man zu diesen Versuchen anwenden kann. Die reinen Stücke lösen sich vollkommen farblos und klar in Chlorwasserstoffsäure auf; nur nach dem Abdampfen und dem stärkeren Erhitzen des Rückstandes ist zuweilen etwas Kieselsäure zu entdecken; ferner wurden sehr geringe Mengen von Thonerde und Eisenoxyd, dagegen keine Spur von Kalkerde und keine Alkalien darin aufgefunden.

Nachdem wir eine Parthie von dem Magnesit bereits analysirt hatten, verschafften wir uns eine neue sehr grosse Menge gegen 50 Pfund, welche uns erlaubte, bei der Auswahl so sorgsam zu Werke zu gehen, dass wir in den ausgesuchten Stücken nur eine ausserordentlich geringe Menge fremder Beimischungen aufzufinden vermochten.

I. Erste Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.

32,334 Grm. des Minerals hinterliessen nach dem Glühen beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 0,0005 Grm. unlöslichen Rückstand. Nach dem Eindampfen schieden sich 0,0075 Grm. Kieselsäure ab; durch Ammoniak wurden gefällt 0,004 Grm. Thonerde, welche bei der Untersuchung mit saurem molybdän-saurem Ammoniak deutlich auf Phosphorsäure reagirte, und 0,0035 Grm. Eisenoxyd. Die fremden Beimischungen betragen also im Ganzen 0,0155 Grm.; oder 0,048 p. C. wofür mir 0,05 p. C. setzten. Kalkerde konnte ebenso wenig wie Alkalien darin aufgefunden werden.

Bei der Anstellung dieser Versuche war es uns noch entgangen, dass der Magnesit bereits bei 170° Kohlensäure verliert; da jedoch alle Versuche in gleicher Art ausgeführt wurden, indem nämlich die feingepulverte Substanz zwei Stunden lang bei 300° getrocknet wurde, so konnte die Menge der hierbei entwichenen Kohlensäure nachträglich bestimmt werden.

8. 17,229 Grm. bei 300° getrocknet, gaben nach einstündigem Glühen über dem Plattner'schen Gebläse 8,239 Grm. Magnesia; durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Einleiten der sich beim Kochen entwickelnden Gase in Barytwasser, wurde kohlen-saurer Baryt erhalten, der in schwefelsaures Salz umgewandelt, 0,032 Grm. betrug; entsprechend 0,006 Grm. Kohlensäure.

Es kamen demnach nach Abzug der fremden Beimengungen 8,996 Grm. Kohlensäure auf 8,2245 Grm. Magnesia.

Daraus würde das Aequivalent 251,41 folgen.

9. 15,245 Grm. bei 300° C., getrocknet, gaben 7,290 Grm. Magnesia in der noch 0,005 Grm. Kohlensäure enthalten waren; gefunden durch 0,027 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Da es möglich war, dass bei dem Glühen der kohlen-sauren Magnesia etwas Magnesia mit fortgerissen werden konnte, und dadurch der Verlust zu hoch ausfallen würde, so wurde in diesem Versuche der Tiegel mit dem Magnesit in einen zweiten gesetzt; nach dem Glühen wurde in dem äussern keine Spur von Magnesia gefunden. Durch mehrfach wiederholte Versuche bei den späteren Bestimmungen wurde diess bestätigt.

Nach Abzug der fremden Bestandtheile ergab sich hier das Verhältniss, 7,960 Grm. Kohlensäure auf 7,2775 Magnesia; daraus folgt das Aequivalent 251,42 für die Magnesia.

10. 17,8645 Grm. bei 300° getrockneter Magnesit gaben 8,5455 Grm. Magnesia*), in der noch 0,0075 Grm. Kohlensäure enthalten waren, gefunden durch 0,041 schwefelsaure Baryterde; es kommen also:

9,3265 Grm. Kohlensäure auf 8,529 Grm. Magnesia.

Das Aequivalent für die Magnesia 251,49.

11. 14,4695 Grm. bei 300° getrocknet gaben 6,9215 Grm. Magnesia; darin noch 0,005 Grm. Kohlensäure, aus 0,029 Grm. schwefelsaurem Baryt gefunden, 7,553 Kohlensäure auf 6,9095 Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia = 251,57.

Im Mittel aus diesen vier letzten Versuchen ergibt sich also das Aequivalent 251,47 für die Magnesia, und in 100 Th. Magnesit 47,744 Magnesia.

Beide Zahlen müssen jedoch zu hoch sein, da beim Trocknen bis zu 300° der Magnesit bereits Kohlensäure verloren hatte; und zwar fanden wir, dass 26,7 Grm. in 2 Stunden bei 230° 0,0166 Grm. Kohlensäure verloren; nachdem die Temperatur gesteigert wurde, begann von Neuem die Entwickelung der Kohlensäure, und bei 300° entwichen noch 0,0141 Grm., so dass sie im Ganzen 0,0307 Grm. Kohlensäure bei 300° verloren hatten. Bei einem andern Versuche gaben 14,953 Grm. bis zu 300° C. erhitzt 0,022 Grm. Kohlensäure; als die Temperatur bis 360° gesteigert wurde, entwichen in einer halben Stunde noch 0,0086 Kohlensäure. Diess macht bei 300° im Mittel 0,132 p. C. aus. Hiernach sind also nicht in 100, sondern in 100,132 Theilen Magnesit 47,744 Magnesia enthalten; woraus sich das Aequivalent 250,6 ergibt.

Ogleich diese Versuche zeigten, dass das Aequivalent der Magnesia nothwendiger Weise unter 251,5 liegen, und wahr-

*) Dieser Versuch wurde im Sefström'schen Ofen mit Holzkohlenfeuer, im doppelten Platintiegel, die in einem wohl verschlossenen hessischen Tiegel standen, angestellt. Die Glühhitze dauerte 2 Stunden. Dennoch war Kohlensäure zurückgehalten worden, so dass man sah, es sei selbst diese heftige Hitze zur völligen Austreibung derselben nicht genügend. Wir wendeten deshalb auch später nur das Plattner'sche Spiritus-Gebläse an.

scheinlich sehr nahe 250,6 sein muss, so glaubten wir doch diess noch mit grösserer Sicherheit nachweisen zu müssen, indem wir die bei dem Trocknen des Magnesits entwichene Kohlensäure bei jedem einzelnen Versuch genau bestimmten, und sie nicht aus einigen Bestimmungen für die speciellen Fälle berechneten.

II. Zweite Reihe der Versuche mit dem Frankensteiner Magnesit.

Zu diesen Versuchen wurde dasselbe Mineral angewendet wie zu den vorhergehenden; die fremden Beimischungen betragen 0,05 p. C.

Das feingeriebene Mineral wurde in eine Glasröhre Fig. 1. *a*, *a* gebracht, welche an der vordern Seite in eine Spitze ausgezogen und hinten mit einem Kork, durch den eine Glasröhre ging, verschlossen war. Diese wurde in ein kupfernes Luftbad *bb* gelegt, dessen Hülsen *b' b'* auf zwei Stativen ruhten. Das Luftbad konnte durch eine vierfache Berzelius'sche Lampe sehr leicht auf eine beliebig hohe Temperatur erhitzt werden, welche man an zwei Thermometern genau bestimmen konnte. Durch die Röhre mit dem Magnesit wurde während der Erhitzung ein trockner, kohlenstofffreier Luftstrom hindurch geleitet, welcher durch den Tropfapparat *A* aus dem Gasometer *B* verdrängt wurde. Die Luft ging durch den mit Kalilauge gefällten Liebig'schen Kugelapparat *c*, durch die Uförmige, mit Kalistücken gefüllte Röhre *d d* und sodann zum sichern Zeichen, dass alle Kohlensäure zurückgehalten sei, durch die mit Barytwasser gefällte Flasche *e*, und endlich, um das Wasser zurückzuhalten, durch das Chlorcalciumrohr *ff*. Um aus dem Rohre mit dem Magnesit alle Kohlensäure, welche in der darin befindlichen Luft enthalten sein konnte, auszutreiben, liess man, ehe das Luftbad erwärmt wurde, einige hundert Kubikcentimeter Luft hindurch gehen; sodann wurden die beiden, mit Barytwasser gefällten Flaschen *g, h* vorgelegt, und mit Caoutchouc röhren mit der Röhre *a a* verbunden.

Bevor der Magnesit erhitzt wurde, blieb natürlich beim Hindurchstreichen der Luft, die Barytlösung vollkommen klar; und es war leicht mit Genauigkeit zu beobachten, bei welcher Temperatur die Kohlensäureentwicklung begann. Diese fand bereits

unter 170° C. regelmässig statt, und doch müsste die Temperatur so hoch gesteigert werden, wenn man sicher sein wollte, dass das dem porösen Minerale hartnäckig anhängende hygroskopische Wasser vollkommen entwichen sei. Als die Temperatur bis zu 170° gesteigert war, und bereits der grösste Theil des Wassers ausgetrieben worden war, so erschienen bei Steigerung der Hitze neue Mengen desselben, wenn gleich sehr geringe. Um diese mit Sicherheit fortzuschaffen, musste mindestens 230° C. erreicht sein.

Ist die Temperatur des Luftbades auf 200° C. gestiegen so entwickelt sich ziemlich reichlich Kohlensäure; selten wird die zweite Flasche *h*, wesentlich getrübt, doch ist es nothwendig, sie der Sicherheit halber anzuwenden. Hat die Temperatur 300° erreicht, so liessen wir den Strom etwa 2 Stunden hindurch gehen, und dann unter fortdauerndem, langsamem Hindurchströmen der Luft erkalten.

Nach dem völligen Erkalten des Glasrohrs *a, a*, wurden die Flaschen *g* und *h* von demselben getrennt, und luftdicht vor dem Leitungsröhren verschlossen, bis sich der kohlen saure Baryt vollkommen abgesetzt hatte.

Unterdessen wurde der Inhalt der Röhre in einen tarirten Platintiegel geschüttet, und dieser sogleich möglichst schnell gewogen. Ist der Tiegel gut bedeckt, so zieht das Mineral während der Wägung keine bestimmbare Menge Feuchtigkeit an. Die kleine Menge der in der Röhre zurückbleibenden Substanz wurde gleichfalls dem Gewichte nach bestimmt; sie betrug meist wenige Milligramme.

Der Tiegel wurde anfangs sehr gelinde, und endlich über der Gebläsespirituslampe auf das Heftigste, bis zur halben Gelbgluth eine Stunde lang erhitzt, über Schwefelsäure und Kali abkühlen gelassen, und gewogen. Die Magnesia enthält stets noch kleine Mengen von Kohlensäure, wie anhaltend und wie stark auch die Glühhitze darauf eingewirkt haben mag; diese Menge zu bestimmen, wandten wir folgendes Verfahren an:

Die geglühte Magnesia wurde in einen Kolben *a*, Fig. 2 geschüttet, welcher etwas ausgekochtes Wasser enthielt; derselbe wurde durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch den ein langes Trichterrohr bis auf den Boden reichte, ein zweites Rohr bis etwa auf den Spiegel der Flüssigkeit ging

und ein drittes, mit einer länglichen Erweiterung, schief abgeschnitten, unmittelbar unter dem Kork endete. Der Kolben wurde auf eine Lampe gesetzt, und das erstere Rohr an das Chlorcalciumrohr *f* Fig. 1 statt des Glasrohrs *a a* mit Caoutchouc verbunden, und der Luftstrom so lange durch den Kolben geleitet, bis die darin enthaltene Luft verdrängt worden war, sodann wurde, mittelst einer vulkanisirten Caoutchouc-Röhre die mit Barytwasser gefüllte Flasche *b* vorgelegt; der Sicherheit wegen wurden zwei derartige Flaschen wie in Fig. 1, angewendet; die zweite zeigte meistens keine bemerkbare Trübung. Es wurde nun durch den Trichter Chlorwasserstoffsäure in den Kolben *a* gegossen, welche den Magnesit auflöste, ohne das gewöhnlich eine deutliche Kohlensäure-Entwicklung zu beobachten gewesen wäre. Indem jedoch die Flüssigkeit sich von selbst erwärmte, und der Luftstrom hindurch ging, hegann die Barytlösung sich zu trüben, beim Erhitzen durch die Lampe bis zum Kochen, endlich einen starken Absatz von kohlen saurem Baryt zu bilden. In dem gebauchten Ableitungsrohr condensirte sich die meiste überdestillirende Flüssigkeit, und lief in den Kolben zurück. War die ganze Menge des geglühten Magnesits gelöst, so liess man das Kochen noch eine kleine Weile fort dauern, und den Luftstrom noch etwa eine Stunde durch den Apparat hindurch streichen. Die Barytwasserflaschen wurden dann luftdicht verschlossen, und so lange der Ruhe überlassen, bis sich aller kohlen saurer Baryt abgesetzt hatte. Die Menge desselben, so wie die, welche beim Trocknen des Magnesits gebildet worden war, wurde auf folgende Weise bestimmt. Das kurze Ableitungsrohr der Barytflasche wurde herausgezogen, und an der Stelle desselben das Heberrohr *p* Fig. 3, welches an dem kurzen Ende in eine feine Spitze ausgezogen, mit Wasser gefüllt, und an dem langen Rohre mit einem kleinen Kork verschlossen war, in die Flasche *g* gesteckt. Die feine Spitze reichte bis auf den Niederschlag des kohlen sauren Baryts. Das Gasleitungsrohr *q* wurde soweit herausgezogen, dass sein Ende etwa $\frac{1}{4}$ Zoll unter die Oberfläche der Flüssigkeit kam, und mit der Röhre *m* verbunden, welche in die Flasche *k* tauchte, die mit einer Lösung von kohlen saurer Baryterde gefüllt war. Wenn der kleine Kork der Röhre *p* fortgenommen wurde, so floss die Barytlösung, ohne den Niederschlag in der Flasche *g* aufzurüh-

ren tropfenweis ab, und wurde durch die Lösung der kohlensauren Baryterde aus der Flasche *k* ersetzt. Diese wurde so lange erneuert, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte; sodann wurde der Niederschlag auf ein gefaltetes Filtrum gebracht, und möglichst schnell mit kohlensaurer Barytlösung ausgewaschen. Endlich wurde die Flasche *g* und die Röhre *m* mit destillirtem Wasser ausgespült, und durch dieses die dem Niederschlage auf dem Filtrum anhängende Barytlösung verdrängt. Was an kohlensaurer Baryterde in Flasche und Leitungsröhre haften geblieben, wurde in etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst, und diese dann auf das Filtrum mit kohlensaurem Baryt gebracht; das Filtrum wurde so lange ausgewaschen, als das Waschwasser noch sauer reagierte, und die gesammelte Flüssigkeit durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Der ganze schwefelsaure Baryt ergab die Menge der Kohlensäure. 100 Th. BaO, SO₃, entsprechen 18,862 CO₂. Dieses Verhältniss, und die überhaupt sehr kleine Menge des hier erhaltenen schwefelsauren Baryts erlaubte diese Bestimmung mit grosser Genauigkeit auszuführen.

Man könnte aus der Hartnäckigkeit, mit welcher das Wasser beim Trocknen des Magnesits zurückgehalten wird, schliessen, es sei dasselbe nicht hygroskopisch sondern chemisch gebunden, so dass man das Mineral vielleicht für ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia mit einer kleinen Quantität Magnesiahydrat halten könnte. Es ist jedoch einleuchtend, dass hierdurch das Aequivalent der Magnesia in keinem Falle zu niedrig, sondern nur *zu hoch* gefunden werden könnte*). Ferner erinnern wir daran, mit welcher Hartnäckigkeit z. B., wie Erdmann und Marchand fanden, die honigsteinsäuren Erdsalze das Wasser, das in ihnen nicht chemisch gebunden sein kann, selbst bei sehr hohen Temperaturen zurückhalten. Endlich beweist diess Verhalten des Magnesit sgegen eine Lösung von schwefelsaurem Eienoxydul, dass kein Magnesiahydrat darinnen sein kann. Durch dieses, wie durch jede künstlich dargestellte Magnesia alba wird aus derselben beim Kochen Eisenoxydul gefällt,

*) Für den Fall einer Beimengung von MgO, CO₂ + xHO würde natürlich gar kein Einfluss auf die Bestimmung des Aequivalents der Magnesia stattfinden.

was durch den Magnesit nicht im Geringsten geschieht, aber sofort eintritt, wenn ihm durch das Trocknen bis zu 230 oder 300° C. Kohlensäure entzogen, also etwas kaustische Magnesia gebildet ist.

War das Mineral bei 230° C. oder gar bei 300° längere Zeit erhalten, so wurde durch Glühen kein Wasser mehr ausgetrieben; es verhielt sich also in dieser Beziehung entschieden anders wie der Magnesit von Snarum.

Die leichte Entwicklung der Kohlensäure aus dem Magnesit bei einer verhältnissmässig so niedrigen Temperatur könnte die Vermuthung erregen, dass man hier eine Einmischung eines leicht zersetzbaren sauren Salzes vor sich habe. Abgesehen von der bisher nicht nachgewiesenen Existenz eines solchen Salzes in fester Form, spricht der oben angeführte Umstand (nach Versuch 11) dagegen, dass die Entwicklung der Kohlensäure bei einer niedrigen Temperatur beginnt, dann bald ihre Grenze erreicht, und bei jeder Steigerung von Neuem eintritt, bald auch hier aufhört, um bei einer neuen Steigerung von Neuem zu beginnen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen gewisse wasserhaltige Mineralien, wie Scheerer in einer späteren Abhandlung zeigen wird. Es ist also offenbar eine allgemeine Zerlegung des ganzen Carbonats, welche sich mit jeder höhern Temperatur steigert. Ganz besonders aber wird diess durch die Thatsache einleuchtend, dass, wie Erdmann und Marchand fanden, *sowohl Marmor als isländischer Doppelpath ganz dieselbe Erscheinung zeigen* *).

12. 6,8109 Grm. bei 320° drei Stunden getrocknet, wobei 0,012 Grm. Kohlensäure entwichen waren, hinterliessen 3,2574 Grm. Magnesia, die noch 0,004 Grm. Kohlensäure enthielten. Die fremden Beimengungen 0,05 p. C., betragen 0,0034 Grm. Daraus folgt:

6,8195 reiner Magnesit, und 3,2500 Magnesia.

Aequivalent = 250,38.

13. 11,2991 Grm. bei 300° getrocknet verloren dabei

*) Siehe die Notiz von Erdmann und Marchand. Journ. L, 237. Auch Marmor giebt bei 300° Kohlensäure ab; 24 Grammen lieferten 46 Milligramm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 9 Milligramm. Kohlensäure, oder 0,03 p. C.

0,013 Grm. Kohlensäure, und hinterliessen 5,3949 Grm. Magnesia, die noch 0,004 Grm. Kohlensäure lieferten. Die fremden Beimengungen betragen 0,006 Grm. darnach sind in 11,3061 Grm. Magnesit 5,3849 Grm. Magnesia enthalten. Aequivalent der Magnesia 250,09.

14. 9,7363 Grm. bei 230° C. getrocknet verloren 0,0053 Grm. Kohlensäure. In der gebrannten Magnesia 4,6428 waren 0,003 Grm. Kohlensäure zurückgehalten. Fremde Beimischungen 0,0048 Grm.

Darnach sind in 9,7375 Grm. Magnesit enthalten 4,6350 Grm. Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia folgt daraus 249,81.

15. 12,3874 bei 230° C. getrocknet gaben dabei 0,0075 Kohlensäure; nach dem Glühen 5,9145 Grm. Magnesia, worin 0,005 Grm. Kohlensäure; die Verunreinigungen betragen 0,0062 Grm.

Daraus folgen in 12,3887 Grm. Magnesit 5,9033 Grm. Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia 250,31.

15. 38,8716 Grm. bei 300° C. getrocknet gaben 0,039 Grm. Kohlensäure ab; der Rückstand nach dem Glühen 18,5716 Grm. enthielt noch 0,015 Grm. Kohlensäure; die Verunreinigungen betragen 0,0194 Grm. daraus folgt in 38,8912 Grm. Magnesit 18,5366 Magnesia. Hieraus das Aequivalent der Magnesia 250,44.

17. 32,4113 Grm. bei 230° C. getrocknet, wobei 0,0198 Grm. Kohlensäure entwichen waren, hinterliessen 15,4823 Grm. Magnesia mit 0,013 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimischungen betragen 0,0163. Daraus folgt in 32,4148 Magnesit 15,453 Magnesia. Das Aequivalent der Magnesia 250,54.

18. 26,5085 Grm. bei 300° C. getrocknet, die dabei 0,027 Grm. Kohlensäure verloren hatten, hinterliessen über der Berzelius'schen Lampe ohne Gebläse geglüht 12,6795 Grm. Diese enthielten noch 0,0218 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimengungen betragen 0,0132 Grm., daraus folgt 26,5223 Grm. Magnesit und 12,6445 Grm. Magnesia. Das Aequivalent 250,57.

Das Mittel aus diesen sieben Versuchen ist also
250,45

III. Dritte Reihe der Versuche mit dem Frankensteinener Magnesit.

Durch grösste Sorgfalt bei der Auswahl und der Zerkleinerung des Magnesits, der zu der nachfolgenden Reihe angewendet wurde, war es uns möglich, so reines Material zu erhalten, dass fast keine Spur einer fremden Beimengung entdeckt werden konnte.

34,646 Grm. enthielten noch nicht ganz 0,003 Grm. an Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, Kalkerde fehlte vollkommen; Alkalien konnten durchaus nicht aufgefunden werden. Die Beimengungen wurden daher mit 0,009 p. C. in Rechnung gezogen.

19. 4,2857 Grm. bei 300° C. getrocknet hatten verloren 0,006 Grm. Kohlensäure; nach dem Glühen blieben 2,0450 Grm. zurück, in denen noch 1 Milligramm. Kohlensäure enthalten war. Die fremden Beimengungen betragen 0,0004 Grm. Demnach waren in

4,2913 Grm. kohlenaurer Magnesia enthalten 2,0436 Magnesia.

Daraus das Aequivalent 250,03.

20. 27,8128 Grm. bei 230° C. getrocknet hatten bereits verloren 0,0183 Grm. Kohlensäure und hinterliessen 13,2730 Grm. Magnesia. Diese enthielt noch 0,0166 Grm. Kohlensäure. Die fremden Beimengungen betragen 0,0025 Grm. Daraus folgt in 27,8286 Grm. Magnesit 13,2539 Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia 250,08.

21. 14,6065 Grm., welche beim Trocknen bei 280° C. bereits 0,014 Grm. Kohlensäure abgegeben hatten, gaben 6,9755 Magnesia, welche noch 0,005 Grm. Kohlensäure enthielten. Die fremden Beimischungen betragen 0,0013 Grm. Daraus folgt in 14,6192 Grm. Magnesit 6,9692 Grm Magnesia.

Das Aequivalent der Magnesia 250,52.

22. 18,2969 Grm. hatten beim Trocknen bei 280° C. bereits verloren 0,0132 Grm. Kohlensäure; geglüht hinterliessen sie 8,7364 Grm. Die Veunreinigungen betragen 0,0016 Grm. Daraus folgt 18,3085 Magnesit und 8,7237 Magnesia.

Daraus das Aequivalent der Magnesia 250,29.

Das Mittel dieser vier Versuche ist 250,23.

Die Versuche mit dem Snarumer unreinen und wasserhaltigen Magnesit gaben im Mittel 253,22 für das Aequivalent der Magnesia (Vers. 1—4). Dass diese Zahl zu hoch sein musste, war aus der Zusammensetzung der Beimengungen ersichtlich; die Natur derselben konnte durchaus nicht so genau ermittelt werden, dass man diesen ersten Versuchen ein anderes Gewicht hätte einräumen dürfen, als dass sie bewiesen, das Aequivalent der Magnesia müsste niedriger sein als 253.

Die Versuche 5 und 6 gaben, obwohl unsicher, die Zahl 250,88.

Der Versuch 7, mit einem reinen Magnesit von Snarum angestellt, gab 250,70.

Die Versuche 8—11 mit frankensteiner Magnesit, bei denen die beim Trocknen entwichene Kohlensäure nachträglich bestimmt wurde, gaben nach der Correction 250,60.

Die Versuche 12—18 mit frankensteiner Magnesit, bei denen die beim Trocknen entwichene und die beim Glühen zurückgebliebene Kohlensäure direkt bestimmt wurde, gaben 250,45.

Die Versuche 19—22 mit dem reinsten frankensteiner Magnesit gaben endlich 250,23.

Die letzten elf Versuche verdienen natürlich das meiste Zutrauen, sie gaben im Mittel 250,34 für das Aequivalent.

Alle Wägungen sind unmittelbar berechnet; sie erleiden eine kleine Veränderung, wenn sie auf das Vacuum reducirt werden*).

Nach H. Rose ist das spec. Gewicht der Magnesia im heftig geglühten Zustande 3,644. Mohs hat das der kohlen-sauren Magnesia zu 3,06 gefunden; mit Berücksichtigung dieser Zahlen muss das Magnesia-Aequivalent von 250,34 um 0,15 vermindert werden; so dass es sich zu 250,19 feststellt.

Alle Fehler, welche in der Bestimmung gemacht sein können, sind der Art, dass das Aequivalent zu hoch gefunden sein musste, sie bestehen ohne Zweifel in den geringen fremden Beimengungen des angewendeten Materials. Eine sehr geringe Beimischung von Alkalien, die, wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden sind, nicht mehr abgeschieden werden können, mussten wie eine jede andere Basis, welche mit Kohlensäure vereinigt im

*) Poggend. Ann. LXXIV, 439. Dies. Journ. XLIV, 226.

Magnesit enthalten sein konnte, die eigentliche Zahl für das Aequivalent erhöhen, so dass es ohne Zweifel der Wahrheit sehr nahe kommt, wenn man $250, O=100$, oder $20, H=1$ als das Aequivalent der Magnesia annimmt. Das Aequivalentvolumen wird dann gleich 68,6.

Die Magnesia besteht demnach aus: 40 Sauerstoff
60 Magnesium.

Die kohlen saure Magnesia aus: 47,619 Kohlensäure
52,381 Magnesia.

Die schwefelsaure Magnesia aus: 66,667 Schwefelsäure
33,333 Magnesia.

LVI.

Oxydation von Graphit und Diamant auf nassem Wege.

Von

R. E. Rogers und **W. B. Rogers**,
Professoren an der Universität von Virginien.

(Rep. of the 18. meeting of the British association for the advancement of sc.)

Das Verfahren der Verfasser gründet sich auf die Thatsache, dass eine Mischung von doppelt chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, wenn sie in grossem Ueberschusse mit sehr fein zertheilten Graphit zusammengebracht wird, den Kohlenstoff schnell und vollkommen in Kohlensäure verwandelt. Die Verf. haben ihre Methode seit 1847 zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit mit constanten und genügenden Resultaten benutzt. Der Apparat besteht aus einer tubulirten Retorte, an welche eine lange Chlorcalciumröhre angefügt wird, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten, im Liebig'schen Kaliapparate und einigen Uförmigen Röhren mit Kalkstücken, deren letzte mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt ist. Der Hals der Retorte ist aufwärts gerichtet und wird kühl gehalten, um das Uebergehen von salpetersauren Dämpfen in das Chlorcalcium zu verhüten.

Der Graphit muss auf das Feinste zertheilt werden, diess geschieht am besten durch Reiben desselben mit der 30 fachen Menge an reinem Quarzsand. Auf diese feine Zertheilung kommt es wesentlich an. 6 Gran Graphit auf gewöhnliche Weise gerieben, forderten 12 Stunden zur vollständigen Oxydation, während dieselbe Menge mit Kieselerde fein gerieben in 30 Minuten oxydirt waren.

Bei 6 Gran Graphit wendet man eine Retorte von etwa 15 Cub. Zoll Inhalt an. Der Graphit wird mit 500 Gran gepulvertem doppelt chromsauren Kali gemischt, die Mischung in die Retorte gebracht, dann zuerst 1 Cub. Zoll Wasser und darauf 5 Cub. Zoll concentrirte Salpetersäure zugesetzt. Bei mässiger Erwärmung mit der Lampe beginnt die Reaction. Am Schlusse wird der Tubulus der Retorte geöffnet und mittelst des Aspirators Luft durch den Apparat gesaugt.

Um zu zeigen wie übereinstimmende Resultate das Verfahren giebt, führen die Verfasser an, dass 6 Gran eines natürlichen Graphits einmal 20,79 Gran, in einem andern Versuche 20,82; ein künstlicher in einem Versuche 16,58 Gran, in einem andern 16,63 Gran Kohlensäure gab.

Die Resultate stimmten mit dem durch Verbrennen und Bestimmung der Asche erhaltenen genau zusammen. Der Graphit war vorher durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure und Glühen von kohlen-sauren Salzen und organischen Substanzen befreit worden.

Die Verfasser haben versucht diese Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs von Steinkohlen zu benutzen. Bei den trocknesten Anthraciten stimmten die Resultate gut überein, wenn aber die Kohle eine flüchtige Kohlenstoffverbindung enthält, so wird diese ohne Oxydation vermöge der hohen Temperatur ausgetrieben. Bei Coaks giebt das Verfahren übereinstimmende und genaue Resultate.

Auf gleiche Weise lässt sich die Oxydation von Diamant bewirken, nur erfolgt dieselbe viel langsamer. Die erste Bedingung ist die feinste Zertheilung des Diamants durch Reiben des Pulvers mit feinem Kieselsand. Ein Gran des Edelsteins reicht zu mehreren Versuchen. Die Verfasser haben deutlich die Oxydation bei $\frac{1}{11}$ Gran nachgewiesen. Bei $\frac{1}{2}$ Gran nimmt man eine Retorte von 15 Cub. Zoll Inhalt. Statt des Liebig'schen

Apparats und den Kaliröhren nimmt man Röhren oder Fläschchen mit Kalkwasser. Da der Process langsam vor sich geht, so nimmt man viel von dem Oxydationsmittel, z. B. auf $\frac{1}{2}$ Gran Diamant, 500 Gran doppeltchromsaures Kali und 4 Cub. Zoll Schwefelsäure. Um unabhängig zu sein von einer kleinen Menge Kohlensäure, welche die Materialien liefern könnten, werden diese zuerst gemischt, so dass der zuerst entweichende Sauerstoff die Kohlensäure mit fortnimmt. Man prüft das Gas durch Kalkwasser, erst wenn es rein ist, wird der Diamant zugeschüttet. Die Oxydation erfolgt sehr langsam. In einem Versuche wurde $\frac{1}{4}$ des angewendeten Diamants durch die Mischung oxydirt, in einem zweiten Prozesse wurde von dem ausgewaschenen Rückstand wieder ebenso viel oxydirt, selbst ein dritter Versuch gab noch Kohlensäure.

Um die Oxydation mit einem Male zu beendigen wird es nöthig sein, den Diamant noch feiner zu zertheilen oder viel mehr von den oxydirenden Materialien anzuwenden. Jedenfalls ist die Thatsache neu, dass der Diamant auf nassem Wege bei einer 180—230° C. nicht übersteigenden Temperatur oxydirt werden kann.

LVII.

Analysen von weichem Eisen durch Cmentation von Gusseisen erhalten, so wie von kalt- und rothbrüchigem Eisen.

Von

W. A. Müller.

(Report of the eighteenth Meeting of the British Association for the advancement of sc.)

Das Erz, aus welchem das Eisen dargestellt worden war, ist der braune Lancashirer-Blutstein aus der Nachbarschaft von Ulverstone, er wird mit Holzkohle verschmolzen. Die Artikel, welche weich gemacht werden sollen, sind nach dem Gusse weiss, sehr hart und spröde von krystallinischem Bruche. Die

Gegenstände werden, um sie weich zu machen in gepulvertem Blutstein eingebettet und während einiger Stunden roth geglüht, wodurch der Kohlenstoff allmählich entfernt wird. Das Resultat ist die Entstehung eines zähen Eisens, welches sowohl warm als kalt gehämmert werden kann.

Eine genaue qualitative Analyse ergab ausser Eisen, die Gegenwart von Kohlenstoff und Silicium, Spuren von Aluminium, Schwefel und Phosphor, während kein Arsenik, Antimon oder Mangan nachgewiesen werden konnte, ebensowenig Titan.

Bei der Cementation ändert sich das spec. Gew. des Eisens, nach dem Schmieden war es dichter geworden. Das spröde Eisen zeigte 7,684 spec. Gew. das hämmerbare 7,718.

Die Resultate der Analyse sind kurz folgende. Kohlenstoff und Silicium werden durch die Cementation wesentlich verändert, obgleich beide noch in grösserer Menge im Eisen bleiben als in gutem Stabeisen. Es scheint auch, dass die Menge an Kohlenstoff, welche unlöslich ist in Säuren, dieselbe bleibt vor und nach der Cementation, so dass die Veränderung sich auf den chemisch gebundenen Theil des Kohlenstoffs zu beschränken scheint.

	Sprödes.	Hämmerbares.
Spec. Gew.	7,684	7,718
Eisen		
Kohlenstoff	2,80	0,88
Silicium	0,951	0,409
Aluminium	Spur	Spur
Schwefel	0,015	—
Phosphor	Spur	Spur
Sand	0,502	—
Gebundner Kohlenstoff	2,217	0,434
Ungebundner „	0,583	0,446

Kaltbrüchiges Eisen aus Staffordshire erschien im Bruche durchaus ohne fasrige Struktur und schien aus kleinen Blättchen zusammengesetzt. Ausser Kohlenstoff und Silicium fanden sich darin Phosphor, eine bestimmbare Menge Kupfer und verschiedene Spuren von Kalium. Der Verfasser glaubt, dass das Kupfer aus der beim Schmelzen verwendeten Kohle herrührt, es findet sich Kupfer in vielen Kohlen, namentlich in denen von Staffordshire.

Die Rothbrüchigkeit wird gewöhnlich einem Gehalte an Schwefel zugeschrieben. Miller konnte jedoch in einer Probe, die er untersuchte, keine erhebliche Menge von Schwefel finden.

Ueberhaupt entdeckte er, ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen des Eisens, Kohle und Silicium, nur Spuren von Calcium und von Phosphor. Letzterer betrug 0,0114 p. C.; der Schwefel 0,016 p. C. Er glaubt, dass auch dieses Eisen Spuren von Kalium enthalte.

Staffordshirer Eisen.		
	Rothbrüchig.	Kaltbrüchig.
Spec. Gew.	7,426	7,921
Kohlenstoff	0,245	0,275
Silicium	0,232	0,288
Kupfer	0,000	0,041
Schwefel	0,016	Spur
Phosphor	0,011	0,337
Calcium	Spur	—
Kalium	Spur	Spur.

LVII.

Analyse des Düngers und die Rolle desselben bei der Ernährung der Pflanzen.

Von

E. Soubeiran.

(Schluss der S. 305 abgebrochenen Abhandlung.)

Zweite Abhandlung.

Analyse einiger Düngerarten.

Die zweite Abtheilung meiner Abhandlung handelt von der Zusammensetzung einiger Düngerarten, und obgleich sich dieser Gegenstand nicht eigentlich an die von der landwirthschaftlichen Gesellschaft gestellte Frage anschliesst, ist er der letzten doch nicht fremd.

Eine Düngerart ist in der That ein zusammengesetztes Nahrungsmittel, von welchem ein jeder Bestandtheil denselben Zweck hat, nämlich die Ernährung der Pflanzen. Der Humus ist darin als eigenthümliche Nahrungssubstanz enthalten; ausserdem steht derselbe unter dem Einflusse der anderen Bestandtheile, welche entweder zu seiner Bildung beitragen, oder ihn in denjenigen

Zustand der Löslichkeit versetzen, in welchem er nur von den Pflanzen aufgenommen werden kann.

Dieser zweite Theil meiner Arbeit, der nur einer praktischen und speciellen Anwendung fähig zu sein scheint, hat ein allgemeines Interesse gewonnen. Ich werde zeigen, dass durch die Anwendung einer fehlerhaften Methode zur Bestimmung des Stickstoffs falsche Resultate erlangt worden sind, so wie eine ungenaue Aequivalententafel. Ich will ferner nachweisen, dass der Zustand, in welchem der Stickstoff in dem Dünger enthalten, nicht gehörig gewürdigt worden ist. Es ist keineswegs gleichgültig, ob der Stickstoff in Gestalt verweslicher thierischer Substanzen oder in Gestalt von löslichen Ammoniaksalzen oder von unlöslicher phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde in dem Dünger enthalten ist. Dieser Unterschied ist nur ein einziges Mal von Jacquemont bei der Analyse von Poudrette beachtet worden, ein Fehler in der Analyse aber liess ihn falsche Schlüsse ziehen.

Es ist ein grosser Irrthum, den Werth einer Düngersorte durch seinen Gehalt an Stickstoff ausdrücken zu wollen, da die nach diesem Principe aufgestellten Aequivalente in keinerlei Weise wirkliche Aequivalente sind. Es ist unbedingt nothwendig, die Salzsubstanzen, die Ammoniakverbindungen und ihre eigenthümliche Constitution, die animalische Substanz und ihre grössere oder geringere Veränderlichkeit in Betracht zu ziehen. Ich habe schon hervorgehoben, dass die Gegenwart des Humus die Zersetzung der verweslichen Substanzen moderirt, die physischen Bedingungen des Bodens verbessert, Ammoniak fixirt und den Pflanzen eine substantielle Nahrung darbietet.

Der Dünger, welcher nach der Theorie der beste ist, würde derjenige sein, der zu gleicher Zeit eine gewisse Quantität lösliche Erd- oder Alkalisalze, Ammoniakverbindungen, stickstoffhaltige animalische Substanz; welche durch allmähliche Zersetzung jeden Tag eine gewisse Menge kohlensaures Ammoniak erzeugt, schon fertig gebildeten Humus und in Zersetzung begriffenes Pflanzengewebe enthält. Alle diese Substanzen finden sich besser als anderswo in dem gegohrenen Stalldünger. Diese Düngerart hat demnach eine unbestreitbare Superiorität vor jedem anderen Dünger.

Bei der Düngersanalyse sind drei Hauptbestandtheile zu be-

stimmen, diese sind: Die Menge des Humus oder derjenigen Substanz, die Humus zu bilden vermag, die Natur und das Verhältniss der Salze, und die Menge der stickstoffhaltigen Substanz.

Ehe ich die Zusammensetzung der Düngersorten, die von mir analysirt wurden, angebe, will ich im Allgemeinen einige Theile des von mir angewendeten analytischen Verfahrens beschreiben.

Bestimmung des Stickstoffs. Die Bestimmung des Stickstoffs erstreckt sich auf den Stickstoff der animalischen Substanz und auf den der Ammoniaksalze. Der erstere wird nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt, wobei man, wenn man will, die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniumplatinchlorid, durch Sättigen der Säure ersetzen kann.

Bei den Ammoniaksalzen muss man denjenigen Stickstoff, der von den löslichen, durch einfaches Waschen ausziehbaren Salzen herrührt, unterscheiden von dem, der in der sehr wenig löslichen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde enthalten ist. Letztere Verbindung bleibt sehr häufig in dem Boden zurück und wird von der Pflanze nur allmählich und nach Bedürfniss absorhirt. Der Versuch musste sich demnach zuerst auf die Waschwässer des Düngers erstrecken, während bei einem anderen Versuche der ausgewaschene Dünger mit salpetersäurehaltigem Wasser zusammengebracht wurde, um die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde aufzulösen. Die weitere Ausführung ist übrigens bei beiden Flüssigkeiten dieselbe. Als Beispiel diene die Bestimmung des Stickstoffs der Ammoniaksalze in der Poudrette von Montfaucon,

100 Theile dieser Poudrette verloren bei 100° 28 Theile Wasser.

Neue 100 Grm. der Poudrette werden in ein tarirtes Gefäss gebracht, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und darauf Salpetersäure zugesetzt, so dass die Flüssigkeit nach zwölf Stunden Contact noch stark sauer reagirt. Darauf setzt man Wasser zu, so dass die ganze Flüssigkeit 400 Grm. beträgt, rührt um und lässt absetzen. 100 Grm. dieser Flüssigkeit repräsentiren 25 Grm. Poudrette.

Darauf werden 200 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit abgegossen und in eine graduirte Prohirröhre gebracht. Die

Flüssigkeit wird mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und sodann Wasser hinzugefügt, bis das Volumen der Flüssigkeit 300 Kubikcentimeter beträgt. Man filtrirt darauf 200 Kubikcentimeter ab, welche 33,3 Grm. Poudreite repräsentiren. In diese Flüssigkeit gießt man eine concentrirte Lösung von kohlen-saurem Kali, so dass die Flüssigkeit eine deutlich alkalische Reaction zeigt; es entsteht ein weisser Niederschlag. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag wird durch den Tubulus in eine Glasretorte gebracht, die damit höchstens $\frac{1}{2}$ angefüllt sein darf. Die Retorte wird mittelst einer Spirituslampe erhitzt. Der Hals taucht in ein Probirglas, in welchem sich 10 Kubikcentimeter nicht rauchende Chlorwasserstoffsäure mit der acht bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt befinden. Der Hals taucht dergestalt in die Säure, dass jede Blase nur durch die Flüssigkeit entweichen kann. Wenn die Operation sich ihrem Ende nähert, muss man Acht haben, dass der Hals der Retorte nur sehr wenig in die Flüssigkeit taucht; auf diese Weise kann die Flüssigkeit nie in die Retorte zurücksteigen.

Nach einer halben Stunde ist aus der Flüssigkeit in der Retorte vollständig alles Ammoniak ausgetrieben. Alsdann trennt man die Retorte von dem Probirglase und vermeidet dabei jeden Verlust an Säure.

50 Kubikcentimeter dieser Säure bringt man in ein gläsernes Gefäß, setzt einige Tropfen Lackmustinktur hinzu, und sättigt darauf die Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz einer klaren und titrirten Lösung von Zucker-Kalk. Da nur der zehnte Theil der Säure angewendet worden ist, so müssen die beobachteten Resultate mit 10 multiplicirt werden. Diese von Péligot vorgeschlagene acidimetrische Flüssigkeit ist sehr bequem, insofern sie eine Lösung eines kaustischen Alkalis bildet, dessen sättigende Kraft die Luft nicht verändert; sie hat vor den kohlen-säurehaltigen Flüssigkeiten ferner den Vorzug, dass der Sättigungspunkt auf die genaueste Weise angegeben wird.

Bestimmung der phosphorsauren Salze. Ich bediente mich der Methode von Fresenius verbunden mit der von Rsewsky, da die Asche der Düngerarten fast immer eine gewisse Menge Thonerde und Eisenoxyd enthält, wodurch die Analyse erschwert wird. Seitdem diese Arbeit veröffentlicht worden ist, habe ich

mich aber durch direkte Versuche überzeugt, dass diese Methoden ein zu geringes Resultat geben. Nach dem Verfahren von Raewsky entzieht sich stets eine kleine Menge phosphorsaurer Thonerde der Einwirkung des mangansauren Kalis; bei der Methode von Fresenius bleibt immer ein Theil der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde in den Flüssigkeiten in Lösung. Daraus folgt, dass bei allen diesen Bestimmungen die Menge der Phosphorsäure etwas zu gering ausfällt. Uebrigens kenne ich von allen bis heute publicirten Methoden keine, die mir genügende Resultate gegeben hätte. Eine sichere Methode zur Bestimmung der phosphorsaurer Salze ist mithin noch zu entdecken.

Es scheint mir am bequemsten zu sein, die Phosphorsäure stets in Form von Knochenerde auszudrücken. Es ist diess ihr gewöhnlicher Zustand in der Erde und in den Vegetabilien. Obgleich die Zusammensetzung des phosphorsaurer Kalkes der Knochen nicht absolut constant ist, entfernt sich dieselbe doch nur wenig von der des Phosphates $PO_5 + 3CaO$.

Poudrette von Montfaucon.

Es sind mir nur zwei Analysen der Poudrette bekannt. Die eine derselben ist von Boussingault und Payen, die den Stickstoffgehalt des feuchten Düngers auf 1,56 p. C. (2,67 p. C. im trocknen Dünger) angeben. Die andere Analyse ist von Jaquemont, welcher den Stickstoff als schwefelsaures Ammoniak bestimmte und festzustellen suchte, dass die eine Hälfte 3,6 in Gestalt von Ammoniaksalzen, die andere Hälfte (3,26) als Bestandtheil der thierischen Substanz darin enthalten sei. Die Gesamtmenge des Stickstoffs ist nach dieser Analyse 1,9. Die Salze sind hauptsächlich phosphorsaures Ammoniak, phosphorsaurer Kalk und kohlen-saures Ammoniak. Letzteres macht $\frac{1}{4}$ der Ammoniaksalze aus. — Es waltet hier sicher ein Irrthum ob, der seinen Grund in der von Jaquemont befolgten fehlerhaften Methode hat. Er betrachtete alles Ammoniak, das sich während des Erhitzens der Poudrette bis auf 250—300° entwickelte, als kohlen-saures Ammoniak, das als solches in dem Dünger präexistire; ich werde aber nachweisen, dass ein grosser Theil desselben von einer doppelten Zersetzung zwischen

dem kohlensauren Kalk und den verschiedenen Ammoniaksalzen herrührt.

Ich operirte mit einer Poudrette, die ich selbst in Montfaucon im Monat October 1847 von einem Haufen, der eben auf Wagen zum Abfahren aufs Feld verladen wurde, genommen hatte. Diese Poudrette war noch warm. Sie wurde in ein Gefäß eingeschlossen und schon den folgenden Tag in Arbeit genommen.

Ein bekanntes Gewicht wurde in einem Luftbade bei 45° erwärmt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Der Verlust der fast nur von Wasser herrühren konnte, betrug 28—30 p. C.

Die Poudrette von Montfaucon enthält demnach, so wie sie den Abnehmern verabfolgt wird, in 100 Theilen:

	Stickstoff.	Ammoniak.
Stickstoffhaltige Substanz	1,18	1,440
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	0,36	0,440
Lösliche Ammoniaksalze	0,24	0,293
	<u>1,78</u>	<u>2,173</u>

Kohlensaures Ammoniak ist nur in sehr kleiner Menge in der Poudrette enthalten.

Ich bemerke, dass die von mir in der Poudrette gefundene Menge Stickstoff wenig von der von Boussingault und Payen angegebenen differirt. Das Resultat dieser Chemiker ist aber zu corrigiren, da die Flüssigkeit des, in der Poudrette präexistirenden kohlensauren Ammoniaks, eben so diejenige Quantität dieses Salzes, die durch die gegenseitige Zersetzung des Ammoniaksalzes und des kohlensauren Kalkes entsteht, nicht berücksichtigt wurde. Einen grösseren Unterschied fand ich bei dem Wasser. Boussingault und Payen fanden 41 p. C. Ich 32 p. C.; die von mir analysirte Poudrette war aber zu einer andern Zeit von Montfaucon geholt worden.

100 Theile Poudrette hinterliessen 59,5 p. C. Asche (entsprechend 43 p. C. der feuchten Poudrette). Diese Asche enthält in 100 Theilen:

Lösliche Alkalisalze	1
Kohlensauren Kalk	9
Schwefelsauren Kalk	0
Phosphorsäure	8

100 Theile Asche der Poudrette von Montfaucon entsprechen 223 Theilen frischer Poudrette, welche 15,30 phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält. Von den 8 Theilen Phosphorsäure

rührten 4,28 von der phosphorsaurem Ammoniak-Talkerde und 3,72 von anderen phosphorsauren Salzen her.

Die Poudrette bestand, so wie sie den Abnehmern den 6. Nov. 1847 überliefert wurde, aus:

Wasser	280	
Organischer Substanz	290	
Löslichen Alkalisalzen	4,3	
Kohlens. Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat		nicht bestimmte Menge
Kohlensaurem Kalk	38,7	
Schwefelsaurem Kalk	38,7	
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	65,5	
Phosphorsaurem Kalke bestimmt als Knochenerde	34,6	
Erde	248,2	
	<u>1000,0</u>	

Ich habe eben das relative Verhältniss der stickstoffhaltigen Substanzen gegeben, was bei der Bestimmung des Werthes eines Düngers von grosser Wichtigkeit ist, da die stickstoffhaltigen Substanzen keineswegs gleich wirken. Die löslichen Ammoniak-salze werden schnell absorbirt; sie laufen aber Gefahr zum grösseren Theil von dem Regen fortgeschwämmt zu werden. Die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ist von dem günstigsten Einflusse, was durch die Versuche von Boussingault ausser allen Zweifel gesetzt worden ist. Die Wirksamkeit dieser Verbindung rührt her von der geringen Löslichkeit und der langsamen Zersetzung, die vielleicht die Kalktheile des Bodens auf ihn ausüben. Was die thierische Substanz anbelangt, so ist sie in der Poudrette in geringer Menge vorhanden; ihre Zersetzung beginnt erst im Monat Mai; zu welcher Zeit die durch die Poudrette hervorgebrachte Wirkung sich mit neuer Kraft äussert.

Die Poudrette unterstützt die Ideen Liebig's, der bekanntlich den Salzsubstanzen die hauptsächlichste Wirkung des Düngers zuschreibt. Der Poudrette fehlt aber etwas sehr wesentliches, namentlich die anhaltende Wirkung, weil in ihr keine organische Substanz enthalten ist. Die Poudrette kann nicht für wiederholte Ernten genügen und der Boden würde bald erschöpft sein, wenn der Stalldünger nicht abwechselnd mit der Poudrette angewendet würde.

Stalldünger.

Durch die Güte des Herrn Philippar erhielt ich eine Quantität Dünger von einem Haufen, der soeben auf's Feld ge-

bracht werden sollte. Der Dünger war reif; er hatte jedoch noch nicht diejenige Beschaffenheit, welche die Landwirthe mit dem Namen *beurre noir* zu bezeichnen pflegen. Zu Grignon stellt man diesen Dünger durch Mengen des Mistes aus Pferde- ställen, Kuhställen, Schäfereien und Schweineställen dar. Dieser Mist wird in Haufen gebracht und diese Haufen von Zeit zu Zeit mit Jauche befeuchtet.

Der Dünger verliert im Luftbade 69,4 p. C. von seinem Gewichte. 100 Theile frischer Dünger entsprechen demnach 30,6 p. C. trockenem Dünger; 100 Theile trockner Dünger hingegen 3,26 Theilen frischem Dünger.

Um die in den Ammoniaksalzen enthaltene Menge Stickstoff zu bestimmen, wurden 500 Grm. frischem Dünger mit Wasser behandelt, das mit Salpetersäure angesäuert worden war, nämlich:

	Grm.
Wasser und Säure	1,000
Wasser des Düngers	347
Wasser	1,347.

600 Grm. dieser Flüssigkeit, 222 Grm. frischem Mist entsprechend, wurden mit essigsauerm Bleioxyd behandelt, und die Gesamtmenge der Flüssigkeit auf 800° Kubikcentimeter gebracht. Das Ammoniak wurde vermittelt kohlensaurem Ammoniak in 400 Kubikcentimetern Flüssigkeit, welche 111 Grm. frischem Dünger entsprechen, bestimmt. Der Versuch gab 0,257 Grm. Stickstoff oder 0,231 p. C.

Darauf wurde das Ammoniak in dem gewaschenen Dünger bestimmt. Es ergaben sich an löslichen Ammoniaksalzen 0,167 p. C.

Das Resultat beträgt demnach auf 100 Theile frischen Dünger

Stickstoff der löslichen Ammoniaksalze	0,167
Stickstoff der phosphorsauren Ammoniak - Talkerde	0,064
	0,231.

Um den Stickstoffgehalt der thierischen Substanz zu erfah- ren, wurde 500 Grm. frischer Dünger im Luftbade getrocknet, darauf mit Wasser und Salpetersäure, essigsauerm Bleioxyd u. s. w. behandelt. Die Stickstoffmenge betrug in dem trocknen Dünger 0,52 p. C.

Derselbe trockne Dünger wurde vermittelt eines Gemenges von Kalk und Natron analysirt. Er lieferte in 100 Theilen

4,292 Grm. Stickstoff. Zieht man den Stickstoff der Ammoniak-
salze ab, so hat man $4,292 - 0,52 = 3,772$ p. C. Stickstoff der
thierischen Substanz. In dem feuchten Dünger beträgt diese
Menge in der That nur 1,16 p. C.

100 Theile frischer Dünger von Grignon enthielten:

Stickstoff der thierischen Substanz	1,160
Stickstoff der löslichen Ammoniaksalze	0,167
Stickstoff der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde	0,064
Gesammte Menge des Stickstoffs	1,391.

100 Theile frischer Dünger enthalten wie schon angegeben
69,4 Theile Wasser; 100 Theile trockner Dünger hinterliessen
40 Theile Asche. 100 Theile dieser Asche entsprechen demnach
250 Theilen trockenem und 791 Theilen frischem Dünger. 100
Theile dieser Asche enthielten:

Lösliche Alkalisalze	6
Kohlensauren Kalk und Talkerde	12
Schwefelsauren Kalk	9
Phosphorsäure	4,20

100 Theile Düngerasche, entsprechend 791 Theilen frischem
Dünger, enthalten 9,1 Theile phosphorsaure Ammoniak-Talkerde,
was 2,59 Theilen Phosphorsäure entspricht. Von den 4,20
Grm. Phosphorsäure, die in der Asche gefunden wurden,
rührten 2,54 von der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde,
und das Uebrige, nämlich 1,66, entsprechend 3,61 von der Kno-
chenerde her.

Der frische Dünger von Grignon enthält demnach in 1000
Theilen:

Wasser	694
Organische Substanz	192
Lösliche Alkalisalze	8,75
Kohlensauren Kalk und Talkerde	17,50
Schwefelsauren Kalk	13,13
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	11,50
Phosphorsaure Salze, hauptsächlich phosphorsauren Kalk	4,65
Erdige Substanzen	66,47
	<u>1000,00.</u>

Die Stickstoffmenge beträgt mithin 13,36, nämlich:

Stickstoff der löslichen Ammoniaksalze	1,67
Stickstoff der phosphor. Ammoniak-Talkerde	0,64
Stickstoff der organischen Substanz	11,60
	<u>13,91.</u>

Aus den vorstehenden Resultaten folgt, dass der von mir
untersuchte Dünger von Grignon weit reicher als der von Bous-
singault und Payen untersuchte ist, der im feuchten Zustande

nur 0,41 p. C. Stickstoff und 10 p. C. Wasser mehr als der von mir untersuchte Dünger enthielt. Es ist aber ganz natürlich, dass Düngersorten von verschiedenem Ursprunge, oder von verschiedenen Zeiten der Gährung, grosse Differenzen in der Zusammensetzung zeigen müssen. Jedoch muss ich bemerken, dass durch die von Boussingault und Payen angewendete Methode der Stickstoffgehalt zu niedrig ausfallen musste. Ich fand durch meine Versuche, dass der Stickstoffgehalt in den frischen Ammoniaksalzen 0,231 p. C. beträgt; nachdem aber dieser Dünger getrocknet worden ist, beträgt die Menge desselben nur noch 0,16. Ich habe gezeigt, dass diese Differenz das Resultat der Zersetzung der Ammoniaksalze durch den kohlen-sauren Kalk ist. Ich kann nicht angeben, wie hoch sich dieser Verlust bei dem von Boussingault und Payen analysirten Dünger belaufen hat, das ein Verlust statt fand, ist sicher, und durch denselben fiel das Aequivalent der Düngerarten zu niedrig aus. Ich habe schon angegeben, dass dieser Verlust bei der Poudrette stattgefunden hat; es ist einleuchtend, dass dasselbe auch von jeder anderen gegohrenen Düngerart gilt. Aus diesen allen folgt, dass die Aequivalententafel in mehreren ihrer Theile modificirt werden muss. Diese Tabelle könnte füglich wegfallen oder in der Weise modificirt werde, dass sie nur noch als Ausdruck der vergleichenden Menge Stickstoff, die in den Düngerarten enthalten ist, gilt. Auf diese Weise verliert diese Tabelle allerdings einen grossen Theil ihrer Wichtigkeit, sie gibt aber so nicht mehr zu Irrthümern Anlass. Der Stickstoff ist nämlich nur eins von den nutzbaren Elementen des Düngers und der Werth eines Düngers ist nicht allein durch seinen Stickstoffgehalt, wohl aber durch die Form, in welcher der Stickstoff in dem Dünger enthalten ist, da diese den grössten Einfluss ausüben kann, bedingt. Er wirkt nicht auf gleiche Weise, wenn der Stickstoff einen Bestandtheil einer verweslichen organischen Substanz, oder salziger Bestandtheile ausmacht.

Pferdefleisch.

Das von mir analysirte Fleisch stammte aus der Abdeckerei von Aubervilliers. Die geviertheilten Pferde werden unter einem höheren Drucke in verschlossenen Gefässen der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt. Das Fett wird dadurch ausgeschieden, aber

zu gleicher Zeit wird das Fleisch ausgewaschen, wodurch es den grössten Theil seiner Salze verliert.

100 Theile trocknes Fleisch verloren bei 100° 10 p. C.

Die Menge des Stickstoffs wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt. Sie belief sich auf 14,7 p. C. auf das bei 100° getrocknete Fleisch, 13,23 p. C. auf das Fleisch des Handels. Die Aschenmenge des käuflichen Fleisches betrug 5,22 p. C. Diese Asche enthielt 46 p. C. phosphorsauren Kalk. Diese bedeutende Menge kommt davon, dass die Knochen der kleinen Thiere, wie der Hunde und Katzen nach dem Trocknen mit dem Fleisch gemengt bleiben.

Die Zusammensetzung des käuflichen getrockneten Fleisches von Aubervilliers ist folgende:

Wasser	10
Thierische Substanz	84,78
Phosphorsaure Erde	2,40
Erdige Substanzen	2,82
	<hr/>
	100,00.

Das Pferdefleisch ist in Folge seines Mangels an Alkalien, namentlich an Ammoniaksalzen ein zu wenig erhaltender Dünger. Durch Vereinigung mit Ammoniaksalzen oder mit Poudrette würde derselbe an Werth zunehmen.

Pferdeblut.

Das analysirte Blut war ebenfalls aus der Abdeckerei von Aubervilliers. Das in Fässern aufgefangene Blut wird dasselbst durch einen Dampfstrom coagulirt und sodann an der Luft getrocknet.

Beim Trocknen verliert es 17 p. C. Wasser. Der Stickstoff wurde als Ammonium-Platinchlorid bestimmt; die Menge desselben betrug 18 p. C. von dem bei 100° getrockneten Blute und 15 p. C. von dem Blute, so wie es in den Handel kommt.

100 Theile bei 100° getrocknetes Blut hinterliessen 6 Th. Asche. Diese Asche enthält alle unorganischen Salze des Blutes. Die Menge der Phosphorsäure betrug 3 p. C.

100 Theile Blut des Handels enthalten:

Wasser	17
Thierische Substanz	78
Phosphorsauren Kalk	0,33
Verschiedene Salze und erdige Substanzen	4,67
	<hr/>
	100,00.

Torf.

Wenn die Zersetzung der Holzfaser unter Wasser auf die Weise vor sich geht, dass die Luft nicht beliebig Zutreten kann, so enthält der Rückstand einen Ueberschuss an Wasserstoff und bildet das weisse faule Holz (*pourri blanc*) Liebig's, das die Formel $C_{33}H_{27}O_{24}$ hat. Der auf dem Grunde von Sümpfen sich bildende Torf soll das Resultat einer ähnlichen Zersetzung sein. Eine Analyse von Regnault zeigte darin einen Ueberschuss an Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass das Wasser ohne Einwirkung auf den Torf ist, dass die Alkalien einen Theil davon auflösen und sich dabei braun färben, dass die Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, diese Lösung fällen, und dass endlich der Niederschlag alle Charaktere des aus der Dammerde ausgezogenen Humus hat.

Es ist ferner bekannt, dass der Torf, den seine sauren Eigenschaften unfruchtbar machen, durch Aussetzen an die Luft, oder durch Mengen mit alkalischen Substanzen, wie Kalk und Kali, oder endlich, indem man denselben die ammoniakalischen Exhalationen des Düngers absorbiren lässt, fruchtbar wird. Nach diesen Beobachtungen schliesst sich der Torf dem Humus an; diese Beobachtungen sind aber im Widerspruch mit der ihnen zugeschriebenen Zusammensetzung.

Ich stellte einige Versuche mit einer Torfart aus der Gegend von Menecy bei Corbeil an; sie reagirte sauer. Einhoff schrieb diese saure Reaktion des Torfes einem Gehalte an Essigsäure und an Phosphorsäure zu. Sprengel glaubt, dass die saure Reaktion von dem Torfe selbst herrühre. Es ist gewiss, dass durch lange Zeit fortgesetztes Auswaschen, dem Torfe die Eigenschaft, Lakmuspapier zu röthen, nicht entzogen werden konnte,

Torf der Luft ausgesetzt wird kaum verändert. Ich liess frischen Torf unter einer Glocke über Quecksilber vom 16 August bis den 20 October mit Luft in Berührung, ohne dass das Volumen der Luft sich merklich verringert, und ohne dass sich Kohlensäure erzeugt hätte.

Wenn man Torf mit Wasser behandelt, so wird dasselbe nicht gefärbt. Ersetzt man das Wasser durch Ammoniak, so nimmt letzteres eine hellbraune Farbe an. An der Luft geht

die Farbe der Flüssigkeit in eine dunkelbraune über. Ich befeuchtete frischen Torf mit Ammoniak und brachte denselben in eine Glocke über Quecksilber. Die Absorption des Sauerstoffs ging ausserordentlich schnell vor sich, und wurde dann langsamer, nach Verlauf von zwei Monaten war noch eine kleine Menge Sauerstoff übrig, die nicht absorbiert worden war. In Bezug auf das Wasser, die Luft, die Säuren und die Alkalien verhält sich der Torf genau wie die Dammerde.

Wird Wasser mit Torf zusammengebracht, so tritt keine Färbung ein, mit Ammoniak entsteht eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit. Wenn man alles Lösliche durch fortgesetztes Waschen entfernt und von Neuem Luft und Ammoniak einwirken lässt, so färbt sich die Flüssigkeit von Neuem. Behandelt man den Torf zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, darauf mit Ammoniak, so erhält man sogleich und ohne dass der Zutritt der Luft nothwendig ist, eine dunkelbraune Lösung, in welcher Säuren einen reichlichen Niederschlag erzeugen.

Der Torf enthält also eben so wie die Dammerde nur wenig freien Humus; die Chlorwasserstoffsäure macht allen an Kalk gebundenen Humus frei. Der Rückstand enthält eine Substanz, die unter Mitwirkung der Luft und der Alkalien sich sehr schnell verändert. Der aus dem Torf ausgezogene Humus hat übrigens dieselben Eigenschaften wie der Humus der Dammerde.

Der Torf wirkt ebenso conservirend wie die Dammerde. Ich nahm 100 Grm. getrocknetes Pferdefleisch, befeuchtete und überliess es sich selbst. Es entwickelten sich bald alle Zeichen der lebhaftesten Fäulniss. Eine gleiche Quantität befeuchtetes Fleisch mengte ich mit der sechsfachen Gewichtsmenge frischem Torf und die Zersetzung trat nur allmählich ein. Die thierische Substanz zersetzte sich langsam und bildete mit dem Torf eine Verbindung, welche keineswegs den unertäglichen Geruch des faulenden Fleisches zeigte, sondern vielmehr den Geruch gährenden Düngers entwickelte.

Regnault fand in einer Torfart 57—58 Kohlenstoff, 5,6—6,1 Wasserstoff, 30—32 Sauerstoff. Ich erhielt aus dem Torf von Menneey 54,6 Kohlenstoff und 49 Wasser, also überschüssigen Wasserstoff. Ich analysirte dieselbe Torfart, nachdem ich dieselbe mit siedendem Alkohol und Aether ausgezogen hatte; die Analyse gab:

Kohlenstoff	53,5
Wasserstoff	5,4
Stickstoff	2,4
Sauerstoff	38,7

Es fand demnach ein kleiner Ueberschuss an Wasserstoff in Bezug auf den Sauerstoff statt.

Eine Portion Humus, die aus diesem Torf vermittelt Ammoniak ausgezogen worden war, wurde mit Alkohol und Aether erschöpft, und darauf bei 100° getrocknet. Er gab 10 p. C. Asche und 96 p. C. organische Substanz. Letztere gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	54,00
Wasserstoff	4,64
Stickstoff	2,40
Sauerstoff	38,96

Durch Veränderung der Darstellung des Humus des Torfes habe ich in der Zusammensetzung desselben dieselbe Differenz gefunden, als in der der Dammerde.

Dieser Humus hat genau dieselben Eigenschaften wie die Dammerde. Ich habe in keiner Beziehung einen Unterschied finden können. Versichern kann ich, dass er ebenso vortheilhaft auf die Vegetation einwirkt. Ich säete Bohnen in eine künstlich zusammengesetzte Erde, die frei von organischen Substanzen war, zu welcher ich aber etwas schwefelsauren Kalk und etwas phosphorsauren Kalk gesetzt hatte. Ich theilte diese Erde in zwei Theile und säete in einen jeden der beiden Theile Bohnen. Als sich die Blätter entwickelt hatten, befeuchtete ich alle Tage, den einen Theil mit einer Lösung von humussaurem Ammoniak den anderen Theil mit einer Lösung von humussaurem Kalk, der aus Torf dargestellt worden war. Beide vegetirten gut, am besten aber derjenige Theil, der mit humussaurem Kalk befeuchtet worden war.

Wenn es wahr ist, dass der Torf faules Holz mit überschüssigem Wasserstoff enthält, so muss nach der Weise, wie sich der Torf gegen Wasser und Alkalien verhält, das faule Holz bald in köhlige Dammerde übergeführt werden. Berücksichtigt man den Nutzen des Humus bei der Vegetation, so muss man bedauern, dass der Torf, der in manchen Gegenden so häufig vorkommt, nicht öfter als Zusatz zu anderen Düngemitteln gesetzt wird. Auf zweckmässige Weise durch den Einfluss der

Luft und der Alkalien verändert, würde der Torf zweifelsohne dem Ackerbau wichtige Dienste leisten können.

Einigen Beobachtern zu Folge enthält die Torfasche niemals phosphorsaure Salze, und man glaubt, dass die Ursache dieses Mangels davon herrühre, dass der Torf das Resultat einer sauren Gährung, inmitten des Wassers sei, wodurch alle phosphorsauren Salze ausgewaschen werden. Berzelius aber fand in einer Torfart phosphorsaure Salze. Ich zeigte die Gegenwart derselben in dem Torfe von Mennecey, in welchem sie allerdings in kleiner Quantität vorhanden sind:

Aus vorstehender Abhandlung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Holzfaser verwandelt sich an der feuchten Luft in Humus, wobei sich zugleich Kohlensäure bildet, die von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt werden kann.

2. Die Menge des Kohlenstoffs in dem Humus der Damm-erde und der Düngerarten überschreitet niemals 56—57 p. C. Es ist diess die äusserste Grenze, welche durch die Zersetzung der Holzfaser bei Zutritt der Luft und der Feuchtigkeit erreicht werden kann.

3. Reiner Humus enthält 2,5 p. C. Stickstoff, die zu seiner Zusammensetzung wesentlich zu gehören scheinen.

4. Der Humus wird an der Luft kaum verändert.

5. Der Humus ist im Wasser kaum löslich, wohl aber löst er sich in Verbindung mit Kalk. Das hauptsächlichste Agens seiner Lösung ist aber das kohlensäure Ammoniak, das ebenso auf den freien Humus als auf den Humus in der Kalkverbindung einwirken kann.

6. *Der löslich gewordene Humus wird von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt. Er dient direkt zur Nahrung der Vegetabilien.*

7. Der Humus übt ferner auf die Vegetation insofern eine günstige Einwirkung aus, als er die Feuchtigkeit und das Ammoniak aus der Luft anzieht und zurückhält; die Lösung des phosphorsauren Kalkes befördert, die physischen Eigenschaften des Bodens verbessert, und endlich die Zersetzung der verweslichen thierischen Substanzen moderirt und regulirt.

8. Der bei Zutritt der Luft, durch Kalk oder alkalische Substanzen veränderte Torf hat alle Eigenschaften der Damm-

erde. Der Torf ist ausserordentlich fähig auf die Vegetation günstig einzuwirken, sobald er mit Salzsubstanzen, wie mit Chlormetallen und schwefel- und phosphorsauren Salzen der Alkalien und Erden, die in dem Torf gewöhnlich fehlen, gemischt werden ist.

9. Der beste Dünger ist derjenige, der zu gleicher Zeit Erd- und Alkalisalze, Ammoniaksalze, verwesliche thierische Substanz, fertig gebildeten Humus und in der Umwandlung begriffene Pflanzenüberreste enthält.

10. Bei der Düngwerthsbestimmung einer Düngerart muss man nicht nur die bei der Analyse erhaltene Menge Stickstoff, sondern auch die Form berücksichtigen, in welcher der Stickstoff in dem Dünger enthalten ist. Es ist zu unterscheiden ob der Stickstoff herrührt von Ammoniaksalz, von verweslicher thierischer Substanz, ob er sich in dem Dünger als lösliches Ammoniaksalz oder als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde befindet.

11. Alle bis jetzt angestellten Analysen von gegohrenen Düngerarten sind fehlerhaft, weil der Verlust, der während des Trocknens durch die Einwirkung des kohlensauren Kalkes auf die Ammoniaksalze stattfand, nicht in Erwägung gezogen wurde. Daraus folgt, dass die Tabellen, welche den Stickstoffgehalt in den Düngersorten ausdrücken, nur Annäherungen geben.

12. Der vergleichende Werth der Düngerarten kann nicht ermittelt werden, wenn man nichts als den Stickstoff bestimmt, weil eines Theils die stickstoffhaltigen Substanzen nicht die einzigen wirksamen Bestandtheile sind, anderen Theils der Werth eines Düngemittels zum Theil von dem Zustande abhängt, in welchem der Stickstoff darin enthalten ist. Daraus geht die Unmöglichkeit hervor, eine Aequivalententabelle für die Düngerarten zu entwerfen.

13. An diese Beobachtungen schliesst sich die sehr interessante von Mulder an, nach welcher der Humus den Stickstoff der Atmosphäre condensirt und in Ammoniak umwandelt.

LIX.

Ueber die Bildung von Ammoniak bei der Berührung von porösen Körpern mit atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoffgas.

Von

Mulder.

(Scheikund. Onderzoek. 5. Deel. p. 404.)

Allgemein wurde noch vor Kurzem angenommen, dass der Stickstoff, wenn er sich im freien Zustand befindet, keine Verbindungen eingehen kann. Dieses indifferente Verhalten des Stickstoffs wäre dann von grossem Einflusse für das Pflanzen- und Thierleben. In der Agricultur ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob der Stickstoff der Atmosphäre durch den Boden in die Pflanze übergehen kann. Ich hatte nochmals Gelegenheit zu beobachten, dass der Stickstoff mit Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens zu Ammoniak zusammentreten kann.

Bringt man in ein Glasgefäss, das mit Luft angefüllt ist, etwas Eisenfeile und Wasser und klemmt an den Hals des verschlossenen Gefässes ein rothes Lackmuspapier ein, so bemerkt man bald, dass das Papier in Folge von entstandenem Ammoniak gelblich wird. Auf ähnliche Weise entsteht überall Ammoniak, wo Stickstoff mit Wasserstoff in *statu nascanti* zusammentritt; auf ähnliche Weise ist auch das Ammoniak in der Ackererde vorhanden, welches sich stets bildet, wenn der in dem Boden freigewordene Wasserstoff mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Das durch den Regen dem Boden zugeführte Ammoniak der Atmosphäre ist nur ein kleiner Theil von der in dem Boden enthaltenen Quantität.

Seit dem Bekanntwerden der Bildung des Ammoniaks auf die angeführte Weise, haben sich neue Beiträge gegen die Ansicht gefunden, nach welcher der Stickstoff ein indifferenter Körper sei. Namentlich hat Desfosses nachgewiesen, dass der Stickstoff der Atmosphäre bei hoher Temperatur unmittelbar mit Kalk zu Cyan zusammentreten kann. Possoz und Bois-sière bereiten auf ähnliche Weise gelbes Blutlaugensalz im

Grossen, indem sie den Stickstoff der Luft anstatt des Stickstoffs der bisher angewendeten animalischen Stoffe zur Fabrikation anwenden, welche letztere für unerlässlich zur Darstellung des Blutlauchensalzes erachtet wurde. Bei dieser Fabrikation wird die atmosphärische Luft über glühende Kohlen geleitet, um den Sauerstoff in Kohlenoxydgas zu verwandeln, und das Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxydgas darauf über eine bis zur Weissglühhitze erhitzte Mischung von Pottasche und Holzkohle geführt. Die Cyankalium enthaltende geglühte Masse wird mit Wasser und natürlichem kohlen-saurem Eisenoxydul (Spatheisenstein) ausgekocht, und durch diese erhält man gelbes Blutlaugensalz. Possoz bereitet nach dieser Methode täglich 2000 Pfund dieser Verbindung.

Unlängst ist auf eine andere Bildungsweise des Ammoniaks aus dem Stickstoffe der Luft aufmerksam gemacht worden. Dieselbe findet statt, wenn reines Schwefelwasserstoffgas und reine atmosphärische Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohle zusammen kommt, die vorher mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet worden ist.

Ich habe Herrn Altheer ersucht, die darauf bezüglichen Versuche zu wiederholen, deren Resultate in Folgenden enthalten sind.

Bei diesen Versuchen bediente man sich eines groben Pulvers, bestehend aus Holzkohle und Bimstein. Beide Körper wurden mit Chlorwasserstoffsäure, darauf mit Wasser ausgekocht, ausgewaschen und geglüht und sodann in einen Glasballon gebracht, so dass derselbe damit zur Hälfte angefüllt wurde. Das Gemenge in dem Ballon wurde darauf mit destillirtem Wasser befeuchtet, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war, und der Ballon in ein bis auf 30—40° erhitztes Wasserbad gestellt. Der Ballon war mit einem Kork verschlossen, in dem drei Oeffnungen befindlich waren. Durch die eine Oeffnung ging eine Trichterröhre, durch die beiden andern zwei Glasröhren, welche bis in das Gemenge von Bimstein und Kohle führten. Durch die eine derselben wurde etwas atmosphärische Luft, durch die andere Schwefelwasserstoffgas in den Ballon geleitet. Beide waren vorher mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen worden. Auf diese Weise wurde der Versuch 3—4 Stunden lang fortgesetzt. Die bei dem Versuch angewendeten Substanzen (Wasser,

Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure) waren vorher auf Ammoniak geprüft worden. Die Luft des Ortes, an welchem der Versuch angestellt wurde, enthielt keine Spur von Ammoniak.

I. Versuch.

0,12 Pfund*) Holzkohle befeuchtet mit
 0,5 „ Wasser und
 0,025 „ Chlorwasserstoffsäure.

Zu gleicher Zeit mit Schwefelwasserstoff hindurchgeführt 10 Kubikdecimeter atmosphärische Luft.

Nachdem der Versuch 3—4 Stunden lang fortgesetzt worden war, wurde die Kohle auf ein Filtrum gebracht und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das sauer reagirende Filtrat wurde in einer Retorte mit vorgelegtem Kolben zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wurde mit Platinchlorid gefällt und aus dem Gewichte des Platinsalmiaks die Menge des Ammoniaks berechnet:

Es wurden erhalten 0,404 Grm. Platinsalmiak
 entsprechend 0,0308 Grm. Ammoniak.

II. Versuch.

0,3 Pfund Holzkohle
 0,35 „ Wasser
 0,07 „ Chlorwasserstoffsäure.

Auf gleiche Weise mit Schwefelwasserstoff 10 Kubikdecimeter atmosphärische Luft hindurchgeführt.

Es wurde kaum eine Spur Ammoniak erhalten.

III. Versuch.

0,3 Pfund Holzkohle
 0,35 „ Wasser
 0,07 „ Chlorwasserstoffsäure.

Auf gleiche Weise mit Schwefelwasserstoff 10 Kubikdecimeter atmosphärische Luft hindurchgeführt.

Es wurden erhalten 0,698 Grm. Platinsalmiak
 entsprechend 0,053 Grm. Ammoniak.

Beim Glühen hinterliess der Platinsalmiak 0,315 Grm. Platin, entsprechend 0,054 Grm. Ammoniak.

*) Ein niederländisches Pfund (Pond) ist einem Kilogramm gleich.
 Der Uebersetzer.

IV. Versuch.

0,41	Pfund	Bimstein
0,35	„	Wasser
0,07	„	Chlorwasserstoffsäure.

Schwefelwasserstoff mit 10 Kubikdecimetern Luft auf dieselbe Weise durchgeleitet.

Es wurden gefunden 0,547 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0,042 Grm. Ammoniak.

Beim Glühen hinterliess der Platinsalmiak 0,26 Grm. Platin, entsprechend 0,044 Grm. Ammoniak.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass das Ammoniak sich auf eine bisher noch nicht bekannte Weise aus dem Stickstoff der Atmosphäre bilden kann, wenn dieselbe mit Wasserstoff in *statu nascenti* in Berührung kommt. Wenn Schwefelwasserstoffgas bei Gegenwart von porösen Körpern mit atmosphärischer Luft zusammenkommt, so bildet sich nach Dumas aus dem Sauerstoff der Luft und dem Schwefel des Schwefelwasserstoffs Schwefelsäure. Der dabei freigewordene Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs bildet dabei mit dem Stickstoff der Luft Ammoniak, das sich mit der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure verbindet. Wahrscheinlich ist die Chlorwasserstoffsäure nicht nothwendig, da jedenfalls die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure ausreichend ist.

LX.

Ueber die quantitative Bestimmung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen,

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Der Verfasser hatte vor einiger Zeit eine Methode angegeben, nach welcher man mit mehr Genauigkeit und Sicherheit als nach den bisherigen Methoden die unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen quantitativ bestimmen kann.

Aber auch diese zeigte bei der Ausführung noch mehrere Mängel. Der Verfasser schlägt daher eine neue oder vielmehr eine Veränderung der früher vorgeschlagenen Methode vor, nach welcher gute und sichere Resultate erhalten werden können.

Nach dieser veränderten Methode werden die organischen Substanzen, wie auch bei der ältern, bei gelinder Hitze verkohlt. Die verkohlte Substanz wird dann in einem Porzellantiegel vorsichtig fein gerieben und mit 20 bis 30 Grammen Platinschwamm auf das innigste gemengt. Diese Menge ist mehr als hinreichend, und in Ermangelung so grosser Mengen von Platin kann man auch bedeutend weniger anwenden, doch geht die Verbrennung der verkohlten Masse weit leichter und schneller von statten, wenn sie mit sehr vielem Platin gemengt ist. Das Gemenge bringt man hierauf in eine kleine dünne Platinschale oder besser auf einen grossen concaven Platindeckel von ungefähr 2 bis 2½ Zoll im Durchmesser, und erhitzt das Ganze über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Nach kurzer Zeit, ehe noch das Gemenge ins Glühen gekommen ist, fängt jedes Kohlentheilchen an zu verglimmen und die Oberfläche des schwarzen Gemenges überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleissiges vorsichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch unverbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Verglimmen statt, sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört jedes sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe stärker erhitzt. Da die Verbrennung des ganzen Gemenges nicht mit einem Male stattfinden kann, so bringt man neue nicht zu grosse Quantitäten auf den Platindeckel oder in die Schale.

Die erhaltene graue platinhaltige Masse wird in einen Platintiegel gebracht, und im Luftbade bei einer Temperatur von 120° C. so lange erhitzt, bis sich das Gewicht derselben nicht mehr verändert. Man kocht sie darauf mit Wasser aus und wäscht das Ungelöste mit heissem Wasser aus; das Auswaschen ist in sehr kurzer Zeit beendet.

Die kohlen-sauren Alkalien in der verkohlten Masse können bei der Verbrennung zum Theil durch Einwirkung der Kohle, zum Theil auch durch die der pyro- und metaphosphorsauren Salze einen grossen Theil ihrer Kohlensäure verloren haben. Die Bestimmung der Kohlensäure in der Asche hat daher keinen

grossen Werth, da eine grössere oder geringere Menge von gefundener Kohlensäure von mannigfaltigen Umständen abhängen kann. Es wäre wünschenswerth, gemeinschaftlich übereinzukommen, ob man bei Aschenanalysen die gefundene Kohlensäure mit anführen soll oder nicht, um die Resultate der Analysen der verschiedenen Chemiker besser mit einander vergleichbar zu machen.

Der erhaltene wässrige Auszug wird zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse schwach geglüht und ihr Gewicht bestimmt. Der Gang der Untersuchung ist im Wesentlichen ganz derselbe, wie ihn der Verfasser bei der früher von ihm angegebenen Methode vorgeschlagen hatte.

Das mit Wasser ausgezogene Platin wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es wird einige Male damit erhitzt, abfiltrirt und mit heissem Wasser, zu welchem einige Tropfen Salpetersäure gesetzt worden sind, ausgewaschen. Die Lösung enthält Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde, mit Magnesia und mit Eisenoxyd, in welchem sehr häufig Spuren von Mangan sich finden, salpetersaures Kali und Natron (von den alkalihaltigen phosphorsauren Erdsalzen herrührend) und salpetersaure Kalkerde und Magnesia. Letztere finden sich besonders bei der Untersuchung der Stroharten und sind in der Asche als kohlen-saure (oder bei stärkerem Glühen zum Theil als reine) Erden enthalten. Die Auflösung enthält nie Schwefelsäure und Chlor.

Sie wird bis zu einem geringen Volumen abgedampft, doch so, dass noch ein Ueberschuss von Salpetersäure vorhanden bleibt, und dann mit metallischem Quecksilber behandelt, um auf eine von dem Verfasser früher beschriebene Methode die Phosphorsäure von den Basen zu trennen.

Das mit Wasser und Salpetersäure erschöpfte Platin enthält nur noch Kieselsäure. Man erhitzt es in einer Platinschale mit einer Auflösung von Kalihydrat, filtrirt und wäscht es mit heissem Wasser aus. Aus der alkalischen Auflösung wird die Kieselsäure auf die bekannte Weise erhalten.

Das durch Wasser, Salpetersäure und Kalilösung erschöpfte Platin wird bei 120° C. getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt. Was es jetzt weniger wiegt, als nach der Verbrennung der Kohle, ist das Gewicht der Asche, weniger der

Quantität von Kohlensäure, die sich, wie schon oben erwähnt wurde, nicht mit Genauigkeit bestimmen lässt.

Hat man die organischen Substanzen, besonders die vegetabilischen, vor der Untersuchung sorgfältig gereinigt, so ist auch nach der Untersuchung das Platin rein, sonst enthält es namentlich Sand und Thon. Dasselbe Platin ist bis jetzt 12 mal angewandt worden. Es hat zwar allmählich bedeutend an Volumen abgenommen, doch besitzt es fast noch dieselbe Fähigkeit, die Verbrennung der Kohle zu beschleunigen, wie zuvor. Es kann gewiss noch oft zu demselben Zwecke angewandt werden, endlich aber wird es wohl so dicht werden, dass es bei der ferneren Anwendung die Verbrennung der Kohle nicht mehr begünstigt. Dann muss es aufgelöst werden. Aus der Auflösung wird es durch Chlorammonium gefällt und auf die bekannte Weise wieder in Platinschwamm verwandelt.

Die Verbrennung einer verkohlten organischen Substanz mit Hilfe von Platinschwamm dauert, wenn man ungefähr 100 Grm. der Substanz angewandt hat, 2 bis 3 Stunden, während die Verbrennung der Kohle nach jeder andern Methode bei weitem mehr Zeit in Anspruch nimmt und mit weit grösseren Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Die von dem Verfasser vorgeschlagene Methode erfordert zwar eine bedeutende Menge von Platin; da aber von demselben nichts verloren geht, so ist kein pecuniärer Nachtheil dabei.

Enthält die verkohlte organische Substanz keine kohlensauren Alkalien und Erden, wohl aber neben alkalischen Chlormetallen pyro- oder metaphosphorsaure Alkalien, so kann bei der Verbrennung der Kohle eine mehr oder minder bedeutende Menge von Chlor als Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben werden. Man verhindert diess, wenn man die organische Materie vor der Verkohlung mit der Lösung einer gewissen Menge von kohlensaurem Natron behandelt, damit eintrocknet und dann dieselbe verkohlt, was nur in einem Platintiegel stattfinden darf. Nach der Untersuchung wird von dem durch die Analyse erhaltenen Natrongehalte der des angewandten Salzes abgezogen.

LXI.

Ueber die Zusammensetzung der Mennige.

Von

*Mulder.**(Scheidkundige Onderzoekingen, 5 de Deel p. 410.)*

Die Zusammensetzung der Mennige wird auf zweierlei Weise ausgedrückt. Nach Dumas ist die Mennige des Handels $\text{PbO}_2 + 2\text{PbO}$, so dass auf 3 Aeq. Blei 4 Aeq. Sauerstoff kommen; dieser Chemiker betrachtet mithin die Mennige als eine Verbindung des Bleisuperoxydes mit Bleioxyd, deren procentische Zusammensetzung auf folgende Weise ausgedrückt wird

PbO_2	1	34,89
PbO	2	65,11

Nach Winkelblech ist aber die Zusammensetzung der Mennige eine andere. Dieser Chemiker stellte nämlich ein gelbrothes Pulver dar, indem er zu einer Lösung von Bleioxyd in Kali unterchlorigsaures Natron setzte. Dieses Pulver bestand aus Pb_2O_3 und war folglich Bleisesquioxyd. Diese Verbindung nimmt Winkelblech in der Mennige an, so dass, der Ansicht von Dumas entgegen, die Zusammensetzung die folgende ist:

Pb_2O_3	67,45
PbO	32,55

Houtton-Labillardière untersucht einen rothen krystallinischen, aus einem Mennigeofen erhaltenen Körper, der nach dem Behandeln mit Salpetersäure noch $\frac{1}{4}$ von seinem Gewichte an Superoxyd hinterliess; daraus berechnete sich für ihre Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{O}_3 + 2\text{PbO}$, oder $\text{PbO}_2 + 3\text{PbO}$.

Longchamp endlich untersuchte eine Mennige, die nach der Formel $\text{PbO}_2 + 5\text{PbO}$, oder, wenn man annimmt, dass darin Sesquioxyd enthalten war, nach der Formel $\text{Pb}_2\text{O}_3 + 4\text{PbO}$ zusammengesetzt war.

Bei Handelsartikeln, deren Zusammensetzung von der Bereitungsart abhängig ist, kann nur im Allgemeinen die am meisten vorkommende Zusammensetzung angegeben werden. Ich hatte mehreremal Gelegenheit, Mennige untersuchen zu müssen. Ihr Werth ist einzig und allein von der Prüfung der Abneh-

mer abhängig. Merkwürdigerweise wird eine Mennigesorte in grosser Menge verkauft, von welcher die Abnehmer wissen, dass sie mit gemahlenem Bolus verfälscht ist. Der Fabrikant betrügt dann nicht den Abnehmer, wohl aber betrügt letzterer sich selbst.

Es ist deshalb leicht, von dem Fabrikanten reine Mennige zu bekommen. Hat nun diese Mennige stets gleiche Zusammensetzung? Wie oben mitgetheilt, findet das Gegentheil statt. Um hierüber einige Sicherheit zu erlangen, suchte ich mir Mennigesorten aus verschiedenen Fabriken zu verschaffen. Sie waren sämmtlich rein, d. h. sie enthielten ausser Spuren von anderen Metallen namentlich von Kupfer, nichts als Blei und Sauerstoff und eine kleine Menge Kohlensäure.

Es ist wahrscheinlich die Kohlensäure, die zu den so wenig übereinstimmenden Resultaten Veranlassung gegeben hat. Die Menge derselben braucht nicht gross zu sein, um auf die Resultate der Analyse einen grossen Einfluss auszuüben, wenn man durch Erhitzen der Mennige und die dabei stattfindende Gewichtsabnahme die Zusammensetzung der Mennige zu bestimmen sucht, da man in diesem Falle die Kohlensäure als Sauerstoff in Berechnung bringt. Der Gehalt der Mennige an Bleisuperoxyd oder Bleisesquioxyd fällt demnach zu hoch aus.

Die sieben im Folgenden erwähnten Proben waren aus verschiedenen Fabriken und, wie schon angegeben, reine Mennige.

Herr Vlaanderen erhielt bei diesen vorher getrockneten Mennigesorten durch Glühen folgenden Verlust, der scheinbar dem Sauerstoff zuzuschreiben war.

- I. 1,817 verlor Sauerstoff 0,036 = 1,98 p. C.
- II. 1,869 verlor Sauerstoff 0,042 = 2,25 p. C.
- III. 2,120 verlor Sauerstoff 0,047 = 2,22 p. C.
- IV. 1,483 verlor Sauerstoff 0,032 = 2,16 p. C.
- V. 2,303 verlor Sauerstoff 0,050 = 2,17 p. C.
- VI. 2,007 verlor Sauerstoff 0,045 = 2,24 p. C.
- VII. 1,434 verlor Sauerstoff 0,037 = 2,58 p. C.

Nach diesem Verluste an Sauerstoff zu schliessen, bestanden diese Mennigesorten aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Blei	91,0	90,7	90,7	90,8	90,8	90,7	90,4
Sauerstoff	9,0	9,3	9,3	9,2	9,2	9,3	9,6

Das Mittel der sechs ersten Sorten

Blei	90,8
Sauerstoff	9,2

Es entspricht diess einer stöchiometrischen Verbindung von Blei und Sauerstoff von $7 : 9,3 = 21 : 28 = 3 : 4$. Demnach bestanden die sechs ersten Sorten aus



und in 100 Theilen aus

		Theorie.
3 Aeq. Blei	3883,95	90,7
4 „ Sauerstoff	400,00	9,3
	4283,95	100.

oder aus

1 Aeq. Bleisquioxid	2889,30	67,5
1 „ Bleioxyd	1394,65	32,5
	4283,95	100.

Diese durch Erhitzen der Mennige erhaltenen Resultate sind aber nicht richtig.

Mag man in der Mennige PbO_2 oder Pb_2O_3 annehmen, so steht doch fest, dass durch die Einwirkung von Salpetersäure aus derselben Bleisuperoxyd (PbO_2) entsteht. Die Menge dieses Superoxydes aus dem beim Glühen der Mennige beobachteten Gewichtsverlust, als durch Sauerstoff hervorgebracht, berechnet, muss aus den erwähnten Sorten folgende Mengen geben:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
29,6	33,6	33,1	32,2	32,4	33,5	38,5.

Diese Quantitäten sind aber viel zu gross. Als dieselben Sorten, wiederum gut getrocknet, mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte digerirt, darauf mit Wasser verdünnt, ausgewaschen, getrocknet und als Bleisuperoxyd gewogen wurden, erhielt ich folgende Resultate:

- I. 2,237 Mennige gaben 0,556 PbO_2 entsprechend 24,8.
- II. 2,608 Mennige gaben 0,691 PbO_2 entsprechend 26,4.
- III. 1,925 Mennige gaben 0,485 PbO_2 entsprechend 25,1.
- IV. 2,264 Mennige gaben 0,502 PbO_2 entsprechend 22.
- V. 2,606 Mennige gaben 0,476 PbO_2 entsprechend 18,2.
- VI. 1,877 Mennige gaben 0,472 PbO_2 entsprechend 25,1.
- VII. 2,609 Mennige gaben 0,648 PbO_2 entsprechend 24,8.

Wenn wir IV und V unberücksichtigt lassen, so gaben die

anderen Proben ungefähr dieselbe Menge Superoxyd. Alle diese Sorten waren aus verschiedenen Fabriken, und obgleich ich nicht annehmen will, dass alle Mennigesorten gleiche Zusammensetzung haben, so scheint doch die von mir gefundene häufig vorzukommen.

Berechnen wir ihre Zusammensetzung noch PbO_2 , so erhalten wir dafür folgenden Ausdruck:

		Theorie.
PbO_2	1 Aeq.	1494,65
PbO	3 Aeq.	4183,93
		5678,60
		100,0.

Ist aber Sesquioxid vorhanden, so ist ihre Zusammensetzung folgende:

		Theorie.
Pb_2O_3	1 Aeq.	2889,30
PbO	2 Aeq.	2789,30
		5678,60
		100,0.

und der Sauerstoffgehalt ist:

		Theorie.
Pb_4	5178,60	91,2
O_8	500,00	8,8
		5678,60
		100,0.

Diese Resultate sind von den durch Erhitzen der Mennige erhaltenen wesentlich verschieden. Aus allen den analysirten Sorten entwickelte sich beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure ein wenig Kohlensäure.

Aus dem Mitgetheilten folgt:

1) Dass man durch Erhitzen der Mennige nicht ihre Zusammensetzung bestimmen kann, da in der Mennige oft eine grössere oder geringere Menge von Bleiweiss (kohlensaures Bleioxyd + Bleioxydhydrat) vorkommt.

2) Dass wenn nicht alle, doch die meisten Mennigesorten des Handels, wie schon Houtton-Labillardière gefunden hat, nach der Formel



wahrscheinlich $Pb_2O_3 + 2PbO$ zusammengesetzt sind.

LXII.

Ueber die Darstellung von Aetherarten, durch Einwirkung von Kali auf einige Balsame.

Von

E. A. Scharling.

(Mitgetheilt vom Verfasser aus der *Oversigt over det Kongelige danske Videnskab. Selsk. Forh. 1849. 9.*)

Die Formel, welche Fremy für die Zusammensetzung des Cinnameins aufgestellt hat, $C_{64}H_{26}O_8$, kann betrachtet werden als $2(C_{16}H_7O_2) + C_{22}H_{12}O_4$; das erste Glied stellt die Zusammensetzung dar, welche Plantamour für das Cinnamein gegeben, das zweite die des Zimmtäthers, den derselbe aus dem peruviannischen Balsame abgeschieden hat. Da jedoch Plantamour bei seiner Untersuchung Weingeist angewendet hat, so dass man im Zweifel sein konnte, ob nicht dieser die Bildung des Aethers veranlasst haben mochte, so unterwarf ich einen Theil peruvianischen Balsam und 2—3 Theile Kalilauge von 1,3 der Destillation, nachdem das Gemenge 24 Stunden gestanden hatte. Das Destillat bestand aus Wasser und zwei ölartigen Körpern, von denen der eine leichter, der andere schwerer als Wasser war. Der letztere war nach dem Trocknen und Ueberdestilliren eine ganz klare, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von der Dichte 1,03 (14° C.); ihr Siedepunkt war 205°. Ihr Geruch war gleich nach der Destillation schwach, wurde jedoch beim Stehen gewürzhaft, wie Zimmtäther. In Schnee und Kochsalz abgekühlt bis auf — 15° C. blieb die ganze Masse flüssig.

Die leichte ölige Flüssigkeit kocht bei etwa 180° C.; sie war leichter als Wasser, roch dem Anis ähnlich, schmeckte süsslich aromatisch; bis auf — 15° C. abgekühlt, erstarrte der grösste Theil der Flüssigkeit.

Diese beiden Flüssigkeiten erleiden bei der Destillation eine Veränderung; selbst beim Erwärmen im Oelbade nehmen sie eine schwache weingelbe Farbe an, ehe sie zu kochen beginnen.

Da also diese Flüssigkeiten grosse Aehnlichkeiten darboten mit dem Zimmtäther und dem Peruvín, so suchte ich durch Behandlung derselben mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff ihre Identität nachzuweisen.

Ungeachtet Zeise, der Entdecker der Xanthogensäure, angiebt, dass Aether mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat kein xanthogensaures Kali liefere, so glaubte ich doch, dass dieses Salz sich bilden könne, wenn man zusammengesetzte Aetherarten mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff behandle.

Da diese Vermuthung sich vollkommen bestätigte bei andern Aetherarten, namentlich bei dem essigsaurém Aether, so behandelte ich beide aus dem peruvianischen Balsam mit Kali gewonnenen Flüssigkeiten, einzeln mit gepulvertem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff. Hierbei erstarrten beide Flüssigkeiten; und als nach einiger Zeit eine Probe der Salzmasse zwischen Papier getrocknet, sodann in Wasser gelöst und mit Kupfer- und Bleioxydsalzen geprüft wurde, so entstand gelbes xanthogensaures Kupferoxydsalz und weisses xanthogensaures Bleioxydsalz.

Es kann also kein begründeter Zweifel bleiben, dass jene schwere Flüssigkeit Zimmtäther enthält, die also hier zum ersten Male ohne Anwendung von Weingeist dargestellt worden ist; in wie fern die letztere, leichtere Flüssigkeit Peruvín, oder ein Gemenge von Peruvín und Zimmtäther ist, hoffe ich künftig durch die noch nothwendigen Analysen aufzuklären. Dass Peruvín durch Kali nicht zersetzt wird, kann schwerlich als ein Beweis angesehen werden, dass es kein zusammengesetzter Aether sei; durch seine Zersetzung mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff und durch die dabei gebildeten Stoffe hoffe ich beweisen zu können, ob das Peruvín eine organische Säure enthält, deren Formel nach den älteren, übereinstimmenden Formeln desselben wahrscheinlich $C_{32}H_{19}O_3$ sein würde, während der Peruvín selbst aus $C_{23}H_{19}O_3 + C_4H_5O$ oder $2(C_{13}H_{12}O_2)$ bestände.

Wurde ein Theil peruvianischer Balsam mit 2 Theilen Kalilauge geschüttelt, so schied sich nach 24 Stunden eine ölarartige Flüssigkeit ab, Cinnamein, welches auf einer braunen, kalihaltigen Flüssigkeit schwamm. Das Cinnamein, mit pulverisirtem Kali und Schwefelkohlenstoff geschüttelt, gab ein Salz, welches

xanthogensaures Kali enthielt. Durch Destillation der von dem Cinnamein getrennten kalihaltigen Flüssigkeit wurde nur eine Spur von einem Oele erhalten; das übrige Destillat verhielt sich wie Wasser. Hieraus ergibt sich also, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von Kalilauge eine Abspaltung der Verbindung vor sich geht, die sich bei einer passenden Wärme in Aetherarten umwandelt.

Wenn man den Perubalsam mit Wasser destillirt, so erhält man bekanntlich weder Oel noch Aether; da diess darin begründet sein konnte, dass der Siedepunkt des Zimmtäthers zu hoch liegt, so destillirte ich den Balsam theils mit einer Lösung von Kochsalz, theils mit einer von Zinkchlorid. Diese letzte Destillation wurde so ausgeführt, dass ich den Balsam in die kochende Lösung des Chlorzinks allmählig eintropfen liess. Hierbei destillirte ausser Wasser etwas Zimmtsäure über und eine äusserst geringe Menge von zwei braun gefärbten öligen Flüssigkeiten, von denen die eine schwerer, die andere leichter war als Wasser. Beide rochen brenzlich, und gaben beim Kochen mit Wasser nach dem Erkalten eine bedeutende Menge Zimmtsäurekrystalle. In dem Destillat konnte kein Zimmtäther entdeckt werden.

Unterwarf man den Perubalsam der trocknen Destillation, so wurden verschiedene ölige Flüssigkeiten erhalten, welche eine grosse Menge Zimmtsäure enthielten; ausserdem Wasser. Die beim Abkühlen auskrystallisirende Zimmtsäure wurde auf einem Filtrum gesammelt, und die davon abgelaufene Flüssigkeit über Chlorcalcium getrocknet, überdestillirt, und sodann mit gepulvertem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff behandelt. In dem Gemenge ward keine Spur von Xanthogensäure entdeckt. Darauf wurde ein Theil Perubalsam mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron behandelt; die Masse wurde zur Trockne eingedampft, unter Zusatz von trockenem kohlensaurem Natron und das Gemisch der trocknen Destillation unterworfen. Die hierbei gewonnenen Produkte waren im Aeussern denen der trocknen Destillation des Balsams für sich, ähnlich; aber es fanden sich, durch geeignete Behandlung, Spuren von Xanthogensäure.

Nach diesen Versuchen *kann man nicht annehmen, dass*

der Perubalsam fertiggebildeten Zimmtäther enthalte, dass sich dieser jedoch durch Einwirkung starker Alkalien bilde.

Wie bekannt hat E. Simon bei seinen Untersuchungen über den flüssigen Storax einen Stoff angegeben, den er Styracon nannte; ich fand nun, dass, wenn man den flüssigen Storax auf dieselbe Weise behandelt wie den peruvianischen Balsam, man sogleich ein Destillat erhält, welches beim Stehenlassen einen Körper abscheidet, der die von Simon für das Styracon angegebenen Eigenschaften besitzt. Ausserdem löst er sich in Weingeist von 84° Tr. auf.

Bei der Behandlung des Styracons mit pulverisirtem Kali und Schwefelkohlenstoff, bildete sich unter andern xanthogensaures Kali. Ich vermuthete darnach, dass das Styracon einen zusammengesetzten Aether enthält, mit dessen genauerer Untersuchung ich beschäftigt bin.

Aus Mangel an Styrol untersuchte ich nur das Verhalten des Benzols gegen Kali und Schwefelkohlenstoff, wobei sich jedoch kein xanthogensaures Kali bildete.

Darauf wurde Capaivabalsam mit kaustischem Kali behandelt, und sodann der Destillation unterworfen. Ich erhielt sogleich eine grosse Menge eines Oels, welches auf dem überdestillirten Wasser schwamm. Nachdem das Wasser zurückgegeben und von Neuem überdestillirt war, betrug die gesammelte Menge Oel etwa 10 Loth; das erhaltene Wasser ungefähr viermal soviel. Es war 1 ℥ Balsam und 1½ ℥ Kalilauge von 1,27 spec. Gew. angewendet worden. Das Oel war mit dem im Handel vorkommenden Capaivaöl identisch; bei Behandlung derselben mit Kali und Schwefelkohlenstoff zeigte sich nicht die Bildung von Xanthogensäure.

Da übrigens die Capaivasäure nicht flüchtig ist, so habe ich die Hoffnung nicht aufgegeben, durch ein abgeändertes Verfahren aus diesem Balsam mittelst Kali einen Aether zu erhalten.

Als venetianischer Terpenthin auf ähnliche Weise behandelt wurde, erhielt man eine ölige Flüssigkeit, welche mit Chlorcalcium oder Kalk ausgetrocknet, von gepulvertem Kali nicht verändert zu werden schien. Die Farbe der Flüssigkeit blieb mehrere Stunden nach dem Zusatz des Kalis unverändert, und man bemerkte während der Mischung keine Temperatur-Erhöhung. Durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff und Schütteln bildete sich

nach einiger Zeit eine weisse Salzmasse, so dass nach und nach die ganze Mischung zu einer Gallerte erstarrte, welche nach 24 Stunden auf das Filter gebracht wurde. Als der grösste Theil der flüssigen Masse abgelaufen war, wurde der ölige Theil zwischen Papier abgepresst. Ein Theil der so erhaltenen Salzmasse wurde getrocknet und in Wasser aufgelöst; ein anderer Theil wurde mit Aether geschüttelt, um alles Harz und Oel daraus zu entfernen. Der Aether wurde abfiltrirt, und die auf dem Filtrum gesammelte Salzmasse getrocknet, und gleichfalls in reinem Wasser gelöst.

Beide Auflösungen brachten mit Kupferchlorid sogleich einen braunen Niederschlag hervor, der jedoch nach einiger Zeit gelb wurde. Mit salpetersaurem Bleioxyde wurde ein hellgelber Niederschlag erhalten, und mit verschiedenen anderen Salzen ähnliche Reaction wie mit Xanthogensäure, indessen hatten alle diese Niederschläge eine etwas dunklere Farbe.

Diess Verhalten liess vermuthen, dass durch die Einwirkung des Kalis auf den venetianischen Terpenthin ein Aether erzeugt worden sei. Der Siedepunkt des Destillats war ungefähr 153° C.; die Dichtigkeit 0,87. Die Löslichkeit in Weingeist von 93° Tr. war gleich der des gewöhnlichen Terpenthinöls.

Dieses Verhalten stimmt so nahe mit dem des gewöhnlichen Terpenthinöls überein, dass die Vermuthung, die Flüssigkeit sei ein Aether, fort fällt; dagegen war es wahrscheinlich, dass das Oel, durch Destillation des venetianischen Terpenthins mit Wassers erhalten, gleiche Reactionen gegen Kali und Schwefelwasserstoff zeigen würde, wie das oben angeführte durch Kali erhaltene. Der hierüber angestellte Versuch bestätigte diess; nun wurde gewöhnliches Terpenthinöl geprüft, welches frisch rectificirt und von Wasser befreit war, das Resultat war im Ganzen dasselbe. Aus reinem Terpenthinöl kann also mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff eine Verbindung erzeugt werden, welche grosse Aehnlichkeit mit der Xanthogensäure hat. Damit jedoch dieser Körper entstehen kann, dazu ist durchaus nothwendig, dass das Kalihydrat gehörig geschmolzen sei; so wie es im Handel vorkommt, ist es noch zu wasserhaltig. Nicht die ganze Menge des Terpenthinöls kann in die Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat übergeführt werden. Mit der Erzeugung derselben scheint es sich ähnlich zu verhalten

wie mit der des Terpins, indem auch nur ein Theil des Oels in diese neue Verbindung übergeht:

Uebrigens bemerke ich hierbei, dass ungeachtet man gefunden haben will, dass jedes reine Terpenthinöl aus $C_{10}H_8$ bestehe, und der Siedepunkt und das spec. Gewicht davon gleich sei, doch das Oel des venetianischen Terpenthins von dem gewöhnlichem in mehrerer Hinsicht verschieden ist; so wird das letztere bei der Einwirkung des Kalis schnell gefärbt, was bei jenem nicht der Fall ist. Das Oel des venetianischen Terpenthins polarisirt das Licht nach links; jedoch ist um die violette Farbe zu erhalten, nur eine Umdrehung von 25° erforderlich. Ebenso verhielt sich eine gesättigte Auflösung von salzsaurem Dadyl in Weingeist, welches aus diesem Oel bereitet worden war.

Gewöhnliches Terpenthinöl polarisirt gleichfalls das Licht nach links; erfordert jedoch um den violetten Strahl zu erhalten, eine Drehung von 67 bis 70° . Ebenso verhält sich sowohl eine gesättigte alkoholische Lösung des chlorwasserstoffsäuren Dadyls aus demselben, als auch der Rest des Oels, aus dem Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat die der Xanthogensäure ähnliche Verbindung ausgeschieden hatte.

Wenn man das Terpenthinöl länger und schlecht aufbewahrt hat, so wirkt das Kalihydrat um so stärker darauf ein. Es tritt dann zuweilen eine Wärmeentwicklung von mehr als 60° ein, wobei sich eine braune gallertartige Masse bildet, welche in hohem Grade, der Erzeugung der der Xanthogensäure ähnlichen Verbindung widersteht. Selbst wenn man kürzlich rectificirtes und durch Kalk entwässertes Terpenthinöl anwendet, so erhält man doch meist ein viel dunkleres Präparat, als wenn man das Oel des venetianischen Terpenthins benutzt. Lässt man die entstandene Salzmasse, welche in der Regel theils freies Kali theils Schwefelkalium enthält, an der Luft liegen, so wird sie heller und liefert mit Kupferoxydsalzen einen Niederschlag, der schneller gelb wird. Aus Terpin, Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat habe ich nicht die xanthogenartige Verbindung erhalten können, ob es mit Terpinol glücken wird, habe ich noch nicht untersuchen können. Ebenso werde ich künftig noch das Verhalten anderer ätherischen Oele prüfen. —

Mittlerweile geht aus dem Angeführten hervor, dass meh-

rere frühere Erfahrungen über einige dieser Gegenstände, welche vereinzelt dastanden, nun in einem allgemeinen Zusammenhang sich zeigen, und dass die Untersuchungen von Zeise über die Alkohol-Xanthogensäure eine grössere Wichtigkeit erhalten, indem die Wechselwirkung zwischen Kali, Schwefelkohlenstoff und kohlenwasserstoffhaltigen Körpern sich nicht auf wenige Verbindungen, sondern auf ganze Klassen erstreckt.

Dass die angeführten Untersuchungen zur Entwicklung umfassenderer Aetherbildungstheorien dienen werden, kann wohl nicht bezweifelt werden.

Literatur.

Lehrbuch der Chemie von Otto Linné Erdmann. Vierte völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Erste Lief. Bogen 1—24. (Enthält die unorganische Chemie. Die zweite und letzte Lief. (organische Chemie) erscheint vor Schluss des Jahres.) Leipzig 1850. Verlag von J. A. Barth.

Die unorganische Chemie, ein Grundriss für seine Vorlesungen an der Artillerie- und Ingenieur-Schule zu Berlin. Von Dr. G. Werther. Erste Abtheilung: Die unorganische Chemie mit Ausnahme der zur Artillerie- und Ingenieur-Technik gehörigen Gegenstände. Berlin. Druck und Verlag von G. Reimer. 1850.

Commentar zur Preussischen Pharmacopoe, nebst Uebersetzung des Textes. Von Dr. F. Mohr pp. Sechste Lief. Braunschweig bei F. Vieweg und Sohn. 1850.

Ueber die Maassanalysen, besonders in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des technischen Werthes der chemischen Handelsprodukte, wie Pottasche, Soda, Chlorkalk, Braunstein, Säuren, Arsen, Chrom, Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Silber u. s. w. Von Dr. H. Schwarz, Privatdocenten der Chemie an der Universität zu Breslau. Mit Holzschnitten. Braunschweig Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1850.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Will, Zamminer, herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp. Für 1849. Erstes Heft. (Ausgegeben am 29. Juni 1850.)

☞ Zweites Heft. (Ausgegeben am 31. Aug. 1850.) Giessen. J. Ricker'sche Buchhandlung. 1850.

LXIII.

Einige allgemeine Bemerkungen über den polymeren Isomorphismus.

Von

Th. Scheerer.

Die erste Veranlassung zur Aufstellung des polymeren Isomorphismus wurde durch die Beobachtung gegeben, dass 1 Atom Kerde durch 3 Atome Wasser isomorph ersetzt werden kann. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Beobachtung gründet sich nächst auf die Sauerstoff-Verhältnisse einer grossen Anzahl sauerhaltiger Talksilikate. Durch die im vorigen Hefte d. J. p. 385 enthaltenen Bestimmungen des Atomgewichtes (chemischen Aequivalents) der Magnesia sind wir in den Stand gesetzt, diese Sauerstoff-Verhältnisse mit einem grösseren Grade der Genauigkeit zu berechnen, als diess bisher der Fall war. Da zugleich die Atomgewichte des Eisens (Svanberg) und der Kalkerde (Ludemann und Marchand) in neuerer Zeit mit grosser Genauigkeit bestimmt wurden, so bleibt von den Hauptbestandtheilen der natürlich vorkommenden Talksilikate nur noch die Kieselerde als ein Körper übrig, dessen Atomgewicht einer Revision bedürftig erscheint. Marchand und ich hatten bereits auch darauf unser Augenmerk gerichtet, ohne dass es uns jedoch bisher gelungen wäre, eine vollkommen sichere Methode zu dieser Bestimmung ausfindig zu machen. Da es inzwischen aus zahlreichen analytischen Daten hervorzugehen scheint, dass die von Berzelius für die Kieselerde ermittelte Atomgewichtszahl sehr erheblich von dem wahren Werthe entfernt, und da es ausserdem unter den gedachten Bestandtheilen jetzt bloss die Kieselerde allein ist, die mit einem etwas schwankenden Atomgewichte auftritt, so kann hierdurch bei der Berechnung der Sauerstoff-Verhältnisse von Talksilikaten höchstens nur ein constanter,

mit der vorhandenen Menge der Kieselerde proportionaler Fehler entstehen.

Eine noch wesentlichere Bedingung für die möglichst scharfe Ermittlung dieser Sauerstoff-Verhältnisse, als es die genaue Kenntniss der betreffenden Atomgewichte ist, bildet die richtige analytische Methode zur Zerlegung wasserhaltiger Talksilikate. In einem bald erscheinenden Aufsätze werde ich darthun, dass in dieser Hinsicht früher zahlreiche und grosse Fehler begangen worden sind, wodurch eine beträchtliche Anzahl älterer Analysen für unseren Zweck unbrauchbar gemacht wird. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, habe ich mich seit mehr als drei Jahren der Arbeit unterzogen, diese Analysen mit möglichster Vermeidung aller Fehlerquellen zu wiederholen. Als erfreuliches Resultat haben sich hierbei Sauerstoff-Verhältnisse herausgestellt, welche den Anforderungen des polymeren Isomorphismus mit so gut wie mathematischer Schärfe entsprechen.

Es ist nicht meine Absicht, diese analytischen Arbeiten bereits in dem vorliegenden Aufsätze der Oeffentlichkeit zu übergeben. Theils wünsche ich sie noch zu vermehren, theils auch gedenke ich dieselben mit einigen — einstweilen noch unbeendeten — Beobachtungen auszustatten, welche ausserhalb des Kreises der chemischen Analyse liegen. Ueberdiess wage ich nicht mit einer so umfassenden Arbeit hervortreten, bis ich versichert sein kann, dass das betreffende Publikum in den Stand der richtigen Beurtheilung gesetzt ist. Bei der in jetziger Zeit nach so vielen Richtungen ausgedehnten wissenschaftlichen Thätigkeit, bei der grossen Reichhaltigkeit der wissenschaftlichen Ernte, unter deren Fülle sich die Speicher zahlreicher Journale beugen, ist es selbst für die Forscher specieller Fächer oftmals von Schwierigkeit, den Entwicklungen einzelner Thatsachen und Theorien zu folgen. Ueber den polymeren Isomorphismus in specie ist seit etwa 5 Jahren so viel pro et contra geschrieben worden, dass sich der eigentliche Coursverth desselben an der wissenschaftlichen Börse nur schwierig, noch schwieriger aber der wahre Werth desselben daraus entnehmen lässt. Ich glaube daher dem hierbei interessirten Publikum einen Dienst zu erweisen, wenn ich, sowohl zur sachgemässen Würdigung des Aelteren, als auch zur richtigen Auffassung des Neuen, eine

kurze geschichtliche Darstellung der bisherigen Entwicklung des polymeren Isomorphismus zu geben versuche.

Im Jahre 1846 publicirte ich in einigen Aufsätzen*) die ersten Grundzüge des polymeren Isomorphismus, welche zunächst auf meinen Untersuchungen des Cordierit, Aspasiolith und Serpentin basirt waren, ausserdem aber in der Zusammensetzung zahlreicher anderer Talkerdesilikate Unterstützung fanden. Schon damals erachtete ich es zur Entscheidung über die Richtigkeit meiner Theorie für nothwendig, das Atomgewicht der Talkerde, welches von Berzelius = 258,14 gefunden worden war, einer wiederholten Bestimmung zu unterwerfen, als deren Resultat sich zuerst die Zahl 250,97, später 251,33 ergab**). Zugleich machte ich hierbei darauf aufmerksam (l. c. LXVIII, 376), dass durch diese erhebliche Erniedrigung des Magnesia-Aequivalents die Sauerstoff-Proportionen mehrerer der talkerdereichsten, wasserhaltigen Silikate den Anforderungen meiner Theorie noch genauer entsprächen, als diess mit Zugrundelegung des Berzelius'schen Atomgewichtes der Fall war***). Bei späterer, näherer Durchsicht aller bis dahin zu Gebote stehenden Analysen hierhergehöriger Mineralien ergaben sich zu Gunsten dieser Theorie noch viele neue Thatsachen, die ich in zwei Abhandlungen****) publicirte. Darauf zerlegte ich ein Mineral, welches sich in einer Eisensteingrube bei Arendal in Norwegen aus dem Grubenwasser absetzt †) und dessen Zusammensetzung nur mit

*) Pogg. Ann. LXVIII, 319. Ueber eine eigenthümliche Art der Isomorphie, welche eine ausgedehnte Rolle im Mineralreiche spielt. — Ebendasselbst S. 376. Chemische Constitution der wasserhaltigen Magnesia-Carbonate in Bezug auf polymere Isomorphie. — Ebendasselbst S. 381. Bemerkungen über das Hydrat des kohlensauren Kalkes.

***) Pogg. Annal. LXIX, 535. Ueber das Atomgewicht der Talkerde nebst Beobachtungen über die polymere Isomorphie. — Ebendasselbst LXX, 407. Nachtrag zur Bestimmung des Atomgewichtes der Talkerde.

****) In Betreff des jetzt von Marchand und mir ermittelten Atomgewichtes = 250 gilt diess in noch höherem Grade.

*****) Pogg. Ann. LXX, 411. Fortsetzung der Untersuchungen über das Auftreten des basischen Wassers im Mineralreiche. — Ebendasselbst S. 545. Ueber die chemische Constitution der Augite, Amphibole und verwandter Mineralien.

†) Pogg. Ann. LXXI, 285. Ueber den Neolith, ein Mineral jüngster Bildung.

Hülfe des polymeren Isomorphismus gedeutet werden konnte. Endlich brachte ich die sich in Folge meiner Theorie für eine grosse Anzahl von Mineralien ergebenden Formeln in eine vergleichende Zusammenstellung mit den älteren Mineralformeln*). Bereits kurze Zeit nach Publikation meiner ersten Abhandlung über den polymeren Isomorphismus hatte ich eine Beschreibung der Fundstätten des Aspasolith und Cordierit in der Umgegend von Kragerøe gegeben**), wodurch ich einige genetische Beziehungen dieser Mineralien aufzuhellen strebte. — Als Haupt-Resultate aller meiner bis zu jener Zeit angestellten Untersuchungen ergaben sich damals:

1. dass der Aspasolith als ein Cordierit zu betrachten sei, in welchem ein Theil der Talkerde durch Wasser polymerisomorph ersetzt ist, nämlich so, dass 1 Atom Mg durch 3 Atome H — bezeichnet mit (H) — vertreten wird;
2. dass der Serpentin als ein Olivin gelten könne, in welchem auf gleiche Weise ein Theil der Talkerde durch Wasser ersetzt ist;
3. dass es eine sehr grosse Anzahl anderer Mineralien gebe, in denen das Wasser als eine mit Mg, Fe, Mn u. s. w. polymerisomorphe Base auftritt; (Die Formeln von mehr als 130 hierher gehörigen Mineralien wurden entwickelt.)
4. dass Aspasolith, Serpentin, Fahlunit, Praseolith, die Glimmer, Chlorite, der krystallisirte Talk, überhaupt alle von den betreffenden Mineralien als accessorische Gemengtheile des *Urgebirges* vorkommenden Species, ihren Gehalt an Wasser gleich bei ihrer Entstehung, also in der *Urzeit*, aufnahmen;
5. dass es aber auch viele andere wasserhaltige Mineralien giebt, wie z. B. Neolith, welche ganz *neuer Entstehung* sind;
6. dass sich die Ansicht v. Bonsdorffs, dass 2 Si in gewissen Fällen durch 3 Al ersetzt werde, durch neuere

*) Pogg. Ann. LXXI, 445. Uebersicht der Formeln sämtlicher bisher näher untersuchter Mineralien, bei deren chemischer Constitution die polymere Isomorphie eine Rolle spielt.

**) v. Leonhard und Bronn's Jahrb. 1846, S. 798.

Analysen von Amphibolen, Augiten und einigen anderen Mineralien als eine begründete ergebe.

Während der fortschreitenden Entwicklung meiner Theorie hatten sich mehrere Forscher über dieselbe ausgesprochen; darunter besonders Berzelius¹⁾, Naumann²⁾, Haidinger³⁾, Blum⁴⁾ und Rammelsberg⁵⁾. Die letzten vier Forscher suchten verschiedene Einwürfe geltend zu machen, deren umfassende Widerlegung ich in einem Aufsätze⁶⁾ unternahm. Gegen einzelne Punkte dieser Widerlegung hat Rammelsberg⁷⁾ angekämpft. Endlich haben sich neuerlich Bischof⁸⁾ und v. Kobell⁹⁾ über den polymeren Isomorphismus geäußert.

In einem Beiträge zum Chemischen Wörterbuche von Liebig, Wöhler und Poggendorff (IV, 149), welcher auch als besondere Brochüre¹⁰⁾ abgedruckt erschienen ist, gab ich eine zwar kurzgefasste aber möglichst übersichtliche Darstellung aller gegenwärtig zum Gebiete des monomeren und polymeren Isomorphismus gehörigen Thatsachen, womit ich eine vergleichende Zusammenstellung von Mineralformeln nach der älteren und neuen Theorie verband; und zwar in dieser Weise, dass für jede ältere und neue Formel sowohl das durch die Analyse gefundene, als das nach der Theorie berechnete Sauerstoff-Verhältniss angeführt wurde. Unter den auf solche Art tabellarisch zusammengestellten 56 Mineralspecies befinden sich die am häufigsten vorkommenden und von anerkannt tüchtigen Analytikern

1) Jahresbericht XXVI, 54, u. a. a. O.

2) Dies. Journ. XL, 1. Ueber den polymeren Isomorphismus.

3) Pogg. Ann. LXXI, 266. Aspasiolith als Pseudomorphose nach Cordierit.

4) Nachtrag zu den Pseudomorphosen, S. 58.

5) Drittes Supplement zum chemisch-mineral. Handwtrbch, S. 2, 110 u f.

6) Pogg. Ann. LXXIII, 155. Ueber einige Punkte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den Herren Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage gestellt worden sind.

7) Viertes Supplement z. chem.-mineral. Handwtrbch, S. V.

8) An mehreren Stellen seines Lehrbuchs d. chem.-physik. Geol. 2ten Bds. 1ste, 2te und 3te Abthlg.

9) Münchn. gel. Anzeigen 1850, No. 61, S. 491. Auch dies. Journ. XLIX, 469.

10) Isomorphismus und polymerer Isomorphismus. Braunschweig 1850 bei Vieweg.

untersuchten wasserhaltigen Talksilikate. Es befinden sich darunter die Gruppen der Amphibole, Augite, Serpentine und serpentinähnlichen Mineralien, an deren schwankenden Wasser- und Thonerdegehalten*) die ältere Theorie vollkommenen Schiffbruch erleidet. Als Haupt-Resultate, zu welchen diese Zusammenstellung führte, ergaben sich folgende:

1. für 18 jener (56) Mineralspecies und Mineralgruppen hat die ältere Theorie *keine Formeln* aufgestellt;
2. für 10 Mineralspecies hat dieselbe zwar Formeln entworfen, aber von so abnormer Gestalt und so wenig mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmend, dass sie so gut wie *keine Formeln* sind;
3. für andere 10 Mineralspecies hat sie Formeln aufgestellt, welche zwar die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung ausdrücken, wegen ihres complicirten und unwahrscheinlichen Habitus aber *unstatthaft* werden;
4. für 7 Mineralspecies hat sie Formeln construiert, an deren Habitus sich nichts aussetzen lässt, welche aber in so geringem Grade mit der ermittelten chemischen Zusammensetzung harmoniren, dass auch sie *verworfen* werden müssen;
5. für 11 Mineralien endlich ist es dieser Theorie mehr oder weniger geglückt, gut gestaltete und mit den analytischen Resultaten übereinstimmende Formeln ausfindig zu machen. Bei 6 dieser Species wurden aber von der neuen Theorie Formeln aufgestellt, welche *noch besser* als die der älteren Theorie, und bei den übrigen 5 dieser Species Formeln, welche *eben so gut* wie die der älteren mit der gefundenen Zusammensetzung harmoniren.

*) Die Amphibole mit 0 p. C. bis 3,55 p. C. \bar{H} , und 0 p. C. bis 11,88 p. C. \bar{Al} ; die Augite mit 0 p. C. — 5,20 p. C. \bar{H} , und 0 p. C. — 13,94 p. C. \bar{Al} ; die Serpentine und serpentinähnlichen Mineralien mit 12,27 p. C. — 42,15 p. C. Wasser. Trotz dieser grossen Verschiedenheit der Zusammensetzung entspricht jede dieser 3 Mineralgruppen nach der neuen Theorie nur einer einzigen Formel, indem grössere oder geringere Mengen \bar{Mg} durch (\bar{H}) , und \bar{Si} durch \bar{Al} (in dem Verhältniss von 2 \bar{Si} : 3 \bar{Al}) ersetzt werden.

Obgleich es nach diesen Ergebnissen*), deren Beweiskraft in *Zahlen*-Verhältnissen beruht, wohl nicht länger zweifelhaft erscheinen kann, dass die polymere Isomorphie einen festeren Kern als den einer blossen Hypothese in sich trägt, so will ich hier gleichwohl noch auf die oben gedachte Replik Rammelsberg's (Viertes Supplem. S. V) näher eingehen, in welcher derselbe die ältere Theorie (die alles Wasser in den Talksilikaten als Hydratwasser und fast alle derartige Silikate als Pseudomorphosen oder doch Metamorphosen betrachtet) zu vertheidigen sucht.

1. Auf Seite VIII (l. c.) sagt Rammelsberg: „Die von „Scheerer für eine grosse Reihe von Talkerde-Hydrosilikaten „und verwandten Mineralien im Sinne seiner Hypothese aufgestellt neuen Formeln nannte ich im Allgemeinen nicht wahrscheinlicher als die früheren. Scheerer giebt diesen Einwurf „nur für wenige zu. Allein man vergleiche seine Ausdrücke für „Chlorit, Ripidolith, Pennin und Leuchtenbergit, welche, unter „sich verschieden, stets ein Aluminat mit einem basischeren Silikat enthalten, obgleich das Umgekehrte mehr Wahrscheinlichkeit hat, mit dem von mir für alle diese Substanzen gegebenen „gemeinschaftlichen Ausdruck.“

Rammelsberg meint also zunächst, es sei wahrscheinlicher, dass ein Silikat mit einem basischeren Aluminat, als dass ein Aluminat mit einem basischeren Silikate in eine Verbindung eingehe, d. h. es sei wahrscheinlicher, dass, wenn Kieselerde und Thonerde (als Säuren) mit Basen verbunden zusammen vorkommen, erstere von den Basen einen verhältnissmässig *geringeren* Antheil erhalte als letztere. Im Namen der Kieselerde, welche bei dieser Vertheilung sehr schlecht wegkommt, muss

*) In dem chemischen Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler befinden sich, ausser dem gedachten grösseren Artikel (Isomorphismus, monomerer und polymerer), noch viele kleinere, welche Belege für die ausgedehnte Herrschaft des polymeren Isomorphismus enthalten. Man sehe z. B. Gedrit, Gehlenit, Pyrosklerit, Krokydolith und Formels, mineralogische. In letzterem Artikel wird man unter Anderem finden, dass die Hydratwasser-Theorie sich zu der Absurdität getrieben sieht, die *Borsäure* (im Datolith und Botryolith) als *Base* fungiren zu lassen! Durch Anerkennung des Wassers als Base wird diese schwer gekränkte Säure wieder in ihre Rechte eingesetzt. —

ich hiergegen Protest einlegen. Wenn sich eine Säure mit zwei verschiedenen starken Basen verbindet, so pflegt bekanntlich die stärkste Base verhältnissmässig die meiste Säure aufzunehmen (z. B. $\overset{R}{R}\overset{Si}{Si} + \overset{R}{R}\overset{Si}{Si} = \text{Neutrales Silikat von } \overset{R}{R} + \text{Drittel-Silikat von } \overset{R}{R}$); warum sollte also nicht auch, wenn sich zwei verschiedenen starke Säuren mit einer Base verbinden, die stärkste Säure die meiste Base aufnehmen? In beiden Fällen *bemächtigt sich das Verschieden-Starke entsprechender Quantitäten des Gleich-Starcken*.

Gehen wir jetzt zum zweiten Theile der Rammelsberg'schen Behauptung über. Der von Rammelsberg angeblich für Chlorit, Ripidolith, Pennin und Leuchtenbergit ausfindig gemachte gemeinschaftliche Ausdruck würde ohne Zweifel ein sehr willkommenes Geschenk für die Mineralogie sein, wenn — derselbe wirklich existirte! Wir werden sogleich sehen, wie es sich damit verhält.

Chlorit. Die anerkannt genauesten Analysen dieses Minerals haben Brüel, v. Kobell und Varrentrapp geliefert. S. 35. (l. c.) führt Rammelsberg dieselben an, um seine Schlüsse darauf zu begründen. Besonders eignen sich die beiden letzten Analysen zu einer Prüfung in unserem Sinne, da der von v. Kobell und Varrentrapp analysirte Chlorit (von Achmatowsk) kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthält, also keinen Zweifel über die relativen Mengen beider Oxyde aufkommen lässt. Die sich unmittelbar aus den analytischen Resultaten ergebenden Sauerstoff-Proportionen giebt Rammelsberg an zu:

$\overset{Si}{Si}$	$\overset{R}{R}$	$\overset{R}{R}$	$\overset{H}{H}$	
16,18	: 8,00	: 14,72	: 10,84	(v. Kobell)
15,78	: 7,92	: 14,43	: 11,23	(Varrentrapp)

welches im Mittel ausgedrückt werden kann durch das Verhältniss:

$\overset{Si}{Si}$	$\overset{R}{R}$	$\overset{R}{R}$	$\overset{H}{H}$
12	5,98	11,07	8,29

Anstatt dieser, sich in grosser Uebereinstimmung aus den Analysen von v. Kobell und Varrentrapp ergebenden Sauerstoff-Proportion, wird nun von Rammelsberg *willkürlich angenommen*.

Welch eine Gewaltmaassregel diese mehr als kühne Annahme ist, wird am klarsten, wenn man die procentalen Zusammensetzungen berechnet, welche sich nach dem von v. Kobell und Varrentrapp *gefundenen* und nach dem von Rammelsberg *angenommenen* Sauerstoff-Verhältnisse ergeben.

Wir wollen hierbei, der leichteren Rechnung wegen, \dot{R} nur als \dot{Mg} in Anschlag bringen. Es ergibt sich alsdann die procentale Zusammensetzung des Chlorit

	Nach dem von v. Kobell und Varrentrapp <i>gefundenen</i> Sauer- stoff-Verhältniss.	Nach dem von Rammelsberg <i>angenommenen</i> Sauerst.-Verhält.	Differenz.
Kieselerde	31,66	33,67	— 2,01
Thonerde	17,61	18,74	— 1,13
Talkerde	37,94	32,82	+ 5,12
Wasser	12,79	14,77	— 1,98
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

v. Kobell und Varrentrapp könnten billigerweise über die Zumuthung so unrichtiger Analysen entrüstet sein. Inzwischen hat Rammelsberg unstreitig den Beweis geliefert, dass die Formel des Chlorit, welche sie auch sein möge, die von ihm angenommene jedenfalls *nicht* ist.

Ripidolith. Nach Varrentrapp's Analyse und zufolge Rammelsberg's Bestimmung der relativen Mengen \ddot{Fe} und \dot{Fe} ergibt sich die Sauerstoff Proportion des Ripidoliths zu

$$\ddot{Si} \quad \ddot{R} \quad \dot{R} \quad \dot{H}$$

$$12 : 10,56 : 9,52 : 7,25$$

während Rammelsberg dafür *annimmt*:

$$12 : 9 : 9 : 9$$

Setzt man $\ddot{R} = \dot{Al}$, und $\dot{R} = \dot{Mg}$ und berechnet nach beiden Sauerstoff-Verhältnissen die Zusammensetzung des Ripidolith, so findet man

	Nach dem von Var- rentrapp <i>gefunde- nen</i> Sauerstoff- Verhältniss.	Nach dem von Rammelsberg <i>angenommenen</i> Sauerst.-Verhältniss.	Differenz.
Kieselerde	29,74	30,80	— 1,06
Thonerde	29,11	25,70	+ 3,41
Talkerde	30,65	30,00	+ 0,65
Wasser	10,50	13,50	— 3,00
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

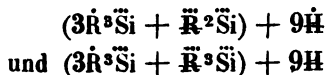
Chlorit und **Ripidolith**. Nachdem nun Rammelsberg alle diese gewaltigen Differenzen muthig überschritten und auf solche Weise herausgebracht hat, dass die von v. Kobell und Varrentrapp gefundenen Sauerstoff-Proportionen

$$\begin{array}{l} 12 : 5,98 : 11,07 : 8,29 \text{ (Chlorit)} \\ \text{und } 12 : 10,56 : 9,52 : 7,25 \text{ (Ripidolith)}. \end{array}$$

eigentlich

$$\begin{array}{l} 12 : 6 : 9 : 9 \\ \text{und } 12 : 9 : 9 : 9 \end{array}$$

sein müssen, und daraus die Formeln



abgeleitet hat, bleibt er keineswegs bei diesem sauer errungenen Resultate stehen, sondern beweist: dass diese Formeln so gut wie identisch sind. Er *nimmt* nämlich an, dass \bar{R} (Thonerde und Eisenoxyd) in beiden Formeln als Vertreter der Kieselerde auftritt, und zwar im Chlorit *monomer-isomorph* mit $\bar{Si}(\bar{R}=\bar{Si})$, im Ripidolith dagegen *polymer-isomorph* mit $\bar{Si}(3\bar{R}=2\bar{Si})$, wodurch \bar{R}^2 im Chlorit = \bar{R}^3 im Ripidolith, die Verschiedenheit beider Formeln also ausgeglichen wird. Zuvörderst bin ich Rammelsberg zu Dank verpflichtet wegen der Concession, welche er hier dem polymeren Isomorphismus macht. Er erkennt die Richtigkeit des polymeren Isomorphismus für einen speciellen Fall an, um hierdurch — *mirabile dictu* — ein Mittel zu gewinnen, ihn in seiner Totalität zu bekämpfen! Nächst dem muss ich aber aufrichtig bekennen, dass mich das Ganze des Rammelsberg'schen Beweises lebhaft an das bekannte Verfahren des gelehrten Philologen erinnert, welcher das deutsche Wort „Fuchs“ direkt aus dem Griechischen abzuleiten suchte. —

Nach dieser Probe eines Vertheidigungs-Systems, zu welchem die ältere Theorie ihre Zuflucht zu nehmen sich genöthigt sieht, würde es mehr als überflüssig sein, diesen Gegenstand hier noch weiter zu verfolgen.

2. Auf S. IX (l. c.) äussert Rammelsberg: „Scheerer hält es für einen Vorzug seiner Theorie, dass sie wasserhaltigen und wasserfreien Glimmern gleiche Constitution zutheilt. Diess gerade scheint mir durchaus unhaltbar, und ich

„stehe nicht an, zu behaupten, dass ein wasserhaltiger Glimmer „stets eine metamorphosirte Substanz ist, deren Wassergehalt „in gar keiner Beziehung zu den übrigen Bestandtheilen zu „stehen braucht (!). In Folge von Berechnungen von Analysen „(s. Glimmer) habe ich gefunden, dass unter 11 Magnesiaglim- „mern 7 die Formel $\bar{R}\bar{Si} + \bar{R}\bar{Si}$ geben, 2 beide Glieder in „dem Verhältniss von 3 At. : 2 At. enthalten, 2 andere dagegen „im ersten Gliede ein Halbsilikat haben, welches zum zweiten „Glieder wiederum in dem Verhältniss von 1 : 1 und von 3 : 2 „At. steht.“

Was Rammelsberg eigentlich damit meint, dass der Wassergehalt eines Glimmers in gar keiner Beziehung zu den übrigen Bestandtheilen zu stehen braucht, dürfte fast mehr als unklar sein. Ich glaube nicht, dass es nöthig sein wird, diese Privatansicht Rammelsberg's versuchsweise näher zu beleuchten. Sehen wir dagegen zu, was Rammelsberg in Folge seiner Berechnungen von Glimmer-Analysen gefunden hat. Von jenen 7 Magnesiaglimmern, welche nach Rammelsberg gleiche Formel also gleiche Sauerstoff-Verhältnisse ihrer Bestandtheile haben sollen, finden wir auf S. 78 (l. c.) die sich unmittelbar aus den Analysen ergebenden Sauerstoff-Propportionen folgendermassen angeführt.

	\bar{R}	\bar{R}	\bar{Si}	\bar{H}
1. Vesuv (Bromeis)	10,1	10,0	20,65	0,66
2. Desgl. schwärzl. (Chodnew)	9,12	12,33	21,24	0
3. Bodenmais (v. Kobell)	10,25	10,96	21,23	0,39
4. Monroe (Ders.)	10,4	9,8	20,78	2,66
5. Karosnik (Ders.)	10,1	9,23	21,3	3,82
6. Mtsk (Ders.)	9,95	9,1	21,88	0
7. Desgl. (H. Rose)	7,32	11,62	20,78	0

Dass einige von diesen Sauerstoff-Verhältnissen identisch sind, ist nie bestritten worden, dass sie es aber alle sind, streitet zu sehr gegen die Resultate der Analyse, als dass ich mich zu dieser Kühnheit der Ansicht erheben könnte.

3. Auf derselben Seite (S. IX) heisst es ferner: „Kupferoxyd ist direkt, wie auch durch Zinkoxyd, isomorph mit Talkerde. Aber während 1 Atom Talkerde mit 3 Atom Wasser isomorph sein soll, nimmt Scheerer ganz willkürlich „als Ersatz für Kupferoxyd nur 2 Atome Wasser an.“

Inwiefern diese Annahme als eine „ganz willkürliche“ be-

zeichnet werden kann, darüber stelle ich die Entscheidung einem Jeden anheim, der den darauf bezüglichen Stellen meiner Arbeiten einige Aufmerksamkeit schenken will. Ueberdies aber habe ich diesem speciellen Falle der Isomorphie — als einem aus Mangel an näheren Untersuchungen weniger verbürgten — stets nur einen untergeordneten Werth beigelegt. Was ferner die behauptete vollkommene Isomorphie von Cu und Zn betrifft, so dürfte dieselbe, ausser von mir, noch von manchem anderen Chemiker in Zweifel gezogen werden. Ein Salz von der Form des gewöhnlichen Bittersalzes $\text{MgS} + 7\text{H}$ existirt nicht vom Cu und eben so wenig kennt man von der Mg ein dem Kupfervitriole $\text{CuS} + 5\text{H}$ entsprechendes Salz. Es giebt viele Substanzen, welche sich in einigen Fällen isomorph, und in anderen nicht isomorph zeigen, was offenbar von der Verschiedenheit des Atomvolums, mit welcher solche Substanzen in Verbindungen einzugehen vermögen, herrührt.

4. Ebenfalls auf derselben Seite fährt Rammelsberg fort: „Diesen von mir hervorgehobenen Umstand (nämlich dass Cu „mit Mg isomorph sein soll), die angefochtenen Formeln der „Phosphate und Arseniate, so wie die mindestens seltsame Ansicht, dass, wenn in einem neutralen schwefelsauren Salze 7 „At. Wasser enthalten sind, die 6 At., welche zum Theil schon „in trockner Luft entweichen, *basisches* Wasser sein sollen, den „Vorstellungen Graham's direkt entgegen, — alle diese Punkte „hat Scheerer nicht widerlegt.

Diess hatte ich damals in der That nicht gethan, weil ich es der Mühe nicht werth hielt. In Betreff der Formeln für die Phosphate und Arseniate — obgleich sie keine geringe Anzahl von Belegen für meine Theorie zu liefern scheinen *) — erlaube ich mir auch ferner noch zu schweigen, bis dieses Feld, auf welchem Krystallograph und Analytiker noch so Vieles zu ordnen und revidiren haben, hinreichend bearbeitet sein wird, um *sichere* Anknüpfungspunkte für meine Theorie zu bieten. In dem Ausspruche Rammelsberg's über meine „mindestens seltsame“ Ansicht liegt weiter nichts, als dass sie den „Vorstel-

*) Pogg. Ann. LXXI, 453.

lungen Graham's“ direkt entgegen ist, welches ich durchaus nicht in Abrede stellen will. Die interessanten *Untersuchungen* Graham's haben gezeigt, dass 6 Atome Wasser von jenen 7 Atomen bei einer niedrigeren Temperatur entweichen, als das 7te Atom. Faktisch ist es also, dass sich 6 Atome dieses Wassers beim Erhitzen *anders verhalten* als das 7te, und mehr bedarf es für meine Theorie nicht, welche durch die von Graham diesem letzten Atome beigelegte *Benennung* (basisches Wasser) natürlich nicht angefochten werden kann.

5. Auf S. X heisst es: „Scheerer vergleicht sodann die „Zusammensetzung jener Mineralien mit der des Cordierit, und „findet, dass:

„Pinit und Esmarkit = C.*)	+ 2 At. Wasser		
„Fahlunit = C.	+ 3 „ „		
„Praseolith = C.	+ 3 „ „	+ R	
„Gigantolith = C.	+ 2 „ „	+ Si	
„Aspasiolith = C.	+ $\frac{5}{2}$ „ „	- $\frac{1}{2}$ R	
„Weissit = C.	+ $\frac{7}{4}$ „ „	+ Si - Al	
„Chlorophyllit = C.	+ $\frac{4}{3}$ „ „	+ $\frac{2}{3}$ R.“	

Diese Betrachtungsweise der genannten Mineralien will Rammelsberg nicht gelten lassen. Ich muss annehmen, dass Rammelsberg die betreffende Stelle meiner Abhandlung mit einem sehr geringen Grade von Aufmerksamkeit gelesen hat, denn sonst hätte er finden müssen, dass diese Berechnungen der Zusammensetzung des Esmarkit, Fahlunit, Praseolith, Gigantolith, Aspasiolith und Chlorophyllit *nicht von mir*, sondern von Naumann herrühren**). Naumann***) suchte dadurch die Möglichkeit darzuthun, dass diese Mineralien aus dem Cordierit — als pseudomorphe Umbildungen desselben — abgeleitet werden können; wogegen ich zeigte****), dass eine solche Umbildung den chemischen Principien und der Erfahrung mehr oder weniger widerstreitet. Rammelsberg unternimmt nun,

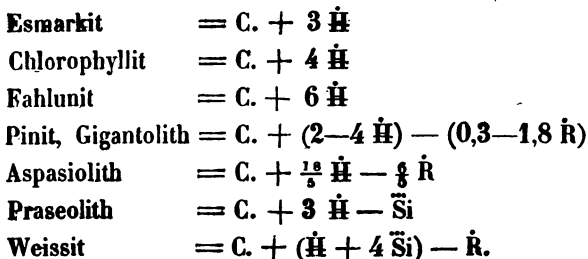
*) C. = Cordierit.

***) Nur die Berechnung des Weissit wurde von mir, im Sinne Naumann's, ausgeführt. Die Berechnung des Pinit rührt von Rammelsberg selbst her (Drittes Supplem. S. 95).

****) Dies. Journ. XL, 6.

*****) Pogg. Ann. LXXIII, 173—178.

den chemischen Zusammenhang der oben genannten Mineralien auf eine andere Weise zu deuten. Er bringt heraus (S. XIII), dass:



Wie Rammelsberg diess herausbringt, werden wir so gleich erfahren.

Esmarkit. Da die Zusammensetzung $\text{C.} + 3 \text{H}$ der von A. Erdmann für dieses Mineral gegebenen Formel entspricht, so ist nichts dagegen einzuwenden. Diese Formel verhindert jedoch nicht, die Zusammensetzung des Esmarkit auf eine andere Weise zu deuten, wie ich früher gezeigt habe*).

Chlorophyllit. Bei diesem Minerale, dessen Analyse einen 10,99 p. C. Eisenoxyd entsprechenden Eisengehalt ergeben hat, nimmt Rammelsberg *willkürlich an*, dass es 9,5 p. C. $\bar{\text{Fe}}$ und 1,35 p. C. $\bar{\text{Fe}}$ enthalte.

Fahlunit. Nach den Analysen von Hisinger und Trolle-Wachtmeister schwankt der Wassergehalt des Fahlunit zwischen 13,50, 11,16, 9,35 und 8,65 p. C. Rammelsberg nimmt einen *constanten* Wassergehalt von 6 Atomen an. Um die pseudomorphe Entstehung des Fahlunit aus dem Cordierit zu erklären, wird derselbe zu der Annahme gezwungen, dass das Wasser, welches diese Metamorphose hervorgebracht haben soll, *keine Kieselerde extrahirt*, dagegen Talkerde weg-, und dafür Kalkerde nebst *Alkali hineingewaschen* habe! Selbst wenn sich die Natur zu diesem Waschprocesse des Seifenwassers bedient haben sollte, würde sich ein so abnormes Resultat nicht haben erreichen lassen.

Pinit und Gigantolith. Rammelsberg *supponirt*, um die gewünschte Aehnlichkeit mit dem Cordierit hervorzurufen,

*) Pogg. Ann. LXVIII, 346.

dass diese Mineralien genau so viel Eisenoxyd enthalten, als zur Completirung des Sauerstoff-Verhältnisses $\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} = 5 : 3$ gehört. Unter dieser wunderbaren Voraussetzung findet er folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$\ddot{\text{Si}}$	$\ddot{\text{R}}$	$\dot{\text{R}}$	$\dot{\text{H}}$
Pinit v. Penig	5	3	0,8	0,7
Pinit v. Aue	5	3	0,5	1,4
Pinit v. Pardoux	5	3	0,4	0,75
Gigantolith	5	3	0,9	1,1

entsprechend den Atomen-Verhältnissen:

5	3	2,4	2,1
5	3	1,5	4,2
5	3	1,2	2,25
5	3	2,7	3,3

Hierdurch, meint Rammelsberg, ist der genetische Zusammenhang des Pinit und Gigantolith mit dem Cordierit (dessen Atomen-Verhältniss $\ddot{\text{Si}} : \ddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} = 5 : 3 : 3$ ist) hinreichend dargethan. Beide erstgenannten Mineralien sind, nach ihm, aus dem Cordierit entstanden, indem dieser (ohne etwas von seinem Kieselerdegehalte einzubüssen) einen Theil seiner Talkerde fahren liess, und dafür Wasser und *Alkali* verschluckte. Ich möchte in der That wissen, was sich nach dieser Methode *nicht* beweisen liess!

Aspasiolith. Die Zusammensetzung des Aspasiolith giebt Rammelsberg an, wie sie meiner Analyse desselben entspricht, wofür ich ihm meinen aufrichtigen Dank sage. Die Analyse führt nämlich zu dem Atomen-Verhältniss:

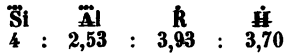
$\ddot{\text{Si}}$	$\ddot{\text{Al}}$	$\dot{\text{Mg}}$	$\dot{\text{H}}$
25	15	9	18

welches in dieser Gestalt keine Formel giebt. Setzt man dagegen $3 \dot{\text{H}} =$ (d. h. polymer-isomorph mit) $\dot{\text{Mg}}$, so resultirt das Atomen-Verhältniss

$\ddot{\text{Si}}$	$\ddot{\text{Al}}$	($\dot{\text{Mg}}$)
25	15	15
= 5	: 3	: 3

welches das Atomen-Verhältniss des Cordierit ist. Rammelsberg zieht es vor, anzunehmen, der Aspasiolith sei aus dem Cordierit entstanden, indem sich $\frac{2}{3} \dot{\text{Mg}}$ aus letzterem entfernt, und $\frac{10}{9} \dot{\text{H}}$ dafür eingefunden hätten.

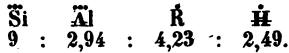
Praseolith. Aus Erdmann's Analyse dieses Minerals er giebt sich das Atomen-Verhältniss seiner Bestandtheile zu:



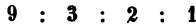
wofür Rammelsberg *annimmt*:



Weissit. Das Atomen-Verhältniss des Weissit, nach der Analyse von Trolle-Wachtmeister, ist:



Da Rammelsberg diese Zahlen nicht gebrauchen kann, so wird von ihm *angenommen*:



Wenn Jemand behauptete, dieses Verhältniss wäre eigentlich 9:3:3:2 oder 9:3:4:3 oder 10:2:4:1 u. s. w., könnte Rammelsberg nichts dagegen einwenden. Ich hoffe, dass kein Mathematiker einen Blick in diese Schmiegsamkeit der Atomen-Verhältnisse thut, weil er sonst zu der — glücklicherweise irrigen — Meinung gelangen müsste, dass zwei Analytiker, wie weiland zwei Auguren, einander nicht ansehen könnten, ohne zu lachen.

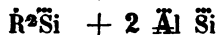
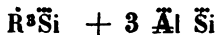
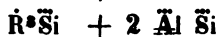
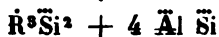
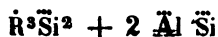
6. Auf S. XIII lesen wir: „Scheerer sucht die Ansicht „Haidinger's ferner dadurch zu widerlegen, dass er gewisse „andere Mineralien anführt, von denen bestimmt Niemand eine „pseudomorphe Bildung annimmt, und die eben so verschiedene „Formeln besitzen (wie Esmarkit, Chlorophyllit, Fahlunit u. s. w.) „und dennoch eine gleiche Krystallform haben. Diess sind die „Skapolithe. Wir müssen hierauf erwidern, dass gerade die „Skapolithe zu denjenigen Mineralien gehören, die wir sehr häufig im umgewandelten Zustande antreffen.“

Rammelsberg führt nun an, dass Glimmer, Specksteinzelliger Epidot u. s. w. als Pseudomorphosen nach Skapolith vorkommen, und schliesst daraus, es sei gewiss, „dass man keinen Grund hat zu der Behauptung Scheerer's, unter den Skapolithen fänden sich keine pseudomorphen Bildungen.“

Die Logik ist eine edle Wissenschaft. Wer mit Hülfe derselben die betreffenden Stellen meiner Abhandlung*) liest, wird finden, dass es mir nicht eingefallen ist, jene unzweifelhaften *Pseudomorphosen* der Skapolithe — *welche keine Skapolithe mehr sind* — in Abrede zu stellen; sondern dass sich meine Behauptung auf die von Norden skjöld, Hartwall, L. Gme-

*) Pogg. Ann. LXXIII, 176 u. f.

lin, Stromeyer, Arfvedson, Walmstedt, Eckeberg u. s. w. analysirten Skapolithe bezog, denen, zufolge dieser Analysen, die Formeln



zukommen. Dass einige oder mehrere *dieser* Skapolithe Pseudomorphosen sein sollen, hat, meines Wissens nach, bis dahin noch Niemand behauptet. Für die Zukunft wage ich jedoch, bei dem herrschenden Pseudomorphosen-Fieber, keinesweges einzustehen. —

Somit wären wir mit der Prüfung der Einwürfe zu Ende, welche Rammelsberg gegen einige Punkte meiner Theorie zu machen versucht hat. Der vorurtheilsfreie Sachkundige wird mir zugeben müssen, dass ich in der Einleitung zu meiner oben gedachten Schrift (Isomorphismus und polymerer Isomorphismus) vollkommen zu der Aeusserung berechtigt war: „Der von mehreren Seiten her gegen meine Theorie erhobene litterare Streit, hat sich allmählich in eine solche Menge von — zum Theil unwesentlichen und sogar auf Missverständnissen beruhenden — Details verzweigt, dass es selbst für das dabei zunächst interessirte Publikum schwer sein dürfte, einen klaren Ueberblick zu gewinnen. Da inzwischen meinen Thesen die Zahlen zur Seite stehen, so erscheint mir die Fortsetzung eines Kampfes mit Worten auch nichts weniger als nothwendig.“

Diese Ansicht hätte ich gewiss nicht verändert, und wäre meinem Vorsatze, alle grundlosen Einwürfe auf sich beruhen zu lassen, treu geblieben, wenn ich nicht erfahren hätte, dass mein Schweigen von einigen Seiten her unrichtig beurtheilt worden ist. Die meisten Forscher haben zu viel mit ihren eigenen Arbeiten zu thun, als dass sie Zeit genug übrig behielten, um einem verzweigten wissenschaftlichen Streite aufmerksam zu folgen. Die kurzgefasste Schilderung, welche Rammelsberg davon in seinen Supplementen giebt, ist leider für viele Chemiker und Mineralogen ausreichend. Es ist gar zu bequem stillschwei-

gend anzunehmen, was hier summarisch berichtet wird, ohne selbst zu prüfen und zu rechnen. —

Schliesslich noch einige Worte über die oben erwähnten Aeusserungen v. Kobell's und Bischof's.

v. Kobell, in seinem Aufsätze über Isomorphie*), welcher kritische Bemerkungen über meine Theorie enthält, ist zu der Ueberzeugung gelangt**):

1. dass es Mischungen giebt, welche krystallographisch und stöchiometrisch äquivalent sind. Auf diese Mischungen bezieht sich der *monomere Isomorphismus*;
2. dass es Mischungen giebt, welche krystallographisch, aber nicht stöchiometrisch äquivalent sind. Auf diese bezieht sich der *polymere Isomorphismus*.

Während jedoch von v. Kobell die Thatsache des polymeren Isomorphismus anerkennt, sieht er die Richtigkeit der dafür aufgefundenen Gesetze noch nicht als hinreichend erwiesen an. Ich wage von meinen bisher publicirten Arbeiten in diesem Felde weiter nichts zu behaupten, als dass ich bemüht gewesen bin, diese Gesetze ausfindig zu machen; und dass für die Annahme der einstweiligen Hauptgesetze, nämlich dass 1 Mg durch 3H , und 2Si durch 3Al ersetzt werden können, so viele und gewichtige Thatsachen sprechen, dass die weitere Verfolgung der von mir eingeschlagenen Richtung motivirt erscheint. Hätte ich die bereits vorhandenen Belege für meine Theorie als vollkommen ausreichend erachtet, so würde ich mich nicht seit einer Reihe von Jahren der mühevollen Arbeit unterzogen haben, über 70 Analysen von Magnesia-Silikaten mit grösstmöglicher Sorgfalt auszuführen. Die Resultate, zu welchen ich allmählich durch diese Untersuchungen gelangt bin, lassen mich natürlich klarere und tiefere Blicke in das Wesen des polymeren Isomorphismus thun, als diess vor der Hand anderen Forschern möglich sein dürfte. Dennoch stimme ich der Meinung v. Kobell's bei, dass auch die Theorie des polymeren Isomorphismus, so gut wie jede andere Theorie, ihre Anomalien hat, und ich bin darauf gefasst, bei der weiteren Verfolgung meiner Forschungen

*) Münchner gel. Anz. No 61, S. 491.

**) Ebendas. S. 536.

vielleicht auf Thatsachen zu stossen, die meine ursprünglichen Ansichten mehr oder weniger modificiren.

Was Bischof an mehreren Orten seines Lehrbuchs der chemischen und physikalischen Geologie über den polymeren Isomorphismus äussert, besteht hauptsächlich darin, dass derselbe den chemisch gebundenen Wassergehalt vieler Mineralien, welcher von mir als ein *ursprünglicher* angesehen wird, als einen *später hinzugekommen* — infiltrirten — erklärt. Bekanntlich ist Bischof der Meinung, die Erdkruste sei wie ein Filtrum zu betrachten, durch welches fortwährend und überall Wasser hindurchfliesst. Wenn das so ist, hat man es allerdings leicht, Wasser hinzubringen, wo man es zu haben wünscht. Nur wäre es unbegreiflich, dass es solchenfalls noch krystallinische Gebirgsarten auf der Erdoberfläche giebt, da man glauben sollte, sie müssten längst zu Kaolinen, Thonen, Specksteinen und allen möglichen anderen mineralischen Schmierern zerwaschen sein. Wie sich krystallinische Gesteine bei einer solchen — *lokalen* — Wasser-Infiltration verhalten, habe ich durch meine Beschreibung vom Vorkommen des Neolith gezeigt. Bischof selbst hat die von mir bei dieser Gelegenheit dargelegten Thatsachen mit Beifall aufgenommen*), aber dabei wohl kaum bedacht, wie wenig Analogie dieser Fall mit den *normalen* Verhältnissen hat; unter denen krystallinische Gesteine angetroffen werden. Während sich der Feldspath unter letzteren Verhältnissen vollkommen frisch und unverändert zeigt, ist er durch jene Einwirkung des Wassers zu einer theils speckstein-, theils kaolinartigen Masse geworden. Sollte aber Bischof zugeben, dass es mit diesem wasserdurchflossenen Zustande der Gesteine seine engen Grenzen habe, so ist er jedenfalls genöthigt, da Infiltrationen zu postuliren, wo wasserhaltige Mineralien vorkommen. Wie es aber solchenfalls möglich ist, dass z. B. der Aspasiolith auf das Innigste *verwachsen*, und auf das Vielfachste *durchwachsen* mit vollkommen *unverändertem Feldspath* vorkommt, bleibt mir vor der Hand ein grosses chemisches Räthsel.

Durch Bischofs Quellentheorie ist die Geologie in ein neues Stadium getreten. Kein wahrhafter Freund der Naturfor-

*) Man sehe dessen Lehrbuch Bd. II, S. 308.

schung wird dem grossen Fleisse und Scharfsinne ihres Urhebers seine Anerkennung versagen. Aber im hohen Grade zu bedauern ist es, dass Bischof mit dem wunderthätigen Wasser kein Maass zu halten weiss. Durch die Macht seines Geistes fingen die Quellen an zu sprudeln; allein es scheint fast, als stehe ihm — wie Göthe's Zauberlehrling — der Spruch für ihr rechtzeitiges Versiegen nicht zu Gebote. —

LXIV.

Bericht über die Wärme bei der chemischen Verbindung.

Von

Thomas Andrews.

(The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. and Journ. of science. Third Series No. 246. Supplement. Vol. 36. S. 511—539.)

Es giebt wenige moleculare Veränderungen in dem Zustande der Materie, welche nicht von einer Entwicklung oder Absorption von Wärme begleitet wären. Die Menge der Wärme, welche hierdurch in Freiheit gesetzt oder absorbirt wird, steht immer in einem bestimmten Verhältnisse zu dem Betrage der mechanischen oder chemischen Wirkung, und ihre Bestimmung in jedem einzelnen Falle ist eine Aufgabe von bedeutendem Interesse, da sie ein Maass für die in Thätigkeit gesetzten Kräfte gewährt. Wenn wir die grosse Zahl der mechanischen, elektrischen und chemischen Erscheinungen betrachten, zwischen welchen die Erzeugung der Wärme die einzige bis jetzt deutlich festgestellte Verknüpfung bildet, obwohl hinreichende Gründe zu der Vermuthung, dass die genannten Erscheinungen nur modificirte Formen der Wirkung einer und derselben Kraft sind, vorliegen, so wird die Wichtigkeit von Untersuchungen dieser Art für den künftigen Fortschritt der Physik sogleich in die Augen fallen.

Der Zweck des vorliegenden Berichtes ist die Aufstellung einer Uebersicht über den gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse von der Thermochemie, worunter wir eine Beschreibung der Wärmevorgänge, welche bei chemischen Wirkungen jeder

Art auftreten, verstehen. Wenige neue Versuche werden an passenden Orten beschrieben werden. Dieselben werden mit einigen Details gegeben werden, während bei der Anführung schon veröffentlichter Versuche alle Zahlenangaben nach Möglichkeit vermieden werden sollen.

Jedoch vor dem Eingehen auf die Betrachtung der im eigentlichen Sinne sogenannten chemischen Verbindungen und Zerglegungen wird es nützlich sein, in der Kürze die Wärmeveränderungen zu berühren, welche die Lösung begleiten. Die frühesten Versuche über diesen Gegenstand, welche nur die Entdeckung von Kältemischungen beabsichtigten, liefern keine quantitativen Bestimmungen von irgend einem wissenschaftlichen Werthe. In den letzten Jahren jedoch sind diese Untersuchungen auf fruchtbare Weise fortgesetzt durch Gay-Lussac, Thomson, Karsten, Chodnew und Graham. Die untersuchten Salze waren vornehmlich die löslichen Salze der Schwefelsäure und der Salpetersäure, und die löslichen Chlorverbindungen, während die Lösungsmittel in reinem Wasser und salzigen und sauren Lösungen bestanden. Die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchungen habe ich versucht in folgenden Sätzen auszudrücken:

1. Die Lösung eines krystallisirten Salzes in Wasser ist immer von einer Absorption von Wärme begleitet.
2. Wenn gleiche Gewichte desselben Salzes nach einander in derselben Flüssigkeit gelöst werden, so wird die absorbirte Wärme bei jedem neuen Zusatze von Salz kleiner sein.
3. Die Wärme, welche bei der Lösung eines Salzes in einem andere Salze schon gelöst enthaltenden Wasser absorbirt wird, ist im Allgemeinen kleiner als die, welche bei seiner Lösung in reinem Wasser absorbirt wird.
4. Die Wärme, welche bei der Lösung eines Salzes in einer verdünnten mineralischen Säure absorbirt wird, ist im Allgemeinen grösser als die, welche durch die Lösung desselben in reinem Wasser absorbirt wird.

Da der in Rede stehende Gegenstand sehr ausgedehnt ist, die Untersuchung aber bisjetzt nur erst eine kleine Zahl von Fällen solcher Lösungen hat umfassen können, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass einige der obigen Sätze später Modifica-

tionen erfordern werden. Aus einigen Versuchen Graham's über die Lösung solcher Salze, welche zu gewissen isomorphen Gruppen gehören, lässt sich das Vorhandensein eines Zusammenhanges zwischen dem Isomorphismus und der Absorption von Wärme bei den Lösungen vermuthen.

Die vorstehenden Bemerkungen gelten nur von der Lösung der krystallisirten Salze. Wenn wir dagegen ein Salz nehmen, welches Krystallisationswasser enthält, und befreien es vor seiner Lösung von demselben, so werden die erhaltenen Wärmemengen gänzlich verschieden sein. Das wasserleere Salz wird, wenn es zu einem Ueberschuss von Wasser hinzugesetzt wird, sich zuvörderst mit seiner gewöhnlichen Menge Krystallisationswasser verbinden, und diese neue Verbindung wird sich dann erst lösen. Die beobachtete Aenderung der Temperatur ist also eine zusammengesetzte Grösse, hervorgebracht durch die Wärme, welche bei der Verbindung des wasserleeren Salzes mit dem Wasser erzeugt, und durch die Wärme, welche bei der Lösung des wasserhaltigen Salzes im Wasser absorhirt wurde. Aus einer Vergleichung der Resultate, welche bei der Lösung desselben Salzes in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande erhalten wurden, hat Graham den Betrag derjenigen Wärme, welche durch die Verbindung des trockenen Salzes mit seinem Krystallisationswasser erzeugt wird, abzuleiten versucht. Nach seinen Experimenten entwickeln die schwefelsauren Verbindungen des Wassers, des Kupferoxyds und Manganoxyduls bei ihrer Verbindung mit dem ersten Atom Wasser dieselbe Menge von Wärme; die schwefelsauren Verbindungen der Magnesia und des Zinkoxyds entwickeln ebenso gleiche Mengen Wärme bei ihrer vollständigen Hydratisirung. Dieselbe einfache Beziehung wird aber nicht wieder beobachtet, weder zwischen den Wärmemengen, welche bei der vollständigen Hydratisirung der ersten Reihe, noch zwischen denjenigen, welche bei der Verbindung der zweiten Reihe mit dem ersten Atom Wasser entwickelt werden. Keins von Beiden passt auf die Verbindungen der Schwefelsäure mit den übrigen Körpern der Magnesiareihe.

Keine von den bisher bekanntgemachten Versuchen liefern alle Data, welche zur genauen Berechnung der absoluten bei chemischen Verbindungen entwickelten oder absorhirtten Wärmemengen erfordert werden. Die Gewichte des Wassers und des

Salzes sind gegeben, und bisweilen auch das Gewicht und die Form der Gefässe und das Material, woraus sie gebildet sind; doch genügen diese Data nicht, um uns zu befähigen, aus der beobachteten Zu- oder Abnahme der Temperatur die wahren Werthe herzuleiten. Durch die Kenntniss des Gewichts und des Materials des angewandten Gefässes sind wir allerdings im Stande, dessen Wärmewerth in Wasser zu berechnen. Aber andere Correktionen, wie die des erwärmenden oder erkältenden Einflusses der umgebenden Luft, können nur durch ganz specielle unter ähnlichen Umständen wie die Originalbeobachtungen angestellte Versuche bestimmt werden. Niemand hat einige Versuche von hinreichender Genauigkeit zur Bestimmung der specifischen Wärme der gebildeten Lösungen angestellt.

Eine vollständige Untersuchung, welche alle diese Elemente, liefert, wird das Werk einer sehr grossen Arbeit sein, welche, bis unsere Instrumente und Mittel zur Beobachtung noch sehr verbessert worden sind, wohl schwerlich unternommen werden möchte. Als ein erster Schritt zu einer solchen Untersuchung will ich einige vorläufige Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme mehrerer Salzlösungen, und zur Bestimmung der bei der Lösung desselben Salzes in einzelnen Portionen nach einander absorbirten Wärmemengen beschreiben.

Die Gewinnung genauer Resultate in den Untersuchungen über die specifische Wärme der Salzlösungen ist ausserordentlich schwer, weil die Fehler des Experimentes oft beinahe von derselben Ordnung in der Grösse sind, als die ganzen beobachteten Differenzen. Die Correktionen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft und der Strahlung können nicht mit einiger Sicherheit durch die Anwendung allgemeiner Formeln, welche sich auf zu verschiedenen Zeiten gemachte Versuche stützen, abgeschätzt werden*); und die sorgfältigste Calibrirung des Thermometers kann die verschiedenen Theile der Thermo-

*) Wenn das Gefäss unbedeckt war, so übten Veränderungen in dem hygrometrischen Zustande der Atmosphäre einen sehr merklichen Einfluss auf den Betrag der Abkühlung aus, wenn der Ueberschuss der Temperatur über die Luft nur wenige Grade betrug; und selbst in einem verschlossenen Zimmer wirkte die vermehrte Bewegung der Luft an einem windigen Tage merklich vermehrend auf den Betrag der Abkühlung.

meterröhre nicht bis auf den fünfhundertsten Theil eines Grades vergleichbar machen. Die allgemeine Methode, welche ich bei der Bestimmung der nachstehenden specifischen Wärme befolgt habe, ist dieselbe, welche ich vor einigen Jahren*) beschrieben habe; aber um die oben erwähnte Ungewissheit zu vermeiden, wurden abwechselnde Versuche mit reinem Wasser und der Lösung unter so nahe als möglich identischen Verhältnissen angestellt, und bis zur Erlangung genauer Mittelwerthe wiederholt. Bei diesem Verfahren lässt sich solchen Versuchen ein hoher Grad von Genauigkeit ertheilen.

Die einzigen Salze, deren Lösungen bis jetzt untersucht wurden, sind das salpetersaure Kali, das salpetersaure Natron und das Kochsalz. Sie waren chemisch rein. Auch die Dichtigkeit einer jeden Lösung wurde in Vergleich zum Wasser von derselben Temperatur bestimmt.

Die erste Lösung des salpetersauren Kalis enthielt auf 100 Theile Wasser 25,29 Theile dieses Salzes. Der Wärmewerth des Thermometers mit langem Quecksilberbehälter, welches in der vorhin schon angezogenen Abhandlung beschrieben, wurde in den abwechselnden Versuchen in Bezug auf diese Lösung und auf Wasser gefunden zu

	Lösung I.	Wasser.
	5044	4095
	5047	4107
	5050	4116
Mittel	5047	4106.

Die Lufttemperatur änderte sich während dieser Versuche nur von 18,0° bis 18,5 C.

Eine zweite Lösung enthielt 12,645 und eine dritte 6,322 Theile salpetersaures Kali auf 100 Theile Wasser. Temperatur der Luft von 18,5° bis 18,9° C.

	Lösung II.	Lösung III.	Wasser.
	4600	4393	4118
	4620	4387	4105
	4605	4385	4108
	4610	—	—
Mittel	4610	4387	4110.

Aus diesen Angaben lassen sich die specifischen Wärmen dieser Lösung bei der Temperatur, bei welcher die Versuche

*) *Philos. Transac. for. 1844. p. 34.*

ausgeführt wurden, in Vergleich mit dem Wasser bei denselben Temperaturen leicht berechnen. Sie sind in der folgenden Tabelle zugleich mit der Dichtigkeit der Flüssigkeit zusammengestellt:

	I.	II.	III.
Specifische Wärme	0,8135	0,8915	0,9369
Dichtigkeit	1,1368	1,0728	1,0382.

Die Lösungen des salpetersauren Natrons enthielten 42,49, 21,245 und 10,622 Theile salpetersaures Natron respective auf 100 Theile Wasser. Lufttemperatur bei diesen Versuchen zwischen 17,5° und 18,8°.

Lösung I.	Wasser.	Lösung II.	Wasser.	Lösung III.	Wasser.
5261	4107	4775	4116	4499	4116
5234	4117	4782	4098	4498	4098
5247	4119	4787	4100	4488	4100
Mittel	5247	4114	4781	4105	4105.

	I.	II.	III.
Specifische Wärme	0,7838	0,8585	0,9131
Dichtigkeit	1,2272	1,1256	1,0652

Von Kochsalz wurden zwei Lösungen untersucht, die erste enthielt 29,215, die zweite 14,607 Chlornatrium auf 100 Theile Wasser. Die Lufttemperatur war nahe constant zwischen 17,9° und 18,0° C.

Lösung I.	Wasser.	Lösung II.	Wasser.
5107	4111	4740	4111
5127	4106	4733	4106
5128	—	4731	—
Mittel	5121	4108	4735

	I.	II.
Specifische Wärme	0,8018	0,8671
Dichtigkeit	1,1724	1,0942

Es wird nicht uninteressant sein, diese Zahlen zu vergleichen mit denen, welche man durch Rechnung aus der specifischen Wärme dieser Salze in trockenem Zustande ableiten kann. Die letzteren sind von Avogadro und Regnault zum Gegenstande der Untersuchung gemacht; die Resultate beider stimmen aber nicht gut mit einander überein. Ich habe zu meinen Rechnungen die Zahlen von Regnault benutzt.

Lösung von		Specifische Wärme durch den Versuch	Mittlere specifische Wärme des trocknen Salzes und des Wassers
salpetersaurem Kali	1	0,8135	0,8463
salpetersaurem Kali	2	0,8915	0,9145
salpetersaurem Kali	3	0,9369	0,9566
salpetersaurem Natron	1	0,7838	0,7847
salpetersaurem Natron	2	0,8585	0,8736
salpetersaurem Natron	3	0,9131	0,9307
Chlornatrium	1	0,8018	0,8224
Chlornatrium	2	0,8671	0,9000

Es ist klar, dass die specifische Wärme der Lösungen in jedem Falle kleiner ist als die mittlere specifische Wärme ihrer constituirenden Theile, und das ernstliche Fehler begangen würden, wenn wir die Wärmewerthe der im Laufe unserer Versuche gebildeten Lösungen nach diesem Princip zu berechnen wagen wollten.

Ich habe eine kurze Reihe von Versuchen über die Wärmemengen, welche während der Lösung des salpetersauren Natrons und salpetersauren Kalis bei portionsweiser Hinzufügung zu derselben Flüssigkeit absorbirt werden, angestellt. Die Resultate bestätigen völlig die schon von Graham erhaltenen; da jedoch diese Versuche nur vorläufige Arbeiten zu einer ausgedehnten Untersuchung waren, so ist eine Beschreibung derselben im Detail nicht nöthig. Ich will nur kurz erwähnen, dass, als 12,22 Grm. salpetersaures Natron in 250 Grm. Wasser gelöst, und dieses Experiment mit jeder neuen Lösung wiederholt wurde, bis das Wasser fast gesättigt war, folgende Abnahme der Temperatur beobachtet wurde.

1.	2,80° C.	6.	1,60° C.
2.	2,43 „	7.	1,47 „
3.	2,11 „	8.	1,39 „
4.	1,89 „	9.	1,33 „
5.	1,75 „	10.	1,27 „
		11.	1,21 „

Mit Hilfe der schon bestimmten specifischen Wärme, und der Kenntniss des Wärmewerthes des Gefäßes, worin die Versuche ausgeführt wurden (4,3 Grm.) habe ich für die Versuche 1, 4, und 9 die folgenden Zahlen berechnet, welche die Anzahl der Centigrade ausdrücken, durch welche ein Theil Wasser gehoben wird mittelst der Wärme, welche bei der Lösung eines Theiles des Salzes in der Lösung absorbirt wird.

1.	2.	3.
590	407	309.

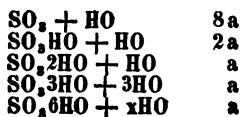
Als 7,99 Grm. salpetersaures Kali in 250 Grm. Wasser aufgelöst, und diese Operation wie vorher wiederholt wurde, so wurde die folgende successive Abnahme der Temperatur beobachtet.

1. 2,65° C.	5. 2,06° C.
2. 2,49 „	6. 1,97 „
3. 2,34 „	7. 1,87 „
4. 2,22 „	8. 1,75 „

Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser. In einer sorgfältigen Abhandlung über die Thermochemie, welche in Pogendorff's Annalen publicirt wurde, hat Hess den ersten systematischen Versuch gemacht, die Wärmemengen, welche bei der Bildung der Hydrate der Schwefelsäure erzeugt werden, auf ein bestimmtes Gesetz zu reduciren. Diese Versuche waren nach zwei unterschiedenen Methoden, welche indess nicht genau dieselben Resultate gaben, angestellt. Nach dem ersten oder indirekten Verfahren wurden äquivalente Mengen von SO_3 , SO_3HO , $\text{SO}_3\text{2HO}$ u. s. w. mit einem sehr grossen Ueberschuss an Wasser gemischt, und die Zunahme der Temperatur in jedem Falle gemessen. Die Differenz zwischen den Zunahmen, welche bei der Mischung irgend zweier Massen mit Wasser sich herausstellte, wurde angenommen als entsprechend derjenigen Wärme, welche erregt wird durch die Verbindung der ersten Masse mit soviel Aequivalenten Wasser als nöthig sind, um sie in die zweite zu verwandeln. Wenn also SO_3HO hinzugefügt zu $x\text{HO}$ giebt a Wärmeeinheiten, und $\text{SO}_3\text{3HO}$ hinzugefügt zu demselben $x\text{HO}$ giebt b Wärmeeinheiten, so wurde $a - b$ betrachtet als die Anzahl der Einheiten, welche erhalten werden durch die Verbindung von SO_3HO mit 2HO . Nach dem zweiten oder dem direkten Verfahren wurde jede Masse genau mit einer solchen Menge Wasser, wie sie zur Verwandlung in die folgende Zusammensetzung erfordert wird, gemischt, und durch Beobachtung der Temperaturzunahme einer bestimmten Wassermenge, welche das Gefäss, in welchem die Verbindung vor sich ging, umgab, die Wärme gemessen. Diese Versuche wurden seitdem von Graham, Abria, Fabre und Silbermann wiederholt; ihre Resultate stimmen aber im Allgemeinen nicht mit den Bestimmungen von Hess überein.

Das Grundprincip, welches durch letztere festgestellt wurde, ist, dass hier eine einfache Beziehung zwischen den Zahlen,

welche die bei der Bildung der auf einander folgenden Hydrate der Schwefelsäure entwickelten Wärmemengen bezeichnen, existirt. Wenn wir mit $2a$ diejenige Wärmemenge bezeichnen, welche bei der Verbindung von SO_3HO mit HO frei wird, so ist nach Hess die bei der Bildung der andern Hydrate entwickelte Wärmemenge:



In einem früheren Theile seiner Abhandlung giebt Hess 38,85 für den Werth von a , aber später ändert er denselben in 46,94, indem er indess immer die Genauigkeit der Verhältnisse beibehält. Es ist schwer zu sehen, wie diess richtig sein kann. Das einzige von Hess über die Verbindung der wasserfreien Säure mit Wasser angestellte Experiment gab die Zahl 305, welche zu 46,94 führt, also nicht das Verhältniss 8:2, sondern näher das von 6,5:2. Abria erhielt eine noch kleinere Zahl für die Verbindung von SO_3 mit HO . Hier kann daher, wenn man sich auf die Experimente verlassen darf, wenig gezweifelt werden, dass das erste Verhältniss zu hoch ist. Es bleibt noch übrig zu sehen, wie weit die anderen durch spätere Untersuchungen bestätigt worden sind.

Die Coëfficienten von a für die drei letzten in vorstehender Tabelle angegebenen Verbindungen, sind nach Graham's Versuchen 0,72, 1,35 und 1,18. Diese Zahlen stimmen mit Hess's Bestimmung nur insofern, als sie anzeigen, dass die Wärme, welche durch die Verbindung SO_3HO mit HO nahe dieselbe ist, als diejenige, welche durch die Verbindung von $\text{SO}_3\text{2HO}$ mit 4HO entwickelt wird.

Die Versuche Abria's wurden nach der direkten Methode, und mit einer ähnlichen Vorrichtung wie sie Hess anwandte, ausgeführt. Obwohl er die Ansicht von Hess, dass die Wärmemengen bei der Verbindung in einfachen Verhältnissen zu einander stehen, annimmt, so gelangte er doch nichtsdestoweniger zu sehr verschiedenen Zahlen für diese Verhältnisse.

	Theorie.	Versuch.
$\text{SO}_3 + \text{HO}$	6 a	6,02 a
$\text{SO}_3\text{HO} + \text{HO}$	2 a	2,00 a
$\text{SO}_3\text{2HO} + \text{HO}$	a	0,95 a
$\text{SO}_3\text{3HO} + \text{HO}$	$\frac{2}{3}$ a	0,57 a
$\text{SO}_3\text{4HO} + \text{HO}$	$\frac{1}{2}$ a	0,35 a
$\text{SO}_3\text{5HO} + \text{HO}$	$\frac{1}{6}$ a	0,22 a

In den drei letzten Fällen wurden die einfachen Verhältnisse der zweiten Kolumne kaum durch die experimentalen Zahlen ausgedrückt. Die einzige Uebereinstimmung mit den von Hess gegebenen Verhältnissen ist bei der Verbindung von $\text{SO}_3\text{2HO}$ mit HO , welche nach beiden Experimentatoren genau halb so viel Wärme frei macht, als die Verbindung von SO_3HO mit HO . Der Werth von a , wie ihn Abria giebt, ist 39,33.

Die letzten Versuche über diesen Gegenstand sind von Favre und Silbermann, aus denen ich die folgenden Coëfficiente von a berechnet habe:

$\text{SO}_3\text{HO} + \text{HO}$	2,00 a
$\text{SO}_3\text{2HO} + \text{HO}$	0,93 a
$\text{SO}_3\text{3HO} + \text{HO}$	0,53 a
$\text{SO}_3\text{4HO} + \text{HO}$	0,32 a
$\text{SO}_3\text{5HO} + \text{HO}$	0,26 a

Hess hat sich auch bemüht, die Wärmemengen, welche bei der Bildung der Hydrate der Salpetersäure entwickelt werden, durch einfache Verhältnisse auszudrücken; ich muss aber rücksichtlich der Details auf die Originalabhandlung verweisen.

Verbindung von Säuren und Basen. In derselben Abhandlung beschreibt Hess eine ausgedehnte Reihe von Versuchen über Entwicklung von Wärme während der Vereinigung von gewissen Basen mit Säuren von verschiedenen Concentrationsgraden. Diese Versuche dienen zur Erläuterung des allgemeinen Princip, dass bei der Bildung eines chemisch zusammengesetzten Körpers die entwickelte Wärme eine constante Grösse ist, indem ihr Betrag derselbe bleibt, die Verbindung mag direkt auf einmal geschehen oder indirekt in wiederholten Malen. So findet er, dass bei dem Neutralisiren einer wässrigen Lösung von Ammoniak mit Schwefelsäure, welche ein, zwei, drei und sechs Atome Wasser enthält, eine verschiedene Wärmeentwicklung in jedem einzelnen Falle stattfindet, dass aber, wenn man zu den in dem letzten Falle gefundenen Resultaten die durch die Verbindung des ersten Schwefelsäurehydrats mit ein, zwei und fünf Atomen Wasser entwickelte Wärme respective hinzugefügt,

in jedem Falle dieselbe Zahl erhalten wird, als bei der direkten Verbindung mit dem ersten Säurehydrat selbst. Dieser Grundsatz ist richtig; doch ist er beinahe von selbst einleuchtend und erheischt kaum eine so genaue Prüfung.

Die von Hess untersuchten Basen waren Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde, welche er auf verschiedene Weise mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure verband. Der Schluss, zu welchem er gelangte; ist der, dass ein und dieselbe Säure bei ihrer Verbindung mit Aequivalenten verschiedener Basen dieselbe Wärmemenge erzeugt; aber gleichzeitig spricht er einige Zweifel aus, dass dieses Gesetz auf alle ähnlichen Fälle von Verbindungen anwendbar sei. In der That stimmen seine eigenen Versuche mit Kalk und Ammoniak nicht genau damit überein; ich beziehe mich besonders auf seine Versuche mit Ammoniak, welche richtig interpretirt mir klar zu beweisen scheinen, dass diese Base bei ihrer Verbindung mit Säuren weniger Wärme entwickelt als Kali oder Natron, obgleich ich bemerke, dass Hess selbst aus ihnen einen andern Schluss gezogen hat.

Um die Zeit der Veröffentlichung des ersten Theiles der Abhandlung von Hess hatte ich eine Untersuchung über denselben Gegenstand vollendet; aber anstatt concentrirter Lösungen an Säuren und Basen, wandte ich vorher stark mit Wasser verdünnte Flüssigkeiten zur Prüfung der Wärmewirkungen an. Auf diese Weise hoffte ich die zusammengesetzten Wirkungen, welche durch das Zusammentreffen von aufeinanderfolgenden Verbindungen und Zersetzungen verschiedener Art in demselben chemischen Prozesse entstehen, zu vermeiden, und das Resultat bestätigte vollkommen meine Erwartungen. Der allgemeine aus dieser Untersuchung ableitbare Schluss kann kurz so ausgedrückt werden, dass *die bei der Vereinigung von Säuren und Basen erzeugte Wärme bestimmt wird durch die Basis und nicht durch die Säure*. Die folgenden Specialgesetze werden den grössten Theil der Fälle von chemischer Wirkung, auf welche der vorhergehende Grundsatz angewendet werden kann, umfassen.

1. Ein Aequivalent derselben Basis, verbunden mit verschiedenen Säuren, erzeugt nahe dieselbe Menge von Wärme.
2. Ein Aequivalent derselben Säure, verbunden mit verschiedenen Basen, erzeugt verschiedene Mengen von Wärme.

3. Wenn ein neutrales Salz durch Zusatz von einem oder mehreren Säureäquivalenten in ein saures Salz verwandelt wird, so findet keine Wärmeentwicklung statt.

4. Wenn ein Doppelsalz gebildet wird durch Vereinigung zweier neutraler Salze, so findet keine Wärmeentwicklung statt.

5. Wenn ein neutrales Salz in ein basisches Salz verwandelt wird, so ist die Verbindung von Wärmeentwicklung begleitet.

6. Wenn eine und dieselbe Basis eine andere aus irgend einer neutralen Verbindung ausscheidet, so ist die entwickelte oder absorbirte Wärme stets dieselbe, welches auch die in dem Salze vorhandene Säure sein mag.

Wenn einige Basen (Kali, Natron, Baryt und Strontian) eine isothermale Gruppe, wie man es vielleicht nennen könnte, bilden, so werden solche Basen bei ihrer Verbindung mit einer Säure dieselbe oder nahe dieselbe Menge Wärme, aber keine Wärme bei ihrer gegenseitigen Ausscheidung entwickeln.

Diese Gesetze beabsichtigen nicht diejenigen Wärmeänderungen zu umfassen, welche bei der Verwandlung einer wasserfreien Säure und Basis in ein krystallinisches Salz auftreten. Die Vorgänge, durch welche eine solche Verwandlung bewirkt wird, sind im Allgemeinen sehr complicirt und schliessen auf einanderfolgende Verbindungen und Zersetzungen ein. Wir können bei gewöhnlicher Temperatur keine trockne Säure und trockne Base mit einander verbinden; und wenn die Verbindung unter Gegenwart von Wasser stattfindet, so bilden sich erst Hydrate der Säuren und Basen, welche nachher zersetzt werden, und das zuletzt erhaltene krystallinische Salz ist bald wasserleer, bald in Verbindung mit Wasser. Wo so mannichfach verschiedene Wirkungen jede ihre eigene thermische Wirkung hervorbringt, da einfache Resultate zu erwarten, wird ganz vergeblich sein; und das Eingehen in die Betrachtung einiger dieser Wirkungen ohne Untersuchung des ganzen Processes wird nur empirische Zahlen liefern. Bei den Versuchen, aus welchen die vorhergehenden Gesetze abgeleitet wurden, befanden sich die Säuren und Basen vor ihrer Verbindung, und nachher der aus ihnen zusammengesetzte Körper so nahe als möglich in demselben physikalischen Zustande. Die einzige Veränderung, welche vorging, war die Verbindung der Säure und der Basis, und die entwickelte Wärme

masste von der Art ihrer Verbindung herrühren. Solche Temperaturveränderungen, wie sie durch die Lösung hervorgebracht werden, waren bei der Hervorbringung jener thermischen Wirkungen auf keine Weise eingeschlossen, da keiner der reagirenden Stoffe unterdess einen festen Zustand annahm. Die unlöslichen Basen bilden freilich eine unvermeidliche Ausnahme von dieser Bestimmung, und in den Versuchen mit ihnen werden die Resultate eine Correktion wegen der durch den Uebergang des festen Zustandes der Basis in der flüssigen erzeugten Wärme erfordern. Da diese Correktion indess, wenn auch unbekannt, doch für dieselbe Basis eine constante Grösse sein muss, so wird ihre Anwendung der directen Prüfung des ersten Gesetzes keinen Eintrag thun.

In einer Untersuchung dieser Art ist es bei den Bemühungen, die Resultate der Experimente zu generalisiren, wichtig, gleichzeitig die Differenzen, welche in besonderen Fällen zwischen diesen Erfahrungsergebnissen und den theoretisch abgeleiteten Zahlen stattfinden, hervorzuheben. In dem ganzen Umfange der Wärmelehre ist jetzt kaum ein einziges allgemeines Princip, welches streng mit allen Resultaten der Erfahrung in Uebereinstimmung wäre, entdeckt; und durch Anwendung verbesserter Untersuchungsmethoden sind in den letzten Jahren Abweichungen dieser Art gefunden worden, wo sie früher nicht vermuthet wurden.

In den Versuchen, aus welchen das erste der vorstehenden Gesetze abgeleitet ist, betrug die mittlere Wärme, welche durch die Salpetersäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure entwickelt wurde, $6,61^{\circ}$, während die grösste Abweichung von dem Mittel einerseits nur bis auf $0,15^{\circ}$ stieg; und eine ähnliche Bemerkung gilt mit Bezug auf die Verbindungen des Natrons, des Baryts und des Ammoniaks. Andererseits entwickelt die Schwefelsäure ungefähr $0,7^{\circ}$ mehr und die Citronen-, Wein- und Bernstein-säure ungefähr $0,5^{\circ}$ weniger als die mittlere Quantität. Um festzustellen, ob diese Abweichungen von dem Zustande der Verdünnungen der Lösungen abhingen, wiederholte ich diese Versuche kürzlich mit Lösung von halb so grosser Concentration, aber obwohl nur die Hälfte der Wärme erhalten wurde, ergaben sich stets ähnliche Unterschiede. Wenn wir, anstatt gerade die Menge der Schwefelsäure zu nehmen, welche die Base sättigt,

einen grossen Ueberschuss derselben anwenden, so beträgt die während der Verbindung erzeugte Wärme noch $0,2^\circ$ weniger, wodurch die bei dieser Säure vorhandene Anomalie auf ungefähr $0,5^\circ$ reducirt wird. Da die schweflige Säure früher nicht untersucht war, so habe ich kürzlich einige Versuche über ihre thermischen Beziehungen zu den Basen, deren Resultate sehr interessant sind, angestellt. Obwohl sie eine von den schwächsten Säuren ist, so stimmt sie doch fast genau mit der Schwefelsäure hinsichtlich der durch ihre Verbindung mit dem Kali entwickelten Wärme überein. In verschiedenen sorgfältig ausgeführten Versuchen unterschied sich die Temperaturzunahme um nicht mehr als $0,05^\circ$. Hält man diess zusammen mit der That- sache, dass Säuren, welche in ihrer Zusammensetzung und Eigen- schaft so sehr verschieden sind, wie die Salpetersäure, Bor- säure und Oxalsäure, doch fast genau denselben Betrag von Wärme durch ihre Verbindung entwickeln, so wird man, glaube ich, wenig zögern, die bereits erwähnten Abweichungen dem Einflusse äusserer Ursachen zuzuschreiben, und die Wahrheit des Principis, dass die bei der Verbindung entwickelte Wärme abhängt von der Neutralisation oder Verbindung der Basis, und nicht von der Natur der Säure, durch welche die Basis neutralisirt wird, anzuerkennen. Dass andere schwächer wirkende Ursachen von Temperaturveränderungen in der That vorhanden sind, lässt sich durch die folgende Thatsache beweisen. Wenn wir zu einer neutralen Lösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure setzen, so wird nach geschebener Verbindung eine geringe Erniedrigung der Temperatur von ungefähr $0,1^\circ$ eintreten; wenn wir denselben Versuch mit schwefliger Säure wiederholen, so wird eine Zunahme der Temperatur von ungefähr gleichem Betrage beobachtet, während bei der Oxalsäure keine thermische Aenderung irgend einer Art sich zeigt. Nun ist es sehr wahr- scheinlich, dass dieselben Ursachen, welche diese geringen ther- mischen Wirkungen erzeugten, während der ursprünglichen Ver- bindung der Säure und Basis zur Wirkung kommen, und wenn diess statt hat, werden sie Anomalien unter den entwickelten Wärmemengen erzeugen.

Es giebt eine wichtige Bedingung, welche, so weit meine Untersuchungen reichen, erfüllt sein muss, wenn das erste Ge- setz Geltung behalten soll, nämlich, dass die Säure die Kraft

hat, die alkalische Reaction der Basen zu neutralisiren. Aus diesem Grunde entwickelt die Blausäure, die Kohlensäure und die arsenige Säure nicht dieselbe Wärmemenge bei ihrer Verbindung mit dem Kali als die anderen Säuren. Die geringe Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser hindert eine genauere Untersuchung ihrer thermischen Reaction; jedoch bei wiederholten Versuchen habe ich $0,25^{\circ}$ F bei der Verbindung mit derselben Menge Kali erhalten, welche unter ähnlichen Umständen mit Salpetersäure $0,34^{\circ}$ gab. Obwohl ein grosser Ueberschuss von arseniger Säure genommen wurde, um durch die That zu beweisen, dass weitere Zusätze keine neue Entwicklung von Wärme veranlassten, so zeigte die Lösung doch fortwährend eine alkalische Reaction. Dasselbe gilt von der Blausäure und Kohlensäure. In dem Falle solcher Basen, wie das Kupferoxyd, deren Salze alle eine saure Reaction zeigen, findet diess Kriterium keine Anwendung; aber die exceptionellen Säuren sind so wenige, und ihre Eigenthümlichkeit so wohl bezeichnet, dass sie den experimentalen Untersuchungen eine geringe Schwierigkeit machen.

Die Wärmemengen, welche bei der Verbindung verschiedener Basen mit derselben Säure entwickelt werden, sind so verschieden, dass es unmöglich ist, besondere Beweise für das zweite Gesetz anzuführen. In diesem Falle hat die neutralisirende Kraft keinen augenfälligen Einfluss auf die Resultate, da Silberoxyd, welches nach dem Reagenzpapiere neutrale Salze mit den stärksten Säuren bildet, eine der schwächsten Basen ist, wenn deren thermische Kraft gemessen wird. Es entwickelt in der That wenig mehr als ein Drittel der Wärme, welche Kali bei seiner Verbindung mit den Säuren erzeugt.

Die neueren Versuche von Graham, Favre und Silbermann bestätigen die Genauigkeit der Thatsache, aus welcher das zweite und dritte Gesetz abgeleitet wurde, dass keine Wärme entwickelt wird bei der Mischung neutraler Salze oder eines neutralen Salzes und einer Säure*). Es ist indess, wie

*) Geringe Aenderungen der Temperatur mögen indess zufällig sich zeigen, aber in einigen Fällen als eine Entwicklung, in andern als eine Absorption von Wärme. Diese thermischen Wirkungen rühren augenscheinlich von Ursachen her, die gänzlich von denen, welche die Verbindung der Säuren und Basen bewirken, verschieden sind.

Graham bemerkt hat, schwer, positive Beweise für das Vorgehen der Verbindung, wenn solche Lösungen in Contact gebracht werden, zu erhalten. Favre und Silbermann sind in der That der Ansicht, dass saure Salze in dem Zustande der Lösung nicht bestehen können.

Doppelte Zersetzungen. Wenn Lösungen zweier Neutralsalze gemischt werden, und durch ihre gegenseitige Zerlegung ein Niederschlag erfolgt, so findet stets eine Entwicklung von Wärme statt, welche in ihrem Betrage, wenn auch nicht beträchtlich, doch vollkommen bestimmt ist. Diese rührt aber ganz und gar nicht von den Bestandtheilen des Niederschlags her, indem diese ihren flüssigen Zustand in den festen umwandeln, weil sie für denselben Niederschlag nicht immer dieselbe ist, sondern sie ist hauptsächlich abhängig von der latenten Wärme des Niederschlags. Wenn der letztere Krystallisationswasser enthält, so ist die entwickelte Wärme grösser, als wenn ein wasserfreier Niederschlag gebildet wird. Versuche dieser Art scheinen auf den ersten Blick ausserordentlich einfach zu sein; indess ist es oft schwierig, genaue Resultate zu erhalten wegen der Länge der Zeit, während welcher die Wärme fortfährt sich zu entwickeln, selbst wenn die Verbindung durch lebhafte Bewegung unterstützt wird.

Der Niederschlag der Baryt- und Bleisalze durch ein lösliches schwefelsaures Salz scheint zur Untersuchung günstige Bedingungen zu gewähren, und demzufolge habe ich eine ausgedehnte Reihe von Versuchen mit diesen Klassen von Salzen angestellt. Diess ist in der That der einzige Theil der Untersuchung, den ich zu vollenden im Stande gewesen bin. Einige andere Beispiele von doppelter Zersetzung will ich indess noch anführen.

Chlorbaryum und schwefelsaure Magnesia. Von sorgfältig gereinigtem und unmittelbar vor dem Versuche bei schwacher Rothglühhitze getrocknetem Chlorbaryum wurden 16,94 Grm. zu jedem Versuche genommen; diese sind äquivalent mit 19,00 Grm. schwefelsaurem Baryt. Das Gewicht der trocknen schwefelsauren Magnesia war 10,3 Grm., also ein wenig mehr als zur vollständigen Zersetzung des Chlorbaryums erforderlich wurde. Das ganze Gewicht des zur Lösung der Salze angewendeten Wassers war 234 Grm., von welchem ein Drittheil zur Lösung

der schwefelsauren Magnesia, die übrigen zwei Drittheile zur Lösung des Chlorbaryums angewendet wurden. Die Lösungen waren enthalten in Gefässen aus dünnem Kupfer, deren kleineres, nachdem es mit der Lösung gefüllt war, in dem grösseren schwamm und in schnelle Rotation gesetzt werden konnte, um in kurzer Zeit eine vollständige Gleichheit der Temperatur durch den ganzen Apparat herzustellen. Das Thermometer erreichte nach der Mischung der beiden Lösungen seinen höchsten Stand nach 8 Minuten. Ich habe anderwärts die Vorsichtsmassregeln, welche bei diesen Versuchen zu beachten sind, angegeben, und will sie deshalb hier nicht wiederholen. In den folgenden Zusammenstellungen habe ich angegeben die Temperatur der Luft, die beobachtete Zunahme derselben nach dem hunderttheiligen Maasse, und die Anzahl der Grade, durch welche 1 Grm. Wasser gehoben wird mittelst der Bildung von 1 Grm. und 1 Aequivalent (Sauerstoff = 1) des Niederschlags. Bei der Berechnung dieser letzteren Zahl wurden in der beobachteten Temperaturzunahme alle die gewöhnlichen Correktionen angebracht.

Temperatur der Luft	18,3°	14,4°
Beobachtete Zunahme	1,95°	1,96°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	25,4°	25,2°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	368,9°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Natron. Es wurde dasselbe Gewicht Chlorbaryum wie zuvor genommen und ein äquivalentes Gewicht von schwefelsaurem Natron.

Temperatur der Luft	20,2°	18,7°
Beobachtete Zunahme	1,57°	1,55°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	20,4°	20,1°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	294,3°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Zinkoxyd.

Temperatur der Luft	19,7°	19,8°
Beobachtete Zunahme	1,69°	1,72°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	22,2°	22,4°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	325,1°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Eisenoxydul.

Temperatur der Luft	18,8°	
Beobachtete Zunahme	1,99°	
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	25,6°	
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	373,2°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Kupferoxyd.

Temperatur der Luft	17,5°	17,6°
Beobachtete Zunahme	1,85°	1,86°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	24,7°	24,6°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	359,4°.	

Chlorbaryum und schwefelsaures Ammoniak.

Temperatur der Luft	11,3°	11,1°
Beobachtete Zunahme	1,85°	1,84°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	24,2°	24,1°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	352,1°.	

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaure Magnesia. Da der salpetersaure Baryt in Wasser weniger löslich ist, so wurden nur 10,6 Grm. genommen, welches gerade der Hälfte des in den vorstehenden Versuchen angewendeten Chlorbaryums äquivalent ist. Die Menge der übrigen Salze wurde nach demselben Verhältniss reducirt.

Temperatur der Luft	13,9°	14,4°
Beobachtete Zunahme	0,82°	0,82°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	22,2°	21,2°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	316,4°.	

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron.

Temperatur der Luft	14,4°	
Beobachtete Zunahme	0,75°	
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	20,5°	
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	298,0°.	

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Zinkoxyd.

Temperatur der Luft	13,9°	14,1°
Beobachtete Zunahme	0,83°	0,83°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	22,0°	22,0°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	320,7°.	

Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Kupferoxyd.

Temperatur der Luft	14,4°	15,4°
Beobachtete Zunahme	0,88°	0,01°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	23,0°	24,5°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	346,2°.	

Die Bleisalze wurden zunächst untersucht. Der Niederschlag des schwefelsauren Bleis geschieht mit derselben Leichtigkeit als der des schwefelsauren Baryts; das Thermometer erreicht seinen höchsten Stand nach der Mischung in 8 Minuten.

Essigsäures Bleioxyd und schwefelsaure Magnesia. Das essigsäure Bleioxyd war rein und krystallisirt; 4,17 Grm. zer setzt durch oxalsaures Ammoniak gaben 2,454 Grm. Bleioxyd, was genau mit der theoretischen Zusammensetzung des Salzes übereinstimmt. In jedem der folgenden Versuche wurden 30,80 Grm. essigsäures Bleioxyd genommen, entsprechend 24,63 Grm. schwefelsaurem Bleioxyd.

Temperatur der Luft	12,7°	13,3°
Beobachtete Zunahme	1,01°	0,97°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO ₃	9,9°	9,9°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO ₃	187,6°.	

Essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Natron.

Temperatur der Luft	12,3°	12,2°
Beobachtete Zunahme	0,84°	0,86°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO ₃	8,3°	8,5°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO ₃	159,2°.	

Essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Zinkoxyd.

Temperatur der Luft	12,3°	13,9°
Beobachtete Zunahme	0,41°	6,37°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO ₃	4,1°	3,7°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO ₃	73,9°.	

In dem letzten Versuche bildete sich der Niederschlag so langsam, dass das Thermometer erst 13 Minuten nach der Mischung seinen höchsten Stand erreichte.

Wenn Bleisalze durch ein neutrales oxalsaures Salz niedergeschlagen werden, so ist die Wärme, welche entwickelt wird, grösser, als wenn sie durch ein schwefelsaures Salz niedergeschlagen werden. Ich habe die Zunahmen der Temperatur bei dieser Klasse von Niederschlägen noch nicht untersucht, aber in einem Versuche, wobei essigsaures Bleioxyd durch oxalsaures Kali niedergeschlagen wurde, ergaben sich 36,2 Wärmeeinheiten für jedes Gramm oxalsauren Bleioxyds.

In den sogleich zu beschreibenden Versuchen wurde die eine neutrale Lösung durch eine verdünnte Säure ersetzt.

Chlorbaryum und Schwefelsäure. Dieselbe Menge Chlorbaryum und Wasser wie in dem Versuche mit den neutralen schwefelsauren Salzen wurde angewendet. Ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure wurde genommen, um des vollständigen Niederschlages sicher zu sein.

Temperatur der Luft	17,8°	18,4°	15,1°	9,8°
Beobachtete Zunahme	3,44°	3,46°	3,38°	3,42°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	45,6°	45,6°	44,0°	44,2°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	654,6°.			

Salpetersaurer Baryt und Schwefelsäure. Wie in den früheren Versuchen wurde die gewöhnlich angewandte äquivalente Menge nur halb genommen.

Temperatur der Luft	15,0°	15,3°
Beobachtete Zunahme	1,50°	1,49°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	40,4°	39,2°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	580,2°.	

Essigsaurer Baryt und Schwefelsäure. Auch in diesem Falle wurde nur das halbe Aequivalent genommen.

Temperatur der Luft	12,3°	12,5°
Beobachtete Zunahme	1,90°	1,91°
Wärme für 1 Grm. BaO, SO ₃	49,5°	49,3°
Wärme für 1 Aequ. BaO, SO ₃	720,2°.	

Essigsaurer Baryt und Oxalsäure. 11,2 Grm. essigsaurer Baryt und 5,33 Grm. Oxalsäure wurden genommen.

Temperatur der Luft	12,3°	12,8°
Beobachtete Zunahme	1,19°	1,19°
Wärme für 1 Grm. BaO, C ₂ O ₃	22,1°	21,8°
Wärme für 1 Aequ. BaO, C ₂ O ₃	309,0°.	

Essigsaurer Bleioxyd und Schwefelsäure. 30,8 Grm. essigsaurer Bleioxyd und ein Aequivalent der Säure wurden angewandt.

Temperatur der Luft	14,9°	14,1°
Beobachtete Zunahme	2,84°	2,86°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO ₃	28,0°	29,2°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO ₃	542,0°.	

Salpetersaurer Bleioxyd und Schwefelsäure. 26,26 Grm. salpetersaurer Bleioxyd wurden genommen.

Temperatur der Luft	9,8°	10,3°
Beobachtete Zunahme	1,63°	1,66°
Wärme für 1 Grm. PbO, SO ₃	16,3°	16,4°
Wärme für 1 Aequ. PbO, SO ₃	309,8°.	

Essigsaurer Bleioxyd und Oxalsäure. 15,4 Grm. essigsaurer Bleioxyd wurde genommen.

Temperatur der Luft	9,8°	
Beobachtete Zunahme	2,12°	
Wärme für 1 Grm. PbO, C ₂ O ₃	4,3°	
Wärme für 1 Aequ. PbO, C ₂ O ₃	792,9°.	

Diese Versuche können nur als Vorläufer einer ausgedehnten Untersuchung betrachtet werden; es würde zu voreilig sein, aus so beschränkten Daten allgemeine Schlüsse zu ziehen zu suchen.

2. Auflösung der Metalle in Salpetersäure. Jeder Chemiker kennt die heftige Einwirkung der Salpetersäure auf Zink und Kupfer, und die reichliche Gasentwicklung, von welcher sie begleitet wird. Aber die Leichtigkeit, mit welcher dieses Gas durch die Säurelösung condensirt werden kann, ist wahrscheinlich nicht so allgemein bekannt, und der Versuch kann, wenn er zum ersten Male gemacht wird, nicht verfehlen Ueerraschung zu erregen. Wenn ein enges Gefäß von dünnem deutschen Glase, dessen Inhalt ungefähr $\frac{1}{2}$ Unze Flüssigkeit beträgt, halb mit Salpetersäure von Dichtigkeit 1,4 angefüllt, und ein Zink-

streifen in den obern Theile so aufgehangen wird, dass er die Säure nicht berührt, wenn dann diese Flasche hermetisch verschlossen, und endlich, während sie mit Wasser umgeben ist, umgekehrt wird, - so beginnt eine sehr heftige Einwirkung aber ohne das Gefäss zu zersprengen. Nachdem diese Thatsache festgestellt war, gab es bei der Messung der während der Auflösung der Metalle in Salpetersäure entwickelten Wärme nur geringe Schwierigkeiten. Das Metall wurde gewogen in einer an dem einen Ende offenen Glasröhre, welche in das dünne Glasgefäss, welche die Salpetersäure von der Dichtigkeit 1,4 enthielt, eingeführt wurde. Dieses letztere wurde dann sorgfältig verschlossen, in ein mit Wasser gefülltes kupferes Gefäss gebracht, und in einem metallischen Cylinder, welcher sich drehen liess, aufgehangen. Bei Umkehrung der Vorrichtung kamen Metall und Säure mit einander in Berührung, und die Auflösung war in wenig Secunden vollendet. Die Rotation wurde nachher noch 5 Minuten fortgesetzt, was hinreichte, um die erzeugte Wärme durch jeden Theil des Calorimeters zu verbreiten.

Auflösung des Zinks in Salpetersäure.

	I.	II.	III.	IV.
Temperatur der Luft	4,5°	6,2°	8,0°	5,8°
Beobachtete Zunahme	2,66°	2,78°	2,83°	2,71°
Corrigirte Zunahme	2,65°	2,77°	2,82°	2,71°
Gewicht des Zinkes	0,587 Grm.	0,600 Grm.	0,615 Grm.	0,604 Grm.
Gewicht des Wassers	294,8 Grm.	284,4 Grm.	289,3 Grm.	294,6 Grm.
Werth der Säure	7,4 Grm.	6,9 Grm.	6,5 Grm.	6,6 Grm.
Werth des Gefässes	14,3 Grm.	14,3 Grm.	14,3 Grm.	14,3 Grm.
Wärme durch Verbindung	1429	1411	1422	1420.

Hieraus erhalten wir also die Wärme, welche sich erzeugt während der Auflösung in Salpetersäure von

1 Grm. Zink	1420
1 Aequ. Zink	5857.

Auflösung des Kupfers in Salpetersäure.

	I.	II.	III.	IV.
Temperatur der Luft	8,9°	6,8°	7,8°	8,5°
Beobachtete Zunahme	2,56°	2,58°	2,58°	2,57°
Corrigirte Zunahme	2,55°	2,56°	2,57°	2,56°
Gewicht des Kupfers	1,202 Grm.	1,204 Grm.	1,206 Grm.	1,213 Grm.
Gewicht des Wassers	274,2 Grm.	273,2 Grm.	273,3 Grm.	275,4 Grm.
Werth der Säure	14,5 Grm.	16,8 Grm.	15,6 Grm.	15,5 Grm.
Werth des Gefässes	16,8 Grm.	16,8 Grm.	16,8 Grm.	16,8 Grm.
Wärme durch Verbindung	648	652	651	650.

Wir erhalten also die Wärme, welche sich erzeugt während der Auflösung in Salpetersäure von

1 Grm. Kupfer	650
1 Aequ. Kupfer	2578.

Ich habe einige Versuche gemacht, um die Wärme, welche durch die Auflösung des Eisens in Salpetersäure erzeugt wird, zu bestimmen; aber obgleich die Säure von verschiedenem Concentrationsgrade angewandt wurde, war ich doch nicht im Stande genügende Resultate zu erlangen, weil das Eisen den passiven Zustand annahm, bevor eine Menge hinreichend die Temperatur des Wassers im Calorimeter um 1° zu erhöhen aufgelöst worden war. Silber, Wismuth und andere Metalle wurden auch versucht, aber die Auflösung geschah nicht mit hinreichender Schnelligkeit.

Die Zahlen 5857 und 2578, welche oben erhalten wurden, stehen in demselben Verhältniss als 5366 und 2394, die nach meinen Experimenten (und die Resultate weichen wenig von denen Dulong's ab) diejenigen Wärmemengen ausdrücken, welche bei der Verbrennung des Zinks und Kupfers im Sauerstoffgase frei werden. Diess beweist deutlich, dass die Oxydation der Metalle die Hauptursache der während ihrer Auflösung in Salpetersäure erzeugten Wärme ist. Indess existiren noch andere Ursachen thermischer Veränderungen, welche einen bedeutenden Einfluss ausüben müssen. Dahin, gehören die Verbindungen des Oxyds mit der Salpetersäure, die Trennung der Elemente eines Theiles Salpetersäure während der Auflösung, und die Condensation des Sauerstoffgases der Verbrennung. Aus diesen und anderen Umständen ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Zahlen, welche die bei diesen Reaktionen entwickelten Wärmemengen darstellen, in allen andern Fällen nicht so nahe in demselben Verhältniss gefunden werden als in den vorhergehenden Beispielen; indess kann man annehmen, dass die allgemeinen Resultate dieselben sein werden, und dass diejenigen Metalle, welche bei ihrer Verbrennung im Sauerstoffgase einen grösseren Betrag von Wärme entwickeln, auch einen grösseren Betrag von Wärme bei ihrer Auflösung in Salpetersäure geben werden.

Die Wärme, welche bei der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure erzeugt wird, ist nach dem Resultate eines einzigen Versuchs ungefähr $\frac{1}{4}$ kleiner als die bei seiner Auflösung in Salpetersäure erzeugte.

Metallische Substitutionen. Ich habe neulich diesen Theil

des vorliegenden Gegenstandes in so ausführlicher Weise in einem Schreiben in den *Philosophical Transactions* behandelt, dass ich hier nur das allgemeine Resultat der Untersuchung angeben will: „Wenn ein Aequivalent eines und desselben Metalls ein anderes in einer Lösung irgend eines seiner Salze von derselben Ordnung ersetzt, so ist die entwickelte Wärme stets dieselbe; aber eine Aenderung in einem der Metalle erzeugt eine verschiedene Entwicklung von Wärme.“ Diess ist augenscheinlich ein Gesetz analog demjenigen, welches schon für die thermische Aenderung, welche die basischen Substitutionen begleiten, festgestellt ist. Die numerischen Werthe sind indess in ihrem Detail ganz verschieden.

Verbrennungen im Sauerstoffgase. Seit der Zeit, wo Lavoisier seine berühmten Experimente über die durch die Verbrennung erzeugte Wärme bekannt machte, hat dieser Gegenstand oft die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen. Aber es waren nur wenige Resultate von einigem wissenschaftlichen Werthe erlangt worden bis zu der Veröffentlichung, (die erst nach dem Tode erfolgte), von Dulong's schätzbaren Untersuchungen, welche die Basis aller folgenden Untersuchungen bilden. Späterhin haben Grassi, Favre und Silbermann denselben Gegenstand bearbeitet, und ich selbst habe kürzlich eine Reihe von Versuchen hierüber, welche vor einigen Jahren gemacht waren, veröffentlicht. Mit Ausnahme einiger von Grassi's Resultaten stimmen die von verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Zahlen sehr nahe mit einander überein, und wir dürfen daher diejenigen Wärmemengen, welche bei der Verbindung von Sauerstoff mit den wichtigsten einfachen Körpern und einiger ihrer Zusammensetzungen entwickelt werden, als mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmt betrachten. Favre und Silbermann haben auch die Verbrennung der Kohle in Stickoxydulgase geprüft. Eine übersichtliche Tabelle fast aller bisher erhaltenen numerischen Resultate findet sich in der jüngst von der *Cavendish Society* veröffentlichten Ausgabe von Gmelin's Handbuch der Chemie. Ich beschränke mich hier deshalb auf wenige allgemeine Bemerkungen.

Die folgenden Körper, nämlich Wasserstoff, Kohlenoxydgas, Cyangas, Eisen, Zinn und Antimon entwickeln in ihren gewöhnlichen physikalischen Zuständen nahe denselben Betrag von Wärme bei ihrer Verbindung mit einem gleichen Volumen

Sauerstoff. Die Zahlen, welche die Verbindungswärme in diesen Fällen ausdrücken, unterscheiden sich in der That um nicht mehr als den $\frac{1}{40}$ Theil der ganzen Menge, ein Unterschied, der nahe mit der Fehlergrenze dieser Versuche zusammenfällt. Diese Bemerkung findet nur Anwendung auf die unmittelbar beim Versuch gemessenen Wärmemengen. Wenn wir aber Correctionen für die durch die Aenderungen des physikalischen Zustandes, welche bei einigen dieser Verbrennungen vorkommen, erzeugte Wärme anbringen, so wird diese Uebereinstimmung nicht länger wahrgenommen. So wird bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases der resultirende zusammengesetzte Körper im gasförmigen Zustande erhalten, während derselbe bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Laufe des Experiments sich zu einer Flüssigkeit condensirt; und wenn wir von der in diesem letzten Fall entwickelten ganzen Wärmemenge diejenige welche von der Condensation des Wasserdampfes herrührt, abziehen, so wird das Resultat nicht länger mit der in dem ersten Falle entwickelten Wärmemenge übereinstimmen. Das Zinnoxidul kann wahrscheinlich auch der vorstehenden Liste noch zugefügt werden, und vielleicht auch der Phosphor, welcher indess ein wenig mehr Wärme als die übrigen Körper entwickelt.

Schwefel, Kupfer und Kupferoxydul entwickeln während ihrer Verbrennung im Sauerstoffgase ein wenig mehr als die Hälfte derjenigen Wärmemenge, welche die vorhergehende Klasse der Körper erzeugt. Die Kohle nimmt einen mittleren Platz ein, während Zink eine reichlichere Wärmemenge als irgend einer der erwähnten Körper, und Kalium eine noch reichlichere als das Zink hervorbringt. Die Verbrennung einer grossen Zahl von Kohlenwasserstoffarten, Alkoholen, Aethern und organischen Säuren ist von Favre und Silbermann untersucht worden. Diese Versuche beweisen die Ansicht als irrig, dass, wenn wir den Sauerstoff in der Form von Wasser abziehen, die zurückbleibenden Elemente denselben Betrag von Wärme liefern, als wenn sie im freien Zustande wären.

Bei der Reduktion des Eisenoxys durch Wasserstoffgas findet keine wahrnehmbare Entwicklung von Wärme statt, während es bekannt ist, dass bei der Reduktion des Kupferoxyds durch dasselbe Gas eine Feuererscheinung sich zeigt, wenn nicht der Versuch sehr langsam durchgeführt wird. Diese Erscheinung

erklärt sich auf einmal durch die Thatsache, dass bei der Verbindung mit Sauerstoff der Wasserstoff nahe dieselbe Menge Wärme entwickelt als das Eisen, aber zwei Mal so viel Wärme als das Kupfer.

Favre und Silbermann haben beobachtet, dass auf die Verbrennungswärme der physikalische Zustand, in welchem sich der brennbare Körper vor der Verbrennung befindet, einen beträchtlichen Einfluss hat. Nach ihren Versuchen entwickelt die Kohle in der Form als Diamant 7824 Wärmeeinheiten während ihrer Verbrennung im Sauerstoffgase; in der Form von Graphit 7778 Einheiten; und in der Form von Holzkohle 8080 Einheiten. Nach meinen und Despretz's Versuchen erzeugt die Verbrennung der Holzkohle nur ungefähr 7900 Einheiten. Favre und Silbermann haben auch angenommen, dass sie im Stande wären, Unterschiede in der Menge der von dem Schwefel in seinen verschiedenen allotropischen Zuständen entwickelten Wärme aufzufinden. Dieselben Chemiker haben auch die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass eine grössere Wärmemenge durch die Verbrennung der Kohle im Stickoxydulgase als im Sauerstoffgase entwickelt wird. Hieraus würde folgen, dass bei der Trennung der Elemente des Stickstoffgases Wärme frei würde. In Uebereinstimmung hiermit ergab sich beim Hindurchleiten des Stickoxydulgases durch eine mittelst glühender Kohlen in einer passenden Vorrichtung bis zum Rothglühen erhitzten Platinröhre, dass eine grössere Wärmemenge wirklich entwickelt worden war, als aus dem Gewichte der verbrannten Kohlen erklärt werden konnte.

Verbrennungen im Chlorgase. Vor einigen Jahren veröffentlichte ich die Resultate einer Untersuchung über diejenigen Wärmemengen, welche bei der Verbindung des Zinks und Eisens mit Chlor, Brom und Jod entwickelt werden; und kürzlich habe ich einen Bericht über eine Reihe von Versuchen über die Verbrennung des Kaliums, Zinns, Antimons, Quecksilbers, Phosphors und Kupfers im Chlorgase gegeben. So viel mir bekannt ist, sind die einzigen andern Experimente die, welche Abria über die Verbrennung des Wasserstoffs und Phosphors im Chlorgase beschrieben hat. Aus einer Vergleichung dieser Resultate erhellt, dass in einigen Fällen die während der Verbrennung desselben Metalles im Sauerstoff- und Chlorgase entwickelten Wärmemengen dieselben sind. Diese Bemerkung findet besonders Anwendung

auf Eisen, Zinn und Antimon. Zink indess entwickelt eine grössere Wärmemenge mit Chlorgas (6309 Einheiten) als mit Sauerstoff (5366 Einheiten), und Kupfer nahe zwei Mal soviel (3805 und 2394 Einheiten). Phosphor dagegen giebt weniger Wärme mit Chlor als mit Sauerstoff (2683 und 4509 Einheiten). Aus der Vergleichung der Wärmemenge, welche durch die verschiedenen Stoffe bei ihrer Verbindung mit demselben Volumen Chlor entwickelt wird, ergibt sich, dass Kalium einen grösseren Betrag von Wärme freimacht als irgend einer der bisher untersuchten Stoffe, zwei Mal so viel als Zink, und nahe vier Mal so viel als Zinn, Antimon und Kupfer.

Verbindungen des Broms und Jods. Die Wärme, welche ein und derselbe Körper bei seiner Verbindung mit Brom entwickelt ist geringer als bei seiner Verbindung mit Chlor, und mit Jod wieder geringer als mit Brom. Die grössere Wärmeentwicklung bei Chlor ist zum geringsten Theile dem Umstande zuzuschreiben, dass diess Element vor der Verbindung im gasförmigen Zustande sich befindet. In einigen neueren Versuchen habe ich beobachtet, dass die Wärmemengen, welche bei der Verwandlung äquivalenter Lösungen der Sesquichloride, Sesquibromide und Sesquijodide von Eisen in die entsprechenden Protozusammensetzungen entwickelt wurden, gleich waren. Wenn eine Lösung des Protochlorids von Eisen durch Behandlung mit Chlorgas in Sesquichlorid verwandelt wird, so zeigt sich eine bestimmte Entwicklung von Wärme, ebenso wie bei der Bildung des Sesquibromids von Eisen durch die Verbindung des Protobromids mit Brom; indess bei der entsprechenden Reaktion zwischen dem Protojodid von Eisen und Jod kann keine Aenderung der Temperatur wahrgenommen werden.

LXV.

Ueber den Hydrargillit aus Brasilien.

Von

Fr. v. Kobell.

Ich habe vor einiger Zeit ein Mineral aus Brasilien untersucht*), welches bis dahin als Wahvellit gegolten hatte, nach

*) Gelehrte Anzeigen 1847. No. 112.

meiner Analyse aber als das Thonerdehydrat ÄH_3 , sich ergab oder als mit Rose's Hydrargillit vom Ural übereinstimmend. Kürzlich schickte mir Herr Lomel von Heidelberg ein ebenfalls aus Brasilien stammendes, gewöhnlich für Stilbit angesehenes Mineral, welches ihm aber problematisch schien und einer näheren Untersuchung bedürftig. Dieses Mineral bildet krustenartige Ueberzüge auf Klüften und Spalten eines zersetzten Glimmerschiefers und hat viele Aehnlichkeit mit manchen sogenannten Zeolithen, von welchen es ein Löthrohrversuch freilich sogleich unterscheidet. Es zeigt strahlig blättrige Struktur und bildet kugliche Zusammenhäufungen mit ausgehenden Krystallen, welche aber wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmbar sind, doch glaubte ich mit der Lupe rechtwinklige Prismen zu erkennen. Die Farbe des Minerals ist graulich-gelblichweiss, es ist durchscheinend, auf den Spaltungsflächen perlmutter- sonst glasglänzend, die Härte zwischen Kalkspath und Flussspath.

Vor dem Löthrohre brennt sich das Mineral weiss und verliert den Glanz, kleine Büschel zertheilen sich nach den vollkommenen Blätterdurchgängen, dünne Splitter sind unschmelzbar. Mit Kobaltauflösung befeuchtet und geglüht wird es schön blau. Es kann weder unmittelbar noch nach vorhergegangenem Befeuchten mit Schwefelsäure eine Färbung der Flamme erkannt werden. Im Kolben erhält man viel Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt.

Von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure wird das Pulver nur schwer aufgelöst. Salzsaurer Baryt giebt eine höchst geringe Spur von Schwefelsäure an. In concentrirter Schwefelsäure ist es vollständig auflöslich, nach Zusatz von schwefelsaurem Kali krystallisirt Alaun aus der Auflösung.

In Kalilauge ist es ebenfalls leicht auflöslich, die Analyse gab:

Thonerde mit einer Spur von Kieselerde	67,26
Wasser	32,39
	<hr/> 99,65.

Die Formel ist also ÄH_3 , und das Mineral gehört zu der Species Hydrargillit, wobei nur auffallend, dass an den freilich sehr kleinen Krystallen kein hexagonaler Charakter zu bemerken ist, sondern dass sie wie oben bemerkt rechtwinklige Prismen zu bilden scheinen.

Ich unterliess nicht, das Mineral auf einen möglichen Gehalt an Phosphorsäure zu untersuchen und bei dieser Gelegenheit unternahm ich auch eine genauere Prüfung der von Fresenius angegebenen Methode, die Phosphorsäure aus Thonphosphaten zu scheiden, da Hermann*) bei seiner Analyse des nordamerikanischen Gibbsits nach dieser Methode sehr ungleiche Resultate erlangt hatte. Die Probe ist in der That nicht so unfehlbar als sie unter geeigneten Umständen angestellt zu sein scheint. Es hängt nämlich das Gelingen davon ab, dass man nicht zu viel und nicht zu wenig Weinsteinsäure der Auflösung zusetzt. Setzt man zu viel zu, so erhält man keinen Niederschlag, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man frisch gefällte phosphorsaure Magnesia in einer hinreichenden Menge Weinsteinsäure auflöst und dann Aetzammoniak im Ueberschuss zusetzt, es findet keine Fällung statt.

Ich habe mancherlei Versuche angestellt um auf nassem Wege mit Sicherheit die Phosphorsäure von Thonphosphaten nachweisen zu können, was man nach den Methoden von Fuchs und Hermann allerdings kann, doch sind sie etwas zu weitläufig. Mit Abänderung der Fuchs'schen Methode bin ich zu folgendem Verfahren gekommen, welches mit wenig Umständlichkeiten verbunden ist, und die gewünschte Sicherheit gewährt. Die zu untersuchende Probe wird in möglichst wenig Kalilauge aufgelöst und der Auflösung ein ungefähr gleiches Volumen Wasserglasauflösung zugesetzt. Das Gemisch, welches meistens einen Niederschlag hervorbringt, wird nun in einer Porcellanschale mit Essigsäure angesäuert und zum Kochen erhitzt und dann mit Zusatz des nöthigen Wassers filtrirt. Dem Filtrat setzt man essigsäures Bleioxyd zu und erhält, wenn Phosphorsäure vorhanden den vor dem Löthrohre durch sein Krystallisiren so charakteristischen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, im Falle keine Phosphorsäure vorhanden, erhält man kein Präcipitat, denn wenn auch noch Kieselerde in der Auflösung befindlich, so wird das Bleioxyd dadurch nicht gefällt. Es versteht sich dass das angewendete Kali und Wasserglas frei von Phosphorsäure sein müssen.

*) Dies. Journ. XLVII, H. 1 u. 2 S. 2.

Ich habe auf diese Weise den hier besprochenen wie den früher analysirten Hydrargillit frei von Phosphorsäure gefunden.

LXVI.

Ueber den Aräoxen, ein neues Blei-Zink-Vanadat.

Von

Fr. v. Kobell.

Vor einiger Zeit erhielt ich von Herrn Prof. Döbner in Aschaffenburg ein Bleierz, welches bisher für chromsaures Bleioxyd angesehen worden war und von welchem derselbe eine nähere Untersuchung angestellt wünschte. Ich habe diese unternommen und das fragliche Mineral hat sich als eine Verbindung von Vanadinsäure, Bleioxyd und Zinkoxyd mit etwas Arseniksäure und einer Spur von Phosphorsäure herausgestellt. Der nicht unbeträchtliche Gehalt an Zinkoxyd unterscheidet diese Verbindung von ähnlichen und da die physikalische Beschaffenheit die Reinheit und Homogenität der Substanz hinlänglich beurkundet, so ist kein Zweifel, dass das Mineral eine eigenthümliche Species bilde, für welche ich den Namen *Aräoxen* von ἀραιός (*rarus*, selten und ξένος, Gast) in Vorschlag bringe.

Der Aräoxen findet sich zu Dahn in der Rheinpfalz, er kommt auf Spalten und Klüften eines Ganges in Sandstein vor, zuweilen in Begleitung von Pyromorphit.

Er bildet traubige krystallinische Massen, welche auf dem Bruche Spuren von strahliger Struktur zeigen. Die Farbe ist roth, dunkler als beim Crocoisit und etwas mit braun gemischt, der Strich ist blass gelblich, nicht das hohe Orange, wie es der Crocoisit zeigt, er ist durchscheinend, die Härte = 3. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht und mit einigem Schäumen, entwickelt Arsenikgeruch und giebt Bleikugeln. Mit Soda erhält man mehr Blei und eine strengflüssige Masse, welche nicht hepatisch reagirt und mit Borax zusammengeschmolzen im Reduktionsfeuer ein schönes grünes Glas giebt, welches im Oxy-

dationsfeuer allmählich lichte olivengrün, dann klar gelb wird und beim Erkalten sich bis auf eine schwach grünliche Tinte bleicht.

Mit concentrirter Salzsäure wird das Pulver in der Wärme leicht zersetzt, die Flüssigkeit hat bei der ersten Einwirkung eine gelbe Farbe, welche dann bräunlich wird und unter Chlor-entwicklung sich in smaragdgrün verändert. Setzt man Wein-geist zu und kocht die Flüssigkeit noch ein wenig und giesst die Auflösung dann vom ausgeschiedenen Chlorblei ab, so hat sie noch eine grüne Farbe, concentrirt man sie aber durch Ein-dampfen und verdünnt dann mit Wasser, so nimmt sie eine schöne himmelblaue Farbe an. Es ist dieses Verhalten sehr charakteristisch für dergleichen Vanadin-Verbindungen und ebenso verhält sich das braune Vanadinbleierz aus Siberien und das von Leadhills. In ähnlicher Weise behandelt bleibt dagegen die Auflösung des Crocoisits immer smaragdgrün.

Schmilzt man im Platinlöffel ein Gemenge von pulverisirtem Crocoisit und Salpeter zusammen, so erhält der Fluss eine schwefelgelbe Farbe. Bringt man den Löffel mit dem Flusse in ein Gläschen mit etwas Wasser, so erhält dieses sogleich eine gelbe Farbe und die Auflösung giebt mit Silberauflösung ein schön rothes Präcipitat.

Verfährt man ebenso mit Aräoxen oder mit Vanadinbleierz, so ist der Fluss nur sehr wenig gefärbt, und ertheilt dem Was-ser keine Farbe. Mit Silberauflösung bekommt man ein schwach gelbliches Präcipitat. Setzt man den Flüssigkeiten mit den Nie-derschlägen etwas Schwefelsäure zu, so erscheint der Farbenun-terschied der Chrom- und Vanadin-Verbindungen noch deutlicher. Die geringe Menge Material, welche mir zu Gebote stand, erlaubte nicht, eine vollständige Analyse durchzuführen, ich beschränkte mich daher auf die Ausmittlung der wesentlichsten Mischungs-theile.

Das Probepulver wurde mit concentrirter Salzsäure zersetzt und dann die verdünnte Auflösung sammt dem sich ausscheiden-den Chlorblei in einem Cylinderglas mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt (a). Der Niederschlag, welcher eine kirschrothe Farbe hatte, gemengt mit Schwefelarsenik wurde mit Schwefelwasser-stoff-Ammoniak behandelt und das nun schwarz gewordene Schwefelblei aufs Filtrum gebracht und weiter untersucht. In

der Auflösung brachte Salzsäure ein geringes Präcipitat von Schwefelarsenik hervor.

Die Flüssigkeit (a) wurde eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelarsenik ausschied und die Flüssigkeit eine blaue Farbe annahm. Sie wurde nun mit kohlensaurem Baryt versetzt, wobei das Vanadinoxyd als ein feiner lichte bräunlichgrauer Niederschlag gefällt wurde (b). Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigte sich vollkommen farblos und gab mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in Ueberschuss ein grünlichgraues Präcipitat (c). Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf Phosphorsäure untersucht, gab aber nur eine schwache Spur davon an.

Der Niederschlag (b) löste sich in concentrirter Salzsäure mit schöner blaugrüner Farbe auf. Die eingedampfte Flüssigkeit wurde mit starkem Alkohol versetzt und das krystallinische Präcipitat von Chlorbaryum damit ausgewaschen. Die Flüssigkeit hatte eine schöne grasgrüne Farbe, färbte sich beim Abdampfen bläulich und wieder mit Wasser verdünnt schön himmelblau. Sie wurden mit etwas Schwefelsäure versetzt, um allen Baryt zu entfernen und dann mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in einer geschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln digerirt. Die Flüssigkeit nahm eine schöne dunkelrothe Farbe an und es zeigte sich ein braunes Präcipitat. Da eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak angewendet worden war, so hielt ich den braunen Niederschlag anfangs nicht für Schwefelvanadin oder von Vanadin herrührend, allein es zeigte sich, dass es doch so war, denn auf ein Filtrum gebracht und wieder mit Salzsäure aufgelöst kam beim Verdünnen der Lösung die himmelblaue Farbe wieder zum Vorschein und eine zweite Fällung mit hydrothionsaurem Ammoniak gab wieder die rothe Flüssigkeit mit einem ähnlichen braunen Niederschlag, welcher nach wiederholter ähnlicher Behandlung sich endlich vollkommen in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöste. Bemerkenswerth ist, dass dieser braune Niederschlag, ohne vorher mit Salzsäure behandelt worden zu sein, bei neuem Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak keine Auflöslichkeit zeigte, aber jedesmal die Flüssigkeit schön burgunderroth sich färbte, wenn der Niederschlag mit Salzsäure behandelt worden war. Es dürfte vielleicht durch das hydrothionsaure Ammoniak einiges

Vanadin nicht als Schwefelvanadin, sondern als Vanadinoxid gefällt werden, und daraus die Erscheinung sich erklären. Die sämmtlichen rothen Auflösungen wurden mit Salzsäure angesäuert, das Schwefelvanadin aufs Filtrum gebracht und getrocknet und dann in einer Platinschale erhitzt. Nach dem Abbrennen des Schwefels begann die Masse zu schmelzen und erstarrte zu einer deutlich strahligen krystallinischen Masse von graulicher Farbe. Die Substanz löste sich in concentrirter Salzsäure leicht zur grünen Flüssigkeit auf, die Auflösung gab mit Kaliumeisen-cyanür einen schön grünen Niederschlag, aus der mit Kali hergestellten Verbindung fällte ein Stück Salmiak das krystallinische vanadinsaure Ammoniak u. s. w. Auffallend war mir, dass die salzsaure Auflösung dieser Vanadinsäure durch Kochen mit Weingeist u. s. w. nicht mehr die himmelblaue Farbe annahm, welche bei der ersten Auflösung des Minerals und bei der Auflösung der Niederschläge durch hydrothionsaures Ammoniak während der Analyse stets zum Vorschein kam.

Der Niederschlag (c) nahm beim Auswaschen ein etwas ins Violette ziehende Farbe an, wurde in Salzsäure aufgelöst, mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, wobei etwas Eisenoxyd niederfiel und die ammoniakalische Auflösung wieder mit hydrothionsaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag hatte eine blass röthliche Farbe und verhielt sich vor dem Löthrohr wie Schwefelzink, für welches unter andern charakteristisch ist, dass es von Boraxglas fast nicht aufgelöst wird; natürlich wurde es auch mit Kobaltauflösung geprüft. Es wurde noch einmal in Salzsäure aufgelöst, mit kohlen-saurem Kali gefällt, filtrirt und geglüht. Bei dieser Gelegenheit mache ich aufmerksam, dass bei Anwendung des kohlen-sauren Baryts zur Scheidung ein so erhaltenes Zinkoxyd leicht etwas kohlen-sauren Kalk enthalten kann, wenn nämlich, wie es oft der Fall ist, der Baryt etwas Kalk und das hydrothionsaure Ammoniak etwas kohlen-saures Ammoniak enthält. Man hat daher ganz frisch bereitetes hydrothionsaures Ammoniak anzuwenden.

Das Mineral enthält keine Schwefelsäure, kein Fluor und nur eine Spur von Chlor. Mit einer Probe von 14 Gran bestimmte ich in der angegebenen Weise den Gehalt an Bleioxid und Zinkoxyd quantitativ und fand 48,7 p. C. Bleioxid und 16,32 p. C. Zinkoxyd. Von den bis jetzt untersuchten Vanadinbleier-

zen wird nur eins als zinkhaltig angegeben, welches Damour analysirt hat. Sein Zinkoxyd-Gehalt beträgt aber nur 6,34 p. C.

LXVII.

Ueber den Nephelinfels des Löbauer Berges.

Von

Dr. *Heidepriem* in Berlin.

Die gemengten Gebirgsarten sind bis jetzt so wenig zum Gegenstand einer chemischen Untersuchung gemacht worden, dass ich mich veranlasst fühlte ein derartiges Gestein, den Löbauer Nephelinfels, der chemischen Analyse zu unterwerfen. Der Güte des Herrn Professor G. Rose verdanke ich die zur Untersuchung nöthigen Stücke des Gesteines, und Herr Professor H. Rose war so freundlich mir zu gestatten einen Theil der Arbeit in seinem Laboratorio auszuführen.

Das in Rede stehende Gestein, von Herrn Gumprecht, der es zuerst beschrieben*), Nephelin-Dolerit genannt, tritt von verschiedener mineralogischer Beschaffenheit auf; seine Structur geht aus dem Feinkörnigen in das Grobkörnige über, und besonders wenn das Letztere stattfindet, lassen sich die Gemengtheile, aus denen es besteht, deutlich erkennen. Es sind diess im Wesentlichen Nephelin und Augit; Magneteisen, Olivin und Apatit erscheinen mehr als untergeordnete Bestandtheile. Der Olivin kann besonders in denjenigen Stücken deutlich erkannt werden, die dem Einfluss der Atmosphärien ausgesetzt gewesen sind, in denen er nämlich durch einen mehr oder weniger vorgeschrittenen Zersetzungsprozess mit einem Ueberzug von Eisenoxydhydrat bedeckt ist, und dadurch von dem Nephelin, mit dem er äusserlich Aehnlichkeit hat, unterschieden werden kann**).

*) Pogg. Ann. XXXXII, 174.

***) Wer sich über die nephelinhaltigen Gesteine, welche in Deutschland bis jetzt aufgefunden sind, näher unterrichten will, den verweise ich auf die ausführlichere Arbeit von G. Rose: Ueber das Vorkommen des Nephelinfels an mehreren Punkten in Deutschland. Archiv für Mineralogie, Geognosie etc. von Karsten und y. Dechen XIV, 261.

Zu der vorliegenden Untersuchung wurde ein Stück des Gesteines gewählt, in dem die einzelnen Gemengtheile möglichst gleichmässig vertheilt erschienen, und das ein frisches Ansehen hatte.

Das schon von Anderen bei der Untersuchung gemengter Gebirgsarten betretene Verfahren, erst die durch Säuren aufschliessbaren Gemengtheile auszuziehen, und den Rückstand dann mit kohlensaurem Natron zu schmelzen, schien mir auch bei der vorliegenden Untersuchung das passendste zu sein. Hierbei war es aber von Wichtigkeit, das Verhalten der angewandten Säure gegen die einzelnen Bestandtheile des Gesteines zu kennen, und die zu diesem Zwecke angestellten Versuche belehrten mich, dass durch heisse Salpetersäure nur Nephelin, Apatit und Olivin vollständig aufgeschlossen und gelöst wurden. Vom Augit konnten dadurch nur geringe Mengen in Lösung gebracht werden. Was das Magneteisen betrifft, so kann ich der bis jetzt gültigen Behauptung, dass dasselbe in Salpetersäure unlöslich sei, nicht beipflichten; geringe Mengen desselben wurden durch heisse, ja selbst durch kalte Salpetersäure aufgelöst. Gegen heisse Salzsäure verhielten sich Nephelin, Olivin und Apatit eben so wie gegen heisse Salpetersäure; aber auch das Magneteisen löste sich nach einiger Zeit gänzlich darin auf, während der Augit nur eine theilweise Aufschliessung erfuhr.

Es war nun von Interesse zu wissen, ob diese partielle Zersetzung des Augites durch die eine oder andere Säure der Art ist, dass der aufgeschlossene Theil dasselbe relative Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile zeigt, wie es sich in Mineral seiner ursprünglichen Zusammensetzung nach vorfindet. Eine gewogene Menge des gut geschlämmten Diopsides vom Zillerthal wurde zu dem Behufe drei Tage hindurch der Einwirkung concentrirter Salzsäure ausgesetzt, und die Operation täglich mehrere Stunden durch Erwärmen über einem Wasserbade und Ersetzen der verflüchtigten Säuremenge unterstützt. Die ausgeschiedene Kieselsäure verwandelte ich hierauf durch Eindampfen des Ganzen zur Trockniss in die unlösliche Modifikation, behandelte die Masse mit angesäuertem Wasser, und trennte dadurch die Basen des zersetzten Diopsides von der Kieselsäure desselben und von dem noch unzersetzten Mineral, fällte aus der Lösung Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak, und schied in dem in Salzsäure aufgelösten Niederschlage durch Kali

die Thonerde, die in Lösung blieb, von dem Eisenoxyd und kleinen Mengen Kalk- und Talkerde, welche beim ursprünglichen Niederschlagen mit Ammoniak ebenfalls gefallen waren. Die Thonerde wurde aus der mit Salzsäure sauer gemachten kalischen Lösung mittelst kohlen-sauren Ammoniaks als Hydrat niedergeschlagen. Den der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehenden Niederschlag löste ich in Salzsäure, versetzte die Lösung mit so viel Ammoniak, dass ein geringer Theil des Eisenoxyds gefällt wurde, der grösste aber noch gelöst blieb. Durch bernsteinsaures Ammoniak wurde dann auch dieser noch gefällt, das Filtrat aber zu der von dem ursprünglichen Ammoniakniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit gefügt. Aus dieser fällte ich, nachdem ich mich überzeugt, dass nur Spuren von Mangan vorhanden waren, die Kalkerde durch oxalsaures Kali und die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Die Kieselsäure des durch die Säure aufgeschlossenen Theiles des Diopsides, welche bei dem noch unzersetzten Mineral sich befand, wurde von dem Letzteren durch wiederholte Behandlung des ganzen Rückstandes mit kohlen-saurer Natronlösung getrennt.

Die erhaltenen Resultate sind diese: 2,1005 Grm. Diopsid gaben nach der Behandlung mit Salzsäure einen Rückstand von 1,9885 Grm., der nach dem Ausziehen der freien Kieselsäure 1,8645 Grm. wog. Durch die angegebene Behandlung waren mithin 11,23 p. C. des Minerals aufgeschlossen worden. Die übrigen Zahlenwerthe ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Kieselsäure	0,124	52,54
Kalkerde	0,006	25,42
Talkerde	0,0414	17,54
Eisenoxydul	0,0054	2,29
Manganoxyd	Spuren	
Thonerde	0,001	0,42
		<hr/> 98,21.

Wackenroder*) fand diesen Diopsid vom Zillerthal wie folgt zusammengesetzt:

*) Kastner's Archiv XIII, 84. Dasselbst ist fälschlicher Weise Fassa-Thal anstatt Zillerthal als Fundort bezeichnet; ein Irrthum, der auch in manche Lehrbücher übergegangen ist.

Kieselsäure	54,154
Kalkerde	24,740
Talkerde	18,222
Eisenoxydul	2,504
Manganoxyd	0,183
Thonerde	0,198
	<hr/>
	100,001.

Vergleicht man diese Werthe mit den obigen von mir erhaltenen, so ist die nahe Uebereinstimmung derselben nicht zu verkennen; die vorhandenen Differenzen können zum Theil darin ihre Erklärung finden, dass bei der Analyse so kleiner Mengen nicht ganz richtige Resultate beansprucht werden können. Wenn auch nicht aus dieser Untersuchung der Schluss gezogen werden soll, dass der aufgeschlossene Theil eines durch Säuren nur wenig zersetzbaren Silikats stets genau dieselbe Zusammensetzung habe, wie das Silikat selbst, so scheint doch aus derselben hervorzugehen, dass man bei der Untersuchung von gemengten Gebirgsarten, deren einer Gemengtheil augitischer Natur ist, annehmen kann, der durch die Säure aufgeschlossene Antheil des Letzteren besitze dasselbe relative Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile, wie der noch unaufgeschlossene.

Eine Bemerkung, der ich mich bei diesen Betrachtungen nicht enthalten kann, ist die, dass es wohl kein kieseliges Fossil geben möchte, welches der Einwirkung einer starken Säure ganz widersteht; in diesem Falle würde man die Silikate, in Betreff des Verhaltens der Säuren gegen dieselben, besser in durch Säuren leicht oder schwer aufschliessbare classificiren.

Die Untersuchung des Löbauer Gesteines führte ich nach diesen Vorversuchen in folgender Weise aus.

Das geschlämmte und bei 100° C. getrocknete Pulver des Nephelinfels wurde mit mässig verdünnter Salpetersäure übergossen, und die Einwirkung der Säure einige Zeit durch Anwendung eines Wasserbades unterstützt. Hierdurch wurden dem Gesteine Nephelin, Olivin und Apatit vollständig, Augit und Magnet Eisen dagegen nur in kleinen Mengen entzogen. Nach Verlauf eines Tages dampfte ich das Ganze zur Trockniss, und zog mit Wasser die durch die Salpetersäure in Lösung gekommenen Bestandtheile aus, welche folgendermassen getrennt und quantitativ bestimmt wurden. Durch Uebersättigung mit Ammoniak fällte ich das Eisenoxyd und die Thonerde, zum Theil als Hydrat, zum Theil in Verbindung mit der vorhandenen Phosphorsäure, und bediente

mich zur Trennung der Letzteren von den beiden genannten Basen, so wie der kleinen Menge von Kalk- und Talkerde, welche durch Ammoniak mit niedergeschlagen worden waren, der von H. Rose*) angegebenen Methode. Aus der von dem Ammoniakniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Kalkerde durch reine Oxalsäure, darauf die Magnesia durch reine Phosphorsäure und Ammoniak bestimmt. Um endlich die noch in der Flüssigkeit enthaltenen Alkalien zu bestimmen wurde zur Wegschaffung der bei der Fällung der Talkerde im Ueberschuss angewandten Phosphorsäure die von Heintz**) vorgeschlagene Methode in Anwendung gebracht, und nach Entfernung der Phosphorsäure das Gesamtgewicht der vorher in schwefelsaure Salze verwandelten Alkalien genommen. Aus der Lösung beider Salze in wenig Wasser, zu der die dreifache Menge Alkohol und einige Tropfen Salzsäure gesetzt worden war, schlug ich das Kali durch Platinlösung nieder und berechnete sodann aus dem Verlust das Natron.

Die Kieselsäure der aufgeschlossenen Silikate, welche sich bei dem nach der Behandlung des Gesteines mit Salpetersäure erhaltenen Rückstande befand, wurde aus diesem durch kohlen-saure Natronlösung extrahirt.

Nachdem ich so die durch Salpetersäure in Lösung gekommenen Theile des Nephelinfels bestimmt, behandelte ich das nicht Gelöste desselben mehrere Stunden hindurch mit concentrirter Salzsäure über einem Wasserbade, und zog das Lösbare mit Wasser aus. Mit der Lösung, in der das Eisen des Magnet-eisens und die basischen Bestandtheile des mit aufgeschlossenen Antheiles des Augit enthalten waren, wurde wie es bei der Analyse des Diopsides beschrieben ist, verfahren, aus dem Rückstande die freie Kieselsäure durch kohlen-saures Natron ausgezogen, und der hierauf zurückbleibende Augit mit kohlen-saurem Natron geschmolzen und seine Bestandtheile, wie schon angegeben, bestimmt. Zwei Untersuchungen blieben mir nun noch auszuführen: die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers, und die des Chlorgehaltes des Nephelinfels. Zur Ausführung

*) Monatsbericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin. August 1849. S. 220—221.

**) Pogg. Ann. LXXIII, 120.

der ersteren glühte ich einmal eine gewogene Menge des feingepulverten bei 100° C. getrockneten Minerals; das anderemal bestimmte ich den Wassergehalt direkt, indem ich das bei der angegebenen Temperatur getrocknete Mineralpulver in ein Verbrennungsrohr, wie es bei organischen Analysen gebräuchlich ist, und an welches ein vorher gewogener Chlorcalcium-Apparat gefügt war, brachte, und es darin längere Zeit unter Hinüberleiten eines langsamen Stromes trockner Luft glühte. Das Mehrgewicht des Chlorcalciumrohrs gab mir die in der angewandten Menge des Gesteines enthaltenen Wassermenge an.

Zur Ermittlung des Chlorgehaltes wurde eine gewogene Quantität des Minerals in einem mittelst eines eingeriebenen Stöpsels gut verschliessbaren Glase mit verdünnter kalter Salpetersäure übergossen, und, nachdem der Verschluss hergestellt war, einige Zeit in einem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und in dem Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Die Menge des Fluors berechnete ich aus der von G. Rose für den Apatit aufgestellten Formel $\text{Ca} \left\{ \begin{array}{l} \text{F} \\ \text{Cl} \end{array} \right. + 3 \text{Ca}^{\text{P}}$.

Qualitativ war vorher die Gegenwart des Fluors im Gestein nachgewiesen.

Nachstehend folgen unter I. die Resultate der Untersuchung des durch Salpetersäure, unter II. des durch Salzsäure Ausgezogenen, und unter III. des mit kohlensaurem Natron geschmolzenen in Salpeter- und Salzsäure unlöslichen Theiles des Nephelinfels. Das Gewicht des zur Analyse verwandten geschlammten und bei 100° C. getrockneten Gesteines betrug 5,725 Grm.

I. 1,043 Kieselsäure, 0,2315 Eisenoxyd, 0,668 Thonerde, 0,212 Kalkerde (aus 0,3785 kohlensaurem Kalk), 0,0945 Phosphorsäure (aus 0,149 pyrophosphorsaurer Talkerde), 0,062 Talkerde (aus 0,1695 pyrophosphorsaurer Talkerde), 0,0015 Chlor (aus 0,006 Chlorsilber) und 0,0075 Fluor. 0,0973 Kali (aus 0,504 Kalium-Platinchlorid), 0,251 Natron (0,755 schwefelsaure Alkalien). 3,681 des bei 100° C. getrockneten Minerals verloren durch Glühen 0,192, also würden 5,725 an Wasser 0,192 enthalten. Bei der direkten Bestimmung des Wassers gaben 3,681 des trocknen Minerals 0,116 Wasser; 5,725 enthalten danach 0,196 Wasser. Durch einen besondern Versuch wurde ermittelt,

dass das aus dem Gestein durch Glühen ausgetriebene Wasser sich gegen Lackmuspapier neutral verhielt.

Kieselsäure	1,043	35,79
Thonerde	0,668	22,92
Eisenoxyd	0,2315	7,94
Kalkerde	0,200	6,86
Talkerde	0,062	2,13
Natron	0,251	8,61
Kali	0,0973	3,34
Phosphorsäure	0,0945	3,24
Chlorcalcium	0,0023	0,08
Fluorcalcium	0,0155	0,53
Manganoxyd		Spuren
Wasser	0,196	6,73
		<u>98,17.</u>

II. 0,1865 Kieselsäure, 0,274 Eisenoxyd, 0,068 Kalkerde (aus 0,121 kohlen-saurem Kalk), 0,032 Talkerde (aus 0,087 pyrophosphorsaurer Talkerde) und 0,021 Thonerde. 0,213 Magneteisen *).

Kieselsäure	0,1865	51,17
Kalkerde	0,068	18,65
Eisenoxydul	0,047	12,89
Talkerde	0,032	8,78
Thonerde	0,021	5,76
Manganoxydul		Spuren
		<u>97,25.</u>

III. 1,125 Kieselsäure, 0,432 Kalkerde (aus 0,771 kohlen-saurem Kalk), 0,299 Eisenoxydul (aus 0,332 Eisenoxyd, 0,211 Talkerde, 0,0037 Manganoxydul (aus 0,004 Manganoxydul-Oxyd) und 0,1315 Thonerde.

Kieselsäure	1,125	50,37	26,17
Kalkerde	0,432	19,34	5,53
Eisenoxydul	0,299	13,39	2,97
Talkerde	0,211	9,45	3,66
Manganoxydul	0,0037	0,17	0,04
Thonerde	0,1315	5,89	2,80
		<u>98,61.</u>	

Die Sauerstoffmenge der Kieselsäure beträgt, wie sich aus der dritten Reihe ergibt, ungefähr das Doppelte von der der Basen mit einem Atom Sauerstoff.

Zieht man die unter I. II. und III. aufgeführten Werthe zusammen, so ergibt sich daraus für das ganze Gestein folgende Zusammensetzung:

*) Die Quantität des Magneteisens wurde aus dem gefundenen Eisenoxyd berechnet, nachdem von diesem das dem mitgelösten Antheile Angit zugehörige Eisenoxydul als Eisenoxyd abgezogen worden war.

Kieselsäure	2,3545	41,13
Thonerde	0,8205	14,33
Kalkerde	0,700	12,23
Eisenoxydul	0,412	7,20
Eisenoxyd	0,3785	6,61
Talkerde	0,305	5,33
Natron	0,251	4,38
Kali	0,0973	1,70
Phosphorsäure	0,0945	1,65
Chlorcalcium	0,0023	0,04
Fluorcalcium	0,0155	0,27
Manganoxydul	0,0037	0,06
Wasser	0,196	3,42
		<u>98,35.</u>

Da so complicirte Untersuchungen der Genauigkeit einer Analyse immer Eintrag thun, so hielt ich es für nöthig noch eine Analyse des ganzen Gesteines anzustellen, und zwar geschah diess mit einem Stück von derselben Stufe, welche zu der früheren Analyse verwandt worden war. Zur Aufschliessung des Minerals wählte ich frisch bereitete concentrirte Flusssäure. Mit einer hinreichenden Menge von dieser wurde das geschlämte und getrocknete Gestein vorsichtig in einer Platinschale übergossen, über dem Wasserbade erhitzt, und, nachdem die Aufschliessung vollständig erfolgt zu sein schien, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, zur Trockne gebracht und gelinde geglüht. Die zurückbleibenden, mit Salzsäure befeuchteten, schwefelsauren Salze löste ich in Wasser, konnte aber eine vollständige Lösung nicht erlangen; selbst eine neue Quantität von Flusssäure vermochte nicht das Ungelöste aufzuschliessen. Ich sonderte desshalb dieses zur weiteren Untersuchung ab. Die gelösten schwefelsauren Salze wurden auf die früher beschriebene Weise untersucht; jener Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Titansäure. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und mit kaltem Wasser digerirt blieb ein geringer Rückstand, der sich vor dem Löthrohr als unzersetztes Silikat erwies. Da seine Menge zu unbedeutend war, um ihn weiter zu untersuchen, so wurde er von der Gesammtmenge des zur Analyse verwandten Gesteins in Abzug gebracht. Aus der erwähnten Lösung fällte ich die Titansäure durch Ammoniak, glühte sie und bestimmte ihr Gewicht. Vor dem Löthrohre zeigte sie die sie charakterisirenden Reaktionen. Die Kieselsäure wurde durch Schmelzen des Gesteines mit kohlen saurem Natron bestimmt; in Betreff des chemisch gebundenen Wassers, der Phosphorsäure

und des Chlors liess ich die früher angestellten Untersuchungen gelten. In 4,544 Grm. des geschlämmten und bei 100° C. getrockneten Minerals waren enthalten 1,914 Kieselsäure (aus dem Verlust berechnet würde die Menge derselben 1,853 oder 41,13 p. C. betragen), 0,652 Thonerde, 0,596 Eisenoxyd, 0,591 Kalkerde (aus 1,0495 kohlen-saurem Kalk; 0,0092 Kalkerde sind unten für das Chlor- und Fluorcalcium in Abzug gebracht), 0,279 Talkerde (aus 0,7625 pyrophosphorsaurer Talkerde), 0,099 Kali (aus 0,510 Kaliumplatinchlorid), 0,197 Natron (Gesammtgewicht der Chloralkalien 0,5265), Manganoxydul 0,0083 (aus 0,012 Manganoxydul-Oxyd) und 0,0245 Titansäure.

Kieselsäure	1,914	42,12
Thonerde	0,652	14,35
Eisenoxyd	0,596	23,12
Kalkerde	0,5908	13,00
Talkerde	0,279	6,14
Natron	0,197	4,11
Kali	0,099	2,18
Phosphorsäure	0,075	1,65
Titansäure	0,0245	0,54
Chlorcalcium	0,0018	0,04
Fluorcalcium	0,012	0,27
Manganoxydul	0,0083	0,18
Wasser	0,155	3,42

101,12.

Aus der Vergleichung der auf die eine und die andere Weise erhaltenen Werthe für die Zusammensetzung des ganzen Gesteines ergibt sich eine Uebereinstimmung, wie sie bei derartig complicirten Untersuchungen nicht gut in höherem Grade beansprucht werden kann.

Wie ich schon angedeutet, war die frühere Untersuchung in der Absicht angestellt, um aus den gewonnenen Resultaten einen Schluss zu ziehen auf die Menge und die Natur der im Gesteine enthaltenen einzelnen Mineralien. Dem stellten sich aber nicht unbeträchtliche Hindernisse in den Weg. Zunächst und vor Allem ist die grosse Menge des gefundenen Wassers auffallend. 3,42 p. C. Wasser in einem zusammengesetzten Gestein, dessen sichtliche Gemengtheile sämmtlich wasserfrei sind (mit Ausnahme des Nephelin, dessen Wassergehalt aber nicht als wesentlich betrachtet werden kann, denn er erreicht selten 1 p. C.), sind gewiss eine sonderbare Erscheinung. Da es in der Möglichkeit lag, dass der im Gestein enthaltene Nephelin mehr Wasser enthielt wie die bis jetzt untersuchten, so unter-

zog ich mich der Mühe, die weisslichen Partien des Gesteines möglichst rein abzusondern und zu untersuchen. 1,4105 Grm. dieses weissen Minerals wurden mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen und folgende Zusammensetzung ermittelt:

Kieselsäure	6,6135	43,50
Thonerde	0,456	32,33
Kalkerde	0,050	3,55
Eisenoxyd	0,020	1,42
Talkerde	0,0015	0,11
Natron	0,1993	14,13
Kali	0,071	5,03
Wasser	0,0045	0,32
		<u>100,39.</u>

Dass das im Gestein enthaltene weisse Mineral Nephelin sei, unterlag hiernach keinem Zweifel, doch fand sich meine Vermuthung in Betreff des Wassergehaltes nicht bestätigt. Auffallend ist die grosse Menge der gefundenen Kalkerde. Der grösste bis jetzt aufgefundene Kalkgehalt eines Nephelin*) beträgt 2,01 p. C.; eine so bedeutende Menge von Kalkerde, wie die hier gefundene, würde, wenn sie dem Nephelin zugehörte, nicht mehr als unwesentlich betrachtet werden können. Der Umstand, dass auch vielleicht der untersuchte Nephelin apatithaltig gewesen, und dadurch der grosse Kalkgehalt hervorgerufen sein konnte, veranlasste mich, das aus dem Mineral erhaltene Eisenoxyd und die Thonerde auf Gehalt an Phosphorsäure zu untersuchen, und in der That molybdänsaures Ammoniak rief in den salpetersauren Lösungen der genannten Basen den bei Gegenwart von Phosphorsäure charakteristischen gelben Niederschlag hervor.

Die Frage, welchem Bestandtheile das im Gesteine gefundene Wasser angehöre, blieb somit nach dieser Untersuchung noch immer unerledigt. Den Nephelin hatte ich aus möglichst grobkörnigen Stücken des Gesteines abgesondert. Als ich mit diesem eine Wasserbestimmung nach der früher angegebenen Methode vornahm, fand ich einen Wassergehalt von 0,52 p. C. also einen 6—7 mal geringeren wie ich ihn in der feinkörnigen Varietät angetroffen. Beide Gesteins-Varietäten zeigten ausser-

*) Scheerer's Analyse des Nephelin vom Vesuv. Rammelsberg, Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie. II. Abtheilung S. 6.

dem keine Spur von Verwitterung, in beiden hatten die einzelnen Bestandtheile, die kleinen Mengen von Olivin abgerechnet, ein ganz frisches Ansehen. Es ist allerdings bekannt, dass gewisse Substanzen das ihnen beiwohnende hygroskopische Wasser bei 100° C. schwer und erst nach längerer Zeit verlieren. Sollten vielleicht die gemengten Gebirgsarten sich ähnlich verhalten? Eine Frage, deren Erledigung gewiss von Wichtigkeit ist, wenn man bedenkt, dass aus dem gefundenen Wassergehalt oft Schlüsse auf die Natur und Entstehungsweise des Gesteines gezogen werden. Girard*) stellt z. B. als Hauptmoment für die Unterscheidung der den Laven verwandten Basalte den um vieles grösseren Wassergehalt der Letzteren auf.

Indem ich die Deutung des gefundenen Wassers in suspenso lassen muss, gehe ich zu den weiteren Betrachtungen über die Zusammensetzung des Löbauer Gesteines über. Der procentische Gehalt an Nephelin lässt sich nach der mit dem ausgeschiedenen Nephelin angestellten Untersuchung mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. Das einzige Hinderniss bietet hier die Kalkerde. Nimmt man an, dass dem Nephelin selbst nur 1 p. C. von dieser angehöre, so sind in 4,544 Grm. von der Gebirgsart etwa 1,485 Grm. oder 32,61 p. C. Nephelin enthalten. Bei weitem grössere Hindernisse stellten sich indessen der Berechnung der Mengen des durch Salpetersäure mit aufgeschlossenen Augit, des Olivin und der gelösten Antheile von Magneteisen entgegen, während sich die Menge des Apatit nach der gefundenen Phosphorsäure leicht berechnen lässt. Das Gestein enthält danach 3,91 p. C. Apatit. In Betreff der genannten anderen Bestandtheile ist aber eine genaue Berechnung derselben deshalb nicht gut zulässig, weil die Menge des Eisenoxyduls in den Olivinen variabel ist, und man bei einer willkürlichen Annahme leicht dem Olivin auf Kosten der anderen Bestandtheile zu viel oder zu wenig Eisenoxydul zuschreiben könnte. Ferner weiss man nicht, in welcher Verbindung das gefundene Titan sich im Gestein befindet; obgleich man wohl annehmen kann, dass, da G. Rose in dem Nephelinfels von Meiches Titanit nachgewiesen

*) *De basaltis eorumque et vulcanorum rationibus. (Dissertatio inauguralis. Berolini 1840.*

hat, auch in unserem Nephelinfels das Titan von Titanit herühren möchte. Aus dem zweiten und dritten Theile der Untersuchung geht hervor, das etwa 4 p. C. Magneteisen im Mineral enthalten sind, und dass der Augit in vorherrschender Quantität gegen den Nephelin und die anderen Bestandtheile, nämlich ungefähr zur Hälfte an der Zusammensetzung des Gesteines Theil nimmt. Somit besteht das Gestein, so weit es sich mit einiger Bestimmtheit ermitteln lässt, aus:

45,38	Augit,
32,61	Nephelin,
4,00	Magneteisen,
3,91	Apatit,
3,42	Wasser,
1,33	Titanit.

Die noch übrigen 9,35 p. C. gehören zum Theil dem durch Salpetersäure gelösten Olivin und einem durch dieselbe Säure ebenfalls aufgeschlossenen nicht näher zu bestimmenden Antheil des im Gestein überhaupt vorhandenen Augit an.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks Reaktionen auf Phosphorsäure bei der Untersuchung einer ganzen Reihe von Gebirgsarten aus den verschiedensten Formationen angetroffen habe. Besonders reich an Phosphorsäure scheinen die Basalte und Dolerite zu sein; aber auch Granit, Syenit und andere Gesteine, ja selbst eine Lava von dem diessjährigen Auswurf des Vesuv enthielten diese Säure, und zwar wahrscheinlich in der Verbindung, die wir als Apatit kennen. Die bekannte Erfahrung, dass durch Verwitterung basaltischer Gesteine entstandener Boden von besonderer Fruchtbarkeit ist, möchte somit hauptsächlich ihre Erklärung in dem relativ grösseren Gehalt jener Gebirgsarten an Phosphorsäure finden.

Literatur.

- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.** Nach Berzelius' Tode fortgesetzt von L. Svanberg. 29. Jahrgang. 1 Heft. Unorganische Chemie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung 1850.
- Lehrbuch der Chemie für Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerbschulen, so wie für den Selbstunterricht von M. V. Regnault, Mitglied der Akademie der Wissenschaften.** Uebersetzt von Dr. Boedeker. Erster bis dritter Theil. (Unorganische Chemie.) Mit sehr zahlreichen Holzschnitten. Berlin, Verlag von Duncker und Humblot. (Der vierte Band des Originals: *Cours elementaire de chimie pp. Paris, Langlois et Leclercq u. Victor Masson* ist bereits in zweiter Auflage erschienen. Die vierte Abtheilung wird die organische Chemie enthalten und noch in diesem Jahre vollständig erscheinen.)
- Ueber den Antheil der Pharmacie an der Entwicklung der Chemie.** Festrede zur Vorfeier des Geburtstages S. Maj. Maximilian II. gehalten in der öffentlichen Sitzung d. K. Akademie d. Wissenschaften am 27. Novbr. 1849 von Dr. L. A. Buchner jun. k. Prof. u. a. Mitgl. d. Akad. München, a. K. d. Akad. gdr. bei Weiss. 1849.
- Lehrbuch der chemischen Metallurgie von Dr. C. F. Rammelsberg Prof. a. d. Universität u. Lehrer an d. K. Gewerbeinstitut zu Berlin.** Berlin, Verlag von C. G. Lüderitz 1850. 8. 376 S.
- Die Fortschritte der Physik im Jahre 1847.** Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. 3. Jahrgang. Redigirt von Prof. Dr. G. Karsten. Zweite Abthl. Electricitätslehre und Meteorologie. Berlin. G. Reimer. 1850.

Druckfehler.

- In Marchand's Abhandlung: Stickstoffgehalt der Roheisen:
 Bd. XLIX, S. 361. Z. 10 v. u. l. 0,0033 statt 0,0053.
- Ueber Endiometrie:
 Ibid. S. 458. Z. 10. v. o. l. so dass statt ohne dass.
 S. 464. Z. 21. v. o. über der halben Höhe statt über derselben Höhe.
 S. 467. Z. 6 v. u. Sauerstoffgehalt 20,921 statt 20,021.
- Ueber Leuchten des Phosphors:
 Bd. L. p. 2. Z. 17 v. o. l. mit Phosphor bildet, statt mit Sauerstoff bildet.
- In v. Baerensprung's Abhandlung:
 Ibid. S. 24 Z. 6 v. u. (Note) Wirbelbewegungen statt Winkelbewegungen.

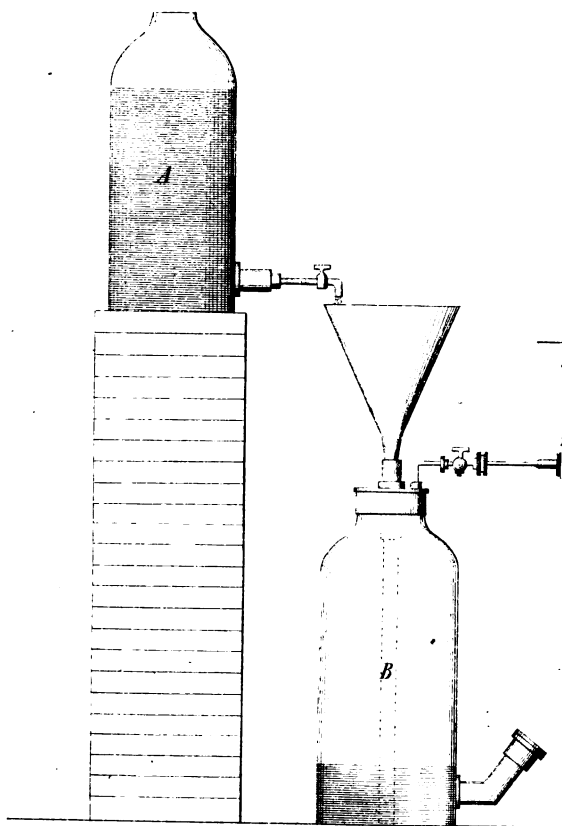


Fig. 1.

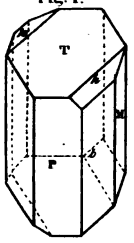


Fig. 2.

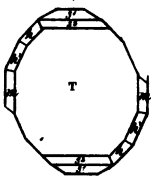


Fig. 3.

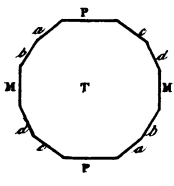


Fig. 4.

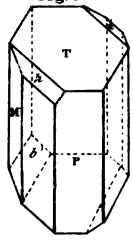


Fig. 5.

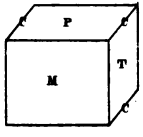
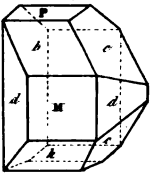


Fig. 6.

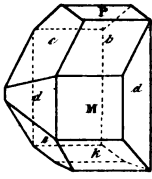


Fig. 6.

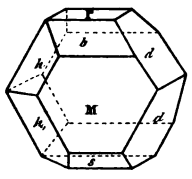


Fig. 9.

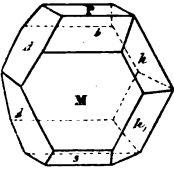


Fig. 10.

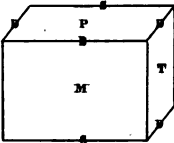


Fig. 11.

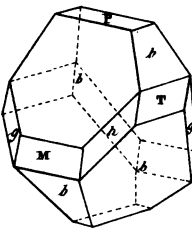


Fig. 12.

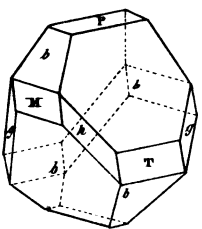


Fig. 13.

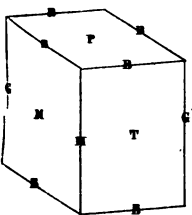


Fig. 14.

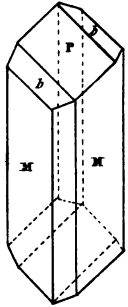


Fig. 15.

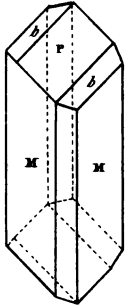


Fig. 16.

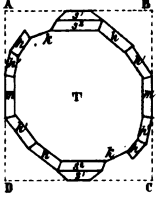


Fig. 17.

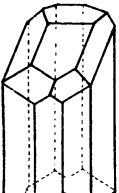


Fig. 18.

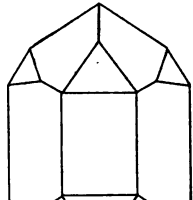


Fig. 19.

